



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΩΝ & ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΦΩΤΟΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΩΣΗ
ΒΑΦΗΣ ΤΥΠΟΥ PROCION HEXL NAVY BLUE**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ : ΑΝΘΟΥΛΑ Π. ΡΗΓΑ

**Επιβλέποντες : Β. ΜΠΟΝΤΟΖΟΓΛΟΥ, Καθηγητής
Γ. ΠΑΠΑΠΟΛΥΜΕΡΟΥ, Διδάσκων ΠΔ 407/80**

ΒΟΛΟΣ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2003



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 2337/1
Ημερ. Εισ.: 24-06-2004
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιδετικός Κωδικός: Δ
628.43
ΡΗΓ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000072603

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας είχε θέμα την φωτολυτική και φωτοχημική αποχρωμάτωση βαφής τύπου Procion Hexl navy Blue. Οι πολύτιμες δε γνώσεις και εμπειρίες που μου προσέφερε, πιστεύω ότι θα φανούν χρήσιμες στην μετέπειτα εξέλιξή μου. Η παρακολούθηση του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών έγινε στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Καθ' όλο το διάστημα παρακολούθησης αυτού του προγράμματος, το ενδιαφέρον και η ηθική συμπαράσταση των καθηγητών υπήρξε έκδηλη και ως εκ τούτου θα ήθελα ιδιαίτερα να τους ευχαριστήσω.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους επιβλέποντες, Καθηγητή κ.Β.Μποντόζογλου, και τον Δρα., κ. Γ.Παπαπολυμέρου, Διδάσκοντα ΠΔ 407/80, οι οποίοι συναίνεσαν στην πραγματοποίηση αυτής της μελέτης και με την συνεχή επιστημονική και ηθική υποστήριξή τους συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της.

Παράλληλα αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής αξιολόγησης, τους κ. Ν. Βλάχο, Καθηγητή, Ε. Σταπουντζή, Αναπληρωτή Καθηγητή, Γ. Μπακούρο, Επίκουρο Καθηγητή, του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ως και τον Γ. Χαϊδεμενόπουλο, Καθηγητή και Πρόεδρο του προαναφερθέντος Τμήματος, για το ενδιαφέρον και την βοήθεια που μου πρόσφεραν καθ' όλο το χρονικό διάστημα που συμμετείχα στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου που μου συμπαραστάθηκαν και επέδειξαν κατανόηση ώστε να φέρω εις πέρας την εργασία .

Τέλος ευχαριστώ θερμά τους συμφοιτητές μου για το αμέριστο ενδιαφέρον τους.

Με τιμή

Ανθούλα Π. Ρήγα

Την Διπλωματική μου εργασία την αφιερώνω

Στο σύζυγό μου Γιώργο

και στην κόρη μου Μαργαρίτα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εμφάνιση των προβλημάτων ρύπανσης σήμερα κατέστησε παγκοσμίως αναγκαία την προσπάθεια αναζήτησης και ανάπτυξης μεθόδων αντιρύπανσης φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες).

Στην παρούσα Μεταπτυχιακή εργασία γίνεται αφ ενός μόν εκτενής αναφορά στις λεγόμενες «ΠΟΜΑ» (Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρύπανσης) αφετέρου γίνεται εφαρμογή μίας εξ αυτών .

Στόχος της μελέτης ήταν η εξέταση του αποχρωματισμού του διαλύματος βαφής τύπου Procion Hexil Blue , τόσο μέσω της φωτολυτικής (αποκλειστικής χρήσης της UV- ακτινοβολίας) όσο και μέσω της φωτοχημικής επεξεργασίας (δηλ. του συνδυασμού της UV- ακτινοβολίας και του οξειδωτικού μέσου (H_2O_2) . Προς υλοποίηση αυτού του στόχου , πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όπου η συγκέντρωση του χρώματος προσδιορίστηκε Φασματοφωτομετρικά.

Περαιτέρω εκτιμήθηκε η επιρροή των παραμέτρων της αντίδρασης όπως το ΡΗ του διαλύματος, η συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου, η αρχική συγκέντρωση της βαφής στο διάλυμα και η ένταση της UV- ακτινοβολίας μέσω του υπολογισμού του χρόνου ημίσειας ζωής της αντίδρασης. Ο χρόνος ημίσειας ζωής της αντίδρασης ($t_{1/2}$) ή άλλως ο ρυθμός αποχρωματισμού ελήφθη ως μέτρο σύγκρισης στη συμπεριφορά της κάθε αντίδρασης ξεχωριστά απέναντι στο μηχανισμό απορρόφησης.

Παρατηρήθηκαν φαινόμενα ενθαρρυντικά για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις του οξειδωτικού (0,1%-1%) όπου ο $t_{1/2}$ ήταν μικρότερος έναντι πολύ μικρών συγκεντρώσεων του οξειδωτικού(0,001%-0,1%) . Στην τελευταία

περίπτωση καθοριστικό ρόλο έπαιζε το ΡΗ του διαλύματος όπου μικρές συγκεντρώσεις H_2O_2 ευνοούνται σε όσο πιο αλκαλικό γινόταν περιβάλλον.

Μία αύξηση δε του χρόνου ημίσειας ζωής με ανάλογη αύξηση της βαφής ήταν αναμενόμενη.

Συμπερασματικά η χρήση των μεθόδων «ΠΟΜΑ» υπερτερούν σαφώς των κλασικών φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΣ.....	5
1.1 Εισαγωγή	5
1.1.1 Υγρά Απόβλητα βαφείου	9
1.2 Ανασκόπηση τεχνικών και τεχνογνωσία.....	11
1.2.1 Φωτόλυση	12
1.2.1.1 Χρήση της έντασης του φωτός στις χημικές αντιδράσεις	13
1.2.1.2 Μετρήσεις σε υδατικά διαλύματα	14
1.2.1.3 Προβλήματα μεταφοράς εργαστηριακών μετρήσεων σε ανάλογες συνθήκες φωτόλυσης στο περιβάλλον	16
1.2.2 Χημική υγρά οξείδωση	17
1.2.2.1 Χημική οξείδωση	17
1.2.2.2 Καταλυτική οξείδωση	18
1.2.2.3 Φωτολυτική οξείδωση	19
1.2.3 Φωτοκατάλυση	19
1.3 Σκοπός της μελέτης	20
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	21
2.1 UV-ακτινοβολία – φωτοαντιδράσεις	21
2.2 Πηγές ακτινοβολίας	24
2.2.1 Υδράργυρος συμπιεσμένος σε ατμό που εκπέμπει ακτινοβολία	25
2.2.2 Ο ήλιος σαν πηγή ακτινοβολίας	26

2.3 Φωτολυτική οξείδωση με H_2O_2	27
2.3.1. Παρασκευή και ιδιότητες H_2O_2	27
2.3.2 Μηχανισμός αντίδρασης	29
2.3.3 Παρατηρήσεις κινητικής	32
2.4 Φωτολυτική οξείδωση με όζον	33
2.4.1 Μηχανισμός αντίδρασης	35
2.4.2 Παρατηρήσεις κινητικής	37
2.5 Προσδιορισμός παραγόντων αθροιστικά	39
2.5.1 Βιολογική ανάγκη σε οξυγόνο (BOD)	39
2.5.2 Χημική ανάγκη σε οξυγόνο (COD).....	40
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
3.1 Φασματομετρία	41
3.1.1. Μέθοδος φασματομετρίας	41
3.1.1.1 Νόμος του Beer	41
3.1.1.2 Οργανολογία φασματοφωτομετρίας ορατού – υπεριώδους	42
3.1.1.3 Πορεία Φασματοφωτομετρικής ποσοτικής αναλύσεως	43
3.2 Πειραματική Διαδικασία	45
3.2.1 Πειράματα με χρήση UV ακτινοβολίας και χωρίς H_2O_2 (φωτόλυση).....	46
3.2.2 Πειράματα με χρήση UV-ακτινοβολίας και H_2O_2	47
4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	49
4.1 Πειράματα χωρίς H_2O_2 , μόνο με UV-ακτινοβολία.....	49
4.1.1 Σύγκριση του λόγου C/C_0 έναντι του χρόνου αντίδρασης t (φωτόλυση)	49

4.1.2 Συμπεριφορά της αντίδρασης συναρτήσει του ΡΗ του διαλύματος , χωρίς χρήση H_2O_2 (Φωτόλυση)	49
4.2 Πειράματα με UV/ H_2O_2	52
4.2.1 Συμπεριφορά της αντίδρασης σε σχέση με την συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και του ΡΗ	52
4.2.1.1 Υπολογισμός του χρόνου για τον πλήρη αποχρωματισμό της βαφής	52
4.2.2 Συμπεριφορά της αντίδρασης σε σχέση με τη συγκέντρωση του χρώματος και του ΡΗ	58
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	60
5.1 Υπολογισμός του χρόνου αποχρωμάτωσης	65
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	67

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Η σύγχρονη βιομηχανική κοινωνία βασισμένη στην αυξημένη παραγωγικότητα και αποδοτικότητα του οικονομικού συστήματός της, αναπόφευκτα έχει να αντιμετωπίσει αυξανόμενα προβλήματα ενεργειακής διαχείρισης και επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με απόβλητες ουσίες. Στην μοντέρνα παραγωγική διαδικασία έχουν ενσωματωθεί μέθοδοι που στοχεύουν στην όσο το δυνατό μικρότερη παραγωγή αποβλήτων και ως εκ τούτου στη μικρότερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Ο καθαρισμός του ύδατος του υπεδάφους και των αποχετευτικών λυμάτων αποτελεί σήμερα πολύ σοβαρό πρόβλημα της κοινωνίας μας και με την πάροδο του χρόνου θα λαμβάνει όλο και περισσότερο βαρύνουσα σημασία.

Η επιβάρυνση του υπεδάφους και του πόσιμου ύδατος με την αυξημένη παραγωγή αποβλήτων είναι υψηλή ώστε να αποτελεί άμεσο κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου και του ζωϊκού βασιλείου.

Η οικονομική ανάπτυξη και η τεχνολογική πρόοδος είχε σαν αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή συνθετικών χημικών ουσιών, οι οποίες δεν υπάρχουν στο φυσιολογικό περιβάλλον.

Μεταξύ πολλών άλλων ουσιών, κεντρικό ρόλο με μεγάλη οικονομική και υγειονομική σημασία καταλαμβάνουν οι οργανικές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες και καταλήγουν στα υγρά απόβλητα αυτών.**[1,2]**

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα είναι αποτέλεσμα της χρήσης και απόρριψης νερού στη βιομηχανία που στην παραγωγική διαδικασία έχει εμπλουτιστεί με διάφορα ανεπιθύμητα συστατικά σε μεγάλες ή μικρές συγκεντρώσεις. Άλλωστε ένα

Βασικό χαρακτηριστικό των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων είναι οι μεγάλες διαφορές στην ποιοτική σύνθεση των αποβλήτων που προέρχονται από διαφορετικούς βιομηχανικούς κλάδους ή και από διαφορετικές μονάδες του ίδιου κλάδου. Κι αυτό διότι ο χαρακτήρας των αποβλήτων εξαρτάται τόσο από την παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται όσο και από τα μέτρα που έχουν ληφθεί για τον περιορισμό των αποβλήτων, την ανακύκλωσή τους ή την ανάκτηση παραπροϊόντων.[3.4]

Ο χαρακτηρισμός λοιπόν των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων είναι απαραίτητος για ένα αποτελεσματικό πρόγραμμα διαχείρισής των.

Σύμφωνα με μια κατάταξη που χρησιμοποιείται τα απόβλητα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες.[1]

- στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ουσίες οι οποίες λόγω της τοξικής και γενικότερα επιβλαβούς δράσης τους επιβάλλουν την απαγόρευση εισόδου στο δίκτυο και/ή στην εγκατάσταση επεξεργασίας των αποβλήτων που τις περιέχουν.
- στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ουσίες οι οποίες μπορεί να γίνουν δεκτές στο δίκτυο και/ή στην εγκατάσταση επεξεργασίας στο βαθμό που οι συγκεντρώσεις τους στα απόβλητα δεν υπερβαίνουν κάποια καθορισμένα όρια.
- στην τρίτη κατηγορία ανήκουν ουσίες οι οποίες μπορεί να γίνουν δεκτές στην εγκατάσταση επεξεργασίας λόγω της βιοδιασπασιμότητάς τους.

Τα κριτήρια πάντως που χρησιμοποιούνται για την προηγούμενη κατάταξη δεν είναι πάντα απολύτως σαφή, αφού τα κριτήρια για τον καθορισμό των επιτρεπομένων ορίων είναι συγκεχυμένα και ασαφή ή προκύπτουν ως μίγμα περιβαλλοντικών, τεχνολογικών και οικονομικών θεωρήσεων.

Έτσι συχνά επιλέγονται με στόχο τη ρεαλιστική δυνατότητα επίτευξής τους από τις «δύσκολες» και ιδιαίτερα οχλούσες βιομηχανίες, με συνέπεια για πολλές άλλες βιομηχανίες να είναι μάλλον χαλαρά, καθώς θα ήταν σχετικά εύκολο για τις βιομηχανίες αυτές να επιτύχουν αυστηρότερα όρια.

Είναι προφανές όμως ότι η άμεση εφαρμογή των αυστηρών αυτών ορίων παρουσιάζει δυσκολίες, οι οποίες όμως μπορούν να παρακαμφθούν εάν τα όρια αυτά θεωρηθούν στόχοι που θα πρέπει να επιτευχθούν όχι άμεσα αλλά μετά την παρέλευση εύλογων και διαφοροποιημένων χρονικών περιθωρίων κατά περίπτωση.

Με βάση τα προηγούμενα φαίνεται προτιμητέα ως ασφαλέστερη η υιοθέτηση των αυστηρότερων ορίων που προκύπτουν από την συναξιολόγηση των διαθέσιμων τεχνολογιών, των δυνατοτήτων ελαχιστοποίησης των αποβλήτων μέσω καθαρών τεχνολογιών και της εκτίμησης των αναμενόμενων περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Αυτό είναι εφικτό με μελετημένη νομοθεσία, κατάλληλα έργα συλλογής επεξεργασίας και διάθεσης, σωστή και συστηματική λειτουργία των εγκαταστάσεων και αξιόπιστο έλεγχο από την πολιτεία.

Αναλυτικές τοποθετήσεις σχετικά με τη σύσταση ενιαίου φορέα Διαχείρισης, διατυπώθηκαν σε πρόσφατη ημερίδα στην Βόρειο Ελλάδα, με αφορμή την προσαρμογή της χώρας μας στην κοινοτική οδηγία 200/60.[5]

Με την οδηγία αυτή προβλέπονται η προστασία και η ορθολογική διαχείριση των υδάτινων αποθεμάτων της χώρας.

Είναι γεγονός πως σε κανένα μέρος της Ελλάδας δεν έχουν καταμετρηθεί και ελεγχθεί οι υδατικοί πόροι, όπως επίσης δεν αξιολογούνται οι επιπτώσεις των μεγάλων έργων στο περιβάλλον.

Η επιβάρυνση όμως του υπεδάφους με χημικές ουσίες, ιδιαίτερα ενώσεις χλωρίου αποτελεί σοβαρό πρόβλημα επειδή με τους κλασσικούς τρόπους βιολογικού καθαρισμού οι ενώσεις αυτές είναι αδύνατον να αποδομηθούν.[6-10] Αναλύσεις δειγμάτων στη Γερμανία από επιφανειακό και εν τω βάθει ύδωρ και πόσιμου ύδατος έδειξαν συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών μεγαλύτερες από τις επιτρεπόμενες βάσει του κανονισμού πόσιμου ύδατος που ισχύει από τη 01.10.1999 [11,12].

Μόνο μεμονωμένα είναι δυνατόν οι οργανικές ενώσεις να απομακρυνθούν από το φυσικό νερό και ίσως να χρησιμοποιηθούν ξανά, και μάλιστα με υψηλό κόστος. Κατά κύριο λόγο η επεξεργασία περιορίζεται στην απομάκρυνση των ξένων ουσιών. Η επίτευξη των απαιτούμενων ορίων συγκέντρωσης οργανικών ουσιών του υδάτινου υπεδάφους δεν επιτυγχάνεται με μια μέθοδο και συνήθως ακολουθείται διαδοχικά μια σειρά από διάφορες τεχνικές μεθόδους για να φθάσουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Καθιερωμένη τεχνική αποτελεί κατά κανόνα η απομάκρυνση ουσιών που δύναται να αποδομηθούν βιολογικά με την μέθοδο της «ενεργούς ιλύος». [13-17]

Για περαιτέρω επεξεργασία χρησιμοποιούνται χημικές – φυσικές τεχνικές όπως :

- καθίζηση / κροκίδωση
- διήθηση / ώσμωση
- απορρόφηση σε ενεργό άνθρακα
- εξάχνωση / καύση
- χημική οξειδωση

Όλες αυτές οι τεχνικές για να φθάσουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα χρησιμοποιούνται τις περισσότερες φορές συνεργικά . [18-22]

1.1.1 Υγρά Απόβλητα βαφείου

Τα βασικά στάδια επεξεργασίας του βάμβακος είναι η νηματοποίηση, η ύφανση και ο εξευγενισμός. Οι πρώτες δύο είναι ξηρές διαδικασίες. Στο στάδιο του εξευγενισμού το ύφασμα ανάλογα με την ποιότητα και τη χρήση του ακολουθεί διάφορα στάδια επεξεργασίας για την προετοιμασία του για βαφή ή τύπωμα.

Τα απόβλητα από το στάδιο της βαφής σε βαφεία περιέχουν εκτός από χημικοτεχνικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την κάθε κατηγορία χρώματος και υπολείμματα χρωμάτων Direct, θείου Naphtol κ.λ.π.

Τα υπολείμματα χρωστικών ουσιών καταλήγουν στα απόβλητα από έκπλυση τόσο των έγχρωμων υφασμάτων όσο και των μηχανών τύπωσης υφασμάτων.

Ετησίως παράγονται πάνω από 7×10^5 τόνοι βαφών από κλωστοϋφαντουργίες και μονάδες εκτύπωσης χαρτιού. Έρευνες έδειξαν ότι περίπου το 12% των συνθετικών βαφών απορρίπτεται στα υγρά απόβλητα και ότι το 20% αυτών εισέρχεται στο περιβάλλον.

Λόγω δε της τοξικότητάς των αλλά και της αισθητικής παρουσίας των στους αποδέκτες, μπορούν να προκαλέσουν μεγάλο πρόβλημα επειδή δεν είναι βιοαποδομήσιμες ουσίες και επί πλέον συσσωρεύονται στα ιζήματα με αποτέλεσμα η παρουσία τους να είναι μακροχρόνια. [(23-31),15].

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες βαφές είναι οι συνθετικές βαφές λόγω της ανθεκτικότητας των (32-34).

Μια σημαντική ομάδα χρωστικών ουσιών στα βαφεία αποτελούν οι χρωστικές ύλες τύπου azo που επιδεικνύουν μια υψηλή ανθεκτικότητα έναντι αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας. Ο συνδυασμός όμως των μεθόδων βιολογικής και χημικής επεξεργασίας επιφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα.[17]

Γενικά ο σωστός τρόπος αντιμετώπισης των τοξικών είναι η κατά το δυνατόν μεγαλύτερη συγκράτηση τους στην πηγή και η αφαίρεσή τους με προεπεξεργασία.

Όλα τα πειράματα έδειξαν ότι οι χημικές μέθοδοι επεξεργασίας (κροκίδωση, επίπλευση) δεν είναι εφαρμόσιμες σε απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας και παρόμοιων βιομηχανιών.

Αντίθετα βιολογικές μέθοδοι με εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ σε πιλότα ενός και δύο σταδίων δίνουν συγκριτικά πολύ καλά αποτελέσματα.[35] Παραδείγματος χάριν, η εγκατάσταση πιλοτικής μονάδος επεξεργασίας αποβλήτων και έρευνα δύο και πλέον χρόνων στη μεγαλύτερη καθετοποιημένη μονάδα παραγωγής υφασμάτων, την ΠΕΙΡΑΪΚΗ-ΠΑΤΡΑΪΚΗ Α.Ε., κατά την βιολογική μέθοδο της «ενεργούς ιλύος» το BOD₅ των επεξεργασμένων αποβλήτων ήταν μικρότερο των 40 mg/l για χρόνο αερισμού μεγαλύτερο των 12 h. Για το σχεδιασμό δε της μονάδος, καθοριστική παράμετρος ήταν το COD που έπρεπε να μειωθεί σε σχετικά χαμηλά όρια (κάτω των 150 mg/l). [1]

Με βάση τις σταθερές απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, η συγκέντρωση του όγκου COD στην έξοδο του συστήματος υπολογίστηκε σαν συνάρτηση του χρόνου παραμονής στη δεξαμενή αερισμού .

Ο υπολογισμός έγινε με βάση την εξίσωση :

$$\frac{S_0 - S_e}{X_t} = k(S_e - z)$$

S_0 = όγκος COD τροφοδοσίας (mg/l)

S_e = εξερχόμενο COD (mg/l)

z = μη αποικοδομήσιμο εξερχόμενο διαλυτό COD

t = χρόνος παραμονής στη δεξαμενή αερισμού (d)

k = συντελεστής ταχύτητας απομάκρυνσης του COD

Το ποσό της παραγόμενης ιλύος καθημερινά ανέρχονταν στο ποσοστό των 0,4-0,45 Kg/Kg επεξεργασμένου BOD₅. Η απομάκρυνσή της γινόταν από το σωλήνα ανακυκλοφορίας προς τις δεξαμενές πύκνωσης, όπου με συνεχή ήπια ανάδευση αυξάνονταν η περιεκτικότητα των στερεών από 1% σε 2,5%. Στη συνέχεια έπονταν η επεξεργασία με ισχυρά κατιονικό πολυηλεκτρολύτη και η ιλύς μεταφέρονταν σε τρεις ταινιοφιλτρόπρες και αφυδατώνονταν σε ποσοστό 22-25% στα στερεά.

Η διάθεσή της κατόπιν σε ιδιόκτητο χώρο αρκετών στρεμμάτων με τη μέθοδο της στενής τάφρου επέτρεπε μετά την παρέλευση δύο χρόνων να επαναχρησιμοποιηθεί αφού προηγείτο πλήρης αφομοίωση.

Συγκεκριμένα, έχοντας προηγηθεί μελέτη σχετικά με τον προβλεπόμενο χώρο ταφής, δεν δημιουργήθηκε πρόβλημα στην ευρύτερη περιοχή και στο υπέδαφος.

Συνοψίζοντας, διαπιστώθηκε και μετά από εφαρμογή της μεθόδου με εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ σε απόβλητα από αντίστοιχες βιομηχανίες, ότι είναι η πλέον αποτελεσματική και οικονομική αφού έδωσαν άμεσα άριστα αποτελέσματα.

Οι τεχνικές όμως της χημικής οξείδωσης κερδίζουν έδαφος, διότι επιφέρουν πλήρη αποδόμηση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων. Εν αντιθέσει με τη μέθοδο της εξάχνωσης και της απορρόφησης με ενεργό άνθρακα παραμένουν υπολείμματα που χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας.[36-39]

1.2 Ανασκόπηση τεχνικών και τεχνογνωσία

Για τον καθορισμό των αποβλήτων λαμβάνεται σοβαρά υπ' όψιν η **φωτόλυση** ως και η **υγρή οξείδωση** των επιβλαβών ουσιών. Είναι δυνατόν με τις μεθόδους αυτές η πλήρης μετατροπή των οργανικών ουσιών των αποβλήτων σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και άλατα. Ειδικά για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ανθεκτικές και τοξικές οργανικές ουσίες, οι καθιερωμένες

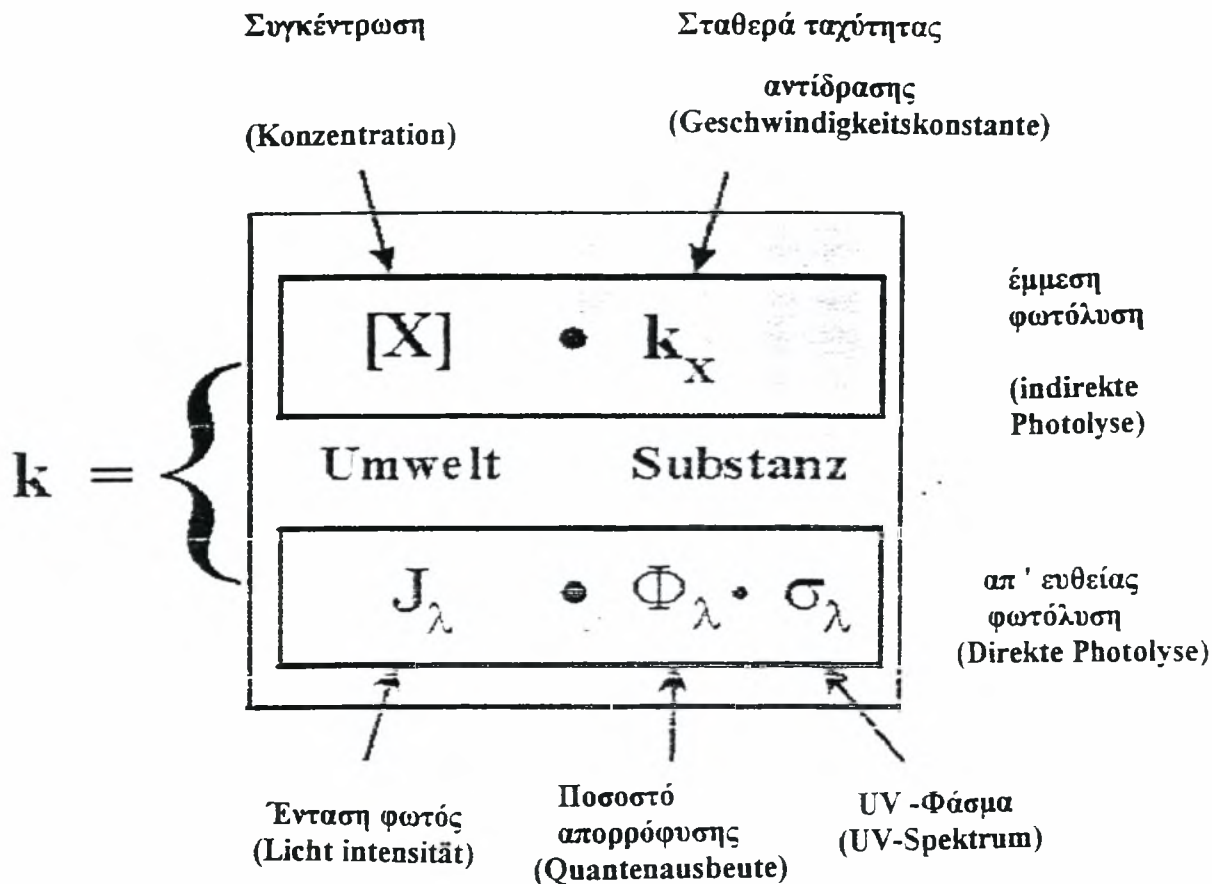
τεχνικές οξειδωσης κρίνονται ανεπαρκείς για την πλήρη εξουδετέρωση αυτών των ουσιών.

1.2.1 Φωτόλυση

Είναι η χημική αντίδραση μετά από απορρόφηση ηλιακού φωτός. Σήμερα έχει επικρατήσει η έννοια **Φωτόλυση ή απ' ευθείας Φωτόλυση**, ενώ η αντίδραση με δραστικές οξειδωτικές ενώσεις (spezies) πχ. OH-ρίζες, χαρακτηρίζεται σαν **έμμεση Φωτόλυση**. Μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα πάντα σε ένα συγκεκριμένο όγκο και τα UV-φάσματα εξαρτώνται πολύ από τις τιμές των PH των διαλυμάτων. Οι αρχές των φωτοχημικών αντιδράσεων είναι οι εξής:

- « Χωρίς απορρόφηση δεν έχουμε αντίδραση», Δηλ. θεωρεί απαραίτητα προϋπόθεση την μοριακή απορροφητικότητα (δηλ. το UV- φάσμα) της προς εξέταση ουσίας, προκειμένου να υπολογισθεί η απόδοσή της.
- Σύμφωνα πάντα με την «πρώτη αρχή», συνεπάγεται ότι εκτός της ύπαρξης της UV απορρόφησης, πρέπει να είναι γνωστή και η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας, της χρησιμοποιούμενης φωτεινής πηγής(στην προκειμένη περίπτωση η ένταση του ηλιακού φωτός).
- Και τέλος πρέπει να είναι γνωστό το ποσοστό του φωτός που απορροφάται, (Quantenausbeute), σαν μέτρο της φωτοχημικής δράσης της αντίδρασης προς δημιουργία προϊόντων.

Στο σχήμα που ακολουθεί περιγράφονται σχηματικά οι παράγοντες που περιγράφουν τα δύο είδη της Φωτόλυσης.



Εικόνα 1.2-1: Περιγραφή των δύο ειδών Φωτόλυσης μέσω των βασικών των παραγόντων

-Χρήση της έντασης του φωτός στις χημικές αντιδράσεις

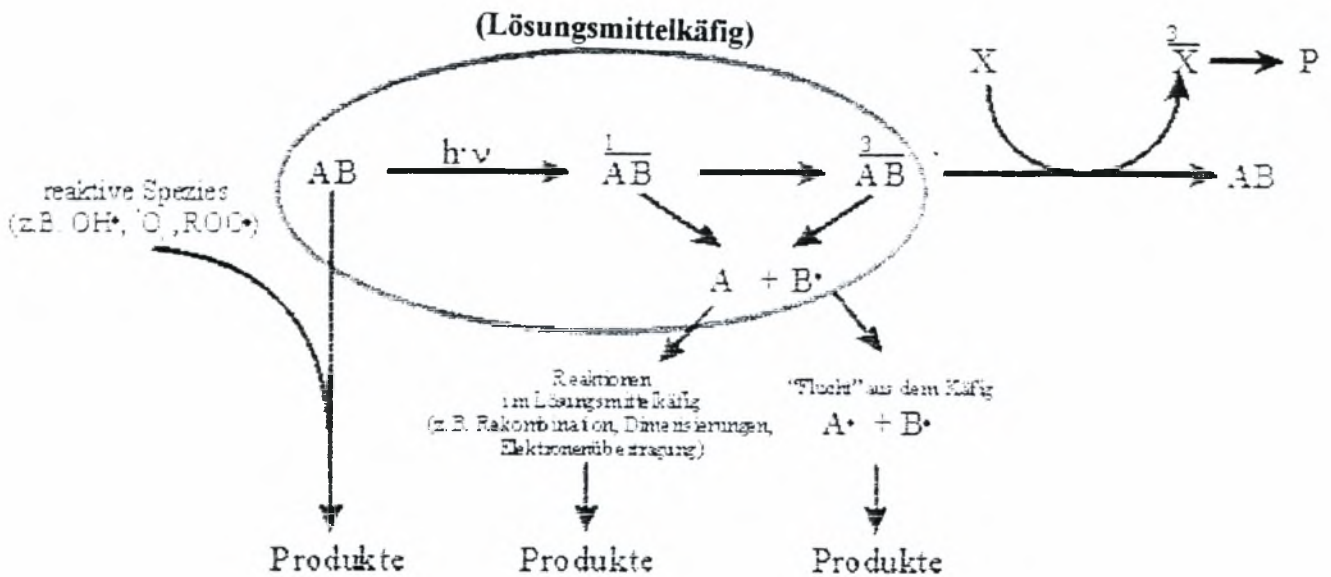
Μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα πάντα σ' ένα συγκεκριμένο όγκο . Ας φανταστούμε μια κυψελίδα με μια ουσία , που ζητάται να αποδομηθεί φωτοχημικά. Υπολογίζουμε με ένα πάχος της κυψελίδας 1cm , της οποίας η έμπροσθεν πλευρά , μια επιφάνεια περίπου 3 cm³ , φωτίζεται. Κατ' αυτόν τον τρόπο υπολογίζουμε με μία ένταση συγκεκριμένη σε συγκεκριμένο όγκο, Δηλ.

$I_{\nu 0} - S = I_{\nu 0}'$. Συνεπάγεται λοιπόν όσο μεγαλύτερος ο σχετικός όγκος , τόσο λιγότερος ο διαθέσιμος αριθμός φωτονίων ανά cm^3 . Στην εικόνα που ακολουθεί , απεικονίζονται σχηματικά οι φωτοχημικές επαγόμενες αντιδράσεις σε διαλύματα .

indirekte Photolyse

direkte Photolyse
Ομογενής αντίδραση

Sensibilisierung

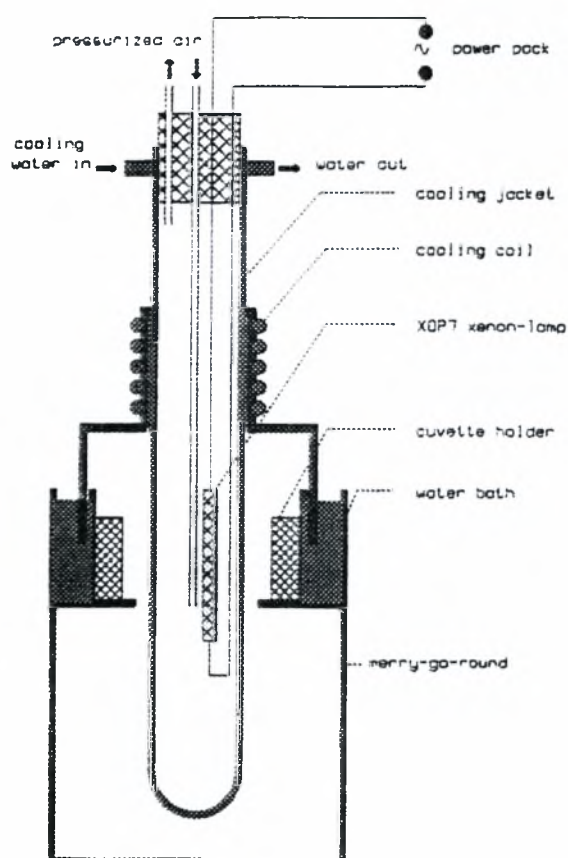


Εικόνα 1.2-2: Σχηματική απεικόνιση φωτοχημικών επαγόμενων αντιδράσεων σε διαλύματα.

-Μετρήσεις σε υδατικά διαλύματα

Μέσω των UV- φασμάτων των προς εξέταση ουσιών και των διαθέσιμων ηλιακών φασμάτων ,εξάγει κανείς τις αντίστοιχες σταθερές Φωτόλυσης (Photolysekonstante) με τις οποίες θα μπορούσε να αποφανθεί για την επικρατούσα φυσική κατάσταση

Μια κλασσική συσκευή προς υπολογισμό της απόδοσης της φωτολυτικής αντίδρασης, είναι η συσκευή «Karussel» ((merry-go-round apparatus), όπως σχηματικά παρατίθεται στο σχήμα 1.2-3.



Σχήμα: 1.2-3: Σχηματική απεικόνιση της συσκευής Karussel (Firma Mangels, Bornheim)

Κατά την εξέταση με μονοχρωματικό φως ακολουθείται η εξής σειρά των οργάνων: Πηγή πολυχρωματικού φωτός *_Μονοχρωμάτωρας_* ή *Laser_Δείγμα_*. Στην συσκευή η πηγή φωτός (πχ. Υψηλής πίεσης λάμπα Xenon), βρίσκεται στο κέντρο της συσκευής , όπου τα δείγματα περιστρέφονται γύρω απ' αυτή. Κατ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μια ομογενής ακτινοβολία όλων των δειγμάτων με το βασικό πλεονέκτημα , κατά την διάρκεια μιας μέτρησης να λαμβάνονται μετρήσεις που αντιστοιχούν σε μια σειρά χρόνων. Η απόδοση υπολογίζεται μέσω της σχέσεως που φαίνεται παρακάτω :

$$K_{phot} = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{\lambda} \cdot I_{0,\lambda} \cdot \sigma_{\lambda}$$

1.2.1.3 Προβλήματα μεταφοράς εργαστηριακών μετρήσεων σε ανάλογες

συνθήκες φωτόλυσης στο περιβάλλον

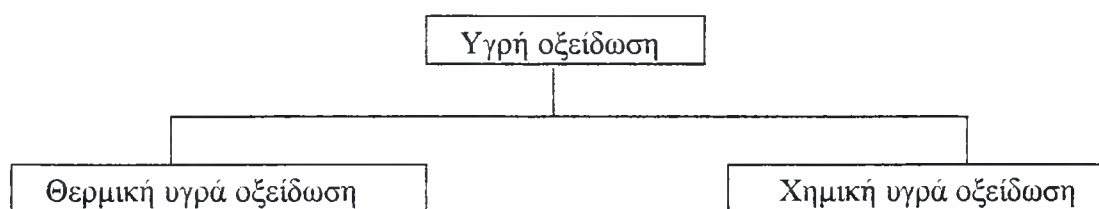
Σύμφωνα με το επίπεδο γνώσεων που έχουμε μέχρι σήμερα , όσον αφορά την μέθοδο της φωτόλυσης , είναι δύσκολο να αποφανθούμε με σαφήνεια αν οι εργαστηριακές μετρήσεις αντιπροσωπεύουν και εκείνες τις φωτολυτικές αντιδράσεις που γίνονται στο περιβάλλον. Μερικοί από τους λόγους που δεν μας το επιτρέπουν είναι οι εξής:

- Η εξάρτηση του μήκους κύματος σε περίοδο βροχοπτώσεων δεν είναι γνωστή , και ως εκ τούτου δεν είναι γνωστή η απόδοση της φωτόλυσης.
- Ποσοτικές μετρήσεις στο εργαστήριο γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου και πραγματοποιούνται αποκλειστικά σε καθαρά διαλυτικά μέσα.
- Η διαλυτότητα υδάτινων διαλυμάτων των προς εξέταση ουσιών δυσκολεύει πολλές φορές την λήψη UV- φασμάτων.

- Η επίδραση της προσρόφησης , δηλ. του λόγου του προσροφειθέντος προς του απορροφειθέντος μέρους της ακτινοβολίας , είναι άγνωστη.
- Η επίδραση υπαρχόντων φυσικών σωματιδίων στο νερό όσον αφορά την φωτοχημεία είναι σχεδόν άγνωστη .
- Οι χρόνοι ημίσειας ζωής που ανακοινώνονται πολύ συχνά αφορούν την μέγιστη ηλιακή ακτινοβολία και μάλιστα σε επιφανειακά στρώματα .
- Και τέλος λείπει μια συστηματική συγκέντρωση εργαστηριακών δεδομένων ή αναφορά σε συγκεκριμένες ελλείψεις .

1.2.2 Χημική υγρά οξείδωση

Υπό τον όρο χημική υγρά οξείδωση περιλαμβάνονται οι εξής διεργασίες , κατά τις οποίες συχνά συμμετέχουν ενεργές ρίζες OH . Διακρίνουμε την θερμική και την χημική υγρή οξείδωση. [40-46]

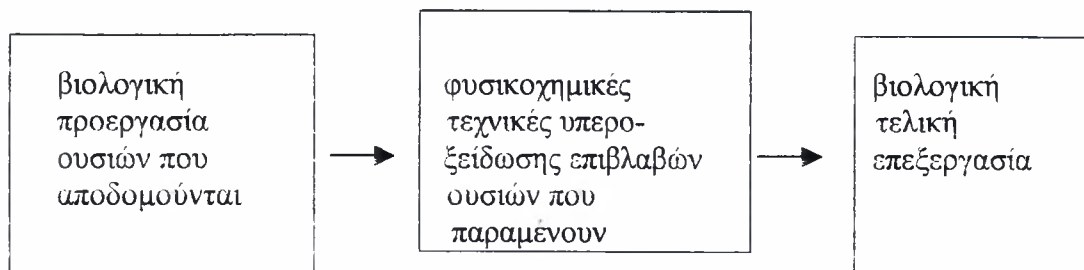


- υγρή οξείδωση υπό χαμηλή πίεση
πίεση : 3 μέχρι $60 \cdot 10^5$ Pa
Θερμ. : 50 μέχρι 250°C
- Υγρή οξείδωση υπό υψηλή πίεση
πίεση : 60 μέχρι $200 \cdot 10^5$ Pa
θερμ. : $250-360^\circ\text{C}$

χημική οξείδωση
 H_2O_2 : O_3 : $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$
Καταλυτική οξείδωση
 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$: $\text{Mn}^{2+} / \text{O}_3$
φωτολυτική οξείδωση
 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: UV/O_3 : $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$
φωτοκατάλυση
 UV / TiO_2

Στο σχήμα 1.2.2-1 περιγράφονται οι τεχνικές της υγρής οξείδωσης [41]

Εξαιτίας της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας και κόστους κρίνεται σκόπιμο αυτές οι τεχνικές να χρησιμοποιούνται μόνο εν μέρει. Η επεξεργασία των αποβλήτων λοιπόν θα έπρεπε να γίνεται με την ακόλουθη σειρά :



Ακολουθώς περιγράφονται οι τεχνικές της χημικής υγρής οξείδωσης με μια σύντομη ανασκόπηση της κάθε μιας μεθόδου [47-50]. Βασικές θεωρητικές γνώσεις δεν περιγράφονται. Οι θεωρητικές γνώσεις της φωτολυτικής οξείδωσης που αποτελεί το βασικό αντικείμενο αυτής της εργασίας περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

1.2.2.1 Χημική οξείδωση

Η τεχνικά απλούστερη μέθοδος της χημικής υγρής οξείδωσης είναι η άμεση οξείδωση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), [51-53] και με όζον (O_3), [54]. Ήδη από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα χρησιμοποιήθηκε η χημική οξείδωση με χλώριο και όζον για την απολύμανση του πόσιμου ύδατος. [55,56]. Ειδικά το όζον αντιδρά εκλεκτικά και αποτελεί μόνο του ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για συγκεκριμένα απόβλητα.

1.2.2.2 Καταλυτική οξείδωση

Με την προσθήκη αλάτων μετάλλου παράγονται από το υπεροξείδιο του υδρογόνου OH-ρίζες και έτσι καθίσταται δυνατή η οξείδωση και άλλων ουσιών που ήταν αδύνατον να οξειδωθούν μόνο με υπεροξείδιο υδρογόνου. Ήδη από το 1894

χρησιμοποιήθηκαν άλατα σιδήρου σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου από τον Fenton (ονομαζόμενο Fenton Reagenz) [57]. Κατά τη μετατροπή το σχηματισθέν Fe (III) ανάγεται και πάλι σε Fe (II) υπό την επίδραση του H₂O₂. Η επιπλέον ακτινοβολία με φως σε πεδίο φάσματος 360 μέχρι 450 nm είναι ικανή να αναγάγει Fe III – συμπλέγματα με φωτοχημικό τρόπο σε Fe II, έτσι ώστε επιτυγχάνονται μεγάλες συγκεντρώσεις Fe²⁺, οι οποίες επιτρέπουν την γρήγορη καταστροφή του H₂O₂.

1.2.2.3 Φωτολυτική οξείδωση

Ο συνδυασμός των οξειδωτικών μέσων όπως H₂O₂ και όζον με υπέρυθρες ακτινοβολίες είναι δυνατόν να οδηγήσει σε πλήρη απομάκρυνση των ουσιών στα **απόβλητα**. Υπό την επίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας παράγονται από το H₂O₂ και το O₃ ελεύθερες ρίζες OH⁻ [40,51,53,58].

1.2.3 Φωτοκατάλυση

Μια σχετικά νέα τεχνολογία στην επεξεργασία αποβλήτων είναι η φωτοκατάλυση με τη βοήθεια ημιαγωγών, όπως Titandioxid (TiO₂). [59] Με την απορρόφηση κβάντων φωτός δημιουργούνται στους ημιαγωγούς φορείς φορτίου. Αυτοί χαρακτηρίζονται από ένα υψηλό δυναμικό οξείδωσης και μπορούν με οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του καταλυζάτορα να επιφέρουν αποδόμηση πλήρη των οργανικών ενώσεων των αποβλήτων. Έτσι παράγεται στην επιφάνεια του καταλυζάτορα υδατικό διάλυμα OH⁻ ριζών, το οποίο με τη σειρά του οδηγεί σε περαιτέρω αποδόμηση των επιβλαβών ουσιών. Το διοξείδιο του Τιτανίου για να διεγερθεί χρειάζεται ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda \leq 380$ nm, έτσι ώστε εκτός της τεχνητής UV-ακτινοβολίας, δύναται να χρησιμοποιεί και το φως του ήλιου [60-63].

Ήδη έχουν χρησιμοποιηθεί εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων με φωτοκατάλυση στις ΗΠΑ, Νότια Αμερική, Αυστραλία και Βόρεια Αφρική. Στην Ευρώπη άρχισε η εφαρμογή τους από την Νότια Ισπανία. Χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές μέθοδοι, μια με διάλυμα καταλύτη και μια με σταθερό καταλύτη.

1.3 Σκοπός της μελέτης

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτελεί η φωτοχημική αποδόμηση της βαφής τύπου PROCION HEXL NAVY BLUE, που χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές διεργασίες. Προς επίτευξη του στόχου αυτού επιλέγησαν διαδοχικά κατ' αρχήν μια των ΠΟΜΑ («Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων»), αυτή της φωτολυτικής οξείδωσης με H_2O_2 και UV-ακτινοβολία και έπειτα η απλή φωτόλυση με χρήση της UV-ακτινοβολίας.

Καταγράφηκαν οι ιδανικές συνθήκες αποδόμησης των οργανικών ουσιών. Οι παράμετροι που ελήφθησαν υπόψη κατά τη λήψη των μετρήσεων ήταν :

- συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου (H_2O_2)
- ΡΗ-τιμή του προς επεξεργασία διαλύματος
- συγκέντρωση της βαφής

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 UV-ακτινοβολία – φωτοαντιδράσεις

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι η απαιτούμενη ενέργεια για την μετατροπή χημικών ενώσεων προσφέρεται υπό τη μορφή ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός ή UV-ακτινοβολίας. Σημαντικό ρόλο παίζει το μήκος κύματος λ του φωτός για την ποσότητα της ενέργειας που καταναλώνεται.

Το υπεριώδες φως που είναι αόρατο στο ανθρώπινο μάτι κατατάσσεται σύμφωνα με τις χημικές και βιολογικές επιδράσεις του σε τρεις κατηγορίες σύμφωνα και με το μήκος κύματος, το λεγόμενο UV-A-τμήμα (400-320 nm), το UV-B-τμήμα (320-280 nm) και το UV-C-τμήμα (μήκος κύματος κάτω από 280 nm) της ακτινοβολίας. [64]

Οι φυσικές ιδιότητες της UV-ακτινοβολίας όπως σε όλες τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες άλλωστε, συνίσταται τόσο σαν ενέργεια κυμάτων όσο και σαν ενεργειακά σωματίδια (φωτόνια). Ως εκ τούτου ισχύουν για την UV-ακτινοβολία οι βασικοί κανόνες της οπτικής δηλ. αντανάκλαση, διάχυση, διάδοση [65,66].

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαρακτηρίζεται γενικά από το μήκος κύματος λ και την συχνότητα ν

$$\nu \cdot \lambda = c_0 \quad (2-1)$$

ν = συχνότητα ακτινοβολίας σε s^{-1}

λ = μήκος κύματος ακτινοβολίας σε m (συνήθως σε nm)

C_0 = ταχύτητα φωτός στο κενό ($2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Σύμφωνα με τον Planck τα σώματα εκπέμπουν ενέργεια υπό μορφή συγκεκριμένων πακέτων και όχι συνεχόμενα. Κάθε τέτοιο πακέτο ενέργειας αποτελεί το λεγόμενο ενεργειακό κβάντο και περιγράφεται με τον τύπο του Planck ακολούθως :

$$E = h \cdot \nu \quad (2-2)$$

E = ενέργεια των κβάντων φωτός σε J

h = σταθερή Planck ($6,6256 \cdot 10^{-34}$ J.s)

Από τις σχέσεις (2-1) και (2-2) δύναται να υπολογισθεί η ενέργεια που αντιστοιχεί σε κάθε μήκος κύματος.

Στον πίνακα 2-1 περιγράφεται η ενέργεια που αντιστοιχεί στα διαφορετικά μήκη κύματος της UV-ακτινοβολίας.

Πίνακας 2-1 Ενέργεια του UV-φωτός

Μήκος κύματος σε nm	Ενέργεια φωτονίων	
	σε eV	σε $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
100	12,4	1196
200	6,19	598
254	4,88	471
280	4,43	427
315	3,94	380
365	3,4	328
380	3,26	315

Όταν ένα φωτόνιο ικανής ποσότητας ενέργειας, συναντά μια χημική ένωση τα ηλεκτρόνια διεγείρονται και μετατρέπονται σε ενεργειακές στιβάδες υψηλότερης

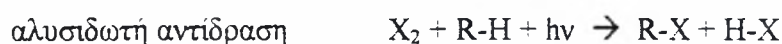
ενέργειας. Επειδή η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας επιτρέπει την μεταφορά ηλεκτρονίων μόνο μεταξύ συγκεκριμένων ενεργειακών στιβάδων, απορροφούνται μόνο συγκεκριμένης ενέργειας κβάντα φωτός. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, οι χημικές ενώσεις να απορροφούν φως μόνο με συγκεκριμένο μήκος κύματος [66].

Εάν κάποιος συγκρίνει τις αναφερόμενες τιμές ενέργειας του πίνακα 2-1 με τις τιμές ενέργειας μερικών τυπικών χημικών ενώσεων (C-C : 341 KJ.mol⁻¹; C-H 413 KJ.mol⁻¹; H-H 436 KJ.mol⁻¹; C-Cl : 328 KJ.mol⁻¹), γίνεται εμφανές ότι ένα φωτόνιο σύμφωνα με την θερμοδυναμική είναι ικανό να διασπάσει μια χημική ένωση.

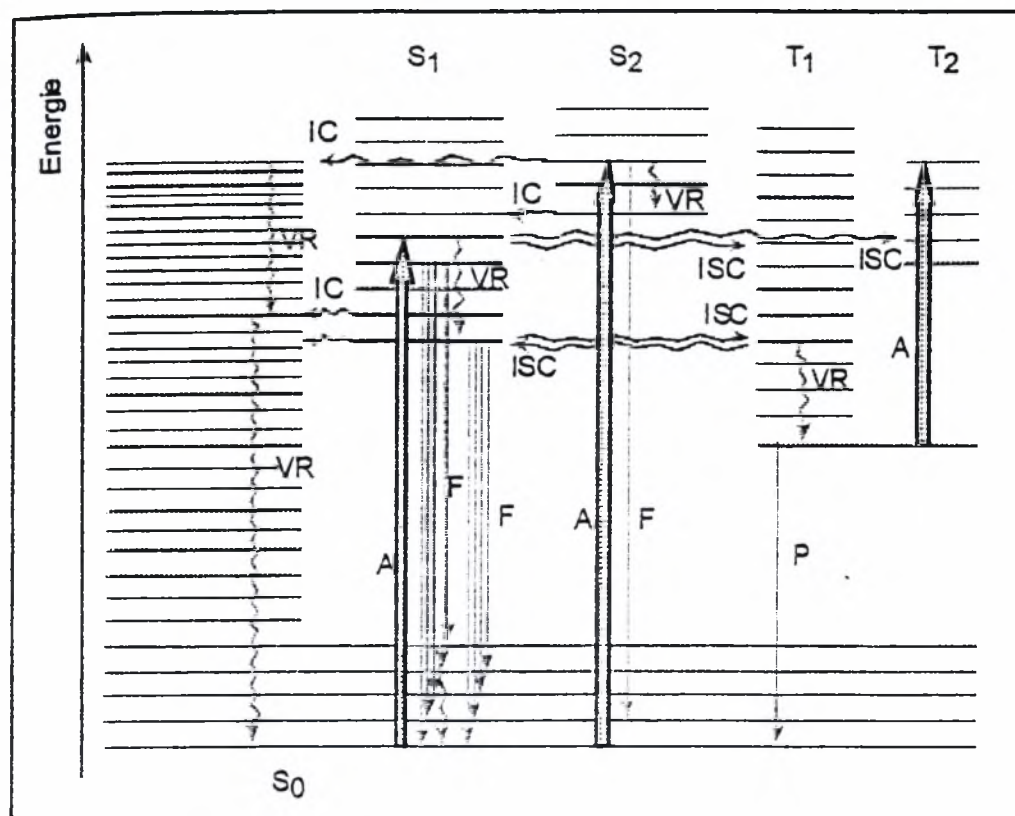
Οι διεργασίες που ακολουθούν την πρωταρχική διέγερση περιγράφονται στο διάγραμμα του Jablonski (βλέπε σχήμα 2-1).

Το Διάγραμμα Jablonski δείχνει ότι παράλληλα με την επιθυμητή φωτοχημική αντίδραση λαμβάνουν χώρα και άλλες διεργασίες όπως π.χ. φθορισμός ή φωσφορισμός. Ποια διεργασία και πως θα συντελεσθεί, εξαρτάται από τις σταθερές των ταχυτήτων κάθε διεργασίας [67-69].

Εάν αρχίσει μια αντίδραση τότε μπορεί να ξεκινήσουν με φωτοχημικό τρόπο οι ακόλουθες βασικές αντιδράσεις :



ριζών :



Σχήμα : 2-1. Απλοποιημένο διάγραμμα Jablonski (Συντμ.: A=απορρόφηση, διέγερση , F =φθορισμός , P = φωσφορισμός , VR= ταλαντώσεις , IC= εσωτερική μετατροπή , ISC= εσωτερικοί συνδιασμοί μετατροπών). [70]

2.2 Πηγές ακτινοβολίας

Η απαιτούμενη ακτινοβολία για ενεργοποίηση των οξειδωτικών μέσων στις φωτοχημικές οξειδώσεις, παράγεται στο εργαστήριο με τη βοήθεια αερίων που εκπέμπουν ακτινοβολία εκκένωσης . Για την φωτοκατάλυση η απαιτούμενη UV-ακτινοβολία λαμβάνεται από το ηλιακό φως που πέφτει στην επιφάνεια της γης και διαθέτει άφθονα φωτόνια κατάλληλου μήκους κύματος. Βέβαια απαιτούνται εξειδικευμένοι αντιδραστήρες για την χρησιμοποίηση αυτών των φωτονίων.

2.2.1 Υδράργυρος συμπιεσμένος σε ατμό που εκπέμπει ακτινοβολία

Οι χρησιμοποιούμενες ακτίνες για την παραγωγή UV-φωτός στο εργαστήριο είναι ακτινοβολία κατά κύριο λόγο που εκπέμπεται από εξατμισμένο υδράργυρο ο οποίος αποφορτίζεται. Αναλόγως του πόσο υψηλή είναι η πίεση στο εσωτερικό του ακτινοβολητή διακρίνουμε ακτινοβολία χαμηλής πίεσης (Hg – Nd – Strahler) και ακτινοβολία υψηλής πίεσης [64,66].

Ένας ακτινοβολέας Hg χαμηλής πίεσης εκπέμπει ακτινοβολία σχεδόν αποκλειστικά μονοχρωματική μήκους κύματος 254 nm . Ο βαθμός δράσης κυμαίνεται στο πεδίο UV-C μεταξύ 15 και 30%. Επειδή τα βακτηρίδια και οι ιοί λόγω φωτοχημικών αντιδράσεων του DNA σ' αυτά τα μήκη κύματος απενεργοποιούνται, ο Hg-Nd-ακτινοβολέας είναι κατάλληλος σαν ακτινοβολέας αποστείρωσης μικροοργανισμών.

Ένας ακτινοβολέας Hg υψηλής πίεσης εκπέμπει ακτινοβολία με ευρύ φάσμα, το οποίο κυμαίνει από το πεδίο UV-C μέχρι την υπέρυθη ακτινοβολία. Και στον ακτινοβολέα υψηλής πίεσης Hg μετατρέπονται περίπου 15-20% του ηλεκτρικού φορτίου σε UV-C-ακτινοβολία.

Τα όρια της φασματικής κατανομής της ενέργειας βρίσκονται μεταξύ 254, 300, 315, 366, και 440 nm. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται σε πεδίο μακρών κυμάτων έχει σαν αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του Hg και ως εκ τούτου ο Hg υψηλής πίεσης ακτινοβολέας πρέπει να ψύχεται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του.

Ποιος είναι ο καταλληλότερος ακτινοβολέας, εξαρτάται από το φάσμα απορρόφησης του οξειδωτικού μέσου. Έτσι για τη διάσπαση του H₂O₂ σε ρίζες OH- απαιτείται ακτινοβολία μήκους κύματος κάτω από 280 nm, για την διέγερση του όζοντος ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda = 254$ nm.

2.2.2 Ο ήλιος σαν πηγή ακτινοβολίας

Κατά την φωτοκατάλυση για τη διέγερση του ημιαγωγού διοξειδίου του Τιτανίου απαιτείται ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο από 388 nm. Σ' αυτό το μήκος κύματος το ηλιακό φως διαθέτει άφθονη ακτινοβολία.

Το φως που εκπέμπει ο ήλιος εισέρχεται στην ατμόσφαιρα της γης με ένταση περίπου $1400 \text{ W} \cdot \text{m}^2$. Κατά την διέλευση του δια μέσω της ατμόσφαιρας η ένταση του και η φασματοσκοπική κατανομή του μεταβάλλεται. Κατ' αρχήν είναι άφθονο σε UV-ακτινοβολία, παρ' όλα αυτά φθάνει στην επιφάνεια της γης μόνο ένα μικρό μέρος, επειδή σε ύψος περίπου 20-30 Km η UV-ακτινοβολία απορροφάται από το όζον και το οξυγόνο. Στην επιφάνεια της γης φθάνει μόνο 60-70% της αρχικής ακτινοβολίας.

Για παράδειγμα στις εγκαταστάσεις της Νότιας Ισπανίας την 28 Σεπτεμ. 1992 με αίθριο καιρό είχαμε τα εξής δεδομένα :

Άμεση ακτινοβολία : $892 \text{ W} \cdot \text{m}^2$

Ακτινοβολία μέχρι $\lambda = 385 \text{ nm}$: $39 \text{ W} \cdot \text{m}^2$

Γίνεται κατανοητό ότι κατά την χρήση του διοξειδίου του Τιτανίου σαν φωτοκαταλύτη από την συνολική ακτινοβολία το ανώτερο που δύναται να χρησιμοποιηθεί είναι 4,5%.

Εξίσου σημαντικό είναι πόσα φωτόνια για ενέργεια διατίθενται. Υπολογίσθηκε γι' αυτό το λόγο στις εγκαταστάσεις Solar de Almeria από την ηλιακή ακτινοβολία η μοριακή ακτινοβολία E_{ph} . Μέχρι τα μήκη κύματος 385 nm υπολογίσθηκε σε τιμές $0,38 \text{ mol}(h\nu) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Από μελέτες σε εργαστήρια είναι γνωστό, ότι οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις σε φωτισμένη επιφάνεια διοξειδίου του Τιτανίου έχουν ένα κέρδος μεταξύ 0,1 και 10%. Με μια μέση τιμή 1%, αυτό θα σημαίνει ότι σε περίπτωση πλήρους

απορρόφησης της UV-ακτινοβολίας, μόνο περίπου 2-3 μμοί μορίων των διαφόρων ουσιών για κάθε m^2 ακτινοβοληθείσης επιφάνειας και για κάθε ώρα είναι δυνατόν να αποδομηθούν.

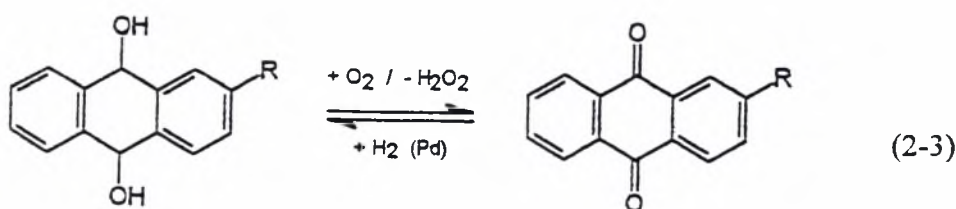
2.3 Φωτολυτική οξείδωση με H_2O_2

Η φωτολυτική οξείδωση με UV-ακτινοβολία και H_2O_2 σαν οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται από τις αρχές του 80. Στην αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό των OH- ριζών που παράγονται από το H_2O_2 μέσω της UV-ακτινοβολίας [40,47,(71-75)].

2.3.1. Παρασκευή και ιδιότητες H_2O_2

Στην ένωση H_2O_2 , το οποίο ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο χημικό Thenard, τα δύο άτομα οξυγόνου είναι ενωμένα μεταξύ τους σαν Peroxy-ομάδα, απ' όπου και προέρχεται το όνομα της ένωσης.

Σήμερα η παρασκευή της ουσίας γίνεται με την λεγόμενη μέθοδο Anthrachinon (BASF). Κατ' αυτήν την μέθοδο η ουσία Ανθραυδροκινόνη σε οργανική φάση απουδροξυλιοποιείται με οξυγόνο. Εκτός του H_2O_2 σχηματίζεται και ανθρακινόνη η οποία καταλυτικά επαναυδροξυλιοποιείται με H_2 σε ανθραυδροκινόνη.



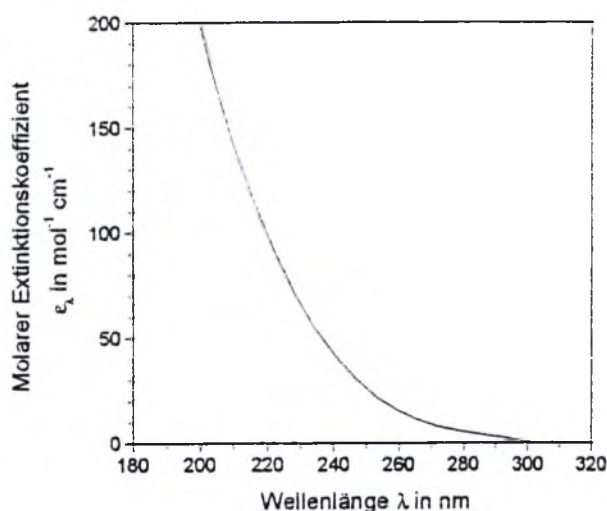
Για την επεξεργασία των αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε το H_2O_2 σε συνδυασμό με Fe(II) την δεκαετία του 60, εάν και ο Fenton περιέγραψε αυτόν τον συνδυασμό σαν ισχυρό οξειδωτικό μέσο ήδη από το 1894.

Το H_2O_2 σε καθαρή μορφή είναι υγρό άχρωμο μέχρι ελαφρώς μπλε. Απελευθερώνοντας υψηλές θερμοκρασίες διασπάται σε νερό και οξυγόνο.



Αυτή η ιδιότητα να διασπάται μπορεί να προηγηθεί από διάφορες ουσίες που δρουν σαν καταλύτες. Γι' αυτό για την σταθεροποίηση του H_2O_2 διαλύματος χρησιμοποιούνται διάφοροι αναστολείς.

Το φάσμα απορρόφησης του H_2O_2 περιγράφεται στο σχήμα 2-2, όπου περιγράφεται ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης του υγρού H_2O_2 στην περιοχή μήκους κύματος από 200-300 nm.

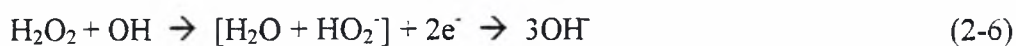


Εικόνα 2-2. Φάσμα απορρόφησης του H_2O_2 [70]

Το κανονικό δυναμικό για το H_2O_2 σε όξινο περιβάλλον υπολογίζεται από την αντίδραση



για $E^\circ = 1,77 \text{ V}$ για $\text{pH} = 0$ και για αλκαλικό περιβάλλον από την εξίσωση



για $\text{pH} = 14$ για $E^{14} = 1,867 \text{ V}$ [76]

Αυτά τα υψηλά δυναμικά κάνουν σαφή την ισχυρή οξειδωτική δράση του H_2O_2 . Είναι κατά τι μικρότερα από τα δυναμικά του όζοντος και των OH^- ριζών. Για παράδειγμα και σύγκριση στον πίνακα 2-2 περιγράφονται τα οξειδωτικά δυναμικά διαφόρων οξειδωτικών μέσων για $\text{pH} = 0$ και $\text{pH} = 14$.

Πίνακας 2-2. Δυναμικά οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων συγκρινόμενα με το φυσιολογικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου [76]

Οξειδωτικό μέσο	κανονικό δυναμικό	
	E° in V	E in V
Φθώριο F	3,06	2,87
OH^- OH^-	2,80	1,98
Υπερμαγγανική ρίζα MnO_4	2,26	0,56
Όζον O_3	2,07	1,24
υπεροξείδιο υδρογόνου H_2O_2	1,77	0,87
χλώριο Cl_2	1,63	0,42

2.3.2 Μηχανισμός αντίδρασης

Όπως φαίνεται και από την εικόνα 2-2 το H_2O_2 απορροφά φως στα βραχέα κύματα του UV-φωτός και είναι σε θέση να σχηματίζει OH^- ρίζες.



Αυτές με την σειρά τους αποτελούν ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και αντιδρούν με οργανικές ενώσεις κατ' εξοχήν ως ακολούθως :

- προσθήκη σε μια $\text{C} = \text{C}$ - ένωση και σχηματισμό οργανικής ρίζας



- Διάσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από μια C-H - απλή ένωση

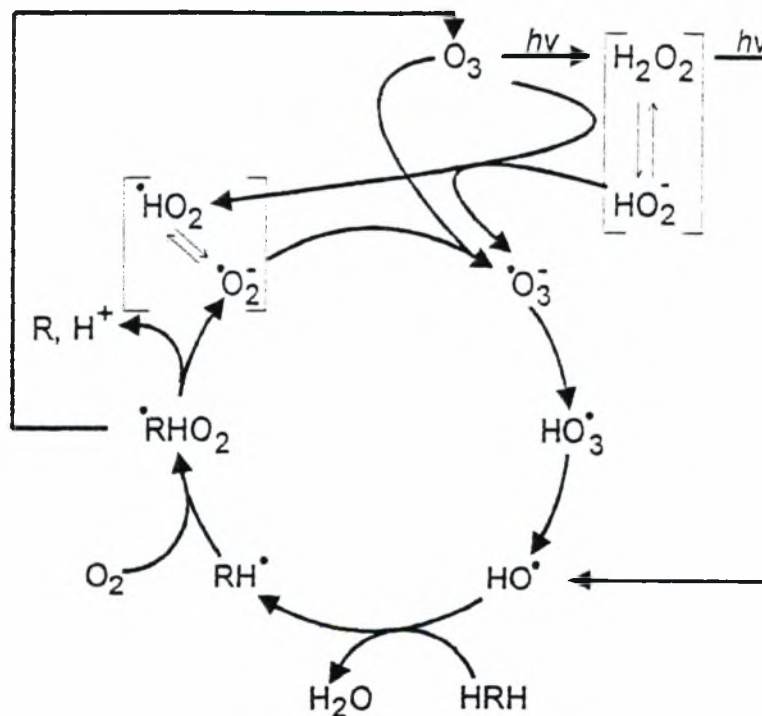


- Διάσπαση αλογόνου ($R = \text{орг. Hal} = \text{Halogen}$)



Εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας των OH - ριζών οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα μόνο λίγες φορές εκλεκτικά.

Αποσπάται υδρογόνο από μια οργανική ένωση μέσω της OH - ρίζας, τότε ξεκινά μια αλυσιδωτή αντίδραση.[47,72,73 ,(77-79)] Σαν αποτέλεσμα αυτής της αλυσιδωτής αντίδρασης λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις με μόρια (τα οποία φέρουν δραστικές ομάδες) γρηγορότερα από αντιδράσεις με φυσιολογικούς υδρογονάνθρακες. Συνοπτική άποψη για τις πιθανές αντιδράσεις των OH - ριζών με οργανικά μόρια περιγράφονται στο μοντέλο του Peyton.[80]

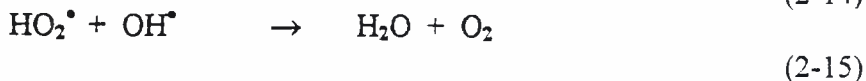
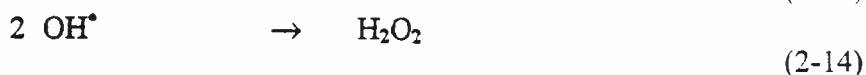
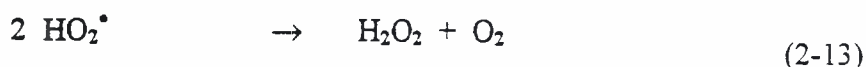
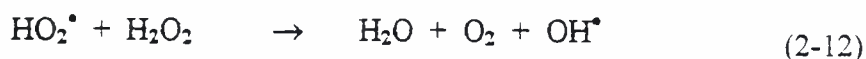
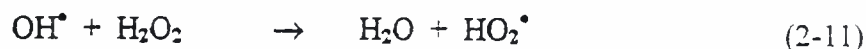


Σχήμα : 2-3. Μηχανισμός αντίδρασης της φωτολυτικής οξείδωσης [80]

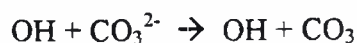
Όπως φαίνεται στο σχήμα 2-3, εάν αντιδράσει μια ρίζα φωτοχημικά παραχθείσα από μια οργανική επιβλαβή ένωση, με μοριακό οξυγόνο, τότε

σχηματίζονται ρίζες υπεροξειδίου, (RHO_2), οι οποίες μέσω συνεχών αλυσιδωτών αντιδράσεων, οδηγούν σε μια επιταχυνόμενη οξειδωτική αποδόμηση των βλαπτικών ουσιών.

Κάτω από μη ευνοϊκές συνθήκες είναι δυνατόν εκτός από τις επιθυμητές αντιδράσεις του σχήματος 2-3, να λάβουν χώρα και άλλες μη επιθυμητές συνδυαστικές αντιδράσεις



Επίσης μπορεί να έχουμε ανεπιθύμητες αντιδράσεις μεταξύ του λεγόμενου «συλλέκτη ριζών» ανθρακικής ρίζας και όξινης ανθρακικής ρίζας οι οποίοι ευρίσκονται εν αφθονία στα απόβλητα.



2.3.3 Παρατηρήσεις κινητικής

Η πτώση της συγκέντρωσης ενός φωτοχημικά ενεργού υλικού προσδιορίζεται κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις (ομοιογενές διάλυμα, μονοχρωματικό φως, μη απώλειες από αντανάκλαση) με τον τύπο :

$$-I_{\alpha\beta s,i} \cdot \Phi_i = \frac{dC_A}{dt} \quad (2-16)$$

όπου Φ_i το κέρδος των φωτονίων και $I_{\alpha\beta s,i}$ η απορροφούμενη από το μέσον ποσότητα φωτός.

Επειδή η απορροφηθείσα ποσότητα φωτός μιας φωτοχημικής αντίδρασης εξαρτάται από τον χρόνο, είναι αδύνατον, σε αντίθεση με την θερμική αντίδραση εξισώσεις. Για να συγκρίνουμε τις ταχύτητες αποδόμησης μεταξύ τους χρησιμοποιούνται απλοί κανόνες κινητικής. Κατά την ερμηνεία των δεδομένων που προκύπτουν από τα πειράματα πρόκειται για υπολογισμούς των ταχυτήτων των αντιδράσεων.

Για τον προσδιορισμό της ταχύτητας αποδόμησης μιας οργανικής ουσίας A που περιέχεται στα απόβλητα, σύμφωνα με την αντίδραση



και κάτω από την προϋπόθεση, ότι υπάρχει ικανή ποσότητα οξυγόνου, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ο γενικός κανόνας για την φωτολυτική οξείδωση.

$$\frac{dC_A}{dt} = K_A \cdot C_A^m \cdot C_{OH}^n \quad (2-18)$$

όπου C_A η συγκέντρωση της προς αποδόμηση ουσίας και C_{OH} η συγκέντρωση των OH-ριζών που παράγονται από το οξειδωτικό μέσο. Η σταθερά της ταχύτητας χαρακτηρίζεται σαν K_A .

Κατά τα πειράματα αποδόμησης έχουμε κατ' εξοχήν σταθερές συνθήκες. Το οξειδωτικό μέσο προσφέρεται στον αντιδραστήρα συνεχώς, ενώ το προς επεξεργασία

απόβλητο χύνεται στον αντιδραστήρα μια φορά στην αρχή. Έτσι η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου παραμένει σταθερή και η συγκέντρωση των προς αποδόμηση οργανικών ουσιών του αποβλήτου μειούται σταθερά. Με άλλες λέξεις στην εξίσωση (2-18) το Φ παραμένει σταθερό, ενώ $I_{\text{αξ.σ.}}$ αναλόγως του $K_A \cdot C_A$ μειώνεται.

Η ταχύτητα αποδόμησης μιας φωτοχημικής ενεργούς ουσίας A περιγράφεται καλά με τον κανόνα 1 της Κινητικής.

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-K_A t} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = K_A t \quad (2-19)$$

C_A = συγκέντρωση ουσίας A στον χρόνο t

C_{A0} = συγκέντρωση ουσίας A στο χρόνο t = 0

K_A = σταθερά ταχύτητας σε s^{-1}

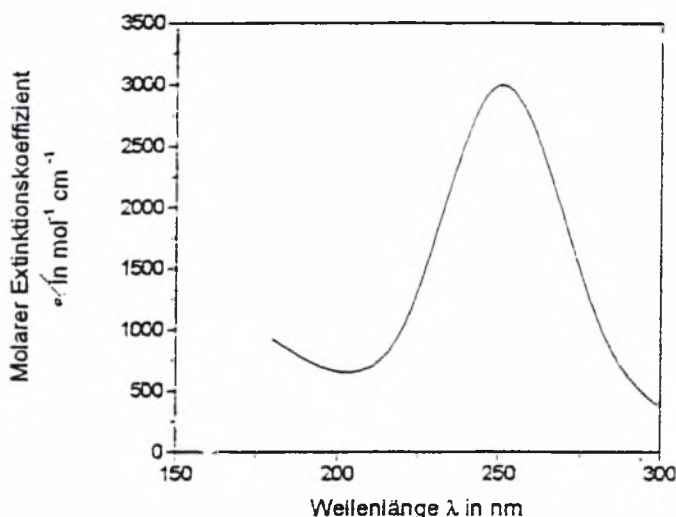
Η σταθερά K_A δύναται να υπολογισθεί, εάν ο λόγος $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ αντιπαρατεθεί γραφικά στον χρόνο t. Από την γραφική παράσταση προκύπτει μια ευθεία με μια αύξηση K_A . Ο χρόνος ημίσειας ζωής, δηλ. ο χρόνος κατά τον οποίο η συγκέντρωση της ουσίας μειούται στο μισό της αρχικής συγκέντρωσης, υπολογίζεται για μια αντίδραση πρώτης τάξεως ως εξής :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_A} \quad (2-20)$$

2.4 Φωτολυτική οξείδωση με όζον

Το όζον σήμερα εξαιτίας του υψηλού οξειδωτικού δυναμικού του και συγκρινόμενο με άλλα οξειδωτικά μέσα όπως πχ. χλώριο, έχει εξελιχθεί σε κύριο οξειδωτικό μέσο. Για τον καθαρισμό του πόσιμου ύδατος χρησιμοποιείται το όζον ήδη από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. [55,56].

Το φάσμα απορρόφησης του όζοντος φαίνεται στο σχήμα 2-4



Σχήμα : 2-4 Φάσμα απορρόφησης όζοντος [81]

Είναι εμφανές ότι το φάσμα απορρόφησης βρίσκεται μεταξύ 200-300 με μέγιστη τιμή σε μήκος κύματος 254 nm. Σε όξινο περιβάλλον το οξειδωτικό δυναμικό του όζοντος προκύπτει από την οξειδοαναγωγική αντίδραση που είναι μη αναστρέψιμη.



για $E^\circ = 207 \text{ V}$ για $\text{pH} = 0$. Σε αλκαλικό διάλυμα με $\text{pH} = 14$ το οξειδωτικό δυναμικό είναι σύμφωνα με την αντίδραση



με $E^{14} = 1.246 \text{ V}$ εμφανώς μικρότερο.

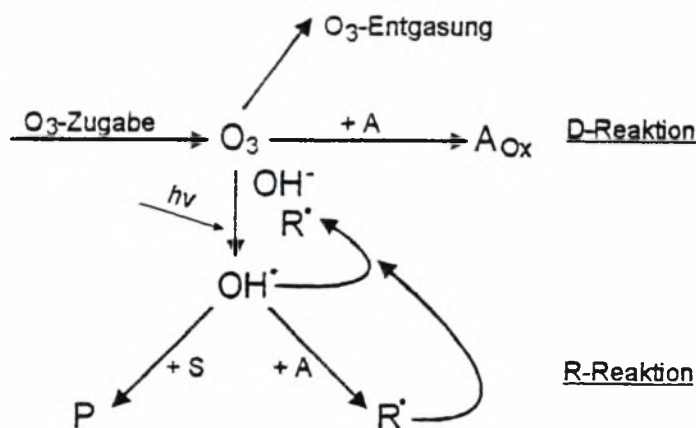
Το όζον αποτελεί ως εκ τούτου ένα από τα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα το οποίο ιδιαίτερα με την παρουσία υγρασίας, σχεδόν όλα τα μέταλλα με εξαίρεση χρυσό, πλατίνα και ιρίδιο είναι δυνατό να μετατρέψει στα αντίστοιχα οξείδια.



2.4.1 Μηχανισμός αντίδρασης

Οι αντιδράσεις οξειδωσης που προκαλούνται σε υδατικό διάλυμα από το όζον είναι περίπλοκες. Στο νερό ένα μόνο μέρος του όζοντος αντιδρά με την οργανική ουσία άμεσα, το λοιπό καταστρέφεται πριν την αντίδραση.

Ένα μέρος μπορεί να μετατραπεί σε δευτερογενή οξειδωτικά μέσα (π.χ. ΟΗ-ρίζες), το λοιπό σε αδρανή στοιχεία. Η ταχύτητα κατανάλωσης του όζοντος δεν εξαρτάται μόνο από την άμεση αντίδραση του όζοντος με τις περιεχόμενες στο νερό ουσίες (D-αντίδραση), αλλά επιπλέον από τις αλυσιδωτές αντιδράσεις ριζών (R-αντίδραση) που καταναλίσκουν όζον, όπως επίσης, από την φωτολυτική αλυσιδωτή αντίδραση. Στο σχήμα 2-5 παρίστανται γραφικά οι μηχανισμοί αντίδρασης του όζοντος με ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα.

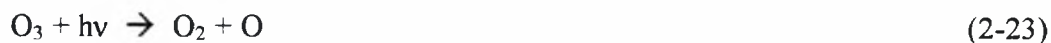


Σχήμα : 2-5. Μηχανισμοί αντίδρασης όζοντος με ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα. [81]

(A = ουσίες αποβλήτων, S = συλλέκτης, P = προϊόν, R = ρίζα μορίου)

Φωτολυτική αλυσιδωτή αντίδραση

Ο μηχανισμός της φωτόλυσης του όζοντος περιγράφηκε ήδη το 1957 [81]. Υπό την επίδραση UV-ακτινοβολίας το όζον διασπάται κατ' αρχήν σε ατομικό οξυγόνο



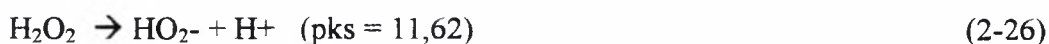
Ενώ το σχηματισθέν ατομικό οξυγόνο στην αέρια μορφή με την υγρασία του αέρα σχηματίζει OH- ρίζες



στην υγρή μορφή σχηματίζει υπεροξείδιο του υδρογόνου



Το παραχθέν H_2O_2 διασπάται σύμφωνα με την ισορροπία οξέος – βάσης σε



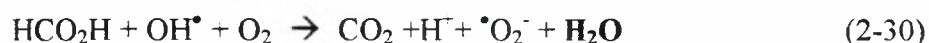
και μέσω του υπερυδροξειδίου HO_2^- πυροδοτείται περαιτέρω διάσπαση του όζοντος σε OH- ρίζες. Κατά την άμεση φωτόλυση του σχηματισθέντος H_2O_2 παράγονται επίσης OH- ρίζες.



Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2-3, η αντίδραση των OH ριζών με οργανικές ενώσεις θέτει σε εκκίνηση μια αλυσιδωτή αντίδραση. Προϋπόθεση αποτελεί η παρουσία του οξυγόνου. Εάν για την οξείδωση δεν υπάρχει επαρκής ποσότητα οξυγόνου, ανασυνδυάζονται και αντικαθιστούν αλλήλους οι οργανικές ρίζες και δεν λαμβάνει χώρα καμμία αποδόμηση, δηλ. η αλυσίδα διακόπτεται.

Στην ιδανική περίπτωση οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα, σε νερό και άλατα. Μια τέτοια αντίδραση αποτελεί το παράδειγμα της

μεθανόλης, η οποία μέσω φορμαλδεϋδης και μυρμηγκικού οξέος μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο.



Όπως παρουσιάστηκε, παράγεται κατά τη φωτόλυση του όζοντος με την παρουσία νερού υπεροξείδιο του υδρογόνου, απ' όπου υπό την επίδραση της ακτινοβολίας παράγονται ρίζες OH^- . Το γεγονός ότι κατά την φωτολυτική οξείδωση εκτός από το H_2O_2 συμμετέχει και το όζον ενεργά, δικαιολογείται αφ' ενός από την άμεση αντίδραση του όζοντος με οργανικές ενώσεις και αφ' ετέρου από την παραγωγή OH^- ριζών. Αυτό προκύπτει από την διαφορετική απορροφητικότητα του οξειδωτικού μέσου.

Ενώ το όζον έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή απορροφησης $E_\lambda = 3.300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ σε μήκος κύματος $\lambda = 254$, το H_2O_2 απορροφά σ' αυτό το μήκος κύματος μόνο 0,6% της δεχθείσης ακτινοβολίας.

Εάν λάβουμε υπ' όψιν τις στοιχειομετρικές σχέσεις :



σηματίζοντας σ' αυτό το μήκος κύματος 20 φορές περισσότερες OH ρίζες από το όζον παρά από το H_2O_2 .

2.4.2 Παρατηρήσεις κινητικής

Κατά την φωτολυτική οξείδωση με όζον πρέπει το οξειδωτικό μέσο κατ' αρχήν να διαλυθεί σε υγρό διάλυμα, πριν διασπασθεί υπό την επίδραση της UV-ακτινοβολίας σε ρίζες OH .

Στο σχήμα 2-6 παρατίθενται τα βήματα της φωτολυτικής οξείδωσης με όζον αναλυτικά. [82]

Βήμα 1

(O₃) G



Μετατροπή ουσίας από
αέρια σε υγρά μορφή

(O₃) L

ταχέως

βραδέως

Βήμα 2

Διάσπαση όζοντος
φωτόλυση

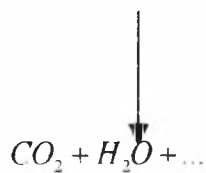
Άμεση αντίδραση με
οργανικές ουσίες

ρίζες

Ανασύνθεση
ριζών

Βήμα 3

Οξείδωση των
οργανικών ενώσεων



Για την φωτολυτική αντίδραση με H_2O_2 ισχύει σε βασικές γραμμές το ίδιο σχήμα. Δεν υπάρχει βέβαια το πρώτο βήμα της μετατροπής σε υγρή μορφή γιατί το H_2O_2 είναι εύκολα διαλυτό στο νερό.

Η ποσότητα όζοντος που απαιτείται με την άμεση αντίδραση του όζοντος με οργανικές ουσίες είναι τόσο μικρή, ώστε η ταχύτητα κατανάλωσης του οξειδωτικού μέσου καθορίζεται από την αντίδραση διάσπασης και την φωτοαντίδραση. [81]

Ως εκ τούτου ισχύουν για τις οξειδωτικές αντιδράσεις όζοντος οι ίδιοι κανόνες κινητικής που ισχύουν και για το H_2O_2 .

2.5 Προσδιορισμός παραγόντων αθροιστικά

Για την εκτίμηση της περιεκτικότητας των υγρών αποβλήτων εκτός της συγκέντρωσης των μεμονωμένων ουσιών (βαριά μέταλλα, κυανίδια κ.τ.λ.) χρησιμοποιούνται και οι συνολικές συγκεντρώσεις των ουσιών. Το μέγεθος των αθροιστικών συγκεντρώσεων καθορίζεται από την συγκέντρωση πολλών ουσιών.

2.5.1 Βιολογική ανάγκη σε οξυγόνο (BOD)

Υπό τον όρο αυτό εννοούμε την ποσότητα οξυγόνου, την οποία καταναλώνουν ζώντες μικροοργανισμοί στα απόβλητα για να μπορέσουν να οξειδώσουν οργανικές ενώσεις των αποβλήτων σε $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ εντός 5 ημερών. Δίνει λοιπόν ο όρος αυτός μια σημαντική πληροφορία για το πόσο δυνατόν είναι να αποδομηθούν οι οργανικές ενώσεις των αποβλήτων με βιολογικό τρόπο. Ο προσδιορισμός του BOD γίνεται σύμφωνα με [83].

2.5.2 Χημική ανάγκη σε οξυγόνο (COD)

Η παράμετρος αυτή (COD) μας προσδιορίζει την ποσότητα περιεχομένων ουσιών στα απόβλητα που είναι δυνατόν να οξειδωθούν με το οξειδωτικό μέσο διχρωμικό Κάλιο. Ο προσδιορισμός γίνεται σύμφωνα με [84].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Φασματομετρία

Η Φασματοφωτομετρία απορροφήσεως αποτελεί αναμφίβολα μία από τις χρησιμότερες μεθόδους ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Το τμήμα του μορίου, που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, καλείται χρωμοφόρο και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών απορροφήσεως των διαφόρων χρωμοφόρων ομάδων σε ένα φάσμα απορροφήσεως είναι ενδεικτική για την ύπαρξη των ομάδων αυτών στο μόριο. Η Φασματοφωτομετρία υπεριώδους - ορατού (~200-800 nm) χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, με συσχέτιση του ποσοστού απορροφήσεως ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση (ποσοτική Φασματοφωτομετρία).

3.1.1. Μέθοδος φασματομετρίας.

3.1.1.1 Νόμος του Beer

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα, που περιέχει την ουσία X, η οποία απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορροφήσεώς της από την ουσία X. Η ελάττωση της ισχύος ($P < P_0$) εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας X και από την απόσταση που διάνυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με το νόμο των Lambert-Beer, που συνήθως αναφέρεται ως νόμος του Beer και διατυπώνεται με τη μορφή

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = \log\left(\frac{100}{\%T}\right) = abc_{g \cdot L} = \epsilon bc_{mol \cdot L}$$

όπου

A = απορρόφηση(absorbance)(παλαιότερα αναφερόταν και ως οπτική πυκνότητα (optical density , OD) ή απόσβεση (extinction, E). Είναι καθαρός αριθμός , αφού εξαρτάται από το λόγο ομοίων μεγεθών

P₀ = ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

P = ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας , μετά τη διέλευση από το διάλυμα

T = διαπερατότητα (transmittance), ίση με P/P₀ , που εκφράζεται και στα εκατό (%Tα). Είναι καθαρός αριθμός

a = σταθερά αναλογίας , όταν η c εκφράζεται σε g/L , που καλείται απορροφητικότητα (absorptivity) (παλαιότερα αναφερόταν και ως συντελεστής αποσβέσεως). Έχει μονάδες g⁻¹L cm⁻¹

b = μήκος διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο διάλυμα και εκφράζεται συνήθως σε cm (αναφέρεται και ως πάχος στοιβάδας ή εσωτερικό πάχος κυψελίδας και παλαιότερα συμβολιζόταν και με l ή d)

ε = σταθερά αναλογίας , όταν η c εκφράζεται σε mol/L , που καλείται μοριακή απορροφητικότητα (molar absorptivity) (παλαιότερα αναφερόταν και και ως μοριακός συντελεστής αποσβέσεως). Έχει μονάδες mol⁻¹ L cm⁻¹ ή M⁻¹ cm⁻¹ και συνδέεται με την απορροφητικότητα a με τη σχέση ε=a · MB, όπου MB= μοριακό βάρος ουσίας που απορροφά.

3.1.1.2 Οργανολογία φασματοφωτομετρίας ορατού – υπεριώδους

Για τη μέτρηση της απορροφήσεως χρησιμοποιούνται Φωτόμετρα και Φασματοφωτόμετρα . Η ονομασία Φωτόμετρα αναφέρεται γενικά σε οποιοδήποτε

όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ισχύος (εντάσεως) της ακτινοβολίας, στην προκειμένη όμως περίπτωση περιορίζεται σε όργανο που χρησιμοποιεί Φίλτρο για την απομόνωση στενής περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ο όρος Φασματοφωτομετρία αναφέρεται σε πολυπλοκότερο και πιο ευέλικτο όργανο, στο οποίο η απομόνωση της «μονοχρωματικής δέσμης» γίνεται με μονοχρωμάτορα. Τα Φασματοφωτόμετρα ταξινομούνται ποικιλότροπα. Πάντως, ανεξάρτητα από τις επί μέρους διαφορές, όλα τα Φασματοφωτόμετρα περιέχουν τις ίδιες βασικές δομικές μονάδες, δηλαδή 1) μια πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος, που αναφέρεται και ως πηγή Φωτός ή απλώς πηγή, 2) ένα επιλογέα μήκους κύματος για την απομόνωση της επιθυμητής ακτινοβολίας, 3) μια κυψελίδα για την τοποθέτηση του δείγματος, 4) ένα ανιχνευτή ακτινοβολίας, που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό (μεταλλάκτης) και 5) ένα σύστημα μετρήσεως, το οποίο συνήθως περιλαμβάνει ενισχυτή του σήματος και όργανο αναγνώσεως. Σχηματικό διάγραμμα Φασματοφωτομέτρου, που δείχνει τις βασικές μονάδες του παρατίθεται στο Παράρτημα Α.

3.1.1.3 Πορεία Φασματοφωτομετρικής ποσοτικής ανάλυσεως.

Τα σπουδαιότερα στάδια μιας Φασματοφωτομετρικής ανάλυσεως είναι: 1) η **επιλογή της απορροφούσας ουσίας** και η λήψη του φάσματος απορροφήσεώς της (εάν δεν είναι ήδη γνωστό). Εάν η προς προσδιορισμό ουσία Α απορροφά επαρκώς στις χρησιμοποιούμενες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, προσδιορίζεται ως έχει, διαφορετικά επιβάλλεται η μετατροπή της με κατάλληλα αντιδραστήρια σε άλλη ουσία Ψ (παράγωγο), η οποία να απορροφά ισχυρά. 2) η **επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος**. Το μήκος κύματος, στο οποίο γίνονται οι μετρήσεις, ονομάζεται αναλυτικό μήκος κύματος. Προτιμάται το μήκος κύματος στο οποίο απορροφά μόνο η προσδιοριζόμενη ουσία Χ ή το προϊόν αντιδράσεώς της Ψ

και δεν απορροφούν συνυπάρχουσες ουσίες, διότι τότε η μέθοδος είναι ειδική για την ουσία X. Κατά κανόνα αποφεύγεται μήκος κύματος, στο οποίο το αντιδραστήριο απορροφά ισχυρά, και επιλέγεται μήκος κύματος λ_{\max} στο «πλατώ» μέγιστης απορροφήσεως, για να επιτευχθεί μέγιστη ευαισθησία και καλύτερη υπακοή στο νόμο του Beer. 3) **η κατασκευή της καμπύλης αναφοράς.** Εάν για ένα χημικό σύστημα ισχύει ο νόμος του Beer, αρκεί ένα και μόνο πρότυπο διάλυμα συγκεντρώσεως c_s για την εκτέλεση της ανάλυσεως, με σύγκριση της απορροφήσεως A_u του αγνώστου διαλύματος συγκεντρώσεως c_u μέσα σε κυψελίδα b cm, προς την απορρόφηση A_s του πρότυπου διαλύματος, μέσα στην ίδια κυψελίδα, οπότε έχουμε

$$A_u/A_s = \epsilon b c_u / \epsilon b c_s$$

ή

$$C_u = (A_u / A_s) c_s$$

Στην πράξη, κατά κανόνα, η συγκέντρωση c_u βρίσκεται από καμπύλη αναφοράς, που παίρνεται με σειρά προτύπων διαλυμάτων, για να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια. και 4) **η μέτρηση της απορροφήσεως του διαλύματος του αγνώστου και ο υπολογισμός της συγκεντρώσεώς του από την καμπύλη αναφοράς.**

3.2 Πειραματική διαδικασία.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια αυτόματου φασματοφωτομέτρου τύπου Shimadzu UV-2401 PC, το οποίο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι εφοδιασμένος με ανάλογο πρόγραμμα για την αυτόματη λειτουργία του οργάνου καθώς και την αυτόματη ανάκτηση και επεξεργασία των δεδομένων. (Τεχνικά χαρακτηριστικά όπως και λειτουργικά στοιχεία του Φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία βρίσκονται στο **παράρτημα Α.**)

Στο φασματοφωτόμετρο με την ειδική υποδοχή για τις κυψελίδες από χαλαζία όπου μπαίνουν τα δείγματα, γίνεται καλιμπράρισμα πριν αρχίσει η διαδικασία λήψης μετρήσεων. Κι αυτό προκειμένου να αφαιρεθεί το σήμα του διαλύτη από αυτό του διαλύματος ώστε οι καμπύλες απορρόφησης που προκύπτουν να αντιστοιχούν στην απορρόφηση του χρώματος (400 nm – 780 nm) και του H₂O₂ (< 340 nm).

Η πρώτη μέτρηση που παίρνουμε αντιστοιχεί σε χρόνο $t = 0$ sec και το δείγμα δε έχει εκτεθεί σε UV-ακτινοβολία. Αυτή η καμπύλη απορρόφησης αποτελεί την καμπύλη αναφοράς από όπου θα υπολογίσουμε στη συνέχεια τον χρόνο ημίσειας ζωής.

Το διάγραμμα που παίρνουμε απεικονίζει την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το διάλυμα (άξονας Y) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος (άξονας X). Για αραιά δε διαλύματα ισχύει ο Νόμος του Beer, όπου η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της βαφής. Αυτό επέτρεψε τον υπολογισμό του χρόνου ημίσειας ζωής κατά την χρονική στιγμή που η απορρόφηση έφτανε στο μισό συνεπώς και η συγκέντρωση. Η συγκέντρωση δε της βαφής υπολογίστηκε στο μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης κατά το χρονικό διάστημα απορρόφησης. Με ή χωρίς την

χρήση οξειδωτικού μέσου (στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2), τα πειράματα έλαβαν μέρος σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου από χαλαζία, οι διαστάσεις του οποίου είναι 7 cm x 3 cm.

Τα αναφερόμενα αποτελέσματα προέκυψαν από ανάδευση με βοήθεια του μαγνητικού αναδευτήρα παρόλο που οι αντιδράσεις θεωρούνται ομογενείς.

Ο όγκος του διαλύματος της αντίδρασης ανέρχονταν περίπου στα 42 ml και λαμβάνονταν συγχρόνως με το δείγμα για την πρώτη μέτρηση που ήταν χωρίς την επίδραση της UV-ακτινοβολίας τοποθετείτο στον αντιδραστήρα ο οποίος ευρίσκετο σε άμεση επαφή ανάμεσα από τις 2 λάμπες UV.

Οι μετρήσεις λαμβάνονταν σε διαστήματα ανάλογα με το χρόνο αντίδρασης και πάντα με τη βοήθεια ψηφιακού χρονομέτρου.

3.2.1 Πειράματα με χρήση UV ακτινοβολίας και χωρίς H_2O_2 (φωτόλυση)

Σ' αυτή την ομάδα πειραμάτων η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μέλλει να παίζει καθοριστικό παράγοντα στη λήψη μετρήσεων μαζί με το διαφορετικό PH του διαλύματος που επιλέγει για τις αντιδράσεις.

Συγκεκριμένα διεξήχθησαν πειράματα σε PH : 7, 8, 9, 10, 11, 12 και 13 αντίστοιχα. Ενώ η συγκέντρωση της βαφής (250 ppm) ήταν ίδια σ' όλα τα δείγματα. Η μέτρηση του ζητούμενου PH των αντίστοιχων δειγμάτων γίνονταν με PH-μετρο τύπου Consort C832 . Η επιθυμητή ρύθμιση του PH επιτυγχάνετο με μικρές ποσότητες κάποιας ισχυρής βάσης ($NaOH$) ή κάποιου ισχυρού οξέος (HNO_3). Τόσο η βάση όσο και το οξύ που προστίθεντο είναι αδρανή και ταυτόχρονα δεν μεταβάλλουν τη συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα. Επίσης, δεν μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης.

Η διάρκεια της όλης διαδικασίας μέχρι της λήψεως της μέτρησης δεν ξεπερνά τα 5 min. Η ποσότητα του δείγματος προς μέτρηση ήταν περίπου 3 ml και αναλύετο στο φασματοφωτόμετρο. Σημειώνουμε ότι σε αντιδράσεις μακράς διάρκειας, η τιμή του PH, που ελέγχεται σε τακτά διαστήματα παρουσίαζε μόλις μια μικρή απόκλιση.

3.2.2 Πειράματα με χρήση UV-ακτινοβολίας και H_2O_2

Σ' αυτή την παράγραφο αναφερόμαστε στις μετρήσεις απορρόφησης σταθερής συγκέντρωσης (250 ppm) σ' όλα τα δείγματα της βαφής κατόπιν προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και κατάλληλης επιλογής του PH στο εκάστοτε διάλυμα, σύμφωνα με τις ανάγκες των πειραμάτων. Τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά διαγράμματα παρατίθενται στο κεφάλαιο 4, "Ανάλυση αποτελεσμάτων".

Η συγκεκριμένη συγκέντρωση έχει επιλεγεί βάσει του νόμου του Beer (ενότητα 3.1), ο οποίος εφαρμόζεται μόνο με αραιά διαλύματα και ισχύει ότι η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσής του. Για την παρασκευή πάντως των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε ζυγαριά ακριβείας Libror EB-4300 (Shimadzu) για την μέτρηση του βάρους του χρώματος.

Στην εύκολη διεξαγωγή της διαδικασίας συνετέλεσε πολύ μια ομαδοποίηση των πειραμάτων που θα διεξάγονταν.

Κατά την διάρκεια αυτής της σειράς πειραμάτων ελέγχθηκαν αρχικά :

- η συμπεριφορά της αντίδρασης σε σχέση με την συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του PH, όπως και
- ο υπολογισμός του χρόνου για τον πλήρη αποχρωματισμό της βαφής.

Η συγκεκριμένη ομάδα πειραμάτων ήταν εκείνη κατά την οποία η συγκέντρωση της βαφής παρέμεινε σταθερή (ίση με 250 ppm) σ' όλα τα δείγματα διαφορετικής

περιεκτικότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου [H_2O_2], με αποτέλεσμα να έχει καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος τιμών χαμηλής συγκέντρωσης του H_2O_2 . Συγκεκριμένα η συγκέντρωση του H_2O_2 κυμαίνονταν μεταξύ 10-5-5% κατ' όγκο διαλύματος. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά pH-διαλυμάτων.

Κατόπιν ελέγχθη :

- η συμπεριφορά της αντίδρασης σε σχέση με την συγκέντρωση του χρώματος και του pH .

Σ' αυτή την ομάδα πειραμάτων η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου [H_2O_2] παρέμεινε σταθερή (ίση με 0,1%) ενώ η συγκέντρωση της βαφής κυμαίνονταν μεταξύ 10 ppm και 500 ppm. Το pH μεταβάλλονταν κάθε φορά σύμφωνα με τις απαιτήσεις της αντίδρασης (από όξινο μέχρι αλκαλικό.) Η μέτρηση του ζητούμενου pH των αντίστοιχων δειγμάτων γίνονταν με pH-μετρο τύπου Consort C832 και μάλιστα στην περίπτωση χρήσης H_2O_2 αμέσως μετά την εισαγωγή και ανάμιξη του H_2O_2 στο διάλυμα.

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Πειράματα χωρίς H_2O_2 , μόνο με UV-ακτινοβολία

4.1.1 Σύγκριση του λόγου C/C_0 έναντι του χρόνου αντίδρασης t (φωτόλυση)

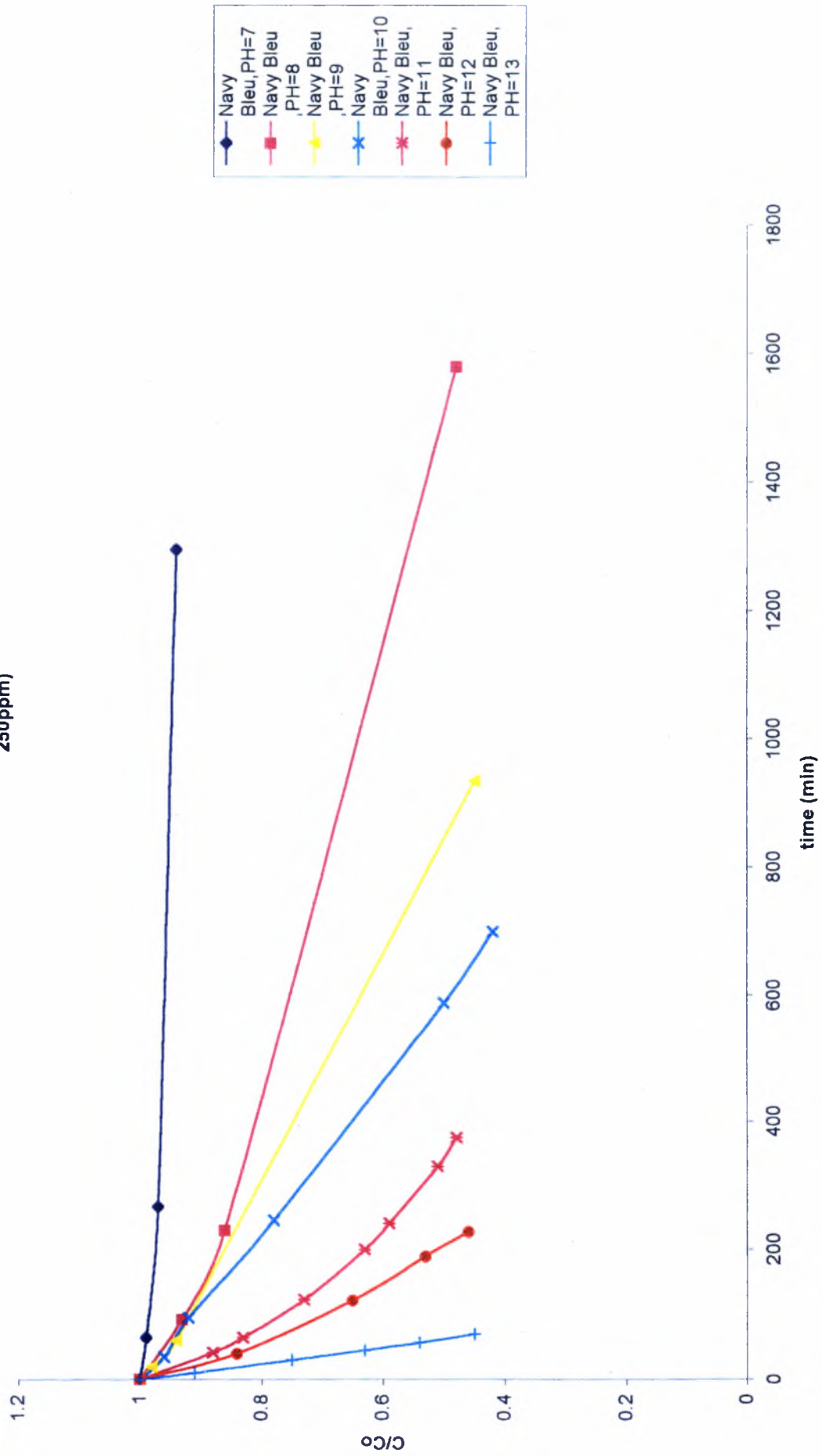
Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε σταθερή συγκέντρωση $Co,dye = 250$ ppm και σε διάφορες τιμές του PH που κυμαίνονται από $PH = 7$ μέχρι $PH = 13$. Σ' αυτή την ομάδα αντιδράσεων δεν γίνεται χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), προκειμένου να ελεγχθεί η συνδρομή της UV -ακτινοβολίας (φωτόλυση) στην συνολική ταχύτητα της αποχρωμάτωσης .

Στο **διάγραμμα 4.1** γίνεται φανερή η αυξητική τάση του ρυθμού αποχρωματισμού σε αλκαλικό περιβάλλον όπως και η μείωσή του , σε όλο και πιο όξινο περιβάλλον.

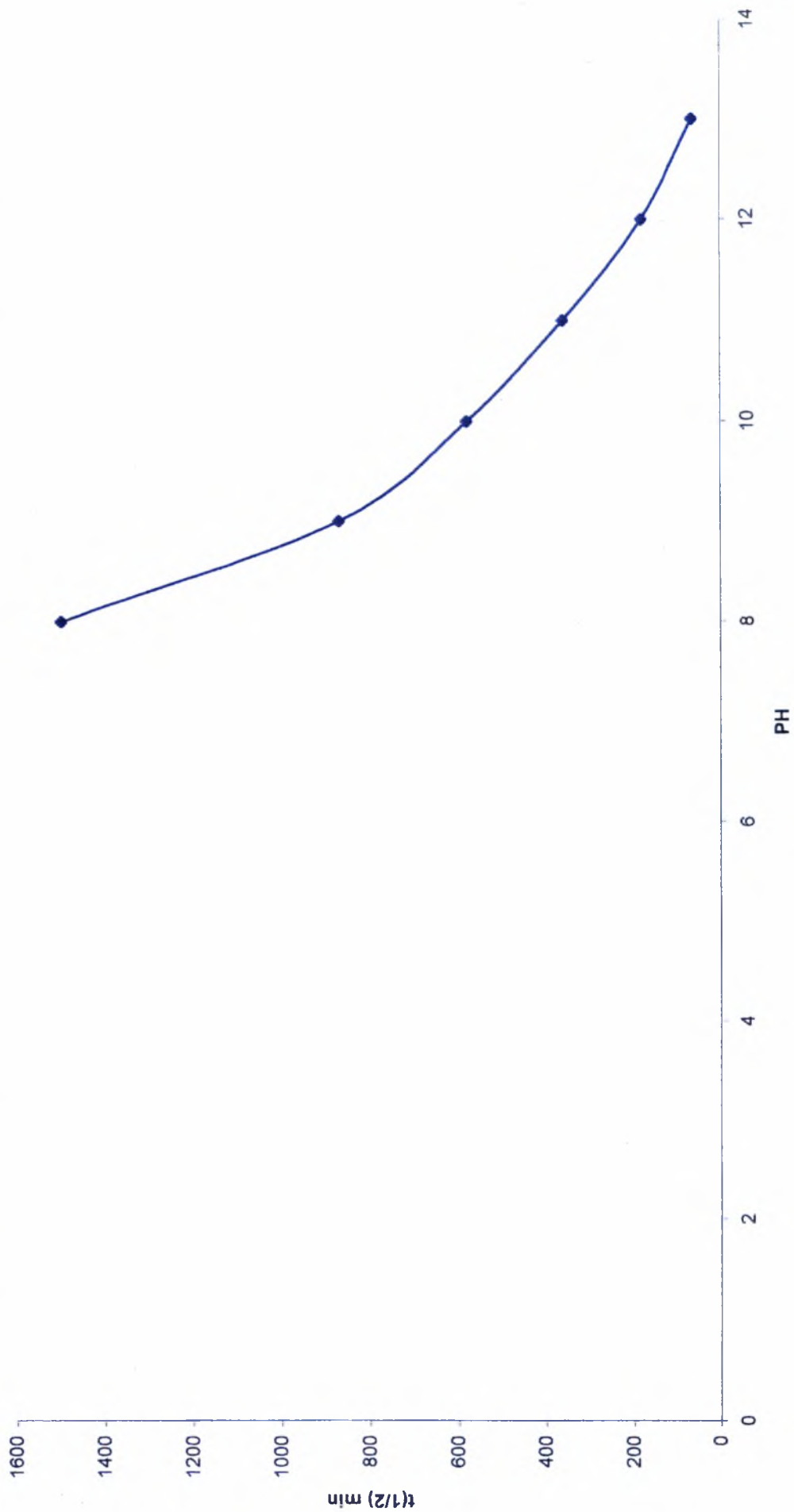
4.1.2 Συμπεριφορά της αντίδρασης συναρτήσει του PH του διαλύματος , χωρίς χρήση H_2O_2 (Φωτόλυση) .

Στο διάγραμμα 4.2 απεικονίζεται η σχέση ημίσειας ζωής της αντίδρασης συναρτήσει του PH του διαλύματος όπου επαληθεύεται η ερμηνεία που δόθηκε για το διάγραμμα 4.1. Γενικά όπου δεν προστίθεται το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), πρόκειται για πιο αργές αντιδράσεις . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων βρίσκονται στο **παράρτημα Β, πίνακα 4.1**.

Διάγραμμα 4.1: Σύγκριση του λόγου C/Co έναντι t, μόνο με χρήση Υν-ακτινοβολίας (χωρίς H₂O₂ σε διάφορα PH και Co βαφής= 250ppm)



Διάγραμμα 4.2 : Μεταβολή χρόνου ημίσειας ζωής της βαφής Procion Hexil Navy Blue συναρτήσει του ΡΗ=7-13, χωρίς υπεροξειδίο του υδρογόνου (Φωτόλυση)



4.2 Πειράματα με UV/H₂O₂

4.2.1 Συμπεριφορά της αντίδρασης σε σχέση με την συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) και του PH

Στο διάγραμμα 4.3 απεικονίζεται η μεταβολή του χρόνου ημίσειας ζωής συναρτήσει της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂), στην αντίδραση βαφής τύπου Procion Hexl . Η αντίδραση διεξήχθη τόσο σε όξινο (PH=4) και ουδέτερο (PH=7) όσο και αλκαλικό (PH=10) περιβάλλον σε μια σταθερή συγκέντρωση Co = 250 ppm και σε μία συγκέντρωση Ηπου ποικίλει από 0,001-5%. Τα αποτελέσματα δε των μετρήσεων παρατίθενται στο **παράρτημα Β, Πίνακα 4.2**.

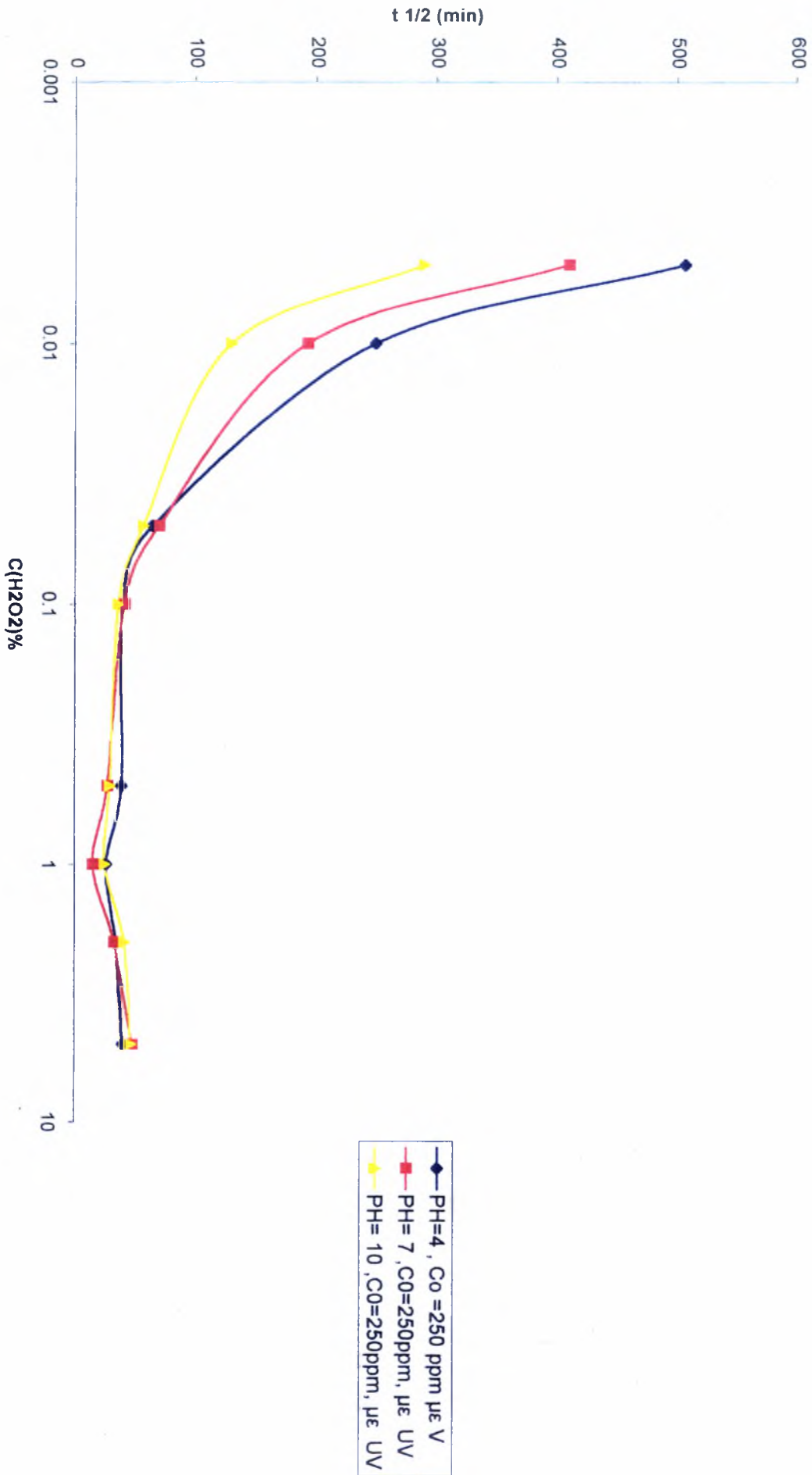
Παρατηρούμε ότι οι αντιδράσεις χαμηλών συγκεντρώσεων H₂O₂ (< 0,1%), ευνοούνται σε αλκαλικό περιβάλλον περισσότερο απ' ότι σε ουδέτερο και όξινο, όπου οι χρόνοι ημίσειας ζωής αυξάνουν αισθητά. Ειδικότερα γίνεται εμφανές ένα ευρύ διάστημα μεταξύ των συγκεντρώσεων 0,05-1% , που χαρακτηρίζεται από μια ελαχιστοποίηση των χρόνων ημίσειας ζωής και για τις τρεις τιμές του PH. Σε συγκεντρώσεις δε του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) πάνω από 1% παρατηρούμε αύξηση του χρόνου ημίσειας ζωής.

4.2.1.1 Υπολογισμός του χρόνου για τον πλήρη αποχρωματισμό της βαφής

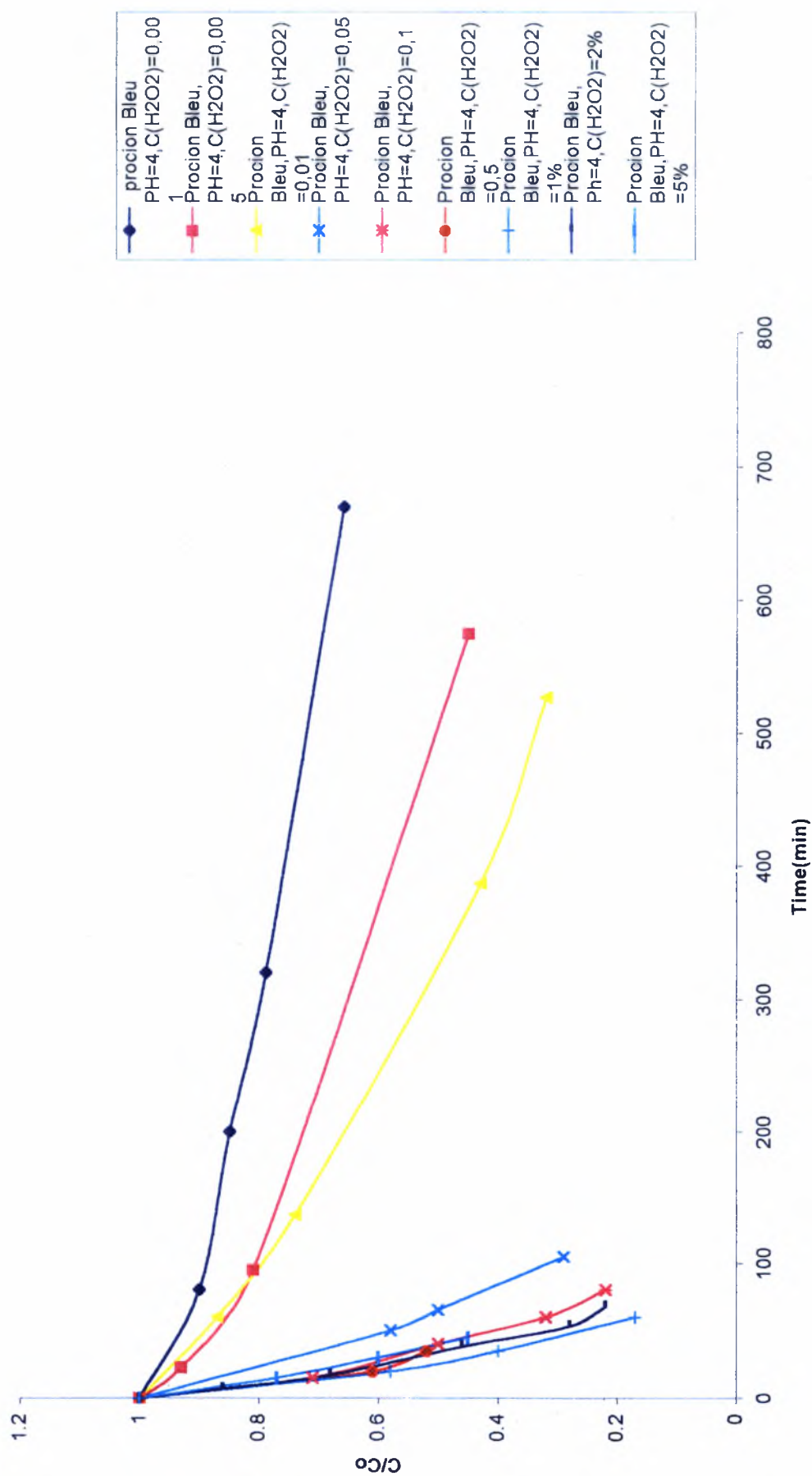
Στα **διαγράμματα 4.3.1-4.3.3** απεικονίζεται ο λόγος C/Co έναντι του χρόνου αντίδρασης t για την βαφή Procion Hexl Navy blue σε πειράματα που έγιναν για συγκέντρωση της βαφής Co, dye = 250 ppm και συγκέντρωση υπεροξειδίου που κυμαίνεται από 0,001% -5%. Η αντίδραση έλαβε χώρα σε όξινο (PH=4) ουδέτερο (PH=7) και αλκαλικό (PH=10) περιβάλλον, των οποίων τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στο **παράρτημα Β, Πίνακα 4.2**.

Σ' όλα τα διαγράμματα παρατηρούμε ,ότι σε όλα τα ΡΗ ο χρόνος πλήρους αποχρωματισμού (>95%) είναι κάτω από 200 min,όπως χαρακτηριστικά φαίνεται από τους υπολογισμούς της συζήτησης.

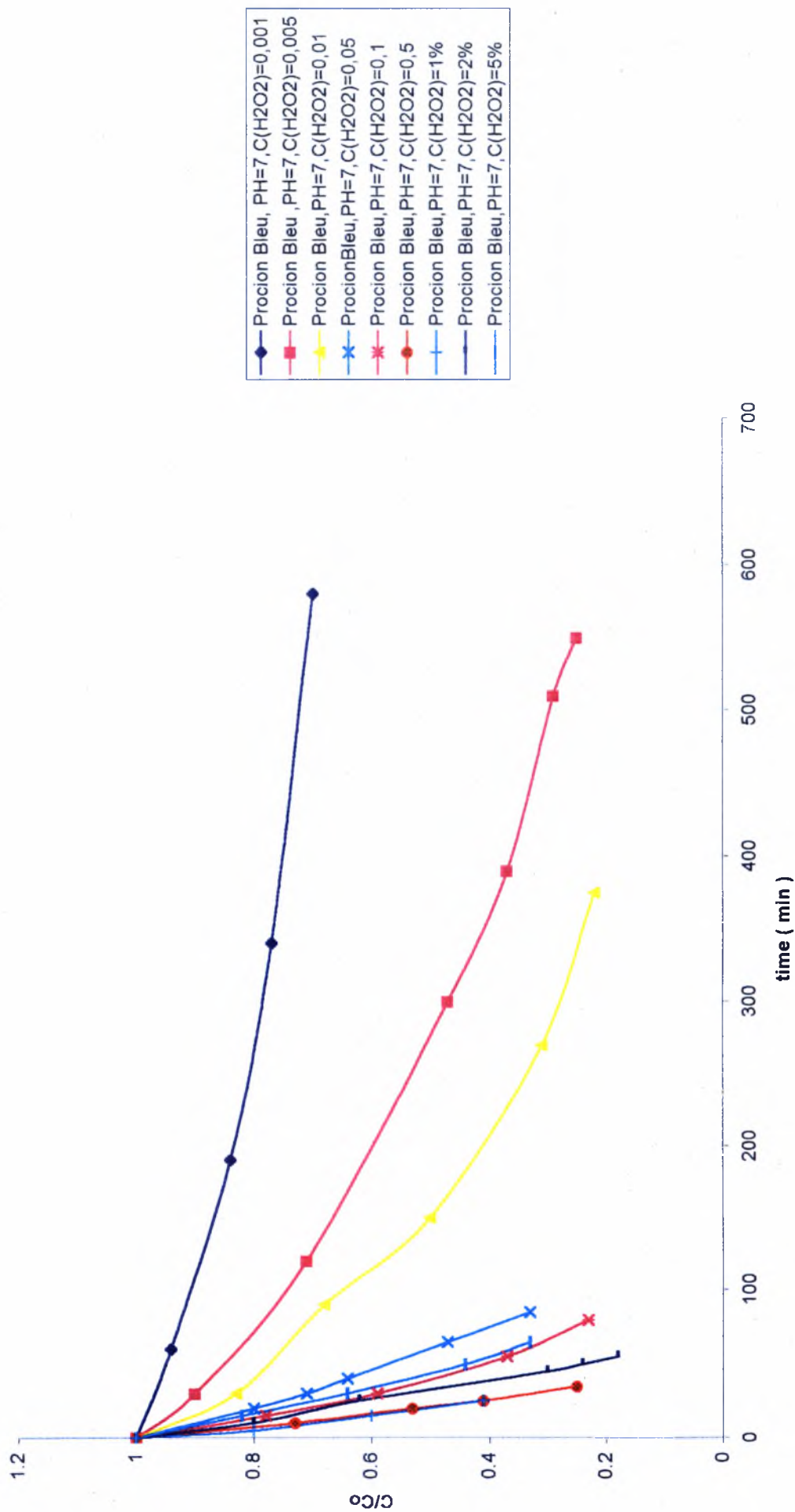
Διάγραμμα 4.3 : Μεταβολή Χρόνου ημίσειας ζωής της βαφής rosion Hexi Nany Blue συναρτήσει της C(H₂O₂) για PH= 4,7,10



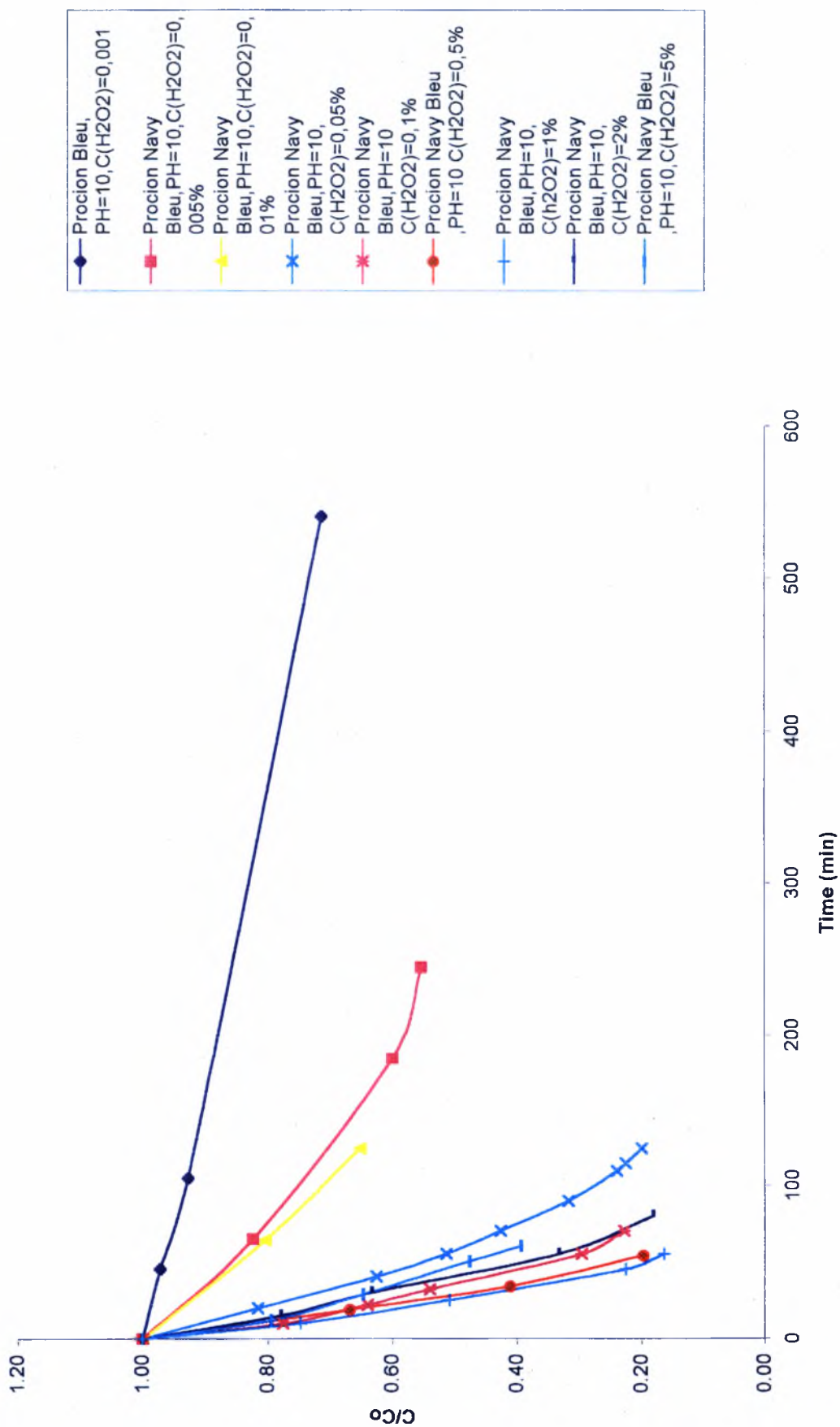
Διάγραμμα 4.3.1: C/Co έναντι χρόνου αντίδρασης t, με χρήση UV- ακτινοβολίας της βαφής Procion Bleu



Διάγραμμα 4.3.2 : C/Co έναντι χρόνου αντίδρασης t, με χρήση UV-ακτινοβολίας της βαφής Procion Hexl Navy Bleu



Διάγραμμα 4.3.3: C/Co έναντι χρόνου αντίδρασης t , χρήση UV -ακτινοβολίας για την βαφή Procion Hexyl navy Bleu



4.2.2 Συμπεριφορά της αντίδρασης σε σχέση με τη συγκέντρωση του χρώματος και του PH

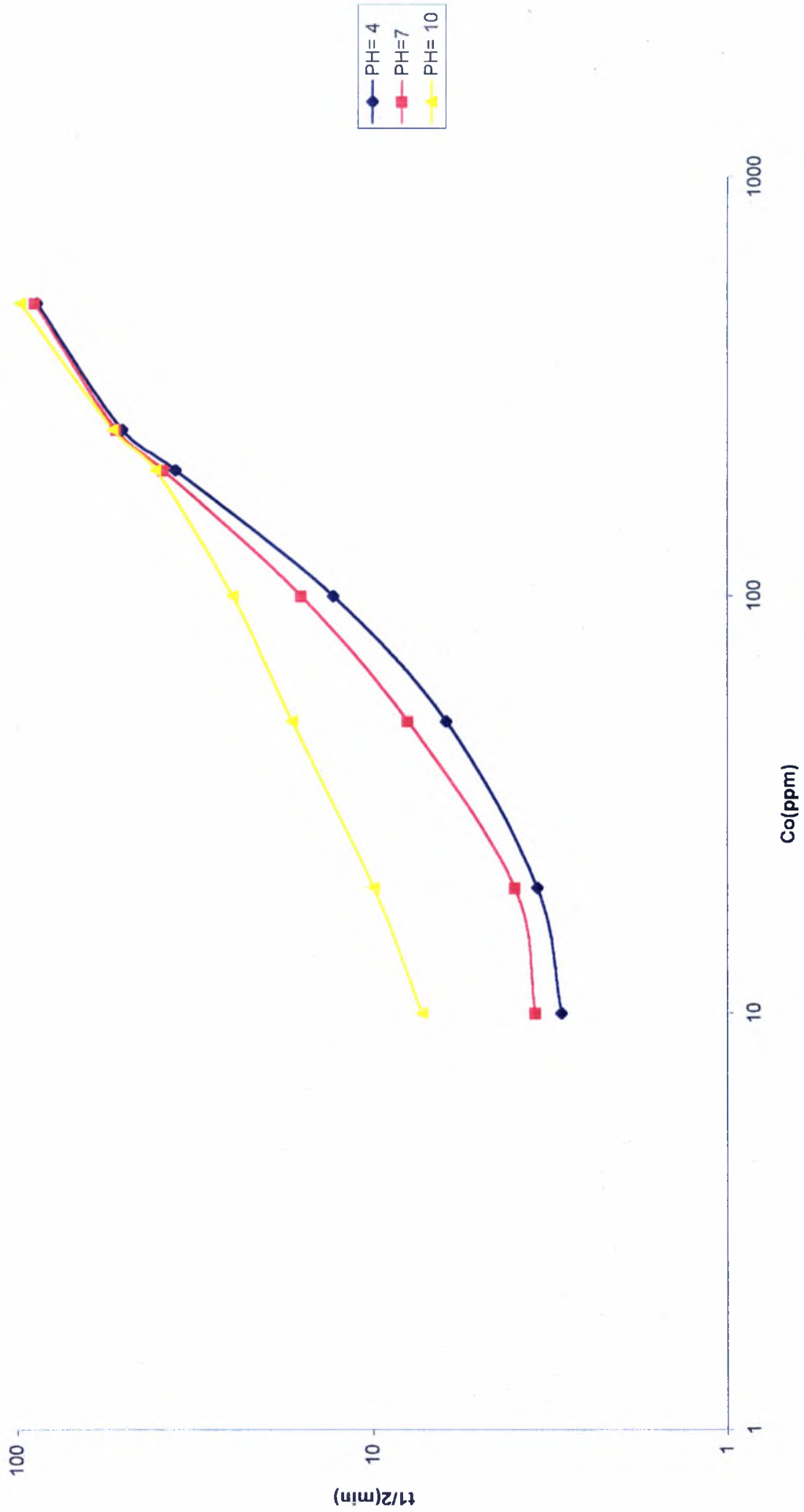
Στο διάγραμμα 4.4. γίνεται εμφανής η μεταβολή του χρόνου ημίσειας ζωής της βαφής Procion Hexl navy blue συναρτήσει της συγκέντρωσης αυτής και του PH. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές του PH (PH=4, 7 και 10) των οποίων τα αποτελέσματα των μετρήσεων καταχωρήθηκαν στο **παράρτημα Β,**

Πίνακα 4.3.

Εμφανίζεται μια αυξητική τάση του χρόνου ημίσειας ζωής των αντιδράσεων σε αλκαλικό περιβάλλον (PH=10) σε σχέση με τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε πιο χαμηλές τιμές του PH (PH=4 και PH=7), στις οποίες άλλωστε ο χρόνος ημίσειας ζωής των παρουσιάζει μικρή διαφορά..

Από πρακτικής απόψεως σ' αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι λόγω της περιορισμένης δυνατότητας του φασματοφωτομέτρου (μέτρηση της συγκεκριμένης βαφής μέχρι Co.dye = 300 ppm και μέγιστη απορρόφηση $AbS = 5$) κατά τον υπολογισμό απορρόφησης της συγκέντρωσης των 500 ppm της βαφής Procion Hexl navy blue, προηγήθηκε αραιώση της βαφής

Διάγραμμα 4.4: Υπολογισμός χρόνου ημίσειας ζωής συναρτήσει της συγκέντρωσης της βαφής Procion Hexl Navy Blue και του PH



5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Είναι προφανές ότι η παρούσα εργασία δεν επιδιώκει να δώσει λύση στο πρόβλημα αυτό αλλά απλώς να αγγίξει εργαστηριακά μια μέθοδο, πιθανότατα εφαρμόσιμη στη βιομηχανία, που κερδίζει συνεχώς έδαφος λόγω των προσιτών της απαιτήσεων και των υποσχόμενων αποτελεσμάτων της.

Κατ' αυτήν τη μέθοδο η ποιότητα αποχρωματισμού της χρωστικής ουσίας, κατόπιν επεξεργασίας της με υπεροξειδίο του υδρογόνου και τη βοήθεια UV ακτινοβολίας, εξαρτάται άμεσα από :

1. τη σωστή δοσολογία του οξειδωτικού μέσου H_2O_2
2. τη συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας
3. το PH του διαλύματος

Διάφοροι αναλυτές πάντως σε έρευνες των σχετικά με τις φωτοοξειδωτικές μεθόδους ισχυρίζονται ότι καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται σε απόβλητα, τα οποία έχουν υποστεί κάποια επεξεργασία η οποία έχει μειώσει σημαντικά τις άλλες ρυπαντικές παραμέτρους.

Συστήματα αντιδραστήρων παρόμοια με το δικό μας χρησιμοποιήθηκαν από ερευνητές , [43] ,κατά την μελέτη της αποικοδόμησης του ισοπρενίου (σε υδατικό διάλυμα). Το διάλυμα βαφής με το μαγνητικό αναδευτήρα ευρίσκετο στον αντιδραστήρα που ήταν σε επαφή με 2 λάμπες UV.

Στην περίπτωση της φωτόλυσης χαρακτηριστικό όλων των αντιδράσεων ήταν οι μακροί χρόνοι αποχρωματισμού που βέβαια οφείλονται στο ότι το PH επηρεάζει δραματικά την ταχύτητα φωτόλυσης (αποχρωματισμός μόνο με UV- ακτινοβολία).

Καθώς αυξάνεται το PH αυξάνεται πειραματικά η ταχύτητα αποχρωμάτωσης.

Αυτό οφείλεται στο ακόλουθο γεγονός:

$$K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow PH = -\log[H^+] = -\log \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow$$

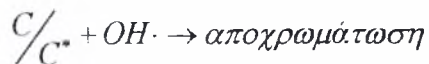
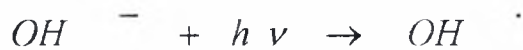
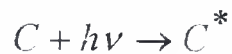
$$[OH^-] = \frac{K_w}{10^{-PH}}$$

Άρα καθώς αυξάνεται το PH αυξάνεται δραματικά και η συγκέντρωση του υδροξυλίου.

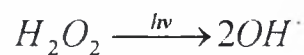
Η αποχρωμάτωση οφείλεται :



Συνεπώς αυξάνεται η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου και κατά συνέπεια αυξάνεται η ταχύτητα αποχρωμάτωσης σύμφωνα με :



Το OH^\bullet το παίρνουμε κυρίως από την αντίδραση



αλλά και με τη συνδρομή και της αντίδρασης



Οι πιο πάνω παρατηρήσεις έρχονται σε πλήρη συμφωνία με την βιβλιογραφία [43] στην εξέταση της περίπτωσης διαλύματος ισοπρενίου χωρίς H_2O_2 και επίδραση μόνο της UV-ακτινοβολίας.

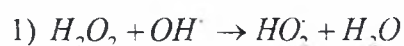
Τέλος στο άρθρο [32] τονίζεται η συμβολή της UV ακτινοβολίας στην μέθοδο UV/H₂O₂ σε δύο σημεία :

1ο σημείο : Η απορρόφηση της ενέργειας της UV ακτινοβολίας από τις τοξικές ουσίες της βαφής έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της χημικής τους σύστασης και της αύξησης της δραστηριότητας τους με τα οξειδωτικά..

2ο σημείο : Ο σχηματισμός υδροξυλικών ριζών είναι πολύ σημαντικός, καθώς όπως έχει ήδη προαναφερθεί οι υδροξυλικές ρίζες έχουν υψηλότερη οξειδωτική ικανότητα σε σχέση με το H₂O₂.

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο UV/H₂O₂ στο εργαστήριό μας διαπιστώσαμε ότι η αρχική συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου επηρέαζε ισχυρά τον ρυθμό αποδόμησης του οργανικού υποστρώματος.

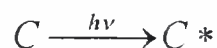
Αυτά συμφωνούν με όσα αναφέρονται στην βιβλιογραφία, [32] . Δηλαδή σε μεγάλες συγκεντρώσεις H₂O₂ ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στους ακόλουθους μηχανισμούς :

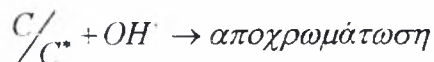
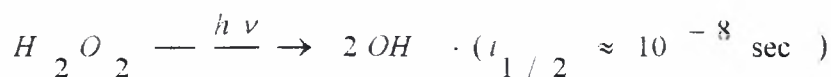


όπου το HO₂[·]

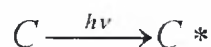
είναι πολύ λιγότερο οξειδωτικό από το OH[·] και

2)στην απορρόφηση φωτονίων από το H₂O₂ με αποτέλεσμα ένας μικρός αριθμός φωτονίων να είναι διαθέσιμος προς απορρόφηση από την βαφή. Η κινητική αυτή εξηγείται - όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία [34 α] και τους ερευνητές του άρθρου [34] - μέσω ενός μηχανισμού ανταγωνιστικής απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας μεταξύ της βαφής και του H₂O₂ , σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις :

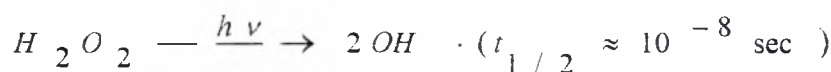




Στα 254 nm η απορρόφηση $h\nu$ είναι πολύ μικρή, συνεπώς ευνοείται η αντίδραση



Επίσης θα πρέπει να τονισθεί ότι η αντίδραση



αυξάνεται σημαντικά καθώς μειώνεται το λ της UV- ακτινοβολίας. Σε περίπου 180-

190 nm παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση φωτονίων από το υπεροξείδιο

(σχήμα 2-2)

Διακρίνουμε τα εξής:

Πρώτον: Για ένα σταθερό PH υπάρχουν τρεις περιοχές:

Η περιοχή A1 (για συγκεντρώσεις 0,001-0,05%).

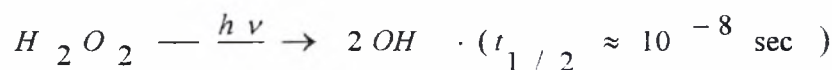
Βάση της ταχύτητας αποχρωμάτωσης,

$$\frac{-dc}{dt} = K(C/C^*)[OH \cdot]$$

παρατηρούμε μείωση της ταχύτητας αποχρωματισμού ή αύξηση του χρόνου ημίσειας

ζωής της βαφής καθώς μειώνεται η $[H_2O_2]$ και κατά συνέπεια η $[OH \cdot]$, εξ αιτίας της

αντίδρασης :

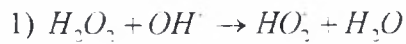


Η περιοχή A2 (για συγκεντρώσεις 0,05-1%).

Σύμφωνα με αυτά που αναφέρονται στην βιβλιογραφία (32) . Δηλαδή σε μεγάλες

συγκεντρώσεις H_2O_2 ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στους

ακόλουθους μηχανισμούς :



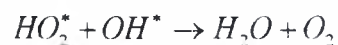
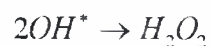
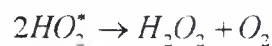
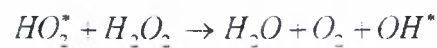
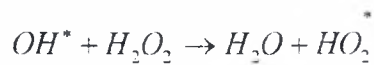
όπου το HO_2^-

είναι πολύ λιγότερο οξειδωτικό από το OH^- και

2)στην απορρόφηση φωτονίων από το H_2O_2 με αποτέλεσμα ένας μικρός αριθμός φωτονίων να είναι διαθέσιμος προς απορρόφηση από την βαφή.

Η περιοχή Α3 (για συγκεντρώσεις >1%).

Η ταχύτητα παραμένει σταθερή διότι προφανώς η συγκέντρωση των $[OH^-]$ παραμένει σταθερή (ίσως εξ αιτίας των αντιδράσεων):



Συνολικά η $[OH^-]$ δεν αλλάζει σημαντικά.

Δεύτερον: Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 (κάτω από 0,05%),

Η ταχύτητα αποχρωμάτωσης σε σταθερή συγκέντρωση H_2O_2 μειώνεται καθώς μειώνεται το PH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι (δες διάγραμμα 4.1 φωτόλυση), σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 προσομοιώνουμε τη φωτόλυση όπου παρατηρείται δραστική μείωση της ταχύτητας καθώς μειώνεται το PH. Έτσι τα αποτελέσματα του διαγράμματος 4.3 σε χαμηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 είναι σε απόλυτη συμφωνία με τα επίσης πειραματικά αποτελέσματα της φωτόλυσης.

Τρίτον:

Παρατηρούμε ότι στις περιοχές A2 και A3 η ταχύτητα αποχρωμάτωσης δεν επηρεάζεται σημαντικά από το PH του διαλύματος.

5.1 Υπολογισμός του χρόνου αποχρωμάτωσης

Μια πιθανή εκδοχή για τον υπολογισμό του χρόνου για τον πλήρη αποχρωματισμό της βαφής δίδεται μέσω του ακόλουθου μοντέλλου, που ισχύει όμως ειδικά για την περιοχή A2 και μάλιστα για $[H_2O_2] > 0,1$.

Με την βοήθεια της χρονικής συμπεριφοράς των UV φασμάτων, καταλήγουμε στην ταχύτητα αποχρωματισμού:

$$\frac{-dc}{dt} = K'C_1C$$

με $C = \text{βαφή}$

και $C_1 = H_2O_2$ ή OH .

Επειδή θεωρούμε ότι η C_1 παραμένει σταθερή, συνεπάγεται:

$$\frac{-dc}{dt} = K'C_1C = KC$$

όπου $K = K'C_1$

$$\Rightarrow \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -kdt \Rightarrow$$

$$\frac{C}{C_0} = e^{-Kt}$$

$$C = C_0 e^{-Kt}$$

όταν $C = 1/2 C_0 \Rightarrow t = t_{1/2}$

$$\ln 1/2 = -Kt_{1/2} \Rightarrow K = \frac{-\ln 1/2}{t_{1/2}}$$

Για ένα $t_{1/2} = 40 \text{ min}$, (όπως φαίνεται στα **διαγράμματα 4.3.1-4.3.3**)

$$\Rightarrow K = -\ln 1/2 / 40 \Rightarrow K = 0,693 / 40 \Rightarrow K = 0,017 / \text{min}$$

Συνεπώς $C=C_0 e^{-Kt}$ για 95% αποχρωματισμό $\Rightarrow t \sim 180 \text{ min}$, όπως χαρακτηριστικά βλέπουμε στα **διαγράμματα 4.3.1-4.3.3** .

Τέλος στη διάρκεια πειραμάτων , όπου η συγκέντρωση του υπεροξειδίου παραμένει σταθερή ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1\%$) , με μεταβαλλόμενη την τιμή της συγκέντρωσης της βαφής καθώς και του PH, διαπιστώθηκε μια εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ από την αρχική συγκέντρωση του χρώματος C_0 και του PH, που απεικονίζεται στο **διάγραμμα 4.4** . Σύμφωνα με τους ερευνητές [34 α] ο αποχρωματισμός είναι πιο αποτελεσματικός όταν το PH του διαλύματος είναι όξινο (PH 3-4). Παρατηρήθηκε ότι λόγω της αποδόμησης του H_2O_2 , παράγεται οξυγόνο και νερό παρά υδροξυλικές ρίζες υπό την επίδραση της UV-ακτινοβολίας, οπότε η στιγμιαία συγκέντρωση των OH ήταν χαμηλότερη από την αναμενόμενη.



Επιπλέον η απενεργοποίηση του υπεροξειδίου είναι μεγαλύτερη όταν το PH του διαλύματος έχει υψηλή τιμή.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Ακόμη μια φορά το αμείωτο ενδιαφέρον για τις **Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης «ΠΟΜΑ»**, έγινε αιτία για περαιτέρω έρευνα πάνω στον τομέα αυτό. Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση μιας εκ των μεθόδων αυτών, για την μελέτη της αρχικής οξείδωσης του χρώματος **PROCION HEXL NAVY BUE**, που χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές διεργασίες βαφής υφασμάτων.

Συγκεκριμένα στην περίπτωση χρήσης οξειδωτικού μέσου χρησιμοποιήθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου με τη βοήθεια UV-ακτινοβολίας και την επίδραση μεταβαλλόμενων ποσοτήτων (όπως **[Co]**, **[H₂O₂]**, **pH**) ενώ μελετήθηκε και η δράση της UV ακτινοβολίας σε διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης χρωστικής ουσίας με διαφορετικό **pH** και χωρίς την επίδραση του συγκεκριμένου οξειδωτικού μέσου.

Η προσεκτική μελέτη των αποτελεσμάτων της φωτοχημικής αποικοδόμησης της βαφής, οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα :

1. Με την αντίδραση της φωτόλυσης εξαιτίας της UV ακτινοβολίας παρατηρήθηκε μια γραμμική σχέση μεταξύ έντασης της UV ακτινοβολίας και του χρόνου ημίσειας ζωής της αντίδρασης, στο ρυθμό αποικοδόμησης λόγω ενεργοποίησης των μορίων της βαφής.

Η απόσταση δε του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με το διάλυμα από τις UV λάμπες φαίνεται να είναι μείζονος σημασίας και πιθανολογείται ότι οφείλεται στη διάχυση της ακτινοβολίας στο χώρο που μεσολαβεί μεταξύ του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα μόνο ένα μέρος να επιδρά στον αντιδραστήρα. Αυτό άλλωστε οδήγησε στη διεξαγωγή πειραμάτων σχεδόν σε επαφή του αντιδραστήρα με τις 2 λάμπες.

2. Από την καταλυτική φωτοαντίδραση, φαινομενικά πρώτης τάξης (pseudo – catalyst) εξαιτίας του H_2O_2 , διαφαίνεται η επίδραση της ποσότητας του H_2O_2 στην αύξηση του ρυθμού αποικοδόμησης.

Συγκεκριμένα:

- Οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις του H_2O_2 (<0,1%) σε συνδυασμό με το αλκαλικό περιβάλλον (PH = 10) στο οποίο διενεργείται η αντίδραση, μειώνουν το χρόνο ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) της βαφής. Αντίθετα μειώνοντας το PH του διαλύματος (PH = 7, PH = 4) σε ουδέτερο, και όξινο, παρατηρείται αύξηση του χρόνου ημίσειας ζωής.

- Μόνο σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις H_2O_2 (0,01-2%) ο χρόνος ημίσειας ζωής ελαχιστοποιείται και για τις τρεις τιμές του PH.

Στην παρούσα εργασία το ενδιαφέρον εστιάστηκε σ' αυτή την περιοχή με αποτέλεσμα να μην διεξαχθούν πειράματα με συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου μεγαλύτερες του 5%.

- Στην περίπτωση σταθερής ποσότητας H_2O_2 καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων έγινε φανερή μια γραμμή μεταβολής του χρόνου ημίσειας ζωής σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση της βαφής. Ο χρόνος ημίσειας ζωής μειώνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης της Βαφής. Το αλκαλικό δε περιβάλλον μειώνει ,αλλά όχι σημαντικά το ρυθμό της αντίδρασης απ' ότι στις αντίστοιχες αντιδράσεις σε όξινο περιβάλλον.

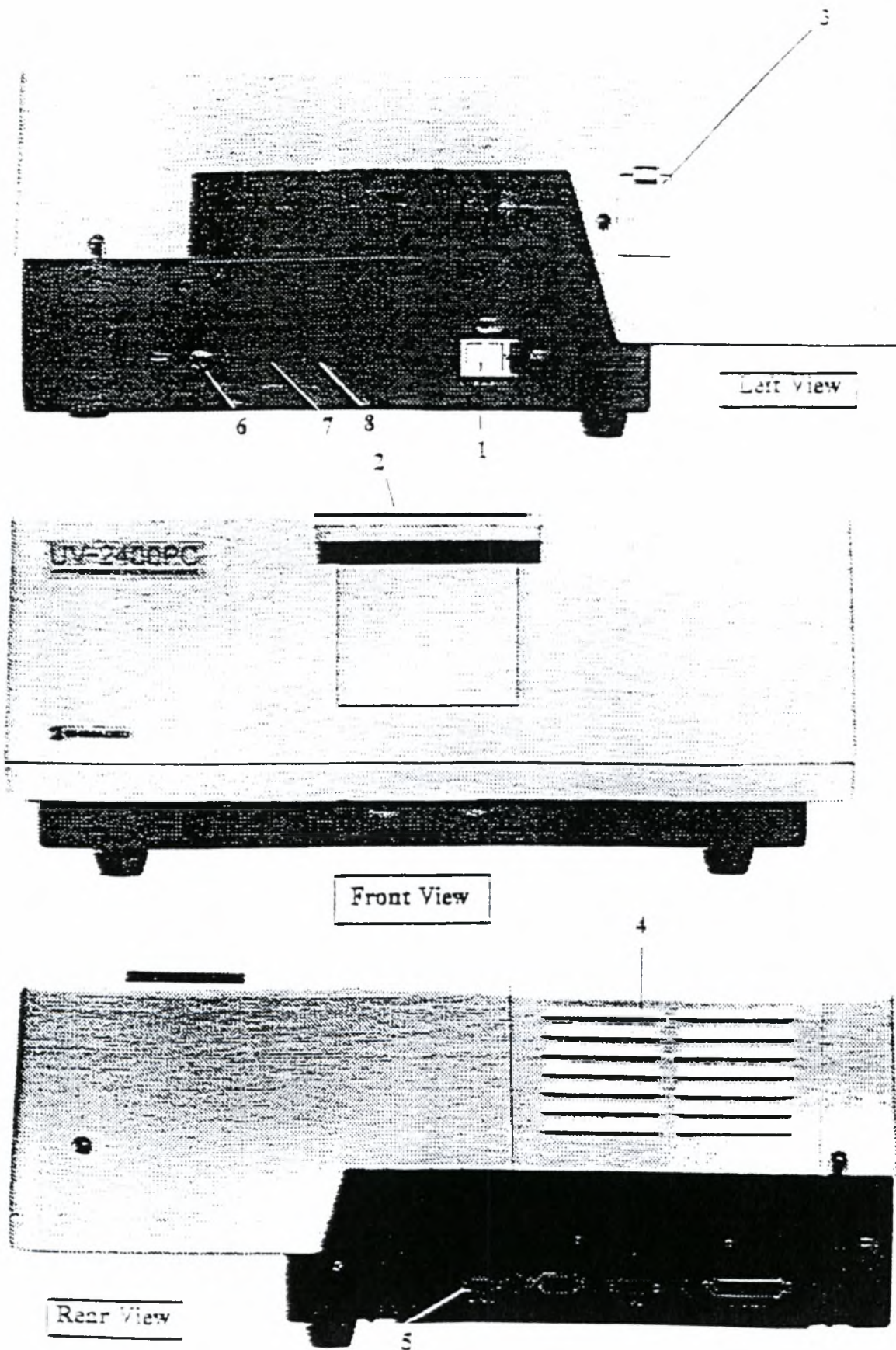
Γενικά οι μετρήσεις της αποικοδόμησης της βαφής με τη χρήση ακτινοβολίας έδειξαν μια δραστική αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης που με τη θετική συμβολή του οξειδωτικού μέσου (H_2O_2) πετύχαιναν τον καλύτερο δυνατό συνδυασμό.

Ως γνωστόν τόσο οι βιομηχανίες τροφίμων και ποτών, όσο και τα βαφεία, τα απόβλητα των οποίων υπήρξαν αντικείμενο έρευνας αυτής της εργασίας, είναι εγκαταστάσεις με ιδιαίτερα υψηλές ανάγκες σε νερό διεργασιών. Το μεγαλύτερο μέρος δε του νερού καταλήγει στην εγκατάσταση επεξεργασίας των αποβλήτων. Στην περίπτωση ενός βαφείου, ιδιαίτερα εάν αυτό χρησιμοποιεί νερό δικτύου, τα οικονομικά οφέλη από ένα σύστημα ανακύκλωσης νερού θα ήταν σημαντικότερα. Όσα μάλιστα προαναφέρθηκαν στην παρούσα εργασία για το συνδυασμό των μεταβλητών (συγκέντρωση βαφής, συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου, PH και τέλος επίδραση UV- ακτινοβολίας) οδήγησαν σε προτάσεις αναφορικά με τον ρυθμό αποικοδόμησης της βαφής.

Γενικά μια μονάδα φωτοχημικής οξειδωσης για την βιομηχανία αποτελεί μια σοβαρή εναλλακτική λύση και ενδείκνυται πάντα εφόσον ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα σημεία:

- Ο βαθμός δυσκολίας αποικοδόμησης της βαφής, η οποία σε συνδυασμό με την απαιτούμενη ποσότητα του οξειδωτικού και το κατάλληλο PH των αποβλήτων, θα μπορούσε να επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα.
- Ο κατάλληλος συνδυασμός επεξεργασιών, ανάλογα πάντα με την σύσταση των αποβλήτων, θα μπορούσε σταδιακά να μειώσει αισθητά πολλούς από τους ρυπαντικούς παράγοντες, με τελικό στόχο τον μεγαλύτερο δυνατόν βαθμό αποχρωματισμού των βαφών.
- Και τέλος μια λύση είναι να γίνει μια προεπεξεργασία αυτών, ώστε να μειωθεί ο λόγος COD/BOD και το COD, ούτως ώστε τα απόβλητα να καταστούν συμβατά για Βιολογική Οξείδωση..

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α



External Views of UV-2400PC Photometer

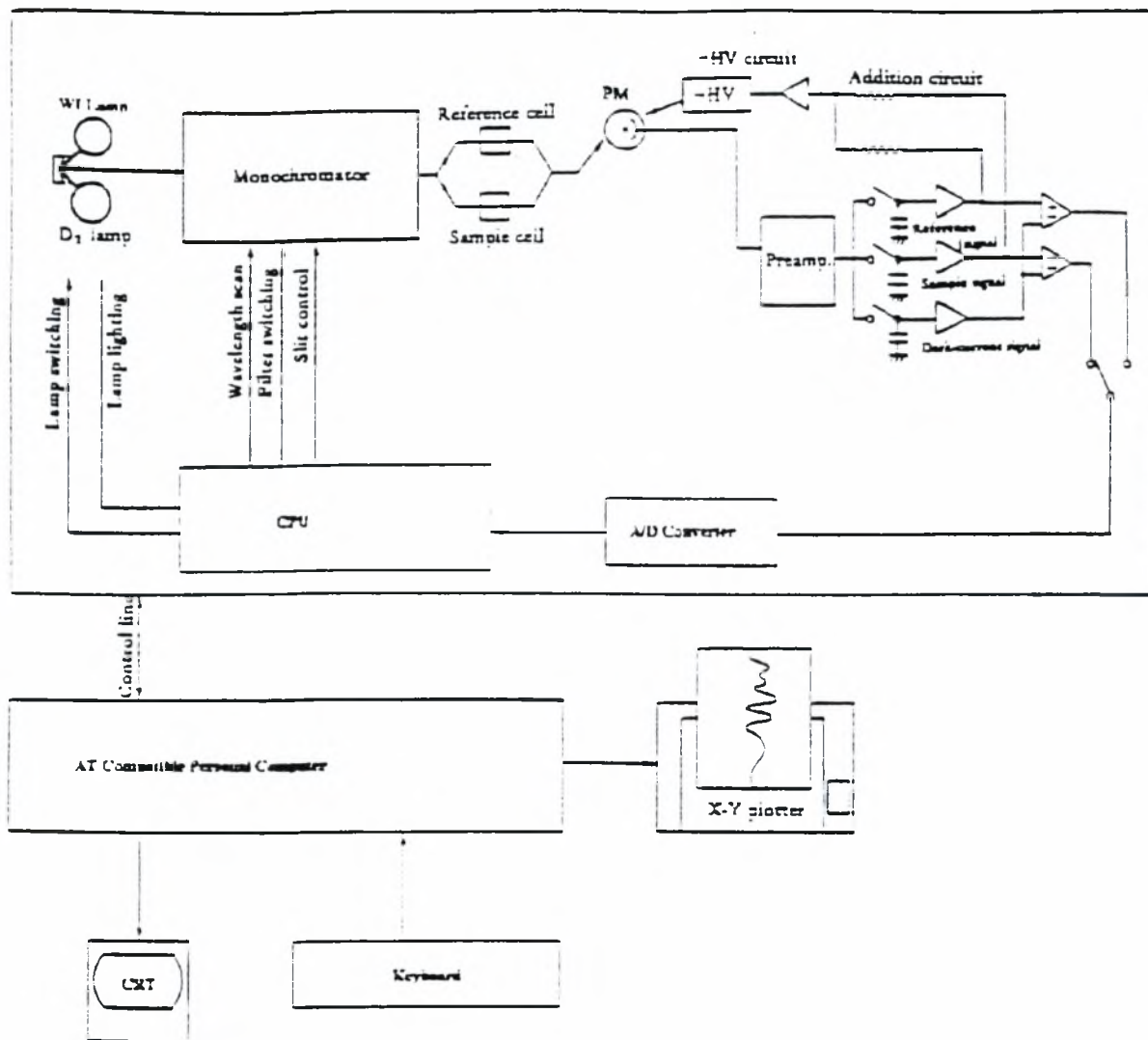
Specifications for UV-2401/2501PC (continued)

Monochromator	Aberration corrected Czerny-Turner mounting. High performance blazed holographic grating is used (UV-2401PC). High performance double blazed holographic grating is used (UV-2501PC).
Detector	Photomultiplier R-928
Sample compartment	Inside dimensions: 150W x 260D x 120H (mm) Beam separation: 100mm Maximum allowable path length for cell: 100mm Two hand screws, cartridge type
Ambient temperature	15° - 35° C
Ambient humidity	45% - 80% (less than 70% at temperature higher than 30° C)
Power requirements	AC 100V, 120V, 220V, 240V, 50/60 Hz (Optical Bench) 110/220V 50/60Hz (Data Station)
Power consumption	400VA (Optical Bench); 500VA (Data Station)
Dimensions	Photometer unit: 570W x 660D x 275H (mm)
Detector	Photomultiplier R-928
Weight	Photometer unit: 35kg
Basic measurement modes	Spectrum measurement, Time course measurement and Quantitative measurement are standard. Kinetics, Photometric, Film Thickness, Color Analysis and Performance Validation are optional available.
File functions	Open/Save/Delete Rename/Erase ASCII Export DIF Export UVTrans (Optional Software) - Import/Export of ASCII, DIF, JCAMP-DX, Satler, Shimadzu files (SPC, TMC, QNT), SpectraCalc.
Data Processing	Arithmetic calculation of spectrum and constant value Arithmetic calculation between two spectrums Smoothing Differentiation (1st-4th order) I/Y Calculation LOG Calculation A ↔ T% Energy → T% Kubelka-Munk Blank Subtract Data Print Peak Pick Point Pick (15 points maximum) Peak Area Crop Scan Average Working Curve
Display	Data output to printer or plotter (free formatting) Direct reading of wavelength and photometric values using cursor Expansion and expression of scale by numeric value setting or mouse Radar function (displays all grapsed spectra completely with single operation)
Others	Auto File function, Repeat scan, PopUp Scan™, SpeedBox™

UV-2401/2501PC

Specifications for UV-2401/2501PC

Wavelength range	190nm - 1100nm (Effective measuring range is 190-900nm)
Spectral band width (slit width)	6 steps in 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5.
Resolution	0.1nm
Display of wavelength	0.1nm increments
Setting of wavelength	The start wavelength and end wavelength in scanning can be set in increments of 1 nm. With the Goto WL command, wavelength can be set in increments of 0.1nm
Wavelength accuracy	± 0.5 nm (at slit width of 0.2nm) Automatic wavelength calibration is possible.
Wavelength repeatability	± 0.1 nm
Wavelength scanning speed	In the case of wavelength setting by Goto WL command: Ca. 5000nm/min FAST Ca. 2500nm/min (with 2nm sampling interval) FAST Ca. 1500nm/min MIDDLE Ca. 550nm/min These are the speeds when scanning with 0.5nm sampling interval SLOW Ca. 180nm/min VERY SLOW Ca. 50nm/min
Switching of the light sources	The light sources are switched automatically in conjunction with wavelength scanning. The wavelength at which the light sources are switched is selectable in the range of 232nm to 393nm in 0.1nm increments.
Stray light	[UV-2401PC] Less than 0.015% (220nm, NaI 10g/l. H ₂ O) Less than 0.015% (340nm, UV-39 Filter) [UV-2501PC] Less than 0.0003% (220nm, NaI 10g/l. H ₂ O) Less than 0.0003% (340nm, UV-39 Filter)
Photometric system	Double beam, direct-ratio measuring system by dynode feed-back method. With summing feed-back system, negative absorbances for more than 100% transmittances/reflectances can be accurately measured.
Photometric range	Absorbance: -4 - 5Abs Transmittance: 0 - 999.9T%
Recording range	Absorbance: -9.999 - 9.999 Abs (0.001 Abs of the full scale in maximum expansion) Transmittance: -9.999 - 10000T% (0.1% of the full scale in maximum expansion)
Photometric accuracy	± 0.002 Abs in the range 0 - 0.5Abs These are determined ± 0.004 Abs in the range 0.5 - 1.0 Abs using the NBS standard $\pm 0.3\%$ T in transmittance reference filter NBS930D.
Photometric repeatability	± 0.001 Abs in the range 0 - 1.0 Abs $\pm 0.1\%$ T in transmittance
Response	Most appropriate response is set automatically according to the spectral slit width and scanning speed. The fastest response is 0.1 sec.
Automatic zero setting function	One-touch setting is available with AUTO ZERO command
Drift	Less than 0.0004 Abs/H (after 1-hour warm-up).
Baseline flatness	Within ± 0.001 Abs (slit width of 2nm) (SLOW scan, baseline correction is made at SLOW, without spike noise).
Light source	50W halogen lamp (long life type 3000H), Deuterium lamp (socket type). Automatic position adjustment for maximum sensitivity.



Electrical System of UV-2401PC

Initialization Steps for UV-2401PC

Step	Item	Description
1	LSI Initialize	Initialization of parameters
2	ROM Memory Check	Checking photometer ROMs
3	RAM Memory Check	Checking Random Access Memory
4	Filter Motor Initialize	Detecting stray light cut-off filter position
5	Slit Motor Initialize	Detecting slit motor position
6	Light Motor Initialize	Detecting light motor position
7	Scan Motor Initialize	Detecting wavelength scanning motor position
8	W1 Max. Position Search	Positioning halogen lamp for maximum energy
9	Wavelength Origin 1 Search	Mechanical detection of wavelength origin position
10	W1 Lamp Energy Check	Checking halogen lamp energy
11	D2 Max Position Search	Positioning deuterium lamp for maximum energy
12	D2 Lamp Energy Check	Checking deuterium lamp energy
13	Wavelength Origin 2 Search	Detecting 0nm wavelength position
14	Stand By...	Initialization is completed

The entire procedure takes about four minutes.

7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Μαρκαντωνάτος Γ.**, « Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων» , Β' Έκδοση, Αθήνα , 1990.
2. **Κομινέλλης Κ.** «Ηλεκτροκατάλυση στην ηλεκτροχημική μετατροπή οργανικών αποβλήτων σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων» , *Electroch. Acta* , 39, 1857, 1994.
3. **Berkowitz,J.B., Funkhouser, J.T. and Stevens,J.I.(1978).** Unit Operations for Treatment of Hazardous Industrial Wastes . Noyes Data Corporation , New Jersey, USA .
4. **Murphy D.J.**, «Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment» *Water Research*, 24. 443, 1992.
5. **Crittenden J.C., Liu J., Hand D.W. and Perram D.L.**, « Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water» *Wat.res.*,31(3), 429-438.1997.
6. **Thiemann, W., Bandemer, T., 1986.** Kombination von UV-Bestrahlung und Wasserstoffperoxid- Zusatz zur Beseitigung organischer Substanzen aus Rohwasser. *Brunnenbau, Bau von Wasserwerken , Rohrleitungsbau* 37, 413-417.
7. **B.Stachel , M. Getinkaya , J. von DüszeIn, B. Gabel , R. Kozicki, U.Lahl, A. Podbielski, W. Thiemann.** «Abbau von organochlorverbindungen durch UV-Bestrahlung bei gleichzeitiger Wasserstoffperoxidzugabe unter Wasserwerks Bedingungen. *GWF Wasser/Abwasser* 123 (1982), 190-194.
8. **Wabner, D.**, « Photochemische Methoden in der Umwelttechnik» **Informationsschrift der Fa. Merck Schuchardt, 1997 .**
9. **Kuy. und Hos, C.**, «The effects of Oxidans on UV Destruction of Chlorophenols» *Environmental Progress* , 9 (4), 218, 1990.
10. **«Υδροοικονομία»** Τεύχος 4ο , Οκτώβριος 2002.
11. **Mull, R.**, «Pflanzenschutzmittel im Grundwasser: eine interdisziplinäre Studie» **Springer Verlag Berlin ,1995.**

12. **UBA- UMWELTBUNDESAMT**, , Daten zur Umwelt 1992, Erich Schmidt Verlag Berlin , 439-442 ,1992 .
13. **Menzel, Uwe, u.Rott, U.** : « Minimierung refraktärer Stoffe (AOX, Farbstoffe) von Textilabwässern durch Pulveraktivkohle nach der mechanisch-biologischen Abwasserbehandlung» Vortrag beim 25. Abwassertechnischen Seminar in München am 06.04.1995. Berichte aus Wassergüte – und Abfallwirtschaft Nr. 122, S.87-104. Technische Universität München, 1995.
14. **Bremer Colloquium** Produktionsintegrierte Wasser/Abwasser technik, Bremen 15-17 September 1997. Dipl.- Ing. J Kwapien, Dipl._Ing. F. Holl « Bioreaktor zur weitergehenden Reinigung von Problemabwässern- Technische Lösung.» Erfahrungen und Ergebnisse bei der Fa. C. Simmendinger Färberei , Bleicherei , und Textilausrüstung GmbH in Burladingen.
15. **Menzel Uwe u. Schöler , A.:**Manuskript zur Vorlesung Industrielle Wasser- u. Abwassertechnologie für die Studiengänge Umweltschutztechnik, Bauingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Institut für Siedlungswasserbau , Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, 1997.
16. **Dr.-Ing.J.A.Libra, Dipl._Ing F. Sosath . Bremer Colloquium** Produktionsintegrierte Wasser/Abwasser technik, Bremen 15-17 September 1997.. «Biologisch–chemische Verfahrenskombinationen für die Behandlung von Reaktivfarbstoffen der Textilfärberei : Möglichkeiten u. Grenze.
17. **Dipl. –Ing. Katja Brandel ; Dipl. –Ing. Thomas Rapp.** Tätigkeitsbericht des Instituts für Verfahrenstechnik II 2000-2001. «Biologisch – chemische Verfahrenskombination zur Reinigung von gefärbten Abwässern aus der Textilindustrie. Gefördert als Teilprojekt A 17 dew sfb 193 und durch die TU Berlin.
18. **Παπαχρήστου , Ελ. ,** «Επεξεργασία και Διάθεση υγρών Βιομηχανικών αποβλήτων» , Εισήγηση , Σεμινάριο , 21 και 22 Νοεμβρίου 1996, Πανεπιστημιούπολη Ρίου , ΠΑΤΡΑ , 1996 .
19. **Menzel, Uwe u. Rott, U.** : « Einsatz von Aktivkohle in der weitergehenden Abwasserreinigung. Entsorgungspraxis. Heft 9/92, S. 588-599. September 1992.

20. **Menzel, Uwe u. Rott. U .:** « Untersuchungen zur Behandlung von Färbereiabwässern mit verschiedenen chemisch-Physikalischen Verfahren. Wasser+Boden, Heft 4, S. 20-29, 1994.
21. **Menzel, Uwe u. Rott. U .:** « Verfahren der innenbetrieblichen Behandlung von Abwässern aus der Textilveredelungsindustrie» Abwassertechnik, Abfalltechnik+Receycling, Heft 4 , S.15-20, 1995.
22. **Dipl.-Ing. R.Minke, Prof. Dr.-Ing.U. Rott. Bremer Colloquium** Produktionsintegrierte Wasser/Abwasser technik, Bremen 15-17 September 1997. « Innenbetriebliche anaerobe Behandlung organisch hochbelasteter und starkfarbiger Teilstromabwässer der Textilveredejungsindustrie.
23. **Snider E.H. and Porter J.J.** « Ozone treatment of textile industrie wastes» J.Water Pollution, 46,886,1974.
24. **R.,Hasender R.**“Photochemical oxidation of p-Chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton process. A comparation Study”, Waste management , 21.pp.41-47, (2001).
25. **Pilotprojekt Albstadt:Entfaerbung.** Zeitschrift Umwelt und Technik, Heft 9/91,S.16.September1991.
26. **J.Janitzza, S.Koscielski, M.Schnabel des ITV**(Institut für Textil – und Verfahrenstechnik Denkendorf), Behandlung von Textilabwässern im Betrieb; Textilpraxis International, November 1991
27. **Lin S.H.and Lin C.M.,** „Decoloration of textile waste effluents by ozonation” J. Environ. Syst. 21, 143,1992.
28. **Lin S.H and Peng F.C.,** “Treatment of textile waste water by electrochemical methods; Wat.Res.28, 277, 1994.
29. **Bremer Colloquium.** Produktionsintegrierte Wasser-/ Abwasser. Bremen 15.-17. September 1997. Dipl.-Chem. R. Bochmann.Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Abwässern der Textilfärberei.
30. **Y.M. Slokar&a. Majcen Le Marechal,** „Methods of Decoloration of Textile Waste-waters“. Dyes and Pigments , Vol.37,No 4, pp. 335-356, (1998).

31. **Arslan I.& Balcioglu I.A.**, "Degradation of Commercial Reactive Dyes by heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes: A Comparative Study", *Dyes and Pigments*, 43, pp. 95-108, (1999).
32. **Majcen –Le Marechal, Slokar Y.M. & Taufer T.** „Decoloration of Chlorotriazine Reactive Azo Dyes with H₂O₂ /UV". *Dyes and Pigments* , Vol.33, No. 4, pp.281-298, (1997).
33. **M.Borchert, J.A.Libra:** "Decolorization of Reactive Dyes by the white Rot Fungus *Trametes versicolor* in sequencing Bath Reactors; *Biotech. Bioeng.* 75 (2001) 3,S.313-321.
34. **Galindo G., Kalt A.** „UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media : a Kinetic study". *Dyes and Pigments*, Vol. 40. No 4, pp.27-35, (1998).
35. **E.S.Yoo, J.A.Libra,L.Adrian :** Mechanism of Decolorization of Azo Dyes in Anaerobic Mixed Culture: *Journal of Environmental Engineering* 127 (2001) 9, S.844-849 .
36. **Reibig, H., Jentsch, T., Fischer, R.,** „Untersuchungen zu Abbau von Farbstoffen der Textilveredelnden Industrie mittels UV-Strahlung und ozon bzw. Wasserstoffperoxid. *Gewässerschutz Wasser , Abwasser* 125, 275-304, 1991.
37. **Von Sonntag ,c.,Mark, C., Mertens, R., Schuchmann, M., Schuchmann, - P.,1993.** „Chemical Principles behind the UV- radiation and /or oxidants (ozone and hydrogen Peroxide) in Water pollution control. In: *Vogelpohl, A. (Hrsg) Nassoxidative Abwasser – behandlungs Forschung- Entwicklung- Stand der Technik. CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8., Clausthal- Zellerfeld.*
38. **Henze, M., P. Herremoës , J.I.C. Jansen and E.Arvin (1995)** , *Wastewater Treatment , Biological and Chemical Processes*, Springer – Verlag, Printed in Germany .
39. **Beltrán, F.J., 1994** Advanced oxidation of atrazine in water – II: Ozonation combined with ultraviolet radiation *Wat. Res.* 28,2165-2172
40. **Lergini, O.,Oliveros, E., Braun, A.M., 1993** „ Photochemical processes for water treatment" *Chem. Reviews* 93, 671-698.

41. **Malaiyandi, M., Rescudo, F., 1980** . Removal of organics in water using hydrogen peroxide in presence of ultraviolet light . *Wat. Res.* 14, 1131-1135.
42. **Sörensen , M., Schindelin, A., Frimmel, F.H.:** „ Aufbereitungorientierte Aspekte des Photochemischen Abbaus natürlicher Wasser-inhaltsstoffe. *Gwg-Wasser /Abwasser* 136, 194-199 91995).
43. **Elkanzi E., M., Kheng Goh Bee,** „H₂O₂ /UV degradation Kinetics of isoprene in aqueous solution“, *Journal of Hazardous Materials* , B73, pp.55-62, (2000) .
44. **Scheck, Ch.K. , Frimmel, F.H.:** Degradation of Phenol and Salicylic Acid by Ultraviolet Radiation/Hydrogen Peroxide/oxygen. *Water research*, Vol, 29.No 10, 2346-2352 (1995).
45. **Kusakabe, K.,1991.** Destruction rate of volatile organochlorine compounds in water by ozonation with ultraviolet radiation . *Wat.Res.*25,1199-1203
46. **Bachmann, I., Fischwasser , K., Reichert, J.K., 1997.** „Untersuchungen zur Schnittstelle zwischen UV/Oxidationsmittelbehandlung und biologischer Abwasserbehandlung beim Abbau chlorierter organischer Verbindungen . *Vom Wasser* 89, 1-11.
47. **Ott, D., 1989.** Chemische bzw.photochemische Oxidationsverfahren zur Entfernung organischer Bestandteile aus Wasser. *Wasserkalender*, 134-158
48. **Wabner,D.,1997.** Photochemische Methoden in der Umwelttechnik. Informationsschrift der Fa. Merck Schuchardt.
49. **De Asim K., Chaudhuri Basab, Bhattacharjee Sekhar, Dutta Binary K.,“** Estimation of OH radical reaction rate constants for Phenol and Chlorinated phenols using UV/H₂O₂ Photooxidation” , *Journal of Hazardous Materials*, B64, pp. 91-104, (1999).
50. **Alnaizy R., Akgerman A.“** Advanced oxidation of phenolic compounds“ *Advances in Environmanthal Research*. 4, pp.233-244, (2000)..
51. **Gilbert, E., 1984** . Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Behandlung hochbelasteter Industrieabwässer. *Vom Wasser* 62, 307-320.
52. **Schwarzer, H., 1988.** Oxidative Abwasserreinigung mit Wasserstoffperoxid. *GwfWasser/Abwasser* 129.484-491.

53. Köppke, K.-E., von Hagel, G., 1991. Überlegungen zur oxidativen Abwasserbehandlung mit Wasserstoffperoxid . Gas Wasserfach, Wasser-Abwasser 132, 313-317.
54. Hoigné, J., Bader, H., 1978 . Kinetik und Selektivität der Ozonung organischer Stoffe im Trinkwasser . DVGW- Schriftenreihe Wasser 17, 261-307.
55. Blankenfeldt, D., 1993. Ozonerzeugung . In : Vogelpohj, A. (Hrsg.), Nassoxidative Abwasserbehandlung . Forschung- Entwicklung –Stand der Technik- CUTEC- Schriftenreihe Nr. 8, Clausthal- Zellerfeld.
56. Camel, V., Bermond, A., 1998 . The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment . Wat. Res 32, 3208- 3222.
57. Rupert Bauer, Hubert Fallmann. The Photo- fenton –oxidation –a cheap and efficient waste water treatment method.Res. Chem. Intermed . 23, 341-354 (1997)
58. Glaze, W. H., Kang, J.,W., Chapin , D. H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and Ultraviolet radiation. Ozone: Science and Engin . 9, 335-352.
59. Carey , J.H., Lawrence, J.,Tosine, H.M., 1976. Photodechlorination of PCB's in the precence of titaniumdioxide in aqueous solutions. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16, 697-704 .
60. Sciafani, A., Palmisano, L., Davi, E., 1990. Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ aqueous dispersions: Rutile and anatas activity. New J. Chem. 14, 265-268.
61. Malato, S., Richter, C., Blanco, J., Vincent, M., 1996. Photocatalytic degradation of industrial residual waters . Solar Energy 56, 401-410.
62. Bahnemann 1999. Photocatalytic detoxification of polluted water. In:Hutzinger , O., The handbook of environmental chemistry , Vol. 2. part L. Environmental Photochemistry (ed. By Boule , P.)
63. S.Hager, R. Bauer. Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanivm Dioxide. Chemosphere 38(7), 1549-1559, (1999).

64. Kiefer, J. (hrsg.) 1976.. Ultraviolette Strahlen . 1. Aufl. E Gruyter, Berlin.
65. Hesse,M., Meier, H., Zeeh, B., 1987. Spektroskopische Methoden in der organische Chemie . 3. überarb. Aufl. Thieme Verlag , Stuttgart.
66. Skoog, D.A., Leeary, J.J., 1996. Instrumentelle Analytik : Grundlagen – Geräte –Anwendungen . Springer – Verlag , Berlin.
67. Götzelmann, G., Hartinger, L., 1991 Strahlen und Radikale reinigen Abwässer. Metalloberfläche 45, 63-68.
68. Schlichtig, B., 1996. Photochemische Oxidation Pflanzenschutzmittelhaltiger Abwässer mittels UV-Licht und Wasserstoffperoxid..Dissertation, Universität Stuttgart.
69. Wöhrle, D., Tausch, M.W., Strohrer, W.-D., 1998 . Photochemie : Konzepte , Methoden, Experimente . Wiley – VCH Verlag , Weinheim.
70. Römpp Chemie Lexikon, 1995. CD-Rom –Version1.0, Thieme Verlag , Stuttgart.
71. Paullete B. Chang L., Thomas M. Young "Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/Hydrogen peroxide water treatment", Water Resource, Vol. 34, No 8, pp.2233-2240, (2000).
72. MORGAN, M.S., VAN TRIESTE, P.F., GARLICK, ST.M., MAHON, M.J., SMITH, A.L.,1988 Ultraviolet molar absorbtivities of aqueous hydrogen peroxide and hydroperoxyl ion Anal. Chimica Acta 215, 325-329
73. Dullin, J., 1993. Kombination von Ultraviolettbestrahlung und Wasserstoffperoxid- Einsatz zur Resources, Vol. 34, No 2, pp. 463-Beseitigung problematischer organischer Schadstoffe aus Abwasser-Beispiel Fluorantren und Lindan - . Dissertation , Universität Bremen.
74. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. The oxidation of Metol (N-Methyl-P-Aminophenol) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis", Water 472, (2000).
75. Glaze William H. "Advanced Oxidation Processes. A kinetic Model for the oxidation of 1,2-Dibromo-3-chloropropane in water by the combination of

- hydrogen peroxide and UV radiation", *Ind. Eng. Chem.*, 34, pp. 2314-2323, (1995).
76. **Bard, A.J.,Parsons, R., Jordan, J., 1990.** Standart potentials in aqueous solution. Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
77. **Menitez, Beltran-Heredia Jesus, Acero Juan L., Rubio F. Javier** "Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes" , *Chemosphere* , Vol.41, pp.1271-1277, (2000).
78. **R., Hasender R.**" Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo – Fenton process. A comparative study", *Waste management*, 21, pp. 41-47, (2000).
79. **Hörsch, Ph., Frimmel, F.H.** : Oxidation eines industriellen Mischabwassers mit ozon und UV/H₂O₂ . *Vom Wasser* 95, 119-130 (2000).
80. **Peyton, G. R.,1988.** Understanding and optimizing ozone/UV-treatment for the destruction of hazardous organic compounds in water. *Int. Conf. Physiochem. and Bio. Detox of hazardous wastes*, Vol. I, 353-368.
81. **Taube, H., 1957.** Photochemical reactions of ozone in aqueous solution. *Trans. Farad. Soc.* 53, 656.
82. **Lee, T.K., 1981** . Study of Uv-ozone reactions with organic compounds in water. *Chemistry in Water* 2, 445-464.
83. **DIN 38409, Teil 51, 1987.** Summarische Wirkungs-und Stoffkenngrossen (gruppe H). Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs in n Tagen .Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
84. **DIN 38409, Teil 41, 1980** . Summarische Wirkungs-und Stoffkenngrossen (gruppe H) Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs.Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Πίνακας 4.1.: Συμπεριφορά της βαφής Procion Hexl Navy Blue συναρτήσει του PH του διαλύματος σε συγκεκριμένη συγκέντρωση ($C_0 = 250 \text{ ppm}$, PH=4-13 Φωτόλυση)

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm, PH= 7				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΔΡ.(min)	L	ABS	C/C ₀
PH7UV71	0	600,5	3,64	1
PH7UV73	65	603,5	3,6	0,99
PH7UV74	201	598,5	3,54	0,97
PH7UV76	1030	605	3,44	0,94

$t_{1/2} \sim 18476 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm, PH= 8				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΔΡ.(min)	L	ABS	C/C ₀
PH81	0	608,5	3,67	1
PH82	99	602,5	3,42	0,93
PH83	137	609	3,17	0,86
PH84	1350	605	1,75	0,48

$t_{1/2} \sim 1501 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm, PH= 9				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΔΡ.(min)	L	ABS	C/C ₀
PH91	0	603	3,82	1
PH92	20	605	3,74	0,98
PH93	40	600,5	3,61	0,94
PH94	875	604	1,73	0,45

$t_{1/2} \sim 870 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm, PH= 10				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΔΡ.(min)	L	ABS	C/C ₀
PH101	0	602	3,74	1
PH102	35	600,5	3,61	0,96
PH103	60	602	3,44	0,92
PH104	150	602	2,9	0,78
PH105	343	602,5	1,87	0,5
PH106	112	601	1,6	0,42

$t_{1/2} \sim 588 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm, PH= 11

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
PH111	0	598,5	3,82	1
PH112	30	606,5	3,64	0,88
PH113	52	603	3,3	0,83
PH114	69	603	3,01	0,73
PH115	128	606,5	2,41	0,63
PH116	93	603	2,18	0,59
PH117	69	603,5	1,96	0,51
PH118	59	603,5	1,86	0,48

t_{1/2} ~347min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm, PH= 12

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
PH121	0	603	3,91	1
PH122	40	606,5	2,3	0,84
PH123	82	607,5	2,57	0,65
PH124	68	605,5	2,11	0,53
PH125	38	603,5	1,80	0,46

t_{1/2} ~220min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm, PH= 13

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
PH131	0	600	4,03	1
PH132	10	600,5	3,67	0,91
PH133	20	606,5	3,06	0,75
PH134	15	607	2,57	0,63
PH135	12	604,5	2,19	0,54
PH136	13	605,5	1,83	0,45

t_{1/2} ~64min

Πίνακας 4.2.: Υπολογισμός του χρόνου ημίσειας ζωής της Βαφής Procion Hexl Navy Blue συναρτήσει της συγκέντρωσης H₂O₂ και του PH (C₀=250 ppm, C_{H2O2}=0,001%-5%, PH=4)

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,001%, PH= 4				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΡ. (min)	L	ABS	C/Co
27BO011	NO UV	606,5	3,74	1
27BO012	80	603	3,39	0,9
27BO013	120	605	3,2	0,85
27BO014	120	603,5	2,97	0,79
28BO015	350	605,5	2,47	0,66
28BO016	330	602	2,05	0,54
28BO017	650	604	1,65	0,44

$t_{1/2} = 2293 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm.C(H2O2)=0,005%, PH= 4				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΡ. (min)	L	ABS	C/Co
3800501	NO UV	599	3,44	1
3800502	23	606,5	3,18	0,92
3800503	72	605,5	2,79	0,81
3800505	480	600	1,54	0,45
3800507	510	544	0,88	0,25

$t_{1/2} = 507 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm.C(H2O2)=0,01%, PH= 4				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΡ. (min)	L	ABS	C/Co
98NB011	NO UV	601	3,74	1
38NB012	60	605	3,29	0,87
38NB013	77	604,5	2,77	0,74
38NB014	250	601,5	1,61	0,43
38NB015	140	592	1,2	0,32

$t_{1/2} = 250 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,05%, PH= 4				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
38NB051	NO UV	601	3,56	1
38NB052	50	604,5	2,07	0,58
38NB053	15	601	1,78	0,5
38NB055	30	580	1,03	0,29

$t_{1/2} = 65 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,1%, PH= 4				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
30NB011	NO UV	608	3,56	1
30NB012	15	607	2,54	0,71
30NB014	15	601	1,78	0,5
30NB015	20	591	1,15	0,32
30NB016	20	500,5	0,81	0,22

$t_{1/2} = 40 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,5%, PH= 4				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
110B051	NO UV	601,5	3,67	1
110B052	20	604,5	2,26	0,61
110B053	15	608	1,92	0,52

$t_{1/2} = 39 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=1%, PH= 4				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
11038B1	NO UV	605	3,6	1
11038B2	20	602	2,12	0,58
11038B3	15	599	1,39	0,4
11038B4	25	541,5	0,64	0,17

$t_{1/2} = 26 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H ₂ O ₂)=2%, PH= 4				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
138NB21	NO UV	599	3,61	1
138NB22	7	601	3,11	0,86
138NB23	10	604,6	2,45	0,68
138NB24	21	601,5	1,77	0,46
138NB25	15	596,5	1,03	0,28
138NB25	15	549,5	0,66	0,22

$t_{1/2} = 34 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H ₂ O ₂)=5%, PH= 4				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
PH4NB51	NO UV	600	3,61	1
PH4NB52	15	606	2,77	0,77
PH4NB53	15	605,5	2,17	0,6
PH4NB54	15	603	1,64	0,45

$t_{1/2} = 40 \text{ min}$

Πίνακας 4.2 (συνέχεια) PH=7

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,001%, PH= 7

ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΔΡ. (min)	L	ABS	C/Co
21NB001	NO UV	600,5	3,87	1
21NB003	60	602,5	3,64	0,94
21NBL04	130	601	3,25	0,84
21BL05	150	602	3	0,77
21NBL06	240	607	2,71	0,7
21NBL08	595	605	2,18	0,56
23NB001	1350	603	1,83	0,47

t_{1/2} = 2117min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,005%, PH= 7

ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΔΡ. (min)	L	ABS	C/Co
AP0052	NO UV	601,5	3,39	1
AP0053	30	604,5	3,06	0,9
AP0054	90	605,5	2,4	0,71
AP0055	180	603,5	1,58	0,47
AP0056	90	598,5	1,27	0,37
AP0057	120	592,5	0,97	0,29
AP0058	40	585,5	0,86	0,25

t_{1/2} =410 min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,01%, PH= 7

ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΔΡ. (min)	L	ABS	C/Co
NB010	NO UV	602	3,61	1
NB011	30	606,5	3,01	0,83
NB012	60	605,5	2,46	0,68
NB013	60	604,5	1,82	0,5
NB014	120	594,5	1,12	0,31
NB015	105	489,5	0,79	0,22

t_{1/2} = 193min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,05%, PH= 7				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
REP051	NO UV	599	3,78	1
REP052	20	608,5	3,06	0,8
REP053	10	605	2,69	0,71
REP054	10	605	2,42	0,64
REP055	25	603,5	1,78	0,47
REP056	20	596,5	1,24	0,33

t_{1/2} = 70min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,1%, PH= 7				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
21NBL01	NO UV	602,5	3,7	1
21NBL02	15	604,5	2,9	0,78
21NBL03	15	606	2,2	0,59
21NB004	25	601	1,38	0,37
21NBL05	25	595	0,85	0,23

t_{1/2} = 41min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,5%, PH= 7				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
NBL051	NO UV	598	3,52	1
NBL052	10	605	2,56	0,73
NBL053	10	605,5	1,89	0,53
NBL054	5	604,5	1,46	0,41
NBL055	10	598	0,89	0,25

t_{1/2} = 27min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H₂O₂)=1%, PH= 7				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
21NB10	NO UV	602	3,67	1
21NB11	5	603	2,83	0,8
21NB12	10	604	2,14	0,6
21NB13	10	601,5	1,52	0,41

t_{1/2} = 15min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H₂O₂)=2%, PH= 7				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
21NB20	NO UV	603,5	3,56	1
21NB21	10	607,5	2,87	0,78
21NB22	15	604,5	2,22	0,59
21NB23	20	594,5	1,16	0,37
21NB24	5	588,5	0,87	0,23
21NB25	5	545	0,68	0,18

t_{1/2} = 33min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H₂O₂)=5%, PH= 7				
APXEIO	XPON. ANTIΔP. (min)	L	ABS	C/Co
21NB50	NO UV	602,5	3,61	1
21NB51	15	602	2,96	0,82
21NB52	15	603,5	2,32	0,64
21NB53	20	601,5	1,61	0,44
21NB54	15	599	1,19	0,33

t_{1/2} = 48min

Πίνακας 4.2 (συνέχεια) PH=10

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,001%, PH= 10				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΡ.(min)	L	ABS	C/C₀
29B0011	NO UV	601	3,56	1
29B0012	45	601,5	3,46	0,97
29B0013	60	602,5	3,30	0,93
29B0015	541	606	2,54	0,71
29B0017	892	608,5	2,14	0,60
29B0018	1390	606,5	1,68	0,47
29B0020	2188	603,5	1,26	0,36

t_{1/2} = 1237min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,005%, PH= 10				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΡ.(min)	L	ABS	C/C₀
27B0052	NO UV	598,0	3,74	1
27B0053	65	606,5	3,08	0,82
27B0054	185	605,5	2,24	0,60
27B0055	245	606,5	2,07	0,55
27B0057	590	604,0	1,2	0,33
27B0058	650	601,0	1,12	0,30
27B0060	920	542,0	0,77	0,21

t_{1/2} = 290min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,01%, PH= 10				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΡ.(min)	L	ABS	C/C₀
38NB011	NO UV	606	3,67	1
98NB012	64	605	2,95	0,80
98NB013	61	609	2,39	0,65
98NB014	374	605	1,44	0,39
98NB015	245	604,5	1,20	0,33
98NB016	90	600	1,09	0,30
98NB017	75	598,5	0,95	0,26

t_{1/2} =130min

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,05%, PH= 10				
APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
98NB051	NO UV	601	3,47	1
98NB052	20	609	2,83	0,82
98NB053	20	611	2,17	0,63
98NB054	15	606,5	1,78	0,51
98NB055	15	604	1,48	0,43
98NB056	20	600	1,1	0,32
98NB057	20	559	0,82	0,24
98NB058	5	548,5	0,78	0,22
98NB059	10	506	0,69	0,20

$t_{1/2} = 57\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,1%, PH= 10				
APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
30BL011	NO UV	603	3,52	1
30BL013	10	607	2,73	0,78
30BL014	12	611	2,25	0,64
30BL015	10	609	1,91	0,54
30BL016	23	599	1,04	0,30
30BL017	15	557,5	0,80	0,23

$t_{1/2} = 36\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=0,5%, PH= 10				
APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
11005B1	NO UV	602	3,67	1
11005B2	19	610,5	2,45	0,67
11005B3	15	603,5	1,51	0,41
11005B4	20	555,5	0,72	0,20

$t_{1/2} = 29\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=1%, PH= 10				
APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/C₀
11098B1	NO UV	601,5	3,56	1
11098B2	10	606,5	2,66	0,75
11098B3	15	604	1,81	0,51
11098B4	20	555	0,81	0,22
11098B5	10	542,5	0,58	0,16

$t_{1/2} = 25\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=2%, PH= 10				
APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/C₀
198NB21	NO UV	601,5	3,56	1
198NB22	15	605	2,77	0,78
198NB23	15	605	2,25	0,63
198NB24	25	598,5	1,18	0,33
198NB25	25	554,5	0,65	0,18

$t_{1/2} = 41\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250 ppm,C(H2O2)=5%, PH= 10				
APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/C₀
198NB51	NO UV	607	3,64	1
198NB52	12	605,5	2,89	0,79
198NB53	17	606	2,35	0,65
198NB54	21	602,5	1,73	0,48
198NB55	10	600	1,43	0,39

$t_{1/2} = 47\text{min}$

Πίνακας 4.3.: Υπολογισμός του χρόνου ημίσειας ζωής συναρτήσει της συγκέντρωσης της Βαφής Procion Hexl Navy Blue και του PH ($C_0 = 500-10 \text{ ppm}$, $C_{H_2O_2} = 0.1\%$, $PH=4,7,10$)

Procion Hexl Navy Blue, C= 500ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 4				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΠ.(min)	L	ABS	C/C ₀
RUN 1	0	585.5	4.51	1
RUN 2	41	598.5	3.52	0.78
RUN 3	16	600	3.022	0.67
RUN 4	19	602	2.57	0.57
RUN 5	16	602.5	2.18	0.48

$t_{1/2} = 89 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 500ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 7				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΠ.(min)	L	ABS	C/C ₀
RUN 1	0	600.5	4.51	1
RUN 2	62	600	2.97	0.66
RUN 3	43	598	1.86	0.41

$t_{1/2} = 90 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 500ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 10				
ΑΡΧΕΙΟ	ΧΡΟΝ. ΑΝΤΙΑΠ.(min)	L	ABS	C/C ₀
RUN 1	0	600.5	4.51	1
RUN 2	50	600	3.42	0.76
RUN 3	15	602.5	2.97	0.66
RUN 4	48	602.5	1.96	0.44

$t_{1/2} = 99 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 4

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
PH414121	0	599	3.5624	1
PH414122	21	606.5	2.7775	0.7796
PH414123	20	605	2.0825	0.5845
PH414124	16	597.5	1.6183	0.4542

$t_{1/2} = 51 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 7

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
1412PH71	0	601	3.613	1
1412PH72	23	607.5	2.903	0.8034
1412PH73	39	608	1.4854	0.4111

$t_{1/2} = 53 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 250ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 10

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
1412PH101	0	603	3.613	1
1412PH102	20	609	2.9913	0.83
1412PH103	30	606	1.925	0.532
1412PH104	15	600	1.4883	0.41

$t_{1/2} = 54 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 200ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 4

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
PH4C2001	0	603	3.2735	1
PH4C2002	38	606	1.5578	0.4758

$t_{1/2} = 36 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 200ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 7

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
7PH011	0	604.5	3.2048	1
7PH012	9	608	2.779	0.8671
7PH013	20	604,5	1.9998	0.624
7PH014	11	604,5	1.5595	0.4866

$t_{1/2} = 39\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 200ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 10

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
10PHNR1	0	605	2.808	1
10PHNR2	20	606.5	2.0422	0.73
10PHNR3	18	607.5	1.5088	0.54
10PHNR4	18	604.5	0.9488	0.34

$t_{1/2} = 41\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue. C= 100ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 4

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
NR1PH4	0	609	1.4722	1
NR2PH4	6	608	1.1226	0.7625
NR3PH4	6	602	0.777	0.53
NR4PH4	6	594.5	0.486	0.33

$t_{1/2} = 13\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 100ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 7

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
7PHNR4	0	608	1.4668	1
7PHNR5	11	609	0.8232	0.5612
7PHNR6	6	609	0.67	0.4567

$t_{1/2} = 16\text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 100ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 10

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
10PHNR1	0	607	1.4933	1
10PHNR2	25	606	0.734	0.4915

$t_{1/2} = 25 \text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 50ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 4

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
C50PH71	0	609.5	0.7616	1
C50PH72	6	605	0.4508	0.5919
C50PH73	8	389	0.2282	0.2996

$t_{1/2} = 6,25 \text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 50ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 7

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
C50PH411	0	606.5	0.7655	1
C50PH412	5	604	0.5945	0.776
C50PH413	4	600.5	0.3368	0.52

$t_{1/2} = 8,3 \text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 50ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 10

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
C50PH101	0	609.5	0.7655	1
C50PH102	4	607	0.6537	0.854
C50PH103	4	608	0.5672	0.741
C50PH104	5	605.5	0.4422	0.5776
C50PH105	6	604.5	0.3439	0.4492

$t_{1/2} = 17 \text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 20ppm.C(H2O2)=0,1, PH= 4

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
C20PH71	0	598	0.3176	1
C20PH72	3	605.5	0.1789	0.5632

$t_{1/2} = 4 \text{min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 20ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 7

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
4PH011	0	598.5	0.3052	1
4PH012	4	600	0.1489	0.4878

$t_{1/2} = 3,91 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 20ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 10

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
C20101	0	608	0.3052	1
C20102	8	608.5	0.18	0.59
C20103	7	609	0.05	0.33

$t_{1/2} = 10 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 10ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 4

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
C10PH41	0	586.5	0.3187	1
C10Ph42	3	571.5	0.1558	0.4888

$t_{1/2} = 2,95 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 10ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 7

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
C10PH71	0	611.1	0.317	1
C10PH72	6	596	0.0388	0.1223

$t_{1/2} = 3,5 \text{ min}$

Procion Hexl Navy Blue, C= 10ppm,C(H2O2)=0,1, PH= 10

APXEIO	XPON. ANTIΔP.(min)	L	ABS	C/Co
C10PH101	0	606	0.0755	1
C10PH102	5	606	0.0463	0.61324
C10PH103	5	607	0.0278	0.3682

$t_{1/2} = 7,3 \text{ min}$