

# ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

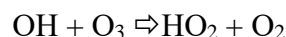
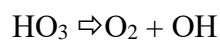
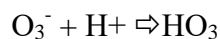
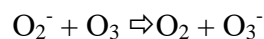
Οι προχωρημένες τεχνικές οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) περιλαμβάνουν την επιτόπου παρασκευή ιδιαίτερα δραστικών οξειδωτικών παραγόντων, όπως ρίζες υδροξυλίου, οι οποίοι δρουν καταλυτικά στην οξείδωση και καταστροφή διαφόρων ρυπαντών που περιέχονται στο νερό και στον ατμοσφαιρικό αέρα (Martins, 1998). Οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται κατά τη διάσπαση του όζοντος. Με αύξηση του ρυθμού διάσπασης του όζοντος, αυξάνεται η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου οπότε αυξάνεται και το ποσοστό οξείδωσης (U.S EPA., 1999a).

Διάφορες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την αύξηση του ρυθμού διάσπασης του όζοντος. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και η υπεριώδης ακτινοβολία (U.S EPA., 1999a).

## 2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων μεθόδων είναι αντίστοιχα με εκείνα της οζόνωσης, καθώς το βασικότερο στοιχείο τους είναι το όζον. Η δράση των συγκεκριμένων μεθόδων στηρίζεται στην παρουσία ριζών υδροξυλίου και ιόντων υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Οι ρίζες υδροξυλίου προκύπτουν κυρίως από τη διάσπαση του όζοντος κατά την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις :



Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επιτυγχάνει τη διάσπαση του όζοντος, καθώς το υπεροξείδιο διασπάται σε ιόντα υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση :



Τα ιόντα του υπεροξειδίου του υδρογόνου αντιδρούν με τα μόρια του όζοντος σχηματίζοντας ιόντα O<sub>2</sub><sup>-</sup> και υδροξύλια.



Οι ρίζες υδροξυλίου είναι δυνατόν να παρασκευαστούν με απορρόφηση υπερϊώδους ακτινοβολίας από το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Ωστόσο η μέθοδος αυτή δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, καθώς απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης αντίδρασης (AWWA, 1999).



### 3 ΤΡΟΠΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Για την εφαρμογή των προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης απαιτείται συσκευή παρασκευής του όζοντος και σύστημα προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η διαδικασία περιλαμβάνει δύο φάσεις : τη διάλυση του όζοντος στο νερό και την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι δυνατόν να προστεθεί είτε μετά την προσθήκη του όζοντος στο νερό (κατά αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται πρώτα η απολύμανση από το όζον), είτε πριν την προσθήκη του όζοντος (οπότε το υπεροξειδίο του υδρογόνου χρησιμοποιείται ως προοξειδωτικό μέσο), είτε ταυτόχρονα. Ουσιαστικά η προσθήκη του υπεροξειδίου μετά το όζον είναι η βέλτιστη λύση (U.S EPA., 1999a).

Η οζόνωση πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση το όζον καταστρέφει την αρχική ποσότητα οξυγόνου που περιέχεται στο νερό και με αυτόν τον τρόπο ενισχύεται η μετατροπή του όζοντος από υγρό σε αέριο. Σε αυτό το στάδιο η προσθήκη ριζών υδροξυλίου πρέπει να περιορίζεται, καθώς το υπεροξειδίο του υδρογόνου δρα ανταγωνιστικά με τα μόρια του όζοντος. Στη δεύτερη φάση το οργανικό υλικό οξειδώνεται. Η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε αυτή τη φάση αυξάνει ουσιαστικά την απόδοση της οξείδωσης, καθώς η αντίδραση μεταξύ υπεροξειδίου του υδρογόνου και όζοντος συμβάλλει στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου που αυξάνουν τη χημική δράση. Η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου στη δεύτερη φάση πραγματοποιείται με την έγχυσή του σε ένα δεύτερο θάλαμο της συσκευής παρασκευής του όζοντος (U.S EPA., 1999a).

Τα βασικότερα αποτελέσματα της ανάμιξης του όζοντος με το υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι :

- αύξηση της αποτελεσματικότητας του όζοντος, καθώς τα μόρια του όζοντος μετατρέπονται σε ρίζες υδροξυλίου
- βελτίωση της μετατροπής του όζοντος από αέριο σε υγρό λόγω της αύξησης της δραστηριότητας του (U.S EPA., 1999a).

### 4 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ

Κατά τη συνδυαστική χρήση όζοντος και υπεροξειδίου του υδρογόνου η πρωταρχική αιτία αδρανοποίησης των μικροοργανισμών οφείλεται στο όζον, ενώ η οξείδωση των μικροοργανισμών είναι αποτέλεσμα της συνεργιστικής τους δράσης. Ουσιαστικά το

όζον μεταβάλλει τη σύνθεση των πρωτεϊνών και των λιπαρών οξέων της κυτταρικής μεμβράνης με αποτέλεσμα τη διάλυση του κυττάρου. Σε ορισμένες περιπτώσεις το όζον επηρεάζει το DNA του κυττάρου. Ωστόσο ο ακριβής μηχανισμός αδρανοποίησης των παθογόνων μικροοργανισμών δεν έχει καθοριστεί, καθώς υπάρχει συνδυαστική δράση του όζοντος και των ριζών υδροξυλίου (U.S EPA., 1999a).

#### 4.1 ΤΡΟΠΟΣ ΕΠΑΦΗΣ

Ο τρόπος εφαρμογής τους είναι αντίστοιχος με εκείνον του όζοντος. Ωστόσο η εφαρμογή τους πρέπει να πραγματοποιείται μετά τη διεργασία της καθίζησης και πριν τη διήθηση. Είναι σημαντικό η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου να πραγματοποιείται μετά την προσθήκη του όζοντος, ώστε να αποφεύγεται ο ανταγωνισμός μεταξύ των ριζών υδροξυλίου και των παραγόντων που οξειδώνονται από το όζον (U.S EPA., 1999a).

## **5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ**

Παρόλο που τα χημικά χαρακτηριστικά των μεθόδων αυτών δεν είναι ιδιαίτερα γνωστά, ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου εξαρτάται από το pH, τη συγκέντρωση του όζοντος, την αναλογία όζοντος/υπεροξειδίου του υδρογόνου, το χρόνο επαφής και τη σύνθεση του νερού (U.S EPA., 1999a).

#### 5.1 ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών είναι ότι οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με διάφορες ενώσεις που περιέχονται στο νερό με αποτέλεσμα τη μείωση της αποτελεσματικότητας της απολύμανσης. Η αλκαλικότητα και το pH επηρεάζουν σημαντικά τη δράση του υδροξυλίου. Η επίδραση αυτή οφείλεται κυρίως στην ανταγωνιστική δράση των θεικών αλάτων και του διοξειδίου του άνθρακα με τα υδροξύλια σε υψηλές τιμές αλκαλικότητας και pH αντίστοιχα. Μείωση της αλκαλικότητας κρίνεται απαραίτητη όταν το προς επεξεργασία νερό περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις θεικών αλάτων. Εκτός από τα θεικά άλατα και το διοξείδιο του άνθρακα, οργανικές ενώσεις όπως χουμικές ουσίες αντιδρούν επίσης με τις ρίζες υδροξυλίου (U.S EPA., 1999a).

#### 5.2 ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – ΟΖΟΝΤΟΣ

Σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει αποδειχθεί πως η αποτελεσματικότητα των προχωρημένων τεχνικών οξείδωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία υπεροξειδίου του υδρογόνου και όζοντος. Μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα επιτυγχάνεται όταν η αναλογία είναι μικρότερη ή ίση με 0,3.

Αύξηση της αναλογίας μειώνει την απολυμαντική δράση της μεθόδου, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του όζοντος (U.S EPA., 1999a).

## **6 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΩΝ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ**

Τα κυριότερα παραπροϊόντα που σχηματίζονται κατά την εφαρμογή των προχωρημένων τεχνικών οξείδωσης είναι αντίστοιχα με εκείνα που προκύπτουν από την οζόνωση. Επίσης παραπροϊόντα σχηματίζονται από τις αντιδράσεις των υδροξυλίων. Κατά την εφαρμογή των μεθόδων αυτών δε σχηματίζονται αλογονούχα παραπροϊόντα, όταν οξειδώνεται η οργανική ύλη που περιέχεται στο νερό. Ωστόσο αν υπάρχουν ιόντα βρωμίου στο προς επεξεργασία νερό είναι δυνατόν να σχηματιστούν αλογονούχα παραπροϊόντα. Για τον περιορισμό του σχηματισμού τριαλογονωμένων παραγώγων του μεθανίου, αντίστοιχα με την οζόνωση, πρέπει να μειωθούν οι συγκεντρώσεις χλωρίου και χλωραμινών στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ως δευτερεύουσες απολυμαντικές ουσίες και η ανάγκη για προχλωρίωση (U.S EPA., 1999a).

Γενικότερα η εφαρμογή τέτοιων μεθόδων έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό περισσότερων βρωμικών ιόντων από ότι η οζόνωση. Ωστόσο αν η συγκέντρωση του όζοντος διατηρείται σταθερή, τότε σχηματίζονται παρόμοιες συγκεντρώσεις βρωμικών ιόντων και στις δύο περιπτώσεις. Παρόλο που η εφαρμογή των προχωρημένων τεχνικών οξείδωσης ευνοεί το σχηματισμό βρωμικών ιόντων, το υπεροξειδίο του υδρογόνου μειώνει τη συγκέντρωση των υποβρωμιωδών ιόντων, καθώς μετατρέπονται σε ιόντα βρωμίου (U.S EPA., 1999a).

## **7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ**

Οι προχωρημένες τεχνικές οξείδωσης είναι πιο αποτελεσματικές και δραστικές στην οξείδωση αλογονούχων ενώσεων και στην αντιμετώπιση οσμών και γεύσεων σε σχέση με το όζον. Ωστόσο δεν είναι το ίδιο αποτελεσματικές στην οξείδωση του σιδήρου και του μαγγανίου σε αντίθεση με το όζον. Η εφαρμογή τους πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή, καθώς είναι ο συνδυασμός όζοντος – υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι ιδιαίτερα τοξικός (U.S EPA., 1999a).

### **7.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ**

Οι προχωρημένες τεχνικές οξείδωσης χρησιμοποιούνται για την οξείδωση ουσιών που προσδίδουν οσμή και γεύσεις στο νερό και γενικότερα συνθετικών οργανικών ουσιών. Επίσης χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση μικροβιοκτόνων, φυτοφαρμάκων και πτητικών οργανικών ουσιών.

Οι προχωρημένες μέθοδοι οξειδωσης έχουν επιδράσεις στις υπόλοιπες διεργασίες της επεξεργασίας του νερού. Οι επιπτώσεις αυτές περιλαμβάνουν κυρίως :

- ο την ανάπτυξη βιολογικής δράσης στο σύστημα, καθώς η χρήση ριζών υπεροξειδίου του υδρογόνου ευνοεί το σχηματισμό βιοδιασπώμενων οργανικών ενώσεων
- ο τη συνεργιστική δράση του υπεροξειδίου με άλλα οξειδωτικά μέσα στην οξείδωση οργανικών ουσιών
- ο το σχηματισμό αδιάλυτων οξειδίων κυρίως σιδήρου και μαγγανίου που πρέπει να απομακρυνθούν με καθίζηση ή διήθηση. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του φορτίου στα φίλτρα και την αύξηση της συχνότητας καθαρισμού τους (U.S EPA., 1999a).

## 7.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Οι επιπτώσεις των προχωρημένων τεχνικών οξείδωσης που προκύπτουν στην ανθρώπινη υγεία είναι αντίστοιχες με εκείνες της οζόνωσης, καθώς τα παραπροϊόντα των μεθόδων αυτών είναι παρόμοια. Η μόνη διαφορά είναι πως με τη χρήση των προχωρημένων τεχνικών οξείδωσης μειώνεται μέχρι 50% η οργανική ύλη που περιέχεται στο νερό σε σχέση με την οζόνωση (Chin et al., 2005).

## 7.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΠΑΘΟΓΟΝΟΥΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ

Οι προχωρημένες τεχνικές οξείδωσης έχει αποδειχθεί πως είναι πιο αποτελεσματικές από το όζον στην αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί έχει αποδειχθεί πως απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι επαφής και υψηλές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου για την αδρανοποίηση των βακτηρίων και των ιών. Για αδρανοποίηση poliovirus κατά 99% απαιτείται συγκέντρωση υπεροξειδίου 3.000mg/l για έξι ώρες είτε 15.000mg/l για είκοσι τέσσερα λεπτά (U.S EPA., 1999a).



### ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Αχαρνών 364 & Γλαράκι 10B, Αθήνα, 11145

Τηλ: 211 1820 163-4-5 Φαξ: 211 1820 166

e-mail: [enerchem@enerchem.gr](mailto:enerchem@enerchem.gr)

web site: [www.enerchem.gr](http://www.enerchem.gr)