

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Πτυχιακή εργασία

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΚΕΤΑΜΟΛΗΣ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΝΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ
ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ: ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ,
ΥΠΕΡΘΕΙΚΟ ΚΑΙ ΥΠΕΡΟΞΥΜΟΝΟΘΕΙΚΟ ΚΑΛΛΙΟ ΜΕ ΤΗ
ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ

Κωνσταντίνα Μ. Κυριάκου

Λεμεσός 2015

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή εργασία

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΚΕΤΑΜΟΛΗΣ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΝΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ
ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ: ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ,
ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΟ ΚΑΙ ΥΠΕΡΟΞΥΜΟΝΟΘΕΙΙΚΟ ΚΑΛΛΙΟ ΜΕ
ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ Μ. ΚΥΡΙΑΚΟΥ

Σύμβουλος καθηγήτρια
Δρ. Μαρία Γ. Αντωνίου

Λεμεσός 2015

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Κωνσταντίνα Κυριάκου, 2015

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνέβαλαν και βοήθησαν στην διεκπεραίωση της πτυχιακής μου. Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπον καθηγήτρια της παρούσας πτυχιακής, Δρ. Μαρία Γ. Αντωνίου, που εισηγήθηκε το θέμα και συνεργάστηκε μαζί μου. Επίσης την ευχαριστώ για την διαρκή και σχολαστική παρακολούθηση της προόδου του ερευνητικού θέματος. Εν συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Κ. Κώστα Κώστα και τους μεταπτυχιακούς συνεργάτες του για την κατανόηση και την βοήθεια που μου πρόσφεραν, προκειμένου να χρησιμοποιήσω το ερευνητικό εργαστήριο ώστε να έχω τα απαραίτητα όργανα, σκεύη και υλικά για την διεκπεραίωση των πειραμάτων μου. Οφείλω επίσης ένα ευχαριστώ στο Μάριο Μαυρογένη για την πολύτιμη βοήθεια του στη διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το συμφοιτητή μου Δημήτρη Δημητρίου, αφού μέσα στα πλαίσια ολοκλήρωσης της δικής του πτυχιακής εργασίας, κατασκεύασε τον αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη για την ομαλή διεκπεραίωση των πειραματικών διαδικασιών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πτυχιακή αυτή εργασία είχε ως στόχο την απομάκρυνση της παρακεταμόλης (έμμοнос οργανικός ρύπος) από υδάτινα διαλύματα, μέσω της ενεργοποίησης των οξειδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν με τη μέθοδο της φωτόλυσης. Ο ρυπαντής αυτός μελετήθηκε σε σταθερή συγκέντρωση 1 mg/L, σε διαλύτη το απιονισμένο νερό. Τα οξειδωτικά που μελετήθηκαν είναι το υπερθειικό κάλιο ($K_2S_2O_8$), το υπεροξυμονοθειικό κάλιο ($KHSO_5$) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Οι συγκεντρώσεις των οξειδωτικών ήταν ίδιας μοριακότητας (0.052, 0.52 και 5.2 mmol/L). Η δράση τους ενεργοποιήθηκε στη παρουσία ακτινοβολίας από αντιδραστήρα UV σε διάταξη ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας (ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας $0,6276 \text{ mWcm}^{-2}$). Η απόσταση που υπήρχε μεταξύ των λαμπτήρων, που τοποθετήθηκαν στο σύστημα, και του προς εξέταση δείγματος ήταν 385 mm (38,5 cm).

Διεξάχθηκε μια σειρά πειραμάτων, ούτως ώστε να προσδιοριστεί το πιο αποτελεσματικό οξειδωτικό ως προς την απομάκρυνση της παρακεταμόλης, καθώς και κατά πόσο ο συνδυασμός τους και η ταυτόχρονη ενεργοποίησή τους δρα συνεργιστικά, αθροιστικά ή ανταγωνιστικά στην απομάκρυνση της παρακεταμόλης. Ο χρόνος αντίδρασης των δειγμάτων σε κάθε περίπτωση ήταν 120 λεπτά. Επιπλέον, το κάθε πείραμα διεξάχθηκε με δείγματα τριών επαναλήψεων για προσδιορισμό της τυπικής απόκλισης με τα αντίστοιχα πειράματα ελέγχου. Το κάθε πείραμα ελέγχου έγινε χωρίς UVC ακτινοβολία. Με το πέρας των 120 λεπτών, το δείγμα αναλύθηκε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας για τον προσδιορισμό της εναπομένουσας συγκέντρωσης του οργανικού ρύπου, καθώς και για το χρονικό διάστημα που χρειάστηκε για να απομακρυνθεί.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι είναι εφικτή η πλήρης αποικοδόμηση της παρακεταμόλης με τη χρήση αυτής της μεθόδου. Επίσης η αύξουσα σειρά δραστηριότητας των οξειδωτικών, μετά από ενεργοποίησή τους με τη UVC ακτινοβολία, είναι $PS > H_2O_2 > PMS$ για τις ίδιες συγκεντρώσεις ρύπου και οξειδωτικού, με κινητικές $k_{PS10} = (56.7 \pm 4.583) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_{H_2O_2} = (35.89 \pm 2.221) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ και $k_{PMS10} = (20.61 \pm 3.147) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα του συνδυασμού PS και H_2O_2 δείχνουν τα δύο οξειδωτικά να λειτουργούν αθροιστικά, κυρίως όταν το PS προτίθεται σε μεγαλύτερη

συγκέντρωση από ότι το HP μέσα στον αντιδραστήρα. Επίσης ο συνδυασμός του PS με το HP σε ποσοστά συγκέντρωσης 75 % και 25 %, με ανώτατη συγκέντρωση τα 10 mg/L, ήταν πιο αποτελεσματικά συγκριτικά με την παρουσία του HP σε συγκέντρωση 10 ppm. Αντιθέτως, ο συνδυασμός PMS και H₂O₂ υπό την επίδραση UVC ακτινοβολίας δεν έχει το ίδιο αποτέλεσμα αφού μόνο σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις HP από το PMS επιτυγχάνεται η πλήρης απομάκρυνση της παρακεταμόλης και αυτό συμβαίνει σε ποσοστά συγκεντρώσεων 90% HP και 10% PMS, με ανώτατη συγκέντρωση τα 10 mg/L. Ανεξαρτήτως του είδους των οξειδωτικών, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10 ppm, η ενεργοποίηση τους μέσω της μεθόδου της φωτόλυσης, έχει ως αποτέλεσμα τη πλήρη απομάκρυνση της παρακεταμόλης μέσα σε χρονικό διάστημα 120 λεπτών.

Λέξεις κλειδιά: Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, Παρακεταμόλη, Υπεριώδης Ακτινοβολία, Υπερθειικό Κάλιο, Υπεροξειμονοθειικό Κάλιο, Υπεροξείδιο του Υδρογόνου, Θεικές ρίζες, Υδροξυλικές ρίζες

ABSTRACT

This study aimed to remove paracetamol (persistent organic pollutant) from water through light activation of various oxidants. The concentration of paracetamol remained constant for all the experiments at 1 mg/L, in deionized water as solution matrix. The oxidants that were studied are the potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), potassium peroxymonosulphate ($KHSO_5$) and hydrogen peroxide (H_2O_2) and tested at equal concentrations (0.052, 0.52 and 5.2 mmol/L). The experiments were conducted in a collimated beam reactor and a specific intensity of 0.6276 mWcm^{-2} , at 385nm.

Initially, a series of experiments were conducted in order to define the most effective oxidant regarding paracetamol removal. After that the combined effect of HP and PS activation was compared with HP and PMS activation at an overall oxidant concentration of 0.52 mM, to check whether their simultaneous activation is synergistic, additive, or antagonistic. The reaction time of experiments was 120 minutes. Also, each experiment was conducted with three times, for the determination of the standard deviation, along with the corresponding control experiments (absence of UVC radiation). After 120 minutes of reaction time, the obtained samples were analyzed with liquid chromatography, for the determination of the residual concentration of the organic pollutant.

The obtained experimental results indicated that complete degradation of paracetamol by using this method is feasible. The ascending order of the oxidants' activity, after their activation through UVC radiation, is $PS > H_2O_2 > PMS$ for the same pollutant and oxidant concentrations, and with first-order kinetics reaction $k_{PS10} = (56.7 \pm 4.583) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_{HP100} = (35.89 \pm 2.221) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $k_{PMS10} = (20.61 \pm 3.147) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectively. Also, the results derived from the combination of PS and HP have shown that the two oxidants operate additively, mainly when PS is added in higher concentration than HP in the reactor. Also the combination of PS with HP in concentration percentages of 75% and 25% respectively was more effective than the presence of HP with a concentration of 10 ppm (0,52 mM). Contrary, the combination of

PMS and HP under the UVC irradiation, does not have the same result as the additive combination of PS and HP. It was observed that only in larger concentrations of HP from PMS the complete removal of paracetamol is being achieved, and this happens in concentration percentages of 90% HP and 10% PMS, with maximum concentration of 10 mg/L. Regardless of the type of oxidant mixed, for concentrations greater than 10 ppm, the complete removal of paracetamol was achieved within of 120 minutes.

Key Words: Advanced Oxidation Processes, Paracetamol, Ultraviolet Radiation, Potassium Persulfate, Peroxymonosulfate, Hydrogen Peroxide, Sulfate Radicals, Hydroxyl radicals