

## ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΤΕΣ ΜΕ ΚΑΙΝΟΤΟΜΟ ΦΙΛΤΡΟ ELECTRO-FENTON : ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

**Κ. Πλάκας\*, Α. Καράμπελας\*, Σ. Σκλαρή\*, Β. Ζασπάλης\*, Δ. Γιανκάκης\*\*, Γ.  
Σιδερόπουλος\*\***

*\*Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και  
Τεχνολογικής Ανάπτυξης*

*\*\* ΤΕΜΑΚ ΑΕΤΕ*

*Λέξεις κλειδιά: οξείδωση electro-Fenton, δικλοφενάκη, ανοργανοποίηση, επεξεργασία νερού*

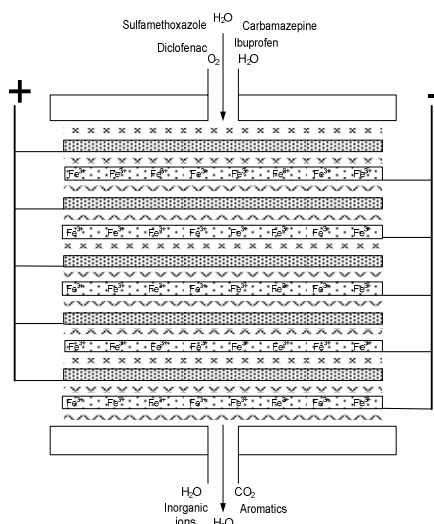
### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μεταξύ των προηγμένων τεχνολογιών που έχουν αναπτυχθεί για την αποτελεσματική απορρύπανση του νερού και των υγρών αποβλήτων από οργανικούς τοξικούς μικρορυπαντές (υπολειμματικά φυτοφάρμακα, βιομηχανικά χημικά, φαρμακευτικές ουσίες, κ.ά.) συγκαταλέγονται και οι ηλεκτροχημικές διεργασίες οξείδωσης (electrochemical advanced oxidation processes-EAOPs), με κύριο εκπρόσωπο τη μέθοδο electro-Fenton (EF) (Brillas et al., 2009). Η μέθοδος EF αποτελεί αντικείμενο εντατικής έρευνας τα τελευταία χρόνια, με το ενδιαφέρον να εστιάζεται στο σχεδιασμό ηλεκτροχημικών κελιών/αντιδραστήρων και στη σύνθεση ηλεκτροδίων (καθόδων) με βέλτιστες καταλυτικές ιδιότητες. Προς αυτή την κατεύθυνση αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Φυσικών Πόρων και Εναλλακτικών Μορφών Ενέργειας του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ μια καινοτόμος διάταξη/“φίλτρο” μορφής επάλληλων ζευγών πορώδων ηλεκτροδίων ανόδων/καθόδων (Plakas et al., 2013a). Στη διάταξη αυτή παράγεται, κατά την επιβολή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος μικρής τάσης, υπεροξειδίο του υδρογόνου ως αποτέλεσμα της αναγωγής (στα ηλεκτρόδια της καθόδου) του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου καθώς και του οξυγόνου που παράγεται στα ηλεκτρόδια ανόδου (Σχήμα 1α). Η σύνθεση  $H_2O_2$  συνοδεύεται από τη διεξαγωγή ετερογενών αντιδράσεων τύπου Fenton σε καταλυτικά νανο-σωματίδια σιδήρου τα οποία είναι καθηλωμένα στα πορώδη ηλεκτρόδια. Με αυτό τον τρόπο, παράγονται ισχυρά οξειδωτικά μέσα (ρίζες υδροξυλίου) τα οποία καταστρέφουν τους προσροφημένους ή/και τους διερχόμενους μέσα από τα πορώδη ηλεκτρόδια οργανικούς μικρορυπαντές του νερού. Η διαμόρφωση αυτή επιτρέπει τόσο τη συνεχή λειτουργία όσο και την εύκολη κλιμάκωση μεγέθους της διάταξης και την προσαρμογή της στις απαιτήσεις σχεδιασμού συσκευών για πρακτικές εφαρμογές.

Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του πρωτότυπου φίλτρου EF έγινε με την υλοποίηση ενός εκτενούς προγράμματος εργαστηριακών δοκιμών κατά τις οποίες διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων (καθοδικό δυναμικό, παροχή νερού τροφοδοσίας, pH, συγκέντρωση ρυπαντή και ηλεκτρολύτη) στην απομάκρυνση/ανοργανοποίηση πρότυπων φαρμακευτικών ουσιών (δικλοφενάκη, σουλφαμεθοξαζόλη, καρβαμαζεπίνη, ιβουπροφίνη) (Plakas et al., 2013b). Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό διαφορετικών ειδών ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα (ύφασμα/τσόχα άνθρακα) αναφορικά με το πορώδες, την αγωγιμότητα και τη δυνατότητα ενσωμάτωσης σε αυτά καταλυτικών ιόντων σιδήρου (ή νανοσωματιδίων), με υιοθέτηση κατάλληλων τεχνικών, σε συνεργασία με το Εργαστήριο Ανοργάνων Υλικών του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ. Λαμβάνοντας υπόψη τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές δοκιμές, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε πρότυπη πιλοτική μονάδα (σε συνεργασία με την τεχνική εταιρεία ΤΕΜΑΚ ΑΕΤΕ) με σκοπό την αξιολόγηση της απόδοσης του φίλτρου EF, την αποτίμηση της ενεργειακής κατανάλωσης, την αξιοπιστία καθώς και άλλα χαρακτηριστικά αυτής της

τεχνολογίας, χωρίς χρήση εξωτερικά προστιθέμενων οξειδωτικών, και υπό συνθήκες συνεχούς λειτουργίας που προσομοιάζουν πρακτικές εφαρμογές (Σχήμα 1β).

Στην παρούσα εργασία περιγράφονται τα αποτελέσματα των πιλοτικών δοκιμών απομάκρυνσης της δικλοφενάκης από νερό βρύσης με την εφαρμογή φίλτρου EF αποτελούμενου από τρία ζεύγη ηλεκτροδίων ανόδου/καθόδου συνολικής μάζας 4,5gr και ενεργού όγκου  $\sim 49\text{cm}^3$ . Οι βέλτιστες αποδόσεις ρεύματος με το πιλοτικό φίλτρο EF (>50%) σημειώθηκαν κατά την εφαρμογή καθοδικού δυναμικού 2V ανά ζεύγος ηλεκτροδίων και μικρές παροχές του νερού τροφοδοσίας (φαινομενική ταχύτητα νερού  $\sim 0.023\text{ cm/s}$ ). Σε αυτές τις συνθήκες, η απόδοση ανοργανοποίησης στο “φίλτρο” της μονάδας (η οποία συσχετίζει την ανοργανοποίηση της δικλοφενάκης με το ηλεκτρικό φορτίο που καταναλώνεται για την πλήρη ανοργανοποίησή της) ήταν σταθερή, ξεπερνώντας το 20% σε μόνιμες συνθήκες. Η απόδοση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική λαμβάνοντας υπόψη ότι οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε ιδιαίτερα δυσμενείς συνθήκες υλοποίησης αντιδράσεων Fenton (υψηλό pH, χαμηλή αγωγιμότητα νερού, μηδενική τροφοδοσία αέρα/οξυγόνου, μικροί χρόνοι παραμονής). Η απόδοση του φίλτρου EF παρουσίασε μάλιστα υψηλή επαναληψιμότητα κατά τη διενέργεια πολλαπλών κύκλων ηλεκτρόλυσης της δικλοφενάκης (για περίπου 168 ώρες λειτουργίας), ενώ οι τελικές αποδόσεις απομάκρυνσης της δικλοφενάκης και του TOC ήταν περίπου 95% και 42%, αντιστοίχως.



**Σχήμα 1.** Σχηματική αναπαράσταση α) “φίλτρου” EF πολλαπλών ζευγών ηλεκτροδίων ανόδου/καθόδου, β) πιλοτικής μονάδας EF.

## Βιβλιογραφία

- Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A. (2009) Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton’s reaction chemistry. *Chem. Rev.*, **109**, 6570–6631.
- Plakas, K.V., Karabelas, A.J., Sklari, S.D., Zaspalis V.T. (2013a) Toward the development of a novel electro-Fenton system for eliminating toxic organic substances from water. Part 1. In situ generation of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 13948–13956.
- Plakas, K.V., Karabelas, A.J., Sklari, S.D., Zaspalis, V.T. (2013b) Efficient degradation of recalcitrant pharmaceuticals by a novel electro-Fenton system: the case of diclofenac. *Proc. of the 13<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, Athens, CEST2013\_0817.*