

11. ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

11.1 Εισαγωγή

Οι τεχνολογίες χημικής οξειδώσεως είναι χρήσιμες για την αποδόμηση ή τον μετασχηματισμό μίας ευρείας ομάδος ρύπων, οι οποίοι περιέχονται σε πόσιμα ύδατα, υπόγεια ύδατα, υγρά απόβλητα και επικίνδυνα απόβλητα. Οι τεχνολογίες αυτές ευρίσκουν ιδιαίτερη εφαρμογή στις εξής περιπτώσεις:

1. Επεξεργασία υπογείων υδάτων, τα οποία περιέχουν επικίνδυνες ουσίες.
2. Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων μικρού όγκου και μεγάλης ισχύος, τα οποία πρόκειται να υποβληθούν σε βιολογική επεξεργασία.
3. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων, τα οποία δεν είναι δυνατόν να υποστούν βιολογική επεξεργασία, διότι περιέχουν τοξικά συστατικά, π.χ. CN^- .
4. Τριτοβάθμια επεξεργασία (μετά τη βιολογική) υγρών αποβλήτων, για περαιτέρω ελάττωση της τοξικότητας.

Οι προχωρημένες διεργασίες οξειδώσεως (*advanced oxidation processes – AOPs*) είναι αυτές, οι οποίες χρησιμοποιούνται περισσότερο στην επεξεργασία επικινδύνων αποβλήτων. Τα οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται στις εν λόγω διεργασίες είναι:

- H_2O_2
- H_2O_2 / UV
- $H_2O_2 + Fe$ (Αντιδραστήριο Fenton)
- O_3
- O_3 / UV
- O_3 / H_2O_2
- $O_3 / H_2O_2 / UV$
- TiO_2 / UV

Το κοινό δραστικό συστατικό στις AOPs είναι η ρίζα υδροξυλίου (HO^\bullet), η οποία είναι πάρα πολύ ασταθής και αντιδρά με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Ο ρυθμός αντιδράσεως είναι ιδιαίτερος υψηλός για ενώσεις, οι οποίες περιέχουν στο μόριό τους τμήματα με μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων, όπως οι ακόρεστες και οι αρωματικές ενώσεις.

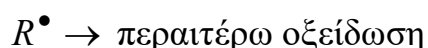
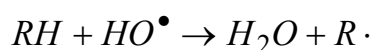
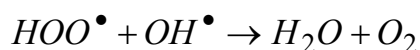
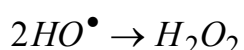
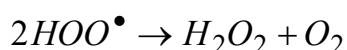
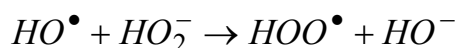
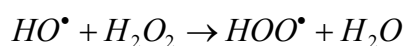
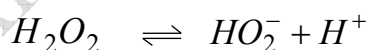
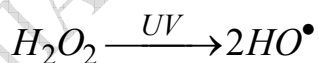
11.2 Υπεροξειδίο του υδρογόνου

Το H_2O_2 είναι ισχυρό οξειδωτικό με κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής 1,80 Volt σε $pH = 0$ και 0,87 Volt σε $pH = 14$. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται πολυάριθμες εφαρμογές του H_2O_2 στην επεξεργασία αποβλήτων (Πίνακας 11-1). Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την επεξεργασία με H_2O_2 περιλαμβάνουν το pH , την θερμοκρασία, τον χρόνο αντιδράσεως, την δραστηριότητα του ρύπου και την φόρτιση του αποβλήτου.

Το H_2O_2 είναι σχετικά σταθερό και από μόνο του δεν είναι αποτελεσματικό στην επεξεργασία επικινδύνων αποβλήτων. Για τον λόγο αυτόν, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με όζον και υπεριώδη ακτινοβολία ή δισθενή σίδηρο (AOPs). Στις περιπτώσεις αυτές το H_2O_2 διασπάται παράγοντας OH^\bullet , που αποτελεί και το ενεργό οξειδωτικό. Οι ρίζες HO^\bullet έχουν κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής 2,8 Volt και είναι ισχυρότερα οξειδωτικά από το O_3 και το H_2O_2 . Η σταθερά ταχύτητας οξειδώσεως πολλών οργανικών ενώσεων με HO^\bullet είναι της τάξεως του $10^9 M^{-1}sec^{-1}$. Η αποτελεσματικότητα της οξειδώσεως ελαττώνεται από την παρουσία HCO_3^- και CO_3^{2-} ιόντων. Η ειδική ταχύτητα αντιδράσεως των HO^\bullet με τα εν λόγω ιόντα είναι $4,2 \times 10^8 M^{-1}sec^{-1}$ και $1,5 \times 10^7 M^{-1}sec^{-1}$, αντιστοίχως.

11.3 Υπεροξειδίο του υδρογόνου με υπεριώδη ακτινοβολία

Η αποτελεσματικότητα ενός συστήματος H_2O_2/UV στηρίζεται στην παραγωγή HO^\bullet , οι οποίες αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις (RH) και παράγουν οργανικές ρίζες (R^\bullet), μέσω αποσπάσεως υδρογόνου. Οι παραγόμενες ρίζες R^\bullet είναι πολύ δραστικές, αντιδρούν περαιτέρω και αποδομούνται. Το σύστημα δύναται να περιγραφεί με τις εξής χημικές αντιδράσεις (Venkatardi and Peters, 1993):



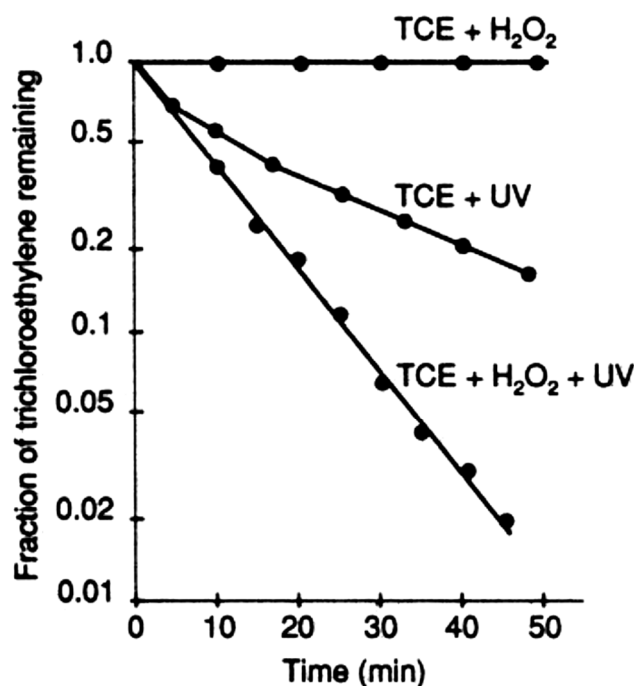
Η οξείδωση των οργανικών δύναται να λάβει χώραν και φωτοχημικά, με τη δράση της ακτινοβολίας UV (Σχήμα 11-1). Στην περίπτωση αυτή, ενισχύεται η ολική αποτελεσματικότητα του συστήματος. Για την

Πίνακας 11-1. Εφαρμογές του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην επεξεργασία αποβλήτων (Πηγή: Venkatardi and Peters, 1993).

Εφαρμογή	Χρήστες	Χημική αντίδραση	Λύση προβλήματος
Έλεγχος οσμών και διάβρωσης	Επεξεργασία αστικών λυμάτων, βιομηχανία χάρτου, χαρτοπολλτού και τροφίμων	$H_2S + H_2O_2 \rightarrow S + 2H_2O$	Το υδρόθειο είναι επικίνδυνο για την υγεία, προκαλεί προβλήματα στο σκυρόδεμα.
Παροχή οξυγόνου	Εργοστάσια επεξεργασίας αστικών λυμάτων και τροφίμων	$H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	Αποφυγή αναεροβίων συνθηκών σε συστήματα επεξεργασίας
Απομάκρυνση θειωδών ανιόντων	Διυλιστήρια πετρελαίου, παραγωγή φωτογραφικών υλικών, βιομηχανία χάρτου, μετάλλων και επιμεταλλώσεων	$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ $HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HSO_4^- + H_2O$	Υψηλή απαίτηση οξυγόνου, τοξικότητα στα ψάρια
Απομάκρυνση υποχλωριωδών ανιόντων	Παραγωγή χλωρίου, επεξεργασία ύδατος και υγρών αποβλήτων	$OCl^- + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2$	Διάβρωση, παραγωγή χλωριωμένων ενώσεων, τοξικότητα στα ψάρια
Απομάκρυνση νιτρωδών ανιόντων	Επεξεργασία μετάλλων και επιμεταλλώσεων	$NO_2^- + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O$	Υψηλή απαίτηση οξυγόνου, σχηματισμός νιτροζαμινών
Απομάκρυνση κυανιούχων	Εξόρυξη, επιμετάλλωση, χαλυβουργεία, παραγωγή οπτάνθρακα, πυρόλυση και	$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O$ $OCN^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}$	Εξαιρετικά μεγάλη τοξικότητα

	αποτέφρωση απορριμμάτων		
Επεξεργασία εκροής από φωτογραφικά υλικά	Εμφάνιση φιλμ και παραγωγή φωτογραφιών	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	Υψηλή απαίτηση οξυγόνου, απώλεια αργύρου
Οξείδωση δισθενούς σιδήρου	Χαλυβουργεία και παραγωγή λεβήτων	$2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ταπείνωση του pH.
Απομάκρυνση φορμαλδεΐδης	Παραγωγή ρητινών και απολύμανση	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{HCOO}^- + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Τοξικότητα
Απομάκρυνση φαινολών	Διυλιστήρια πετρελαίου, εργοστάσια παραγωγής οπτάνθρακα και εργοστάσια φυσικού αερίου	Εξαρτάται από την στοιχειομετρία και το είδος της φαινόλης	Τοξικότητα
Απομάκρυνση θειούχων ανιόντων	Παραγωγή και επεξεργασία δέρματος, διυλιστήρια, παραγωγή μετάλλων, παραγωγή υφασμάτων	$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	Τοξικότητα, απαίτηση οξυγόνου, οσμές
Απομάκρυνση διοξειδίου του θείου	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, επεξεργασία ορυκτών, παραγωγή θειικού οξέος	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	Όξινη βροχή, όρια εκπομπών
Απομάκρυνση οξειδίων του αζώτου	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, χρήστες και παραγωγοί νιτρικού οξέος	$2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3$	Τοξικότητα, όξινη βροχή
Απομάκρυνση χλωρίου	Παραγωγή και χρήση χλωρίου	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$	Τοξικότητα
Απομάκρυνση υδροθείου	Επεξεργασία υγρών αποβλήτων, χρήστες θειούχων	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	Τοξικότητα, οσμές, διάβρωση
Ασηπτική συσκευασία	Παραγωγή τροφίμων		Παραγωγή και διατήρηση

			αποστειρωμένων συνθηκών
Απομάκρυνση μελάνης	Ανακύκλωση χάρτου		Κιτρίνισμα και χαμηλή φωτεινότητα ανακυκλωμένου χαρτοπολτού
Αντικατάσταση χλωρίου και διοξειδίου του χλωρίου στην λεύκανση χαρτοπολτού	Παραγωγή χάρτου και χαρτοπολτού		Χλωριωμένες ενώσεις στην εκροή, χαμηλή φωτεινότητα
Απομάκρυνση λίπους, ελαίου, γράσου και αιωρούμενων στερεών	Επεξεργασία τροφίμων, παραγωγή χάρτου και χαρτοπολτού, παραγωγή υφασμάτων	$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Συμμόρφωση με τα όρια εκπομπών για το BOD, COD και άλλα όρια.



Initial TCE = 58 ppm
 Initial H₂O₂/TCE = 4.5 mol/mol
 UV lamp output = 2.5 watts @ 254 nm

Σχήμα 11-1. Οξειδωτική διάσπαση του τριχλωροαιθενίου με H₂O₂, UV, και H₂O₂+UV (Πηγή: LaGrega et al., 2001).

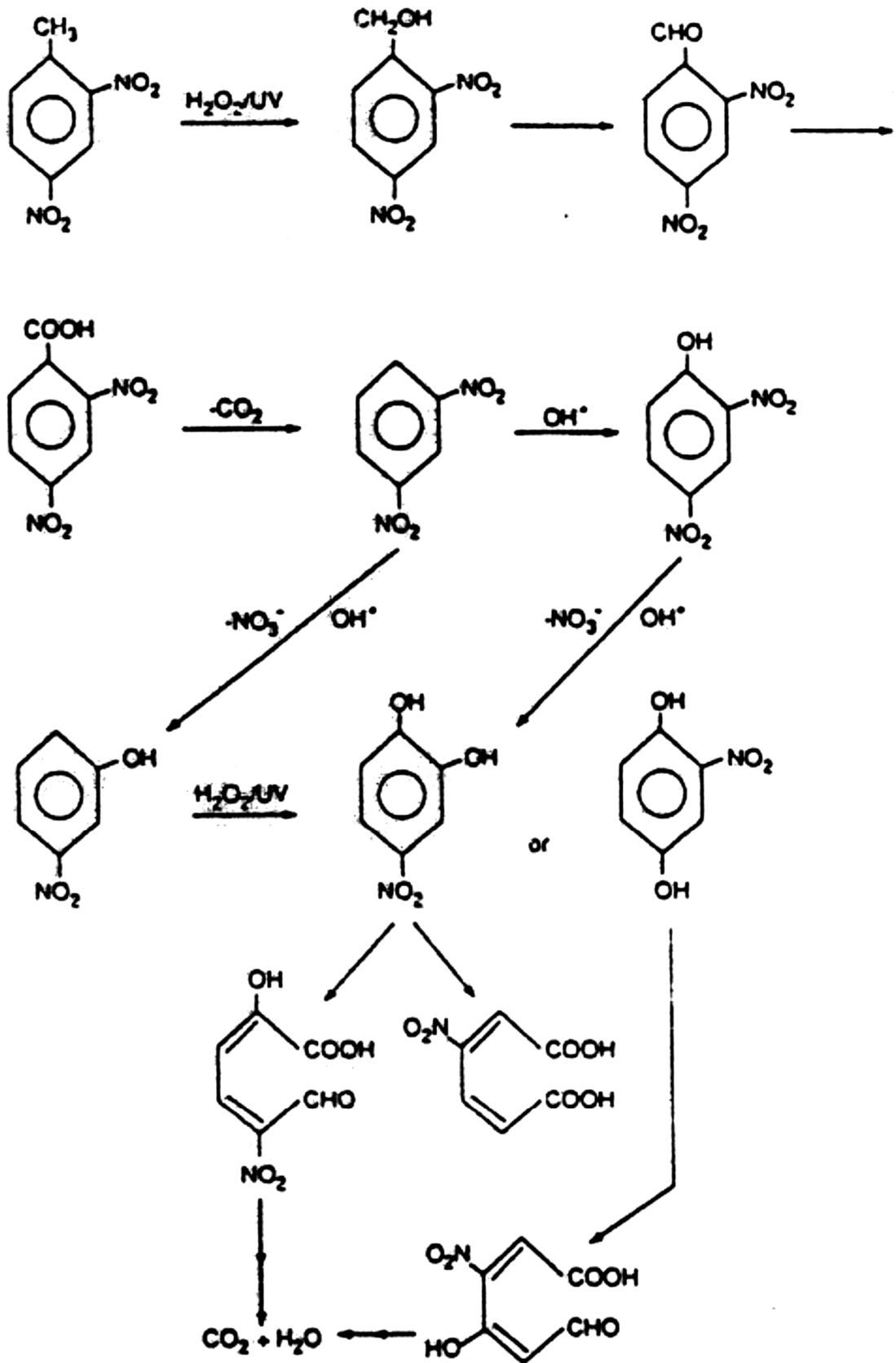
φωτοχημική διάσπαση του H_2O_2 σε HO^\bullet χρησιμοποιούνται λάμπες UV στην περιοχή 200 – 280 nm. Οι πλέον συνήθεις είναι οι λάμπες Hg με εκπομπή σε μήκος κύματος 254 nm.

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται πολυάριθμες εφαρμογές του συστήματος H_2O_2/UV , όπως για την οξείδωση *τριχλωροαιθενίου*, *τετραχλωροαιθενίου*, *βουτανόλης*, *χλωροφορμίου*, *μεθυλοαιθυλοκετόνης* και *τετραχλωράνθρακα* (Venkatardi and Peters, 1993). Το σύστημα H_2O_2/UV έχει χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές πεδίου (μεγάλης κλίμακος). Σύμφωνα με μία βιβλιογραφική ανασκόπηση του 1993, υπήρχαν περίπου 40 συστήματα πεδίου σε λειτουργία, που χρησιμοποιούσαν την μέθοδο *Perox - Pure* (Venkatardi και Peters, 1993). Η μέθοδος *Perox - Pure* είναι εφαρμογή του συστήματος H_2O_2/UV με λάμπες μεγάλης εντάσεως και αποτελεί πατέντα της εταιρείας *Peroxidation Systems, Inc.* Η μέθοδος *Perox - Pure* εφαρμόζεται για την οξείδωση 64 οργανικών ενώσεων, καθώς και για την απομάκρυνση BOD, COD, TOC και χρώματος.

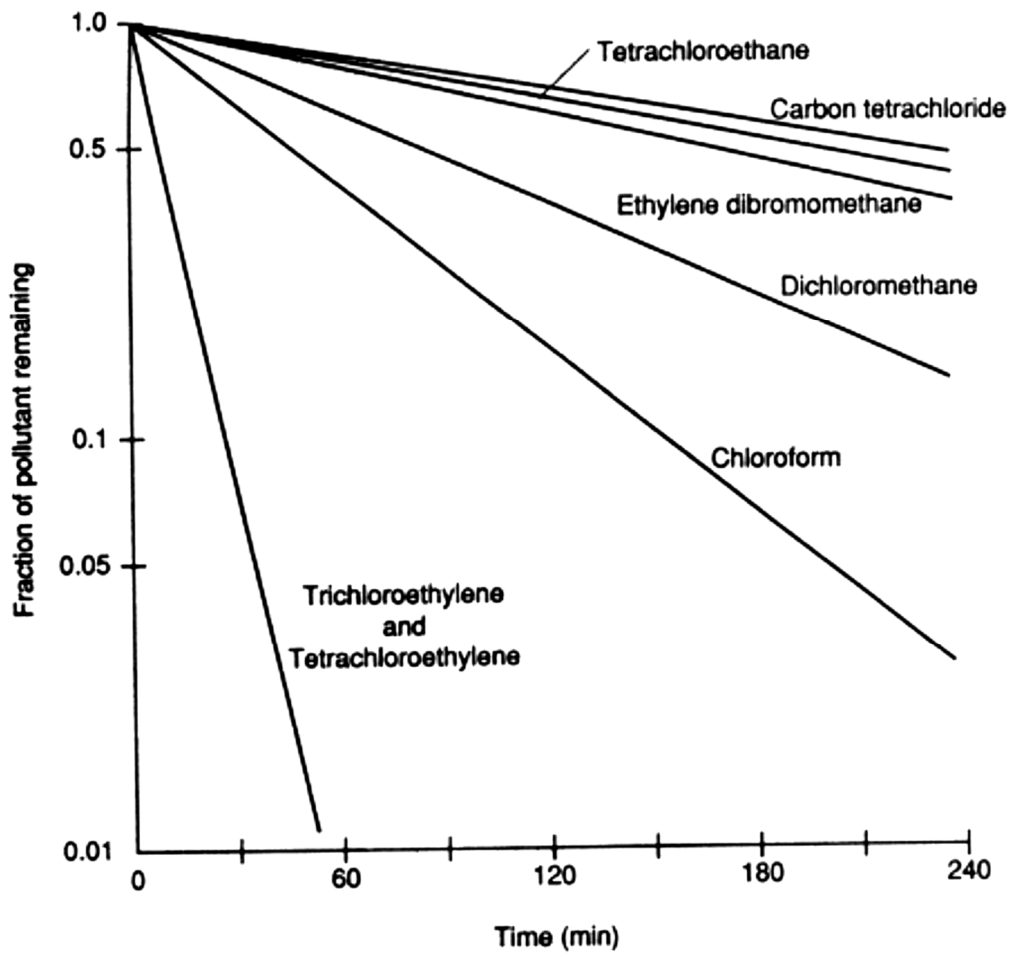
Η οξείδωση των αλειφατικών οξέων οδηγεί στον σχηματισμό άλλων οξέων μικροτέρου μοριακού βάρους, αλκανίων και CO_2 . Το 2,4-δινιτροτολουόλιο οξειδώνεται και παράγει αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα και αλδεύδες, τα οποία με περαιτέρω οξείδωση μετατρέπονται σε CO_2 , H_2O και HNO_3 (Σχήμα 11-2).

Ο χρόνος επεξεργασίας για πλήρη οξείδωση των αλογονωμένων αλειφατικών ενώσεων ανέρχεται σε μερικά min και οι αντιδράσεις ακολουθούν κινητική ψευδοπρώτης τάξεως. Σταθερά ταχύτητος ψευδοπρώτης τάξεως ίση με $0,0903 \text{ min}^{-1}$ προσδιορίστηκε για οξείδωση του τριχλωροαιθυλενίου με αρχική συγκέντρωση 58 ppm. Τριχλωροαιθυλένιο με αρχική συγκέντρωση 50 ppm αποδομήθηκε σε <1 ppm σε 50 min και $20^\circ C$. Ο χρόνος αντιδράσεως μειώθηκε στα 10 min, όταν η θερμοκρασία ανήλθε στους $40^\circ C$. Η αύξηση της θερμοκρασίας ενδεχομένως να οφείλεται στην θέρμανση της λάμπας UV. Ο ρυθμός οξειδώσεως εξαρτάται επίσης από την χημική δομή του ρύπου. Σύμφωνα με το Σχήμα 11-3, ο ρυθμός οξειδώσεως είναι μεγαλύτερος για χλωριωμένα αλκένια από αυτόν των χλωριωμένων αλκανίων.

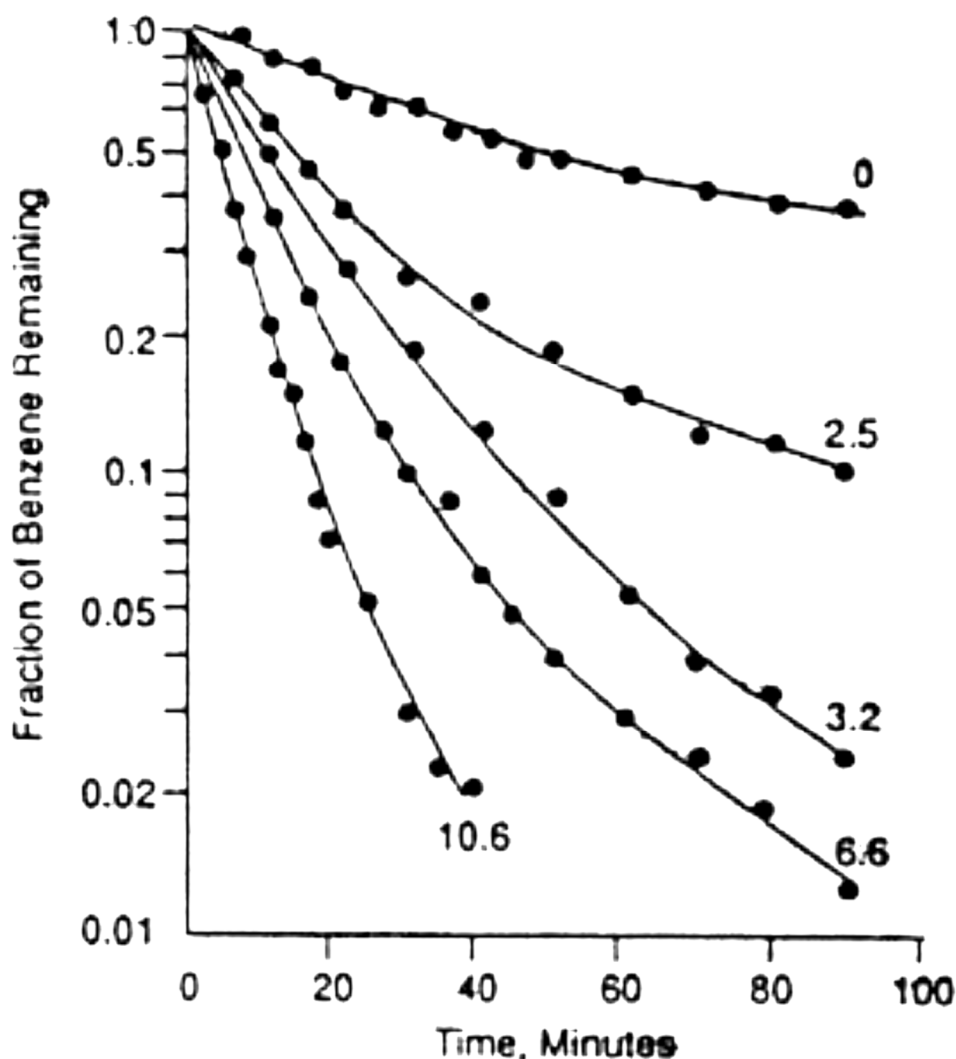
Η οξείδωση του βενζολίου ακολουθεί κινητική ψευδοπρώτης τάξεως, για τα πρώτα 10-20 min της αντιδράσεως. Περίπου 99% του βενζολίου οξειδώνεται σε 90 min επεξεργασίας. Αύξηση της συγκεντρώσεως του H_2O_2 , αυξάνει τον ρυθμό οξειδώσεως. Σε υψηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 , η περίσσεια του H_2O_2 αντιδρά με OH^\bullet και μετατρέπεται σε H_2O και O_2 . Η κινητική της οξειδώσεως του βενζολίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 11-4.



Σχήμα 11-2. Μηχανισμοί οξειδώσεως του 2,4-δινιτροτολουολίου με H_2O_2+UV (Πηγή: Venkatardi and Peters, 1993).



Σχήμα 11-3. Κινητική οξειδώσεως αλογονωμένων αλειφατικών υδρογονανθράκων με H_2O_2+UV (Πηγή: LaGrega et al., 2001).



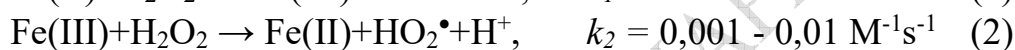
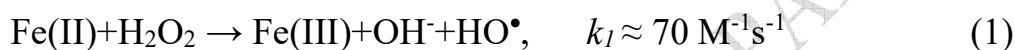
Σχήμα 11-4. Κινητική οξειδώσεως βενζολίου με H_2O_2+UV σε $25^\circ C$ και $pH=6,8$ για διάφορες τιμές του λόγου $[H_2O_2]:[benz\acute{o}lio]$ και αρχική συγκέντρωση βενζολίου $0,2\text{ mM}$ (Πηγή: Venkatardi and Peters, 1993).

Στις αρχικές εφαρμογές της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες ατμών Hg χαμηλής πίεσεως, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για απολύμανση ύδατος και εκπέμπουν στα 254 nm. Αργότερα, χρησιμοποιήθηκαν οι τροποποιημένοι UV λαμπτήρες υψηλής εντάσεως, οι οποίοι εκπέμπουν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας, είναι περισσότερο αποτελεσματικοί, είναι λιγότερο ευαίσθητοι στην θερμοκρασία και εκπέμπουν σε ευρεία περιοχή του φάσματος. Το τελευταίο χαρακτηριστικό επιτρέπει την οξείδωση μεγαλύτερης ποικιλίας οργανικών ενώσεων, σε σύγκριση με τους λαμπτήρες χαμηλής εντάσεως. Γενικά, η βελτίωση στην κατασκευή των λαμπτήρων έχει αυξήσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Μερικές ανόργανες ενώσεις, όπως άλατα του Ca και Fe, είναι δυνατόν να καταβυθίζονται ως ιζήματα κατά την διάρκεια της επεξεργασίας, καλύπτοντας έτσι την επιφάνεια των λαμπτήρων και παρεμποδίζοντας την εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας. Παρόμοια είναι και η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων. Για τον λόγον αυτόν, ενδέχεται να απαιτείται κάποια προεπεξεργασία του δείγματος, όπως αποσκλήρυνση, κροκίδωση, καθίζηση και διήθηση. Η ελάττωση του pH είναι, επίσης, αποτελεσματική στην παρεμπόδιση καταβυθίσεως υδροξειδίων των μετάλλων.

11.4 Υπεροξειδίο του υδρογόνου και δισθενής σίδηρος

Το μίγμα του H_2O_2 και Fe^{2+} είναι γνωστόν ως αντιδραστήριο *Fenton* και χρησιμοποιείται για την καταλυτική διάσπαση του H_2O_2 σε HO^\bullet , σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Pignatello et al., 2006 και Umar et al., 2010):



Κάποιοι συγγραφείς συμπεριλαμβάνουν και την αντίδραση:



Όμως, η τελευταία αντίδραση είναι πολύ βραδύτερη των προηγούμενων και δύναται να αγνοηθεί (Pignatello et al., 2006).

Σε υδατικά διαλύματα που δεν περιέχουν ουσίες δυνάμενες να οξειδωθούν, οι ανωτέρω αντιδράσεις οδηγούν στην διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία καταλύεται από τον σίδηρο, σύμφωνα με την συνολική αντίδραση:



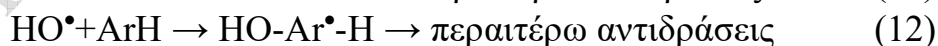
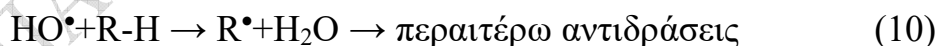
Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώραν σε κάποιον βαθμό και όταν ακόμη υπάρχουν οξειδώσιμες ουσίες.

Η αντίδραση (1) παράγει τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου για την οξείδωση των στόχων ρύπων. Όμως, οι ρίζες αυτές δεσμεύονται από τον δισθενή σίδηρο και το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Επίσης, η αντίδραση (1) παράγει τρισθενή σίδηρο, οποίος καταβυθίζεται ως υδροξειδίο του τρισθενούς σιδήρου, καθώς το pH αυξάνεται προς την ουδέτερη περιοχή. Συνεπώς, παράγεται σημαντική ποσότητα ιλύος, η οποία πρέπει να υποστεί

την κατάλληλη διαχείριση, όσον αφορά τις πρακτικές εφαρμογές. Η αντίδραση (2) επανασηματίζει τον δισθενή σίδηρο, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Η χρήση σιδήρου ως καταλύτη βοηθά στην ελαχιστοποίηση της δέσμευσης των ριζών υδροξυλίου από τον δισθενή σίδηρο (αντίδραση 4) και επίσης ελαχιστοποιεί την παραγωγή υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου. Η αντίδραση 2 καθορίζει την ταχύτητα του συστήματος, αφού η ταχύτητά της είναι κάποιες τάξεις μεγέθους μικρότερη αυτής της αντιδράσεως (1) (Pignatello et al., 2006).

Στην βιβλιογραφία, οι αντιδράσεις μεταξύ υπεροξειδίου του υδρογόνου και τρισθενούς σιδήρου συνηθίζεται να λέγονται «τύπου Fenton ή Fenton-like». Επειδή, όμως, και τα δύο είδη σιδήρου ευρίσκονται στο σύστημα (αντιδράσεις 1-7), η ανωτέρω διάκριση δεν έχει σημασία από μηχανιστικής πλευράς. Αυτό είναι ιδιαίτερος ορθό, όταν χρησιμοποιείται μεγάλη περίσσεια υπεροξειδίου του υδρογόνου έναντι του δισθενούς σιδήρου, αφού ολόκληρη η ποσότητα αυτού οξειδώνεται ταχύτατα σε τρισθενή. Κατόπιν τούτου, το σύστημα θα συμπεριφέρεται ανεξαρτήτως του βαθμού οξειδώσεως του σιδήρου. Στην πράξη παρατηρήθηκε ότι η χρήση δισθενούς σιδήρου οδηγεί σε μία ταχεία φάση αποδόμησης ενός ρύπου, λόγω της ταχείας παραγωγής ριζών υδροξυλίου (αντίδραση 1). Απεναντίας, η χρήση τρισθενούς σιδήρου οδηγεί σε μικρότερη ταχύτητα της αρχικής φάσεως αποδόμησης του ρύπου, αφού η ταχύτητα της αντιδράσεως 2 είναι πολύ μικρότερη αυτής της αντιδράσεως 1 (Pignatello et al., 2006).

Οι ρίζες υδροξυλίου απαντώνται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, λόγω της εξαιρετικά μεγάλης αυτών χημικής δραστηριότητας. Αντιδρούν μέσω αποσπάσεως υδρογόνου από δεσμούς C-H, N-H και O-H (αντίδραση 10) και αντιδράσεων προσθήκης σε διπλούς δεσμούς (αντίδραση 11) και αρωματικούς δακτυλίους (αντίδραση 12) (Pignatello et al., 2006):

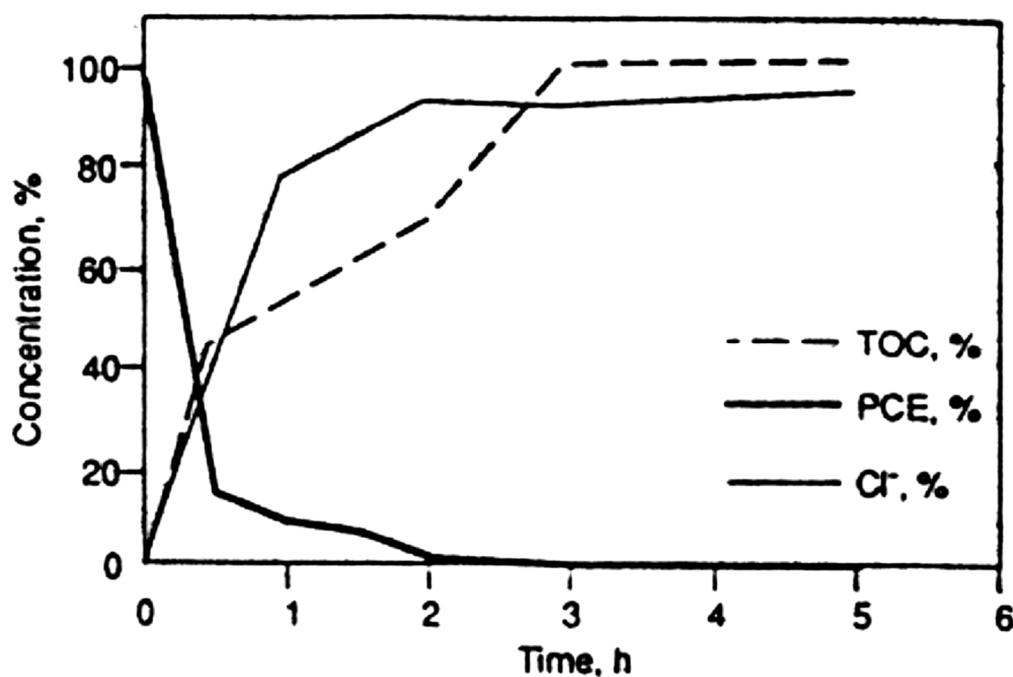


Εκ των ανωτέρω, οι αντιδράσεις 10 και 11 είναι μη αντιστρεπτές, αλλά η 12 είναι αντιστρεπτή.

Εάν στο σύστημα υπάρχει αέρας, οι ρίζες που παράγονται από τις αντιδράσεις 10 – 12 δύνανται να αντιδράσουν με το οξυγόνο, παράγοντας HO_2^\bullet (ή $\text{O}_2^{\bullet-}$ σε υψηλό pH), περόξυ- ρίζες (R-OO^\bullet) ή οξυ- ρίζες (RO^\bullet) (Pignatello et al., 2006). Εάν υπάρχει περίσσεια υπεροξειδίου του υδρογόνου, οι οργανικοί ρύποι δύνανται να οξειδωθούν πλήρως σε ανόργανα προϊόντα, διαφορετικά παράγονται οξειδωμένες μορφές αυτών.

Βέλτιστα αποτελέσματα για την οξείδωση οργανικών ρύπων λαμβάνονται σε pH ελαφρώς χαμηλότερο του 3.

Το αντιδραστήριο Fenton, όπως και το σύστημα H_2O/UV ανήκει στις AOPs, διότι παράγει το δραστικό συστατικό HO^\bullet . Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, οι παραγόμενες ρίζες HO^\bullet αντιδρούν με πληθώρα οργανικών ενώσεων, όπως χλωριωμένοι αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, και τις οξειδώνουν (Venkatardi and Peters, 1993). Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν επεξεργασία όχι μόνο υπογείων υδάτων και υγρών αποβλήτων, αλλά και εδαφών. Στην περίπτωση αυτή, η μέθοδος εφαρμόζεται είτε από μόνη της είτε ως προεπεξεργασία είτε ως μετεπεξεργασία της βιολογικής επεξεργασίας. Στο Σχήμα 11-5 παρουσιάζονται στοιχεία για πλήρη οξείδωση του τετραχλωροαιθυλενίου (PCE) σε CO_2 , H_2O και Cl^- . Αυτή τεκμαίρεται από το ισοζύγιο μάζας, εκφράζοντας τα CO_2 και Cl^- σε ισοδύναμες ποσότητες PCE.



Σχήμα 11-5. Κινητική οξείδωσης τετραχλωροαιθυλενίου (PCE) από το αντιδραστήριο Fenton, με αρχική συγκέντρωση PCE=1 g/kg άμμου (Πηγή: Venkatardi and Peters, 1993).

Σε εργαστηριακές μελέτες χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα H_2O_2 για οξείδωση οργανικών ενώσεων. Συνήθως, απαιτούνται 2 – 10 moles H_2O_2 για την οξείδωση 1 mole οργανικής ενώσεως. Όμως, στην πράξη, για την επεξεργασία εδαφών και πολλών υπογείων υδάτων ρυπανθέντων με

επικίνδυνα απόβλητα, απαιτείται πολύ μεγαλύτερη περίσσεια H_2O_2 . Στην περίπτωση αυτή λαμβάνουν χώραν πολλές ανταγωνιστικές αντιδράσεις με οργανικές ουσίες που υπάρχουν στο απόβλητο, καθώς επίσης και η παραγωγή υδροπεροξυ ελευθέρων ριζών (HOO^*) και ανακύκλωση του σιδήρου από δισθενή σε τρισθενή και πάλι σε δισθενή (αντιδράσεις 4 και 5, ανωτέρω).

Η χρήση του τροποποιημένου αντιδραστήριου *Fenton* (μεγάλη συγκέντρωση H_2O_2) για την επεξεργασία εδαφών επηρεάζεται σημαντικά από συνθήκες, οι οποίες δεν απαντώνται στα υγρά απόβλητα. Οι συνθήκες αυτές είναι: (1) Προσρόφηση των ρύπων, (2) ύπαρξη φυσικών ορυκτών, τα οποία δρουν ως καταλύτες στη θέση του Fe^{2+} και (3) ανταγωνιστική δέσμευση και καταστροφή των παραγομένων ελευθέρων ριζών HO^* .

Επειδή οι περισσότεροι ρύποι προσροφώνται στα εδάφη σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, απαιτείται μεγαλύτερη δόση H_2O_2 για την οξειδώσή τους, σε σχέση με αυτήν που απαιτείται για υγρά συστήματα. Έχει ευρεθεί ότι η απαιτούμενη δόση H_2O_2 αυξάνεται με την αύξηση του *συντελεστή κατανομής οκτανόλης – ύδατος* (K_{ow}) του ρύπου (Watts, 1997). Η υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 σχετίζεται με την ανάγκη δημιουργίας πολύ δραστικών συνθηκών που απαιτούνται για την εκρόφηση του ρύπου, χωρίς κατ' ανάγκην την συμμετοχή των ελευθέρων ριζών HO^* (Watts, 1997). Αναφέρεται ότι η χρήση δραστικών συνθηκών ευνοεί την αποτελεσματική επεξεργασία του εδάφους, η οποία λαμβάνει χώραν ταχύτερα από ό,τι η φυσική εκρόφηση (Watts, 1997).

Η προσθήκη του δισθενούς σιδήρου ενδέχεται να μην είναι απαραίτητη σε ορισμένες περιπτώσεις επεξεργασίας εδαφών, διότι σε αυτά υπάρχουν φυσικά ορυκτά περιέχοντα Fe , τα οποία συμμετέχουν σε αντιδράσεις παρόμοιες με αυτές του αντιδραστήριου *Fenton*. Το μειονέκτημα στην περίπτωση αυτή είναι ότι οι αντιδράσεις είναι βραδύτερες και η εκρόφηση των ρύπων μη αποτελεσματική. Απεναντίας, εάν χρησιμοποιηθεί διαλυτός Fe ως καταλύτης, ενισχύεται σημαντικά ο μηχανισμός εκροφήσεως – οξειδώσεως, με αποτέλεσμα η επεξεργασία του εδάφους να περατώνεται εντός μερικών ωρών. Έχουν προταθεί δύο εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας εδαφους, ανάλογα με το ρυθμό εκροφήσεως των ρύπων (Watts and Dilly, 1997 και Spencer et al., 1996):

1. Για ρύπους, με σχετικά μεγάλο ρυθμό εκροφήσεως (π.χ. τριχλωροαιθέριο, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, αιθυλοβενζόλιο) να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες τα φυσικά ορυκτά του εδάφους, χωρίς προσθήκη σιδήρου, με αναλογία H_2O_2 : ρύπου ίση προς 100 : 1. Πρέπει να χρησιμοποιείται αντιδραστήρας για αιωρήματα (slurry

reactor) και χρόνος αντιδράσεως ημέρες έως εβδομάδες, ο οποίος ελέγχεται από τον ρυθμό εκροφήσεως. Τυπικές συγκεντρώσεις H_2O_2 είναι 100 – 5000 mg/L και σχέση υγρού προς στερεό 5 : 1 έως 20 : 1 (μάζα : μάζα).

2. Για ρύπους με σχετικά μικρό ρυθμό εκροφήσεως να χρησιμοποιείται διαλυτός Fe ως καταλύτης με υψηλές δόσεις H_2O_2 , ώστε να ευνοείται η συνδυασμένη εκρόφηση – οξείδωση των ρύπων. Τυπικές συγκεντρώσεις H_2O_2 είναι 1 – 30% και Fe(III) 100 – 1000 mg/L.

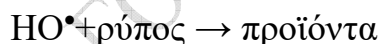
Αν και ο πλέον αποτελεσματικός καταλύτης στην αντίδραση Fenton είναι ο δισθενής σίδηρος, στην πράξη για την επεξεργασία εδαφών χρησιμοποιείται ο τρισθενής σίδηρος. Αυτό γίνεται, διότι με τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του H_2O_2 η οξείδωση του δισθενούς προς τρισθενή σίδηρο είναι άμεση. Η πλέον συνήθης μορφή του τρισθενούς σιδήρου είναι ο θεικός σίδηρος, ο οποίος σε ένυδρη μορφή έχει σημαντική διαλυτότητα στο νερό. Η διαλυτότητα του τριχλωριούχου σιδήρου είναι 920 g/L σε 20°C.

Παράδειγμα

Η συγκέντρωση των HO^\bullet σε αντιδραστήρα H_2O_2/UV με συνθήκες σταθεράς λειτουργίας (*steady state*) είναι 10^{-11} M. Να υπολογισθεί ο υδραυλικός χρόνος παραμονής που απαιτείται για την οξείδωση του εξαχλωροκυκλοπενταδιενίου κατά 50%, σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Η ειδική ταχύτητα αντιδράσεως είναι $2,4 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$.

Λύση

Οι μονάδες της ειδικής ταχύτητος συνιστούν κινητική 2ας τάξεως για την αντίδραση:



Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι:

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 [C][OH \cdot]$$

όπου: $k_2 =$ ειδική ταχύτητα, $M^{-1}s^{-1}$

$C =$ συγκέντρωση εξαχλωροκυκλοπενταδιενίου, M

Επειδή η συγκέντρωση HO^\bullet είναι σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας περίπου σταθερή, προσδιορίζουμε την ειδική ταχύτητα για κινητική ψευδοπρώτης τάξεως:

$$k = k_2[HO \cdot] \quad \text{ή}$$

$$k = (2,4 \times 10^9 M^{-1} s^{-1})(10^{-11} M) \quad \text{ή}$$

$$k = 0,024 s^{-1}$$

Σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής,

$$C = C_o e^{-k\tau}$$

Για 50% οξειδωση,

$$\frac{C}{C_o} = e^{-k\tau} \quad \text{ή}$$

$$0,5 = e^{-k\tau} \quad \text{ή}$$

$$\ln 0,5 = -k\tau \quad \text{ή}$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{0,024 \text{ sec}^{-1}} \cong 29 \text{ s}$$

Παράδειγμα

Η συγκέντρωση των $HO \cdot$ σε αντιδραστήρα H_2O_2/UV με συνθήκες σταθεράς λειτουργίας (steady-state) είναι 10^{-6} mM. (1) Να υπολογισθεί ο χρόνος που απαιτείται για οξείδωση του εξαχλωροκυκλοπενταδιενίου από 10 mg/L στο 1 $\mu\text{g/L}$ σε σύστημα δύο αντιδραστήρων CSTR ίσου όγκου εν σειρά (συστοιχία – cascade). (2) Να υπολογισθεί ο όγκος κάθε αντιδραστήρα για επεξεργασία υπογείου ύδατος παροχής 1 m^3/min .

Λύση

Χρησιμοποιώντας τα στοιχεία του προηγούμενου προβλήματος έχουμε:

$$k = k_2[HO \cdot] = (2,4 \times 10^9 M^{-1} s^{-1})(10^{-9} M) = 2,4 s^{-1}$$

(1) Για δύο CSTRs εν σειρά, έχουμε:

$$\frac{C_2}{C_o} = \frac{1}{(1+k\tau)^2} \quad \text{ή}$$

$$\frac{1 \times 10^{-3}}{10} = \frac{1}{(1+k\tau)^2} \quad \text{ή}$$

$$\frac{1}{10^4} = \frac{1}{(1+k\tau)^2} \quad \text{ή}$$

$$1 + k\tau = 100 \quad \text{ή}$$

$$\tau = \frac{99}{2,4 \text{ s}^{-1}} = 41,25 \text{ s} \text{ για κάθε CSTR}$$

Ο συνολικός χρόνος είναι 82,5 s.

(2) Ο απαιτούμενος όγκος είναι

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad \text{ή}$$

$$V = Q\tau = (1 \text{ m}^3 / \text{min})(41,25 \text{ s})(1 \text{ min}/60 \text{ s}) = 0,6875 \text{ m}^3 \quad \text{ή}$$

$$V \cong 0,7 \text{ m}^3 \text{ για κάθε CSTR}$$

Συνολικός όγκος: 1,4 m³

Παράδειγμα

Να υπολογισθεί η ποσότητα του H₂O₂ και του καταλύτη δισθενούς σιδήρου (σε μορφή FeSO₄·H₂O), που απαιτούνται για την απομάκρυνση κατά 99% φαινόλης από υδατικό απόβλητο. Η συγκέντρωση της φαινόλης είναι 6000 mg/L και η παροχή του αποβλήτου 10000 L/d. Οι απαιτούμενες δόσεις για 99% απομάκρυνση της φαινόλης είναι 2,5 g H₂O₂/g φαινόλης και 0,05 mg Fe²⁺/mg H₂O₂. Δίδονται: πυκνότητα του εμπορικά διαθέσιμου υπεροξειδίου του υδρογόνου = 1,11 kg/L σε 25° C και ατομικά βάρη Fe=55,8, S=32, O=16, H=1.

Λύση

Η μάζα της φαινόλης που απομακρύνεται είναι:

$$(10000 \text{ L/d})(6000 \text{ mg/L}) = 6 \times 10^7 \text{ mg/d} = 60 \text{ kg/d}$$

Κανονικά έπρεπε να είναι (60)(0,99)=59,4 kg/d, δηλαδή, μικρή διαφορά. Για συντηρητικό υπολογισμό, θεωρούμε 60 kg/d. Η απαιτούμενη ποσότητα H₂O₂ είναι:

$$(60 \text{ kg/d})(2,5 \text{ kg/kg}) = 150 \text{ kg H}_2\text{O}_2 / \text{day}$$

Η απαιτούμενη ποσότητα Fe²⁺ είναι:

$$(150 \text{ kg/d})(0,05 \text{ kg Fe}^{2+} / \text{kg H}_2\text{O}_2) = 7,5 \text{ kg Fe}^{2+} / \text{d}$$

Απαιτείται μετατροπή του ανωτέρω H_2O_2 σε όγκο εμπορικού H_2O_2 30% w/w. Εάν M = μάζα του εμπορικού υπεροξειδίου του υδρογόνου,

$$0,30M = 150\text{ kg} \quad \text{ή}$$

$$M = \frac{150\text{ kg}}{0,30} = 500\text{ kg} \quad \text{ή}$$

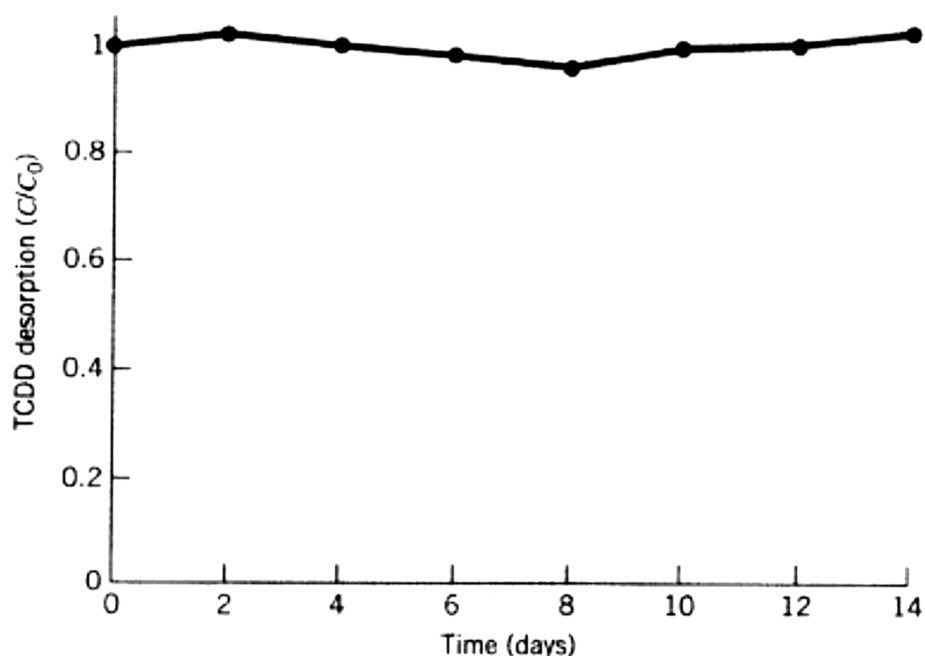
$$M = \frac{500\text{ kg}}{1,1\text{ kg/L}} \cong 451\text{ L} \quad \text{σε } 25^\circ\text{C}.$$

Επίσης, η απαιτούμενη ποσότητα εμπορικού $FeSO_4 \cdot H_2O$ είναι:

$$FeSO_4 \cdot H_2O = (7,5\text{ kg}) \left(\frac{169,8\text{ kg } FeSO_4 \cdot H_2O}{55,8\text{ kg } Fe} \right) = 22,8\text{ kg}$$

Παράδειγμα (από Watts, 1997)

Επιφανειακό έδαφος συνολικού όγκου 20 m^3 έχει ρυπανθεί με $5000\text{ }\mu\text{g/kg}$ 2,3,7,8-τετραχλωροδιβενζο-*p*-διοξίνης. Η συγκέντρωση αυτή πρέπει να ελαττωθεί στα $5\text{ }\mu\text{g/kg}$ χρησιμοποιώντας χημική οξείδωση με το αντιδραστήριο Fenton. Για τον σκοπόν αυτόν, έγινε εκσκαφή του εδάφους και τοποθέτησή του σε λάκκο αναλόγου μεγέθους μονωμένου με γεωμεμβράνη. Η εργαστηριακή μελέτη εκροφήσεως έδειξε τα αποτελέσματα του κατωτέρω σχήματος:



Να προταθεί μία εργαστηριακή μελέτη, τα αποτελέσματα της οποίας θα χρησιμοποιηθούν για την οξείδωση της διοξίνης στο έδαφος.

Λύση

Επειδή η εκρόφηση είναι ασήμαντη στην περίοδο των 14 ημερών, η χρήση αραιού H_2O_2 σε συνδυασμό με φυσικά ορυκτά θα είναι αναποτελεσματική. Γι' αυτό, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μικρός όγκος μεγάλης συγκεντρώσεως H_2O_2 με διαλυτό Fe ως καταλύτη.

Προτείνουμε την εξής εργαστηριακή μελέτη για την επεξεργασία του εδάφους (*treatability study*). Θα χρησιμοποιηθεί θειικός σίδηρος ως καταλύτης και H_2O_2 σε αναλογία στερεού : υγρού 5 : 1 (μάζα : όγκος). Ο όγκος του διαλύματος του H_2O_2 είναι επαρκής για να καλύψει το έδαφος. Δοκιμάζουμε συγκεντρώσεις H_2O_2 στην περιοχή 1 – 10% και ανύδρου θειικού σιδήρου 50 – 500 mg/L. Οι αποδεκτοί συνδυασμοί συνθηκών είναι εκείνοι που ελαττώνουν το ρύπο στα 5 μg/kg.

Με βάση τα αποτελέσματα της εργαστηριακής δοκιμής, επιλέγουμε για την επίτευξη του ανωτέρω σκοπού 6% H_2O_2 και 200 mg/L Fe(III). Για σχέση στερεού : υγρού = 5 : 1, έχουμε 1 L H_2O_2 /5 kg εδάφους ή 0,2 L H_2O_2 /kg εδάφους. Εάν η πυκνότητα του εδάφους είναι 1200 kg/m^3 , η απαιτούμενη ποσότητα H_2O_2 είναι:

$$(20 \text{ m}^3)(1200 \text{ kg/m}^3)(0,2 \text{ L } H_2O_2 / \text{kg}) = 4800 \text{ L } H_2O_2 \text{ 6\%}$$

Το H_2O_2 είναι διαθέσιμο στο εμπόριο ως διάλυμα 30%. Έτσι, ο απαιτούμενος όγκος θα είναι:

$$(4800 \text{ L})\left(\frac{6\%}{30\%}\right) = 960 \text{ L } H_2O_2 \text{ 30\%}$$

Με βάση την εργαστηριακή δοκιμή, η βέλτιστη συγκέντρωση Fe(III) θα είναι 200 mg/L. Έτσι, η ποσότητα θειικού σιδήρου θα είναι:

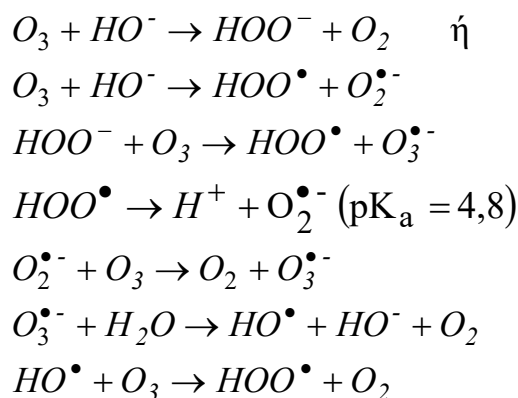
$$(4800 \text{ L})(200 \text{ mg/L})(10^{-6} \text{ kg/mg}) = 0,96 \text{ kg} \cong 1 \text{ kg Fe(III)}$$

Χρησιμοποιώντας τα μοριακά βάρη, η ποσότητα αυτή να μετατραπεί σε $\text{kg Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

11.5 Όζον

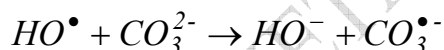
Το όζον είναι ένα ασταθές αέριο (χρόνος ημιζωής 20 – 30 min) και για να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες οξειδώσεως πρέπει να παράγεται επί τόπου (*in-situ*). Γι' αυτό, δεν χρειάζεται αποθηκευτικός χώρος και ειδικός χειρισμός, όπως απαιτείται για άλλα οξειδωτικά. Χρησιμοποιείται ή από μόνο του ή σε συνδυασμό με H_2O_2 και ακτινοβολία UV.

Η ζωή του όζοντος σε υδατικά συστήματα εξαρτάται από το pH. Η διάσπασή του καταλύεται από ιόντα HO^- και ακολουθεί κινητική πολύπλοκη, διότι λαμβάνει χώραν μέσω μίας αλυσωτής αντιδράσεως ελευθέρων ριζών. Οι διάφορες αντιδράσεις διασπάσεως του όζοντος έχουν ως εξής (Larson and Weber, 1994):



Συνεπώς, σε καθαρό ύδωρ, οι αντιδράσεις διασπάσεως του όζοντος οδηγούν στον σχηματισμό μοριακού οξυγόνου.

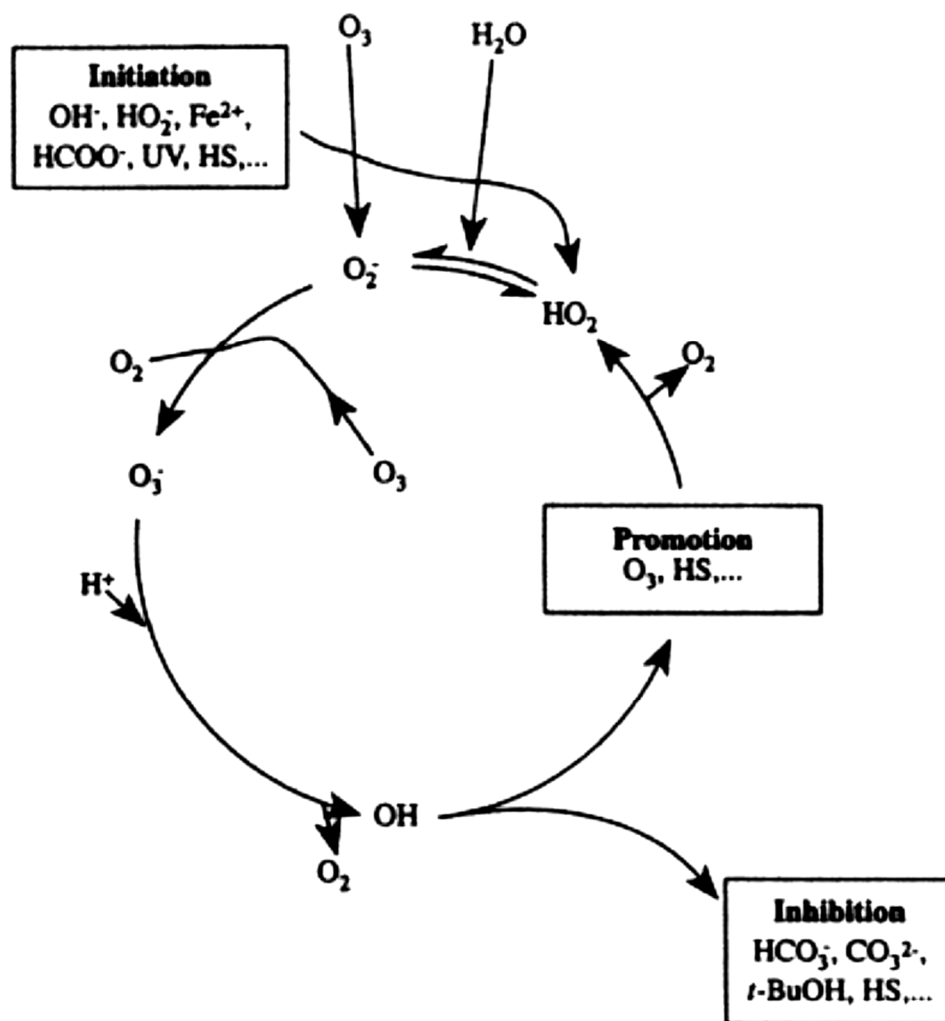
Όμως, τα φυσικά ύδατα περιέχουν ενώσεις που αντιδρούν με το όζον ή τα ενδιάμεσα προϊόντα διασπάσεως, όπως οι ρίζες HO^\bullet . Για παράδειγμα, στο θαλασσινό νερό το όζον αντιδρά ταχύτατα με το I^- , παρά την χαμηλή του συγκέντρωση ($\sim 10^{-7}$ M). Στα γλυκά ύδατα, οι ρίζες HO^\bullet αντιδρούν με τα ιόντα CO_3^{3-} και HCO_3^- :



Η αντίδραση αυτή ευθύνεται για την σημαντική επιβράδυνση της διασπάσεως του όζοντος. Η διάσπαση του όζοντος παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 11-6.

Επιπλέον, το όζον αντιδρά απ' ευθείας με διάφορες οργανικές ενώσεις ή μέσω των ριζών HO^\bullet που προέρχονται από την διάσπασή του. Σε τιμές $pH > 6$ η ρίζα HO^\bullet είναι το επικρατέστερο οξειδωτικό, που υπάρχει σε υδατικό διάλυμα όζοντος (Hoingé and Bader, 1975). Υπάρχουν πολλές ενώσεις που αντιδρούν βραδέως με το όζον, αλλά οξειδώνονται ταχύτατα από τις ρίζες HO^\bullet . Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το τριχλωροαιθάνιο.

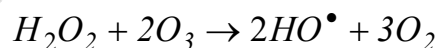
Εκτός από το HO^- , η διάσπαση του όζοντος καταλύεται από το H_2O_2 , την υπεριώδη ακτινοβολία και διάφορες οργανικές ενώσεις, όπως το *μυρμηγκικό οξύ* και τα *χομικά οξέα*. Η χρησιμοποίηση H_2O_2 και υπεριώδους ακτινοβολίας για την μετατροπή του όζοντος σε ρίζες HO^\bullet είναι δύο διεργασίες AOP, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία επικινδύνων αποβλήτων.



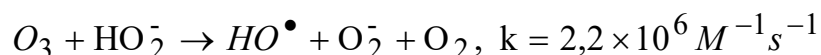
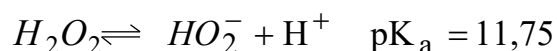
Σχήμα 11-6. Αλυσωτή αντίδραση ελευθέρων ριζών για την διάσπαση του όζοντος (Πηγή: Bablon et al., 1991)

11.6 Όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου

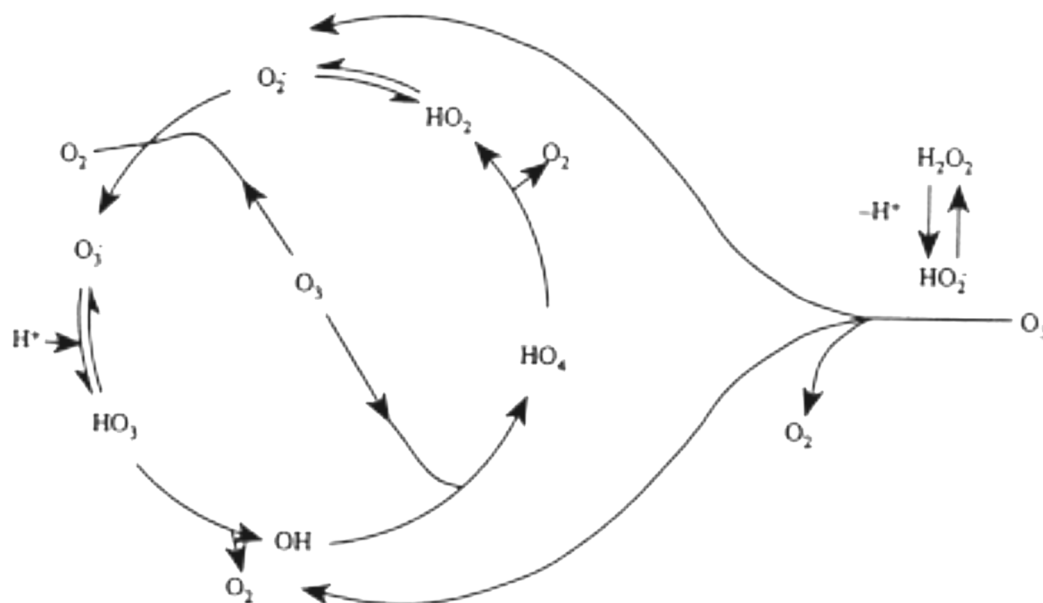
Η αντίδραση H_2O_2 με O_3 καταλήγει στον σχηματισμό HO^\bullet και O_2 :



Η αντίδραση αρχίζει με την παραγωγή HO_2^- :



Η τελευταία αντίδραση είναι πολύ ταχύτερη από την αντίστοιχη αντίδραση μεταξύ H_2O_2 και O_3 . Η καταλυτική διάσπαση του O_3 με H_2O_2 παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 11-7.

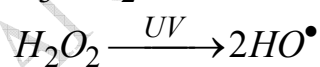
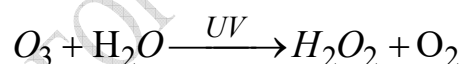


Σχήμα 11-7. Διάσπαση όζοντος καταλυόμενη από υπεροξείδιο του υδρογόνου (Πηγή: Bablon et al., 1991)

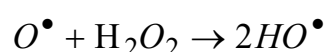
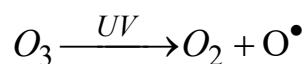
Οι αντιδράσεις αυτές αποτελούν την βάση της διεργασίας AOP O₃/H₂O₂, η οποία χρησιμοποιείται στην επεξεργασία επικινδύνων αποβλήτων. Οι παραγόμενες ρίζες HO[•] χρησιμοποιούνται για την οξείδωση οργανικών ουσιών, που υπάρχουν στα απόβλητα.

11.7 Όζον και υπεριώδης ακτινοβολία

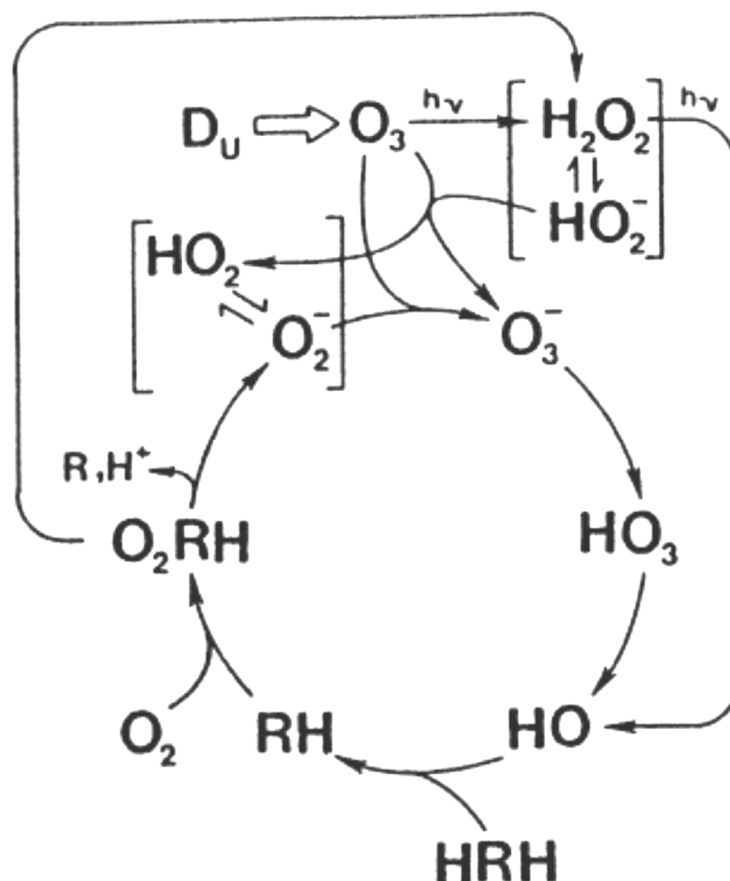
Υδατικό διάλυμα όζοντος που ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία παράγει HO[•], σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Ένας εναλλακτικός μηχανισμός είναι:



Οι παραγόμενες ρίζες HO[•] χρησιμοποιούνται για την οξείδωση των οργανικών ουσιών που υπάρχουν στα απόβλητα. Η καταλυτική διάσπαση του όζοντος με UV και με παρουσία ενός οργανικού ρύπου HRH παρουσιάζεται στο Σχήμα 11-8.



Σχήμα 11-8. Κυκλικός μηχανισμός φωτολύσεως του όζοντος με παρουσία ενός οργανικού ρύπου HRH . D_U = χρησιμοποιηθείσα δόση όζοντος (Πηγή: Peyton et al., 1988).

Παράδειγμα

Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch) χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υδατικού αποβλήτου περιέχοντος 10 mg/L τριχλωροαιθενίου (TCE) με την μέθοδο O_3/UV . Οι συνθήκες λειτουργίας επιλέγονται ώστε η συγκέντρωση των οξειδωτικών να παραμένει περίπου σταθερά: $[O_3] = 10^{-5}$ mM και $[HO^\bullet] = 10^{-5}$ mM. Οι αντίστοιχες σταθερές ταχύτητας για την οξείδωση του TCE είναι $17 M^{-1}s^{-1}$ και $4 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$. Να υπολογισθεί ο χρόνος που απαιτείται για την ελάττωση της συγκεντρώσεως του TCE στο 1 $\mu g/L$, εάν: (1) Η οξείδωση του TCE οφειλόταν μόνο στο O_3 . (2) Η οξείδωση του TCE οφειλόταν μόνο στις ρίζες HO^\bullet . (Στην πραγματικότητα η συγκέντρωση του όζοντος είναι πολύ μεγαλύτερη, αλλά εδώ λαμβάνεται ίση με αυτήν των HO^\bullet για σύγκριση και μόνον για σύγκριση).

Λύση

1. Για την περίπτωση του όζοντος:

$$k = k_2[O_3] = (17 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(10^{-8} \text{ M}) = 1,7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad \text{ή}$$

$$\frac{1 \times 10^{-3}}{10} = e^{-kt} \quad \text{ή}$$

$$-\ln(10^4) = -kt \quad \text{ή}$$

$$t = \frac{\ln(10^4)}{1,7 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}} \cong 5,4 \times 10^7 \quad \text{ή}$$

$$t \cong 627d$$

2. Για την περίπτωση του HO•:

$$k = k_2[HO \cdot] = (4 \times 10^9)(10^{-8}) = 40 \text{ sec}^{-1}$$

$$t = \frac{\ln(10^4)}{40 \text{ sec}^{-1}} = 0,23 \text{ sec}$$

Συμπέρασμα: Για την περίπτωση αυτή, η αντίδραση που οφείλεται στο μοριακό O₃ είναι αμελητέα.

11.8 Εφαρμογή της χημικής οξειδώσεως

Η χημική οξείδωση είναι περισσότερο αποτελεσματική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, έχει όμως χρησιμοποιηθεί και για την επεξεργασία στερεών και αιωρημάτων. Επειδή δεν είναι επιλεκτική διεργασία, είναι περισσότερο ανταγωνιστική οικονομικά για απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση ρύπων. Η αποτελεσματικότητά της για διάφορες ομάδες ρύπων παρουσιάζεται στον Πίνακα 11-2. Η αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας για μία κατηγορία ρύπων και αποβλήτων δεν συνεπάγεται ότι θα είναι η ίδια για άλλα απόβλητα με την ίδια κατηγορία ρύπων. Ο Πίνακας 11-2 δείχνει ότι η αποτελεσματικότητα

Πίνακας 11-2. Αποτελεσματικότητα της χημικής οξειδώσεως για επεξεργασία υγρών, εδαφών και ιλύων, τα οποία περιέχουν επικίνδυνα απόβλητα (Πηγή: USEPA, 1991).

Κατηγορία αποβλήτου	Κατηγορία ρύπου	Υγρά	Εδάφη και ιλύες
Οργανικά	Αλογονωμένα πτητικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Αλογονωμένα ημιπτητικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Μη αλογονωμένα πτητικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Μη αλογονωμένα ημιπτητικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Πολυχλωριωμένα διφαινύλια	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Φυτοφάρμακα	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Διοξίνες/φουράνια	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.

	Οργανικά κυανιούχα	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
	Οργανικά διαβρωτικά	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
Ανόργανα	Πτητικά μέταλλα	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Μη πτητικά μέταλλα	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Αμίαντος	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Ραδιενεργά υλικά	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Ανόργανα διαβρωτικά	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Ανόργανα κυανιούχα	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.
Χημικώς δραστικά	Οξειδωτικά	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.	Δεν αναμένεται αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.
	Αναγωγικά	Αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα. Έγινε επιτυχημένη δοκιμή επεξεργασιμότητας σε κάποια κλίμακα.	Δυνητική αποτελεσματικότητα. Απαιτείται η άποψη εμπειρογνώμονα.

είναι μεγαλύτερη για υγρά, σε σχέση με στερεά και ιλύες, που περιέχουν την αυτή ομάδα ρύπων.

Η χημική οξείδωση εξαρτάται από την χημεία των οξειδωτικών και των ρύπων. Οι ρύποι διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την με την ικανότητα οξειδώσεως αυτών (USEPA, 1991):

- **Μεγάλη ικανότητα οξειδώσεως:** Φαινόλες, αλδεΐδες, αμίνες, κάποιες οργανικές ενώσεις θείου, ενώσεις με διπλούς και τριπλούς δεσμούς.
- **Μέση ικανότητα οξειδώσεως:** Αλκοόλες, κετόνες, οργανικά οξέα, εστέρες, αλκυλιωμένες αρωματικές ενώσεις, νιτροαρωματικές ενώσεις, υδατάνθρακες.
- **Χαμηλή ικανότητα οξειδώσεως:** αλογονωμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, κορεσμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, βενζόλιο.

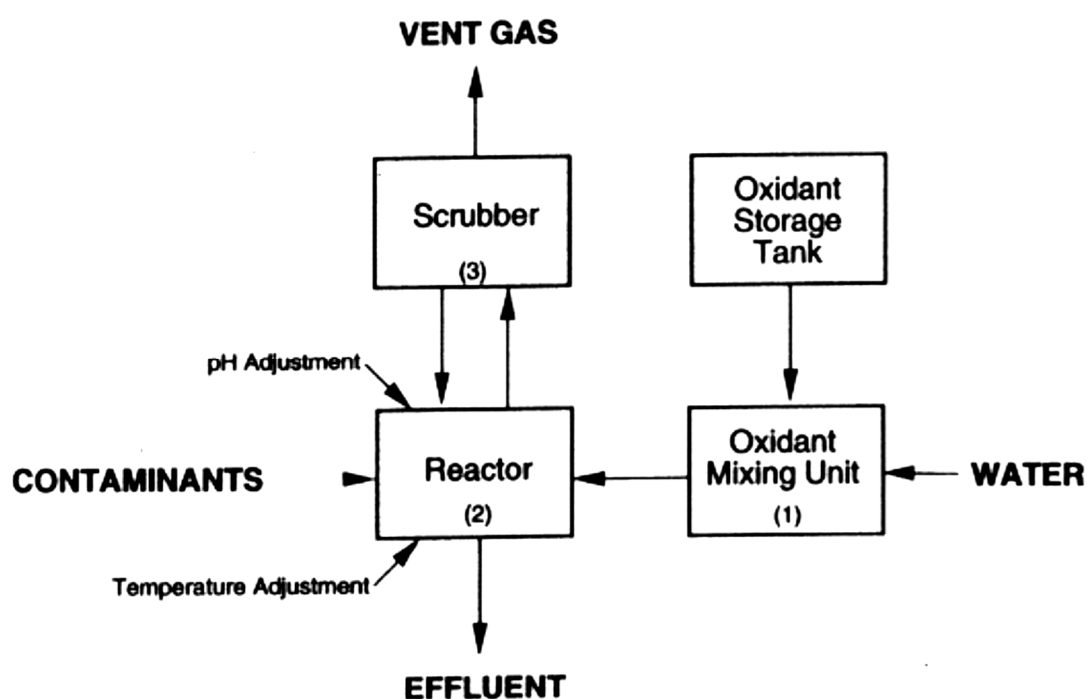
Η χημική οξείδωση έχει, επίσης, χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία κυανιούχων και κάποιων μετάλλων, όπως αρσενικό, σίδηρος, μαγγάνιο, τα παραγόμενα οξείδια ή υδροξείδια των οποίων καταβυθίζονται από το διάλυμα. Κάποιοι ρύποι απαιτούν τον συνδυασμό οξειδωτικών ή παράλληλη χρήση υπεριώδους φωτός. Για παράδειγμα, τα PCBs δεν αντιδρούν με το όζον, αλλά απαιτούν τον συνδυασμό UV και όζοντος (USEPA, 1991).

Σκοπός της χημικής οξειδώσεως είναι η μετατροπή των επικινδύνων ουσιών σε αδρανή ανόργανα προϊόντα (CO_2 , H_2O , Cl^-) ή σε άλλη μορφή ολιγότερο επικίνδυνη. Η διεργασία είναι μη επιλεκτική και γι' αυτό όλοι οι οξειδωσιμοί ρύποι αντιδρούν. Τα οξειδωτικά πρέπει να αναμιχθούν με το απόβλητο σε έναν αντιδραστήρα με ταυτόχρονο έλεγχο του pH και της θερμοκρασίας. Τα οξειδωτικά ενδέχεται να απαιτούν αραίωση, πριν την ανάμιξή τους με το απόβλητο. Τα πτητικά προϊόντα αντιδράσεως και η περίσσεια των οξειδωτικών δεσμεύονται ή καταστρέφονται πριν να ελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής για εφαρμογή της χημικής οξειδώσεως παρουσιάζεται στο Σχήμα 11-9.

Τα υπολείμματα των συστημάτων χημικής οξείδωσης μπορεί να περιλαμβάνουν μερικώς οξειδωμένα προϊόντα, τα οποία ενδέχεται να απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία. Σε κάποιες περιπτώσεις παράγονται ανόργανα άλατα. Με βάση το είδος του οξειδωτικού και το περιεχόμενο χλωρίου του αποβλήτου, είναι δυνατόν να παραχθούν HCl και NO_x . Σε αντίθεση με το χλώριο, το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου έχουν το πλεονέκτημα να μην σχηματίζουν χλωριωμένα προϊόντα, πολλά εκ των οποίων είναι επικίνδυνα. Έλεγχος των απαερίων απαιτείται όταν

παράγονται όξινα αέρια, πχ., HCl. Τυχόν παραγόμενα στερεά προϊόντα πρέπει να διαχωρίζονται από το μείγμα και να υποβάλλονται σε κατάλληλη διαχείριση, σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία.

Τα συστήματα όζοντος έχουν, συνήθως, μεγαλύτερη αρχική δαπάνη συγκριτικά με άλλα οξειδωτικά, επειδή χρειάζεται το σύστημα της *in-situ* παραγωγής και της καταστροφής της περίσσειας όζοντος, για να αποφεύγεται η εκπομπή του στην ατμόσφαιρα. Η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου απαιτεί συστήματα αποθήκευσης και σωστού χειρισμού για την αποφυγή εκρήξεως, όταν χρησιμοποιείται με απόβλητα υψηλής συγκεντρώσεως οργανικών. Το κόστος και η κάλυψη λαμπτήρων UV με αιωρούμενα στερεά αποτελούν τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα για τα «φωτεινά» συστήματα (USEPA, 1991).



Σχήμα 11-9. Διάγραμμα ροής για σύστημα χημικής οξειδώσεως
(Πηγή: USEPA, 1993)

11.9 Αποτελεσματικότητα της χημικής οξείδωσης

Αποτελέσματα χημικής οξειδώσεως, για επεξεργασία επικινδύνων αποβλήτων σε περιοχές που υπάγονται στο πρόγραμμα *Superfund* στις ΗΠΑ, παρουσιάζονται κατωτέρω. Η εταιρεία *Ultrox International* εγκατέστησε το σύστημά της στην περιοχή *Lorentz Barrel and Drum Superfund Site* στην πόλη *San Jose* της Καλιφόρνιας. Το σύστημα χρησιμοποιεί όζον με υπεροξείδιο του υδρογόνου και υπεριώδη ακτινοβολία για την επεξεργασία υπογείου ύδατος περιέχοντος 1,1,1-

τριχλωροαιθάνιο (TCA), τριχλωροαιθένιο (TCE) και 1,1-διχλωροαιθάνιο (DCA). Η μέση απομάκρυνση του TCE ήταν > 90%. Επίσης, παρατηρήθηκε αύξηση της απομακρύνσεως του DCA και TCA με την αύξηση της δόσεως του όζοντος. Η μέση απομάκρυνση του DCA ήταν 50% και του TCA 73% (USEPA, 1991).

Η εταιρεία *Solarchem Environmental Systems* εγκατέστησε το σύστημα *Rayox®* για την επεξεργασία διασταλλάγματος χώρου υγειονομικής ταφής στην περιοχή *Oswego, New York*. Το σύστημα *Rayox®* χρησιμοποιεί επίσης $O_3 + H_2O_2 + UV$. Τα αποτελέσματα δείχνουν απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων > 95%, εκτός από την περίπτωση του 1,2-DCA με 85% απομάκρυνση (Πίνακας 11-3).

Πίνακας 11-3. Επεξεργασία διασταλλάγματος χώρου υγειονομικής ταφής με χρήση $O_3 + H_2O_2 + UV$ (Πηγή: USEPA, 1991)

Πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs)	Εισροή (ppb)	Εκροή (ppb)	% Απομάκρυνση
Μεθυλενοχλωρίδιο	204	1	99,5
1,1-Διχλωροαιθένιο (DCE)	118	0	100
1,1-Διχλωροαιθάνιο (DCA)	401	15,7	96
<i>trans</i> -1,2-Διχλωροαιθένιο (DCE)	3690	14,9	99,6
1,2-Διχλωροαιθάνιο (DCA)	701	109	85
1,1,1-Τριχλωροαιθένιο (TCE)	261	3,1	98,9
Βενζόλιο	469	1,8	99,6
Μεθυλο-ισοβουτυλοκετόνη	47	2,2	95,8
1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο	344	4,2	98,8
Τολουόλιο	3620	3,9	99,9
Χλωροβενζόλιο	704	0	100
Αιθυλοβενζόλιο	2263	1,1	99,9
<i>μ</i> - και <i>π</i> -Ξυλόλιο	4635	1,3	99,9
<i>ο</i> -Ξυλόλιο	6158	2,4	99,9

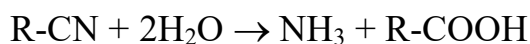
Το σύστημα *perox-pure™* της εταιρείας *Peroxidation Systems*, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιεί υπεροξείδιο του υδρογόνου και ακτινοβολία UV για απομάκρυνση οργανικών ρύπων, η οποία υπερβαίνει το 90%. Το σύστημα συνδυάζεται με άλλα συστήματα προ- ή μετα-επεξεργασίας και επιτυγχάνει πολύ υψηλές αποδόσεις που συχνά προσεγγίζουν το 100% (USEPA, 1991).

11.10 Επεξεργασία κυανιούχων

Εκτός από την χημική οξείδωση με AOPs, υπάρχουν και άλλοι μέθοδοι επεξεργασίας κυανιούχων, όπως η υδρόλυση και η χημική οξείδωση με χλώριο. Τα κατωτέρω δύο παραδείγματα αναφέρονται στις μεθόδους αυτές.

Παράδειγμα

Τα κυανιούχα ανιόντα (CN^-) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή προϊόντων της χημικής και φαρμακευτικής βιομηχανίας, όπως τα οργανικά νιτρίλια (R-CN). Ένα ρεύμα αποβλήτου περιέχον R-CN πρόκειται να υποστεί επεξεργασία, χρησιμοποιώντας μία υδρολυτική διεργασία υψηλής θερμοκρασίας, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση μελετήθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ 170 και 250°C και ευρέθηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως ως προς την συγκέντρωση του R-CN . Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι 11 kcal/mol και η σταθερά ταχύτητας σε 170°C είναι 8 h^{-1} . Ένας τρόπος για την διεξαγωγή αυτής της επεξεργασίας είναι η χρήση θερμαινόμενου σωλήνα. Ο στόχος της επεξεργασίας είναι η ελάττωση της συγκεντρώσεως του νιτρίλιου από 2000 σε $<5 \text{ mg/L}$. Η παροχή του αποβλήτου είναι 30 L/min και η εσωτερική διάμετρος του θερμαινόμενου σωλήνα είναι 15,2 cm. Να υπολογισθεί το μήκος του θερμαινόμενου σωλήνα σε 170 και 250°C.

Λύση

Η τιμή της σταθερά ταχύτητας αντιδράσεως στους 250°C δύναται να υπολογισθεί από την τιμή στους 170°C, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad \eta$$

$$\ln \frac{k_2}{8 \text{ h}^{-1}} = \left(\frac{11000 \text{ cal/mol}}{1,98 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}} \right) \left(\frac{523 \text{ K} - 443 \text{ K}}{(523 \text{ K})(443 \text{ K})} \right) \quad \eta$$

$$k_2 \cong 54,5 \text{ h}^{-1}$$

Ο θερμαινόμενος σωλήνας δύναται να προσομοιωθεί με αντιδραστήρα εμβολικής ροής, χρησιμοποιώντας την εξίσωση σχεδιασμού:

$$\tau = \int_{C_o}^C \frac{dC}{r}$$

όπου: τ = υδραυλικός χρόνος παραμονής, t
 C_o = συγκέντρωση εισόδου στον αντιδραστήρα, ML^{-3}
 C = συγκέντρωση εξόδου από τον αντιδραστήρα, ML^{-3}
 r = ταχύτητα αντιδράσεως, $ML^{-3}t^{-1}$

Για αντίδραση με κινητική πρώτης τάξεως και θερμοκρασία $170^{\circ}C$,

$$\tau = \int_{C_o}^C \frac{dC}{r} = \int_{C_o}^C \frac{dC}{-kC} = -\frac{\ln\left(\frac{C_o}{C}\right)}{k} \quad \text{ή}$$

$$\tau = \frac{\ln\left(\frac{C_o}{C}\right)}{k} = \frac{\ln\left(\frac{2000mg/L}{5mg/L}\right)}{8h^{-1}} \cong 0,75h$$

Ομοίως, για θερμοκρασία $250^{\circ}C$, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής θα είναι $\tau = 0,11$ h.

Το μήκος του θερμαινόμενου σωλήνα για $170^{\circ}C$ θα είναι:

$$L = \frac{Q\tau}{\pi d^2 / 4} = \frac{(30L/min)(1m^3/1000L)(60min/h)(0,75h)}{\pi[(15,2cm)(1m/100cm)]^2 / 4} \cong 74,3m$$

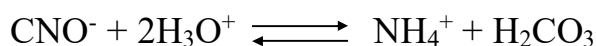
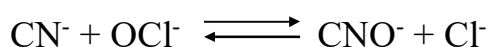
Ομοίως, για θερμοκρασία $250^{\circ}C$ το μήκος του θερμαινόμενου σωλήνα θα είναι $L = 10,9$ m.

Παράδειγμα

Ένα εργοστάσιο παράγει ένα υγρό απόβλητο με συγκέντρωση κυανιούχων 26000 mg/L. Η επεξεργασία του αποβλήτου πρόκειται να γίνει με χλωρίωση σε αλκαλικό περιβάλλον σε $pH > 10,5$, κατά την οποία τα κυανιούχα οξειδώνονται σε κυανικά. Κατόπιν θα ακολουθεί όξινη υδρόλυση, κατά την οποία τα κυανικά μετατρέπονται σε αμμώνιο. Η θερμοκρασία επεξεργασίας είναι $25^{\circ}C$. Να υπολογισθεί η τιμή του pH για την όξινη υδρόλυση, ώστε η συγκέντρωση των κυανικών στην έξοδο να είναι $< 0,5$ $\mu g/L$.

Λύση

Οι χημικές αντιδράσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία είναι:



Η πρώτη αντίδραση αντιστοιχεί στην αλκαλική οξείδωση με χλώριο και η δεύτερη στην όξινη υδρόλυση. Για τον υπολογισμό του pH, θα χρησιμοποιηθεί η εξίσωση χημικής ισορροπίας από την όξινη υδρόλυση. Επειδή, όμως, η σταθερά αυτής της χημικής ισορροπίας δεν δίδεται, θα πρέπει να υπολογισθεί με βάση την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των αντιδρώντων και προϊόντων. Οι τιμές αυτές ελήφθησαν από το βιβλίο *Handbook of Chemistry and Physics*:

Είδος	ΔG_f° , kJ/mol
CNO ⁻	-98,7
H ₃ O ⁺	-237,2
NH ₄ ⁺	-79,5
H ₂ CO ₃	-623,4

Η μεταβολή ελευθέρως ενέργειας σχηματισμού σε κανονικές συνθήκες για την όξινη υδρόλυση δίδεται από την σχέση:

$$\Delta G^\circ = \left(\sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ \right)_{\text{πρ}} - \left(\sum_j n_j \Delta G_{f,j}^\circ \right)_{\text{αντ}} \quad \text{ή}$$

$$\Delta G^\circ = [-623,4 + (-79,5)] - [-98,7 + 2(-237,2)] \quad \text{ή}$$

$$\Delta G^\circ = -129,8 \text{ kJ/mol}$$

Η σταθερά ισορροπίας υπολογίζεται από την σχέση:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{ή}$$

$$\ln K = \frac{\Delta G^\circ}{-RT} = \frac{(-129,8 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/kJ})}{-(8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})[(25 + 273)^\circ \text{K}]} \cong 52,4 \quad \text{ή}$$

$$K = 10^{22,8} \text{ L/mol}$$

Από τον νόμο δράσεως των μαζών και για συντελεστές ενεργότητας $\gamma_i \cong 1$, προκύπτει:

$$K = \frac{[NH_4^+][H_2CO_3]}{[CNO^-][H_3O^+]^2} \quad \eta$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{[NH_4^+][H_2CO_3]}{[CNO^-]K}$$

Χρησιμοποιώντας τα μοριακά βάρη, οι συγκεντρώσεις από mg/L μετατρέπονται σε mol/L: $[CN^-]_0 = 26.000 \text{ mg/L} = 1 \text{ mol/L}$, τελικό $[CNO^-] = 0,5 \text{ } \mu\text{g/L} \cong 1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$. Με βάση την στοιχειομετρία των δύο ανωτέρω αντιδράσεων, προκύπτει $[H_2CO_3] = [NH_4^+] \cong [CN^-]_0 = 1 \text{ mol/L}$. Με αντικατάσταση στην τελευταία εξίσωση προκύπτει:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{(1 \text{ mol/L})(1 \text{ mol/L})}{(1 \times 10^{-8} \text{ mol/L})(10^{22,8} \text{ L/mol})} = 10^{-14,8} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad \eta$$

$$[H_3O^+] = 10^{-7,4} \text{ mol/L}$$

Η τιμή του pH για την όξινη υδρόλυση, ώστε η συγκέντρωση των κυανικών στην έξοδο να είναι $< 0,5 \text{ } \mu\text{g/L}$, προκύπτει από την:

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(10^{-7,4}) = 7,4$$

Θα πρέπει $\text{pH} < 7,4$.

11.11 Βιβλιογραφία

- Bablon, G., Bellamy, W.D., Bourbigot, M.M., Daniel, F.B., Dore, M., Erb, F., Gordon, G., Langlais, B., Laplanche, A., Legube, B., Martin, G., Masschelein, W.J., Pacey, G., Reckhow, D.A., Brink, D.R. Fundamental aspects. In *Ozone in water treatment: Application and engineering*. Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R., Eds., Lewis Publishers, Boca Raton, Florida (1991).
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. *Hazardous Waste Management*, 2nd Edition. McGraw-Hill (2001).
- Larson, R.A., Weber, E.J. *Reaction mechanisms in environmental organic chemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida (1994).
- Hoigne, J., Bader, H. Ozonation of water: Role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates. *Science*, 190, 782-783 (1975).
- Peyton, G.R., Gee, C.S., Smith, S.A., Bandy, J., Maloney, S.W. By-products from ozonation and photolytic ozonation of organic pollutants in water: Preliminary observations. In Larson, R.A., Ed.,

- Biohazards of Drinking Water Treatment, Lewis Publishers, 185-200 (1988).
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84 (2006).
- Spencer, C.J., Stanton, P.C., Watts, R.J. A central composite rotatable design for the catalyzed hydrogen peroxide remediation of contaminated soils. *Journal Air and Waste Management Association*, 46, 1067-1074 (1996).
- Umar, M., Aziz, H.A., Yusoff, M.S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 30, 2113-2121 (2010).
- USEPA. Engineering Bulletin: Chemical oxidation treatment. EPA/540/2-91/025 (1991).
- Venkatardi, R., Peters, R.W. Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10(2), 107-149 (1993).
- Watts, R.J. *Hazardous wastes: Sources, pathways, receptors*. Wiley (1997)
- Watts, R.J., Dilly, S.E. Effect of iron catalysts on a Fenton-like process for remediation of diesel-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 51, 209-224 (1997).