ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ : ΟΖΟΝ

ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΣΤΗ ΔΙΔΑΣΚΑΛΙΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Η ΠΡΑΣΙΝΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

«Η ΔΙΤΤΗ ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ: ΕΝΑ ΠΡΑΣΙΝΟ ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΑ ΕΝΑΣ ΡΥΠΟΓΟΝΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΠΟΥΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΠΟΥΛΙΟΣ - ΧΑΤΖΗΜΠΑΛΑΣΗ ΘΕΟΔΩΡΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2007

2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Ατμόσφαιρα θεωρείται το σύνολο των αερίων που περικλείουν τη γη με τη μορφή λεπτού στρώματος. Η σύσταση και η πυκνότητα του μίγματος αυτού μεταβάλλεται με το ύψος. Το ίδιο συμβαίνει και με τη θερμοκρασία.
Η ατμόσφαιρα θεωρείται σαν ένας προστατευτικός μανδύας της γης. Απορροφά το μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής και κοσμικής ακτινοβολίας και έτσι προφυλάγει τη ζωή στη γη.
Με βάση τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε σχέση με το ύψος η ατμόσφαιρα χωρίζεται σε διάφορα στρώματα:

2.1 Η ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ

Η τροπόσφαιρα απλώνεται από την επιφάνεια του εδάφους μέχρι το ύψος των 12 ± 4Km . Αυτό το ύψος διαφέρει ανάλογα με την περιοχή της Γης πάνω από την οποία βρίσκεται. Έτσι πάνω από το βόρειο πόλο η τροπόσφαιρα έχει ύψος 8km ενώ πάνω από τον Ισημερινό, 12Km. (Το ψηλότερο βουνό της Γης, το Everest, έχει ύψος 11Km περίπου).
Το χαρακτηριστικό της τροπόσφαιρας είναι ότι όσο ανεβαίνουμε ψηλότερα τόσο πέφτει η θερμοκρασία. Ενώ η θερμοκρασία στο έδαφος είναι περίπου 15^{o}C στο όριο της τροπόσφαιρας φτάνει μέχρι και τους -80 ^{o}C, πάλι ανάλογα με τον τόπο στον οποίο βρισκόμαστε.
Στην τροπόσφαιρα συμβαίνουν όλα τα μετεωρολογικά φαινόμενα (βροχές, άνεμοι, καταιγίδες). Αποτελεί το μεγαλύτερο τμήμα της ατμόσφαιρας: το 75% της συνολικής ατμοσφαιρικής μάζας βρίσκεται στην τροπόσφαιρα.
Πάνω από την τροπόσφαιρα και για μερικά χιλιόμετρα ακόμη, υψώνεται η τροπόπαυση. Στην τροπόπαυση η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

2.2 ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΑ

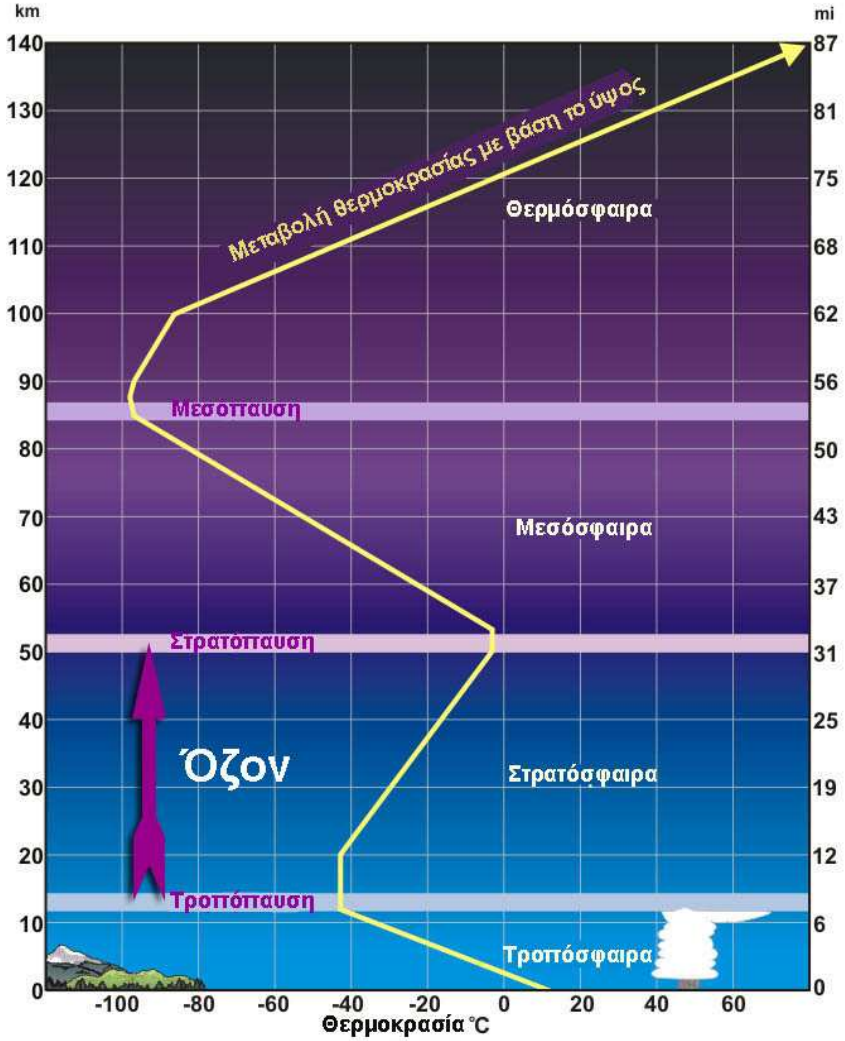
Πάνω από την τροπόπαυση εκτείνεται η στρατόφαιρα. Μέχρι το ύψος των 35Km η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και κατόπι αρχίζει και αυξάνεται σημαντικά μέχρι το ύψος των 50km όπου φτάνει στους 0^{o}C. Η αύξηση της θερμοκρασίας στη στρατόσφαιρα οφείλεται στο όζον.
Χαρακτηριστικό της στρατόσφαιρας είναι η μεγάλη ξηρασία. Δεν υπάρχουν υδρατμοί.
Πάνω από την στρατόσφαιρα για λίγα χιλιόμετρα, υπάρχει η στρατόπαυση, όπου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

2.3 ΜΕΣΟΣΦΑΙΡΑ

Η μεσόσφαιρα εκτείνεται από το τέλος της στρατόπαυσης μέχρι την αρχή της μεσόπαυσης, που βρίσκεται σε ύψος 80km. Η θερμοκρασία πέφτει συνεχώς και φτάνει στους -100^{o}C.
Η μεσόπαυση είναι η πιο ψυχρή περιοχή της γήινης ατμόσφαιρας. Οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίας οφείλονται στην απουσία όζοντος σ' αυτά τα μεγάλα ύψη.
Στη μεσόπαυση, και ιδιαίτερα σε περιοχές κοντά στους πόλους της Γης, παρατηρούνται συχνά τα "φωτεινά φωσφορίζοντα νέφη". Αυτά είναι σύννεφα που αποτελούνται από κομματάκια σκόνης που είναι καλυμμένα με πάγο.

2.4 ΘΕΡΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η θερμοκρασία στην θερμόσφαιρα παραμένει σταθερή για τα πρώτα 10km. Κατόπιν αρχίζει και αυξάνεται μέχρι το ύψος των 500km περίπου όπου και φτάνει στους -20^{o}C.
Η θερμόσφαιρα είναι πολύ αραιή και τη θεωρούμε ως το τέλος της γήινης ατμόσφαιρας. Πέρα από αυτή απλώνεται το διάστημα.



2.5 ΤΟ ΟΖΟΝ ΩΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

2.5.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΑ

Το όζον στη στρατόσφαιρα παράγεται από τις φωτοχημικές αντιδράσεις διάσπασης του O_2. Συγκεκριμένα, το στρατοσφαιρικό O_2 απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία με μήκη κύματος μικρότερα των 240 nm και διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{O_{2(g)} \rightarrow 2O^{\bullet}_{(g)} \quad με\ \lambda<240nm}$$

Τα άτομα του οξυγόνου που προκύπτουν έχουν υψηλή ενέργεια και αντιδρούν με μόρια οξυγόνου δίνοντας μόρια όζοντος σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow O_{3(g)}}$$

Αυτή η αντίδραση είναι εξώθερμη και το αποτέλεσμα των δύο προηγούμενων αντιδράσεων είναι η μετατροπή τριών μορίων O_2 σε δύο μόρια O_3 με ταυτόχρονη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε θερμότητα.
Το O_3 απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία με μήκη κύματος από 240 nm μέχρι 290nm. Αυτή η ακτινοβολία αναγκάζει το O_3 να διασπαστεί σε μοριακό και ατομικό οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{O_{3(g)} \rightarrow \quad O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)} \quad με\ \lambda<290nm}$$

Αυτή η αντίδραση είναι επίσης εξώθερμη. Το συνολικό αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης και της προηγούμενης είναι η μετατροπή της υπεριώδους ακτινοβολίας σε θερμότητα.
Στη συνέχεια τα άτομα του οξυγόνου αντιδρούν με το οξυγόνο (O_2) ξανασχηματίζοντας όζον (O_3) :

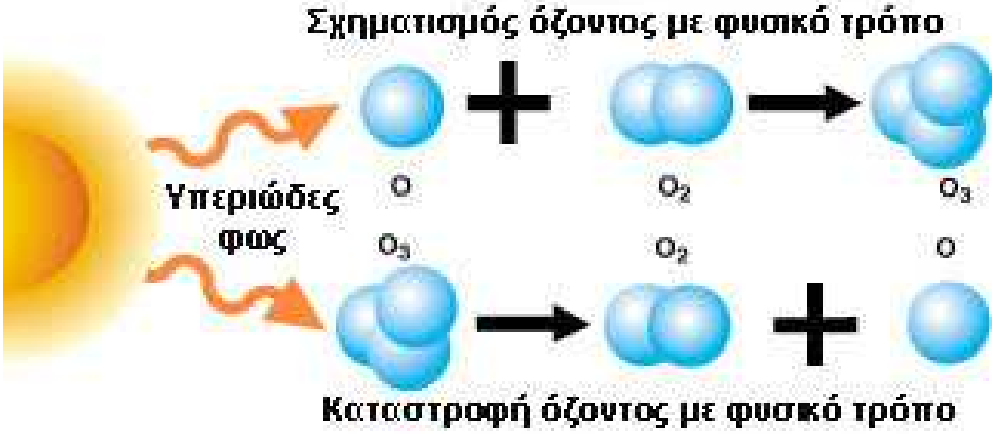
$$\mathbf{O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow O_{3(g)}}$$

αλλά και με το όζον μετατρέποντάς το σε οξυγόνο:

$$\mathbf{O^{\bullet}_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow 2O_{2(g)}}$$

Συνολικά λειτουργεί ένας φυσικός κύκλος κατά τον οποίο το όζον συνεχώς δημιουργείται και καταστρέφεται, με σταθερό ρυθμό. Επομένως υπό κανονικές συνθήκες, η συγκέντρωση του όζοντος στην ατμόσφαιρα παραμένει σταθερή. Κατά συνέπεια το όζον στη στρατόσφαιρα αποτρέπει

την είσοδο της υπεριώδους ακτινοβολίας στα κατώτερα στρώματα της γήινης ατμόσφαιρας.



2.5.2 ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΤΗΣ ΥΠΑΡΞΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΑ

Η ύπαρξη του O_3 στη στρατόσφαιρα είναι πολύ σημαντική για την προστασία της ζωής στα χαμηλότερα στρώματα μια και απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία η οποία εάν θα περνούσε θα ήταν επιβλαβής για τη ζωή μια και θα συνέβαλε:

α) στην αύξηση του φαινομένου του θερμοκηπίου,
β) στην αύξηση μεταλλάξεων στους ζωντανούς οργανισμούς,
γ) στην πρόκληση έντονων ερεθισμών στα μάτια,
δ) στην πρόωρη γήρανση,
ε) στην πρόκληση καρκίνου του δέρματος,
στ) στην παρεμπόδιση ανάπτυξης των οργανισμών του φυτοπλαγκτού με σοβαρές επιπτώσεις στις τροφικές αλυσίδες των οικοσυστημάτων.

2.5.3 ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

Ο Paul Crutzen, διευθυντής του τμήματος «Περιβαλλοντικής Χημείας» του Ινστιτούτου Max Plank στη Γερμανία, έδειξε το 1970 ότι τα οξείδια του αζώτου συμμετέχουν στην αποσύνθεση του O_3 σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$\mathbf{O_{3(g)} \rightarrow \quad O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)}}$$
$$\mathbf{NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)}}$$
$$\mathbf{NO_{2(g)} + O^{\bullet}_{(g)} \rightarrow NO_{(g)} + O_{2(g)}}$$
$$\text{----------}$$
$$\mathbf{2O_{3(g)} \rightarrow \quad 3O_{2(g)}}$$

Ο Grutzen περιέγραψε πώς το N_2O, που παράγεται στα χαμηλότερα γήινα στρώματα, όταν φτάνει στη στρατόσφαιρα και με επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας μετατρέπεται σε NO το οποίο καταλυτικά καταστρέφει το όζον.
Μερικά χρόνια αργότερα οι F.Sherwood Rowland, καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας και ο Mario Molina, καθηγητής περιβαλλοντικών μελετών στο τεχνολογικό ινστιτούτο της Μασσαχουσέτης, περιέγραψαν έναν παρόμοιο μηχανισμό καταστροφής του όζοντος από τους χλωροφθοράνθρακες (ενώσεις που περιέχουν χλώριο, φθόριο και άνθρακα).
Οι χλωροφθοράνθρακες που παράγονται στα κατώτερα στρώματα της γήινης ατμόσφαιρας από ανθρώπινες δραστηριότητες, είναι αδρανείς ενώσεις, όπως και το N_2O, ώστε φτάνουν τελικά στη στρατόσφαιρα όπου με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας ελευθερώνουν άτομα χλωρίου τα οποία καταστρέφουν καταλυτικά το όζον σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$\mathbf{CFCl_3 + UV\ Light \rightarrow CFCl_2 + Cl^{\bullet}}$$
$$\mathbf{O_{3(g)} \rightarrow O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)}}$$
$$\mathbf{Cl^{\bullet}_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow ClO^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)}}$$
$$\mathbf{ClO^{\bullet}_{(g)} + O^{\bullet}_{(g)} \rightarrow Cl^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)}}$$

$$\mathbf{2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}}$$

Οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας σειράς βιομηχανικών προϊόντων, όπως αεροζόλ, διογκωτικά για πολυουρεθάνες και άλλα πλαστικά, σε συστήματα ψύξης και κλιματισμού και ως διαλύτες στη βιομηχανία. Οι CFCs έχουν μεγάλο χρόνο ζωής και χαμηλό κόστος παραγωγής. Ένα άτομο χλωρίου καταστρέφει 1.000.000 περίπου μόρια όζοντος. Έτσι το ατμοσφαιρικό όζον ελαττώνεται με ταχύ ρυθμό και στη θέση προκύπτει μία «τρύπα», απ' όπου η επικίνδυνη υπεριώδης ακτινοβολία περνά ανενόχλητη και φτάνει ως την επιφάνεια της γης. Μια διεθνής συμφωνία που επιτεύχθηκε το 1987 στο Μόντρεάλ για τις ουσίες που καταστρέφουν το στρώμα του όζοντος κατήργησε σταδιακά την παραγωγή τους από το 2000.
Στους παραπάνω επιστήμονες **Paul Crutzen, F.Sherwood Rowland και Mario Molina** απονεμήθηκε το 1995 το βραβείο Νόμπελ Χημείας.

2.5.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ

Τα αέρια που συμμετέχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό στη σύσταση της ατμόσφαιρας είναι το οξυγόνο και το άζωτο. Το όζον αποτελεί ένα από τα συστατικά της γήινης ατμόσφαιρας και παρόλο που συνιστά μικρό μόνο ποσοστό των συστατικών της, αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την ύπαρξη της ζωής πάνω στον πλανήτη. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος στον αέρα παρατηρούνται στη στρατόσφαιρα (10 ppm), σε ύψος 20-25 Km (1/100.000) ενώ στην τροπόσφαιρα η συγκέντρωσή του είναι 0,03-0,04 ppm.
Το όζον είναι μια αλλοτροπική μορφή του στοιχείου οξυγόνου. Στην πιο σταθερή του μορφή, το στοιχείο οξυγόνο βρίσκεται ως διατομικό μόριο (O_2). Τα μόρια του όζοντος περιέχουν τρία άτομα οξυγόνου (O_3) και είναι ασταθή σε σχέση με το O_2. Το όζον είναι ένα πολύ δραστικό αέριο και ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις θεωρείται ερεθιστικό και τοξικό.

Με φυσικό τρόπο παράγεται σε μικρές ποσότητες στην ανώτερη γήινη ατμόσφαιρα και στον αέρα της χαμηλότερης ατμόσφαιρας μετά από έντονα καιρικά φαινόμενα με αστραπές.
Σε θερμοκρασία δωματίου το όζον είναι ένα ελαφρώς μπλε αέριο με μια χαρακτηριστική, έντονη μυρωδιά που μπορούμε να την αισθανθούμε στον εισπνεόμενο αέρα μετά από μια καταιγίδα ή πλησιάζοντας κοντά σε φωτοτυπικά μηχανήματα.
Υγροποιείται σε σκούρο μπλε υγρό στους -112˚C και στερεοποιείται στους -193˚C. Το O_3 είναι πολύ πιο δραστικό απ' ότι το O_2. Είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο, δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μετά το φθόριο (F_2).
Στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας το O_3 μπορεί να σχηματιστεί όταν μίγμα O_2 και NO_2 εκτεθούν στην ηλιακή ακτινοβολία. Τέτοια μίγματα εμφανίζονται στο ρυπασμένο αέρα μεγάλων αστικών πόλεων. Η συγκέντρωση του NO_2 στον αέρα είναι συνήθως πολύ χαμηλή, επειδή το N_2 και το O_2 δεν αντιδρούν υπό κανονικές συνθήκες. Ωστόσο μέσα στους κυλίνδρους των μηχανών εσωτερικής καύσης, όπου αναπτύσσονται μεγάλες θερμοκρασίες, μπορούν να αντιδράσουν σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)}}$$

Στη συνέχεια το NO οξειδώνεται από το O_2 του αέρα σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}}$$

Το NO_2 είναι ένα ερυθροκαστανό αέριο, το οποίο διασπάται με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{NO_{2(g)} + UV\ Light \rightarrow NO_{(g)} + O^{\bullet}_{(g)}}$$

Το άτομο του οξυγόνου που σχηματίζεται από την παραπάνω αντίδραση είναι εξαιρετικά δραστικό και αντιδρά εύκολα με το O_2 της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας όζον σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow O_{3(g)}}$$

Τις ηλιόλουστες μέρες, όπου η ρύπανση σε NO_2 είναι υψηλή λόγω κυκλοφορίας των αυτοκινήτων, η συγκέντρωση του O_3 στον αέρα μπορεί να φτάσει σε επίπεδα που είναι επικίνδυνα για τα φυτά και τα ζώα.

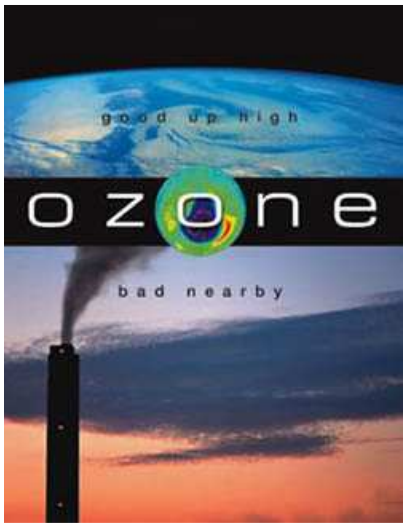
2.5.5 ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΤΗΣ ΥΠΑΡΞΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ

Το τροποσφαιρικό όζον έχει πολλαπλή σημασία για την ατμόσφαιρα της γης. Το τροποσφαιρικό όζον κατέχει κεντρικό ρόλο στην χημεία της τροπόσφαιρας καθώς αποτελεί την βασική πηγή του πιο σημαντικού οξειδωτικού μέσου στην τροπόσφαιρα, της ρίζας του υδροξυλίου (OH). Το υδροξύλιο αποτελεί το ισχυρότερο «απορρυπαντικό» της ατμόσφαιρας που την καθαρίζει από μια σειρά οργανικών και ανόργανων ενώσεων που εκπέμπονται από φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές. Κατά την έλλειψη της ρίζας του υδροξυλίου όλες αυτές οι ενώσεις θα είχαν πολύ μεγάλο χρόνο ζωής και θα συσσωρεύονταν στα ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας δρώντας επικουρικά στο γνωστό φαινόμενο του θερμοκηπίου που προκαλείται από ενώσεις όπως το CO_2, το CH_4 και βέβαια οι υδρατμοί. Αυτό θα είχε σαν συνέπεια ότι μια σειρά από αέριες ενώσεις που δεν συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου θα συνέβαλλαν σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες στο πλανήτη μας.

Από την άλλη πλευρά όμως, το τροποσφαιρικό όζον που βρίσκεται στα υψηλότερα στρώματα της τροπόσφαιρας είναι από μόνο του ένα αέριο που συμβάλλει και αυτό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.
Η σημασία του τροποσφαιρικού όζοντος έγκειται όμως και στις συνέπειες που έχει τόσο στον άνθρωπο όσο και στο φυτικό βασίλειο και τα διάφορα υλικά.
Όσον αναφορά τις επιπτώσεις του όζοντος στον άνθρωπο, η συνεχής έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές τιμές όζοντος μπορεί να του προκαλέσει μόνιμη βλάβη στους πνεύμονες. Ακόμα και όταν το όζον είναι σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις η εισπνοή του μπορεί να προκαλέσει μια σειρά από προβλήματα υγείας όπως πόνους στο

στήθος, βήχα, ερεθισμό του λαιμού, συμφόρηση, και να επιδεινώσει καρδιακά προβλήματα, βρογχίτιδα, εμφύσημα και άσθμα. Το Όριο Ενημέρωσης Πληθυσμού που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι 53 ppb.

Το όζον είναι από μόνο του ένα οξειδωτικό μέσο και είναι φυτο-τοξικό στοιχείο που σημαίνει ότι όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις γίνεται επικίνδυνο για τα φυτά και δάση καθώς επηρεάζει την ικανότητα τους να παράγουν και να αποθηκεύουν τροφή κάνοντας τα έτσι πιο ευάλωτα στις αρρώστιες, τα έντομα και τις άσχημες καιρικές συνθήκες. Το όριο φυτο-τοξικότητας που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι 32 ppb.
Το όζον ως οξειδωτικό μέσο επιδρά και σε διάφορα οργανικά υλικά, όπως:
α) σε φυσικές και συνθετικές οργανικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται στην ζωγραφική, στις εξωτερικές ζωγραφισμένες διακοσμήσεις κτιρίων, ή σε βαφή υφασμάτων,
β) στο φυσικό καουτσούκ,
γ) στα συνθετικά ελαστικά υλικά,
δ) σε υλικά από κυτταρίνη όπως το χαρτί, ο πάπυρος,
ε) σε λινά υφάσματα, λινές κλωστές,
στ) σε μέταλλα.
Επομένως η ρύπανση του όζοντος συνδέεται άμεσα και με προβλήματα υποβιβασμού της ποιότητας ζωής καθώς και της πολιτισμικής κληρονομιάς παγκοσμίως.



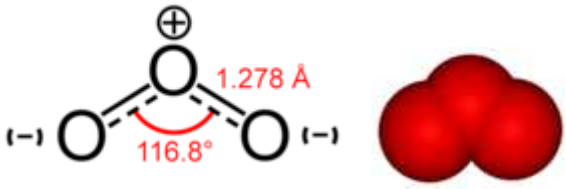
Το όζον χαμηλά στο έδαφος είναι ένας ρύπος που συνδέεται με το φωτοχημικό νέφος σε αστικά κέντρα και γύρω από αυτά, όπου μπορεί να προκαλέσει ποικίλα προβλήματα στον άνθρωπο και την φύση όταν ξεπεραστούν κάποιες οριακές τιμές. Για αυτό τον λόγο έχει επικρατήσει να αποκαλούμε το τροποσφαιρικό όζον ως το «κακό» όζον. Είναι χαρακτηριστική η φράση για το όζον **« good up high, bad nearby »** που σημαίνει καλό εκεί ψηλά, κακό εδώ γύρω.

2.5.6 ΓΝΩΡΙΜΙΑ ΜΕ ΤΟ ΟΖΟΝ - ΟΙ ΙΣΧΥΡΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΟΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ

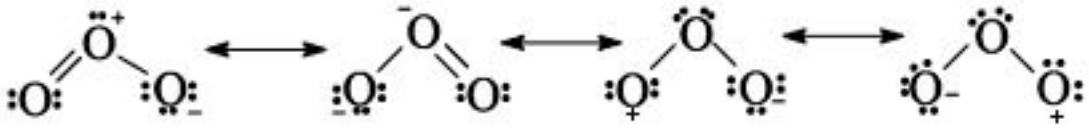
ΓΝΩΡΙΜΙΑ ΜΕ ΤΟ ΟΖΟΝ

Το Όζον (0_3) ανακαλύφθηκε από τον Ελβετό χημικό Christian Friedrich Schonbein το 1839. Το ονόμασε όζον,(όζω, μυρίζω) από τη διαπεραστική μυρωδιά του, που γίνεται αισθητή όταν αυτό σχηματίζεται κατά τη λειτουργία ορισμένων ηλεκτρονικών συσκευών, όπως στα παλαιά φωτοαντιγραφικά μηχανήματα. Ακόμη και στα χρόνια του Ομήρου γνώριζαν την οσμή που αναδυόταν κατά τη διάρκεια των καταιγίδων. Κατά τη διάρκεια του πρώτου παγκόσμιου πολέμου (1915), το αέριο χρησιμοποιήθηκε για τη θεραπεία των πληγών στους τραυματίες και από τότε χρησιμοποιείται επίσης για να καθαρίσει το πόσιμο νερό σε μεγάλες πόλεις των ΗΠΑ, της Γαλλίας (στη Νίκαια απολυμαίνεται το νερό της πόλης από το 1906 μέχρι σήμερα), της Γερμανίας, της Αγγλίας, της Ιαπωνίας κ.α.

Αν και πολλές φορές αναφέρεται ως επιβλαβές, όπως οτιδήποτε άλλο σε αυτόν τον πλανήτη, εάν χρησιμοποιηθεί σωστά, είναι ευεργετικό για τον άνθρωπο. Στην πραγματικότητα η ζωή θα γινόταν «αφόρητη» χωρίς όζον στην ατμόσφαιρά μας. Η εισπνοή υψηλών συγκεντρώσεων είναι πράγματι επιβλαβής στους πνεύμονες, αλλά στις κατάλληλες συγκεντρώσεις, το όζον καθαρίζει τον αέρα που αναπνέουμε και

Όζον	
	
Γενικά	
Συστηματική ονομασία	Τριοξυγόνο
Μοριακός τύπος	O_3
Σχετική Μοριακή μάζα	47.998 g/mol
Εμφάνιση	Ελαφρώς μπλε αέριο
CAS number	[10028-15-6]
Ιδιότητες	
Πυκνότητα Φυσική κατάσταση	2.144 g/l (0 °C), Αέριο
Διαλυτότητα στο νερό	0.105 g/100 ml (0 °C)
Σημείο πήξεως	80.7 K, −192.5 °C
Σημείο ζέσεως	161.3 K, −111.9 °C
Θερμοδυναμικά Δεδομένα	
Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού $\Delta H°_{(f)}$solid	+142.3 kJ/mol
Εντροπία $S°_{solid}$	237.7 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

απολυμαίνει το νερό. Από υγειονομικής άποψης, η έκθεση σε 1.000 ppm όζοντος για 30 δευτερόλεπτα μπορεί να προκαλέσει έναν ελαφρύ ερεθισμό, ενώ η ισοδύναμη έκθεση σε αέριο χλώριο συχνά αποβαίνει μοιραία.



Τέσσερις ηλεκτρονιακές δομές συντονισμού για το όζον

Η επεξεργασία νερού και λυμάτων με αέριο όζον (O_3), κερδίζει συνεχώς έδαφος τα τελευταία 20 χρόνια, ειδικότερα στις βιομηχανικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας σταδιακά και σταθερά το χλώριο. Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και ασφαλέστερο στη χρήση, συγκρινόμενο με άλλα οξειδωτικά μέσα.
Οι συνήθεις συγκεντρώσεις ανίχνευσης όζοντος είναι γύρω στα 0.1ppm και το αέριο έχει χρόνο ζωής γύρω στα 30 λεπτά, από εκεί και πέρα μετατρέπεται σε οξυγόνο. Λόγω του μικρού χρόνου ζωής, το όζον χρησιμοποιείται αμέσως μετά την γέννησή του. Η οσμή που εκλύει το όζον το καθιστά αμέσως αναγνωρίσιμο.

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΟΖΟΝΤΟΣ

Το όζον είναι 10 έως 100 φορές πιο ισχυρό από το υποχλωριώδες οξύ και έχει 3.125 φορές ταχύτερη δράση από τις χλωριούχες ενώσεις που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως στην επεξεργασία του νερού, αλλά και σε άλλες απολυμαντικές εφαρμογές. Αυτό που κάνει το όζον τόσο αποτελεσματικό απολυμαντικό είναι το εξαιρετικά υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής (2,07 V). Υπάρχει μόνο ένα στοιχείο με υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής από το όζον κι αυτό είναι το φθόριο.
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής υπολογίζεται σε Volts και μετρά την ευκολία με την οποία ένα οξειδωτικό προκαλεί οξείδωση. Αυτό σημαίνει ότι οι ουσίες με χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής οξειδώνονται από ουσίες με υψηλότερο δυναμικό. Ο παρακάτω πίνακα δείχνει ότι, με την εξαίρεση του φθορίου, όλα τα συνήθη οξειδωτικά και απολυμαντικά που χρησιμοποιούνται για απολύμανση και στην επεξεργασία του νερού και των λυμάτων έχουν χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής από το όζον, άρα υστερούν κατά πολύ σε ικανότητα καταστροφής ιών και βακτηριδίων και οξείδωσης οργανικών και ανόργανων ουσιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 25°C

	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ	Volts		ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ	Volts
1)	Φθόριο (F_2)	2,87	8)	Διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2)	1,27
2)	Όζον (O_3)	2,07	9)	Οξυγόνο (O_2)	1,23
3)	Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)	1,78	10)	Χρωμικό οξύ (($H_2Cr_2O_4$)	1,21
4)	Υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$)	1,70	11)	Βρώμιο (Br_2)	1,09
5)	Υποβρωμιώδες οξύ (HOBr)	1,59	12)	Νιτρικό οξύ (HNO_3)	0,94
6)	Υποχλωριώδες οξύ ((HOCl)	1,49	13)	Ιώδιο (I_2)	0,54
7)	Χλώριο (Cl_2)	1,36			

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΜΕ ΑΛΛΑ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η απομάκρυνση του ρυπαντικού φορτίου από λύματα και απόβλητα γίνεται με συνδυασμό φυσικών, χημικών, φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές έχουν ως στόχο τη δέσμευση και αφαίρεση των ρύπων από τη μάζα του νερού. Το σύνολο των διεργασιών αυτών αποτελεί τη διαδικασία της επεξεργασίας.

Κύρια επιδίωξη της διαδικασίας επεξεργασίας είναι η απαλλαγή της μάζας του αποβλήτου από τους ρύπους και δευτερεύουσα επιδίωξη η εξουδετέρωση των ρύπων.

Η προεπεξεργασία διασφαλίζει την ομαλή λειτουργία και απόδοση των συστημάτων επεξεργασίας που ακολουθούν. Στο στάδιο αυτό εφαρμόζονται για παράδειγμα:

Εσχαρισμός
Κοσκίνισμα (μηχανικά φίλτρα)
Εξάμμωση
Απομάκρυνση ελαιωδών

Ομογενοποίηση – εξισορρόπηση (ρυπαντικού και υδραυλικού φορτίου)
Επίπλευση

ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Εσχαρισμός

Οι εσχάρες χρησιμοποιούνται για τη συγκράτηση μεγάλων τεμαχίων που περιέχονται στα απόβλητα όπως κομμάτια ξύλων, σακούλες, κ.λπ.

Κόσκινα

Σε μερικές εφαρμογές, τα κόσκινα είναι συνήθως βυθισμένα στο κανάλι τροφοδοσίας και συγκρατούν διάφορα στερεά που παρασύρει το νερό/απόβλητο.

Τεμαχιστές

Ο τεμαχισμός των στερεών ως διεργασία προεπεξεργασίας βρίσκει μεγαλύτερη εφαρμογή στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Χρησιμοποιούνται για τον τεμαχισμό στερεών που διέφυγαν των εσχαρών.

Εξάμμωση

Η εξάμμωση έχει ως στόχο την αφαίρεση από το ρεύμα των αποβλήτων/νερού χαλικιών, άμμου και άλλων ανόργανων στερεών, που προκαλούν αποθέσεις τα κανάλια και τις σωληνώσεις.

Απομάκρυνση ελαιωδών και λιπαρών ενώσεων

Είναι αναγκαία σε μία σειρά περιπτώσεων ως ακολούθως:

- Απομάκρυνση ελαιωδών από τα επιφανειακά νερά πριν την κύρια επεξεργασία του νερού
- Απομάκρυνση λιπαρών κατά την προεπεξεργασία των αστικών λυμάτων
- Απομάκρυνση ελαιωδών προσμίξεων από τα υγρά απόβλητα των διυλιστηρίων πετρελαίου και άλλων βιομηχανιών.

Ομογενοποίηση – εξισορρόπηση

Χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις που έχουμε μεγάλες διακυμάνσεις στην ποιότητα και στην ποσότητα των αποβλήτων. Για το σκοπό αυτό τα

διάφορα απόβλητα συγκεντρώνονται σε μία μεγάλη δεξαμενή μέσα στην οποία ομογενοποιούνται τα χαρακτηριστικά τους και εξισορροπούνται οι διακυμάνσεις των βιολογικών φορτίων. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως στα βιομηχανικά απόβλητα.

Επίπλευση

Χρησιμοποιείται για απόβλητα που μεταφέρουν σημαντικό φορτίο από λεπτά αιωρούμενα στερεά με ειδικό βάρος μικρότερο του νερού και απαιτούν μεγάλο χρόνο καθίζησης και προέρχονται από βιομηχανίες όπως βυρσοδεψεία, διυλιστήρια πετρελαίου, σφαγεία, κ.λπ. Η επίπλευση των αιωρουμένων στερεών επιταχύνεται με τη διοχέτευση αέρα στα απόβλητα ώστε να τα ανεβάσουν στην επιφάνεια. Η απόδοση του συστήματος βελτιώνεται με προσθήκη χημικών ουσιών.

Απλή καθίζηση

Τα υγρά απόβλητα οδηγούνται σε μία δεξαμενή όπου παραμένουν για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα. Στο διάστημα αυτό τα περισσότερα αιωρούμενα σωματίδια κατακάθονται με τη βοήθεια του πεδίου βαρύτητας.

ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κροκίδωση – Συσσωμάτωση

Η κροκίδωση είναι μία χημική μέθοδος επεξεργασίας των αποβλήτων που αποσκοπεί στην απομάκρυνση των κολλοειδών σωματιδίων που δύσκολα κατακάθονται μόνο με την επίδραση της βαρύτητας (απλή καθίζηση). Για το σκοπό αυτό στα απόβλητα προστίθενται κατάλληλες χημικές ενώσεις με στόχο την αύξηση της ικανότητας του συστήματος για απομάκρυνση λάσπης. Παραδείγματα κροκιδωτικών μέσων είναι το θειικό αλουμίνιο, (alum), το υδροξείδιο του ασβεστίου (lime, υδράσβεστος), και γενικά τα χλωριούχα, τα θειικά ή τα μικτά άλατα του σιδήρου και του αλουμινίου, οι οργανικοί πολυηλεκτρολύτες, κ.λπ. Οι πολυηλεκτρολύτες είναι συνθετικά πολυμερή που η μονομερής τους μονάδα περιέχει ιονιζόμενες ομάδες, π.χ. COOH, $-SO_3H$, $-NH_2$, κ.λπ.

Χημική Κατακρήμνιση – καταβύθιση

Ως χημική κατακρήμνιση ή καταβύθιση ονομάζεται η διεργασία η οποία αποσκοπεί στην προσθήκη χημικών μέσων με στόχο την αλλαγή της φυσικής κατάστασης των διαλυμένων και αιωρουμένων στερεών μέσα στο

απόβλητο. Εφαρμόζεται για την απομάκρυνση του φωσφόρου, των βαρέων μετάλλων και για τη βελτίωση της απόδοσης των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης. Τα χημικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται για τη χημική καταβύθιση είναι: $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$, $Fe(SO_4)_3$. Με τη μέθοδο αυτή, είναι δυνατό να απομακρυνθεί το 80-90% των αιωρουμένων στερεών, το 50-80% του BOD και το 80-90% των βακτηρίων.

Εξουδετέρωση

Είναι επίσης μία χημική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων που σκοπό έχει την ομαλοποίηση του pH για την ομαλή λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού. Παράλληλα επιτυγχάνεται και αφαίρεση βαρέων μετάλλων που καταβυθίζονται ως αδιάλυτα υδροξείδια. Τα συνήθη χημικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται για την αύξηση του pH είναι: $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO, MgO, NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $Mg(OH)_2$. Τα συνήθη χημικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται για την αύξηση του pH είναι: H_2CO_3, HCl, H_2SO_4.

Χημική Οξείδωση

Οξείδωση (αντίστοιχα αναγωγή) καλείται οποιαδήποτε αντίδραση συνοδεύεται από αύξηση (αντίστοιχα ελάττωση) του αριθμού οξείδωσης των συστατικών ατόμων, ως αποτέλεσμα μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των συμμετεχόντων ειδών (ενώσεων – στοιχείων). Οξείδωση είναι η απομάκρυνση ηλεκτρονίων και αναγωγή η πρόσληψη.

Οι δύο δράσεις τελούνται πάντοτε μαζί ασχέτως αν συνήθως αναφέρεται μόνο η μία (αντίδραση ενδιαφέροντος).

Σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής συμμετέχουν τόσο οργανικές όσο και ανόργανες ενώσεις.

Ένας τύπος οξείδωσης (ταχύτατης και ποσοτικής) είναι και η καύση – incineration.

Η οξείδωση μπορεί να συμβαίνει είτε στην υγρή (υδατική ή οργανική) είτε στην αέρια φάση.

Μπορεί να είναι ετερογενής (παρουσία τουλάχιστον δύο φάσεων) ή ομογενής, καταλυτική ή μη.

Η χημική οξείδωση στα υγρά απόβλητα είναι μία διεργασία μετατροπής των ανεπιθύμητων ενώσεων σε ενώσεις που ενοχλούν λιγότερο ή και καθόλου και έτσι βελτιώνεται η ποιότητα του αποβλήτου. Οι ουσίες οι οποίες επιδέχονται οξείδωση είναι:

- Ανόργανες: Mn^{2+}, Fe^{2+}, S^{2-}, CN^-, SO_3^{2-}, NH_3

- Οργανικές: φαινόλες, αμίνες, χουμικά οξέα, ινδόλες, ζιζανιοκτόνα, χλωριωμένοι διαλύτες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

(PAHs), βενζόλιο, τολουόλιο άλλες ενώσεις που προκαλούν οσμές, γεύσεις, χρώμα, κ.λπ.
Τα κύρια οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι: οξυγόνο (O_2), όζον (O_3), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$), χλώριο (Cl_2), διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2), υποχλωριώδη άλατα (NaClO), ρίζα υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$).

Οξυγόνο (O_2)
- Είναι αέριο λίγο διαλυτό στο νερό (9 mg/L στους 20^{o}C).
- Όταν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, προτιμάται διότι είναι φθηνό και ασφαλές.
- Χρησιμοποιείται ως αέριο και παρέχεται μέσω διαχυτήρων (diffusers), φυσητήρων (aerators), (gas spargers) κλπ.
- Εναλλακτικά μπορεί να παραχθεί επιτόπου με κρυογενική απόσταξη ατμοσφαιρικού αέρα ή με ρόφηση/εκρόφηση με αλλαγή πίεσης (PSA – pressure swing adsorption).
- Χρησιμοποιείται και ως υγρό υπό πίεση (μη οικονομικό για διεργασία μεγάλης κλίμακας).
- Η τεχνολογία οξυγόνου είναι ευρέως διαδεδομένη από την επεξεργασία πόσιμου νερού και αστικών λυμάτων.
- Βάσει της θερμοδυναμικής μπορεί να οξειδώσει τις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Επειδή όμως οι ρυθμοί οξείδωσης είναι ιδιαίτερα χαμηλοί σε συνθήκες περιβάλλοντος, δεν χρησιμοποιείται για χημική οξείδωση σ’ αυτές τις συνθήκες.
- Για την οξείδωση των μετάλλων μετάπτωσης (transition metals) δεν υπάρχουν κινητικοί περιορισμοί.
- Για την οξείδωση Fe(II) χρησιμοποιείται pH πάνω από 7
- Για την οξείδωση Mn(II) χρησιμοποιείται pH πάνω από 10.

Όζον (O_3)
- Η χρήση του όζοντος ως οξειδωτικού στα απόβλητα βασίζεται στην ισχυρή οξειδωτική του δράση με αποτέλεσμα να αντιδρά με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις όπως φαινόλες, χλωριωμένες ενώσεις, μερκαπτάνες, ινδόλες, ζιζανιοκτόνα, PAHs, τις ανόργανες ενώσεις όπως κυανιούχα, σίδηρο, μαγγάνιο και τους μικροοργανισμούς. Εξαφανίζει το χρώμα και τη γεύση του νερού.
- Στο νερό διασπάται προς παραγωγή ριζών υδροξυλίου, λιγότερο εκλεκτικών και πιο δραστικών από αυτό.

Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)
- Είναι άχρωμο και άοσμο υγρό διαθέσιμο σε διαλύματα 70 και 30% (Perhydrol).
- Τα πυκνά διαλύματα είναι τοξικά και ερεθιστικά.

- Η διάσπασή του (σε ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον) δίνει νερό και οξυγόνο κατά το σχήμα $\mathbf{2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2}$
- Το οξυγόνο (εν τω γεννάσθαι) είναι ιδιαίτερα δραστικό (απολύμανση τραυμάτων λόγω αυθόρμητης διάσπασης παρουσία καταλάσης στους ιστούς).
- Η δράση αυτή λαμβάνει χώρα με χαμηλή ταχύτητα απουσία καταλυτών, παρουσία τους όμως μπορεί να γίνει εκρηκτική. Για τη συντήρηση διαλυμάτων υπεροξειδίου απουσία φωτός προστίθενται σταθεροποιητές (φωσφορικά, πυροφωσφορικά, άλατα κασσιτέρου).
- Οι δραστικές μορφές στις οποίες διασπάται είναι συνδυασμοί H-O και ενδεικτικά: HO_2^-, OH^-, ατομικό O, υπεροξέα (peracids – RCO_3H κλπ), μεταλλικά υπεροξέα M(OH)(OOH).
- Επειδή τα κατάλοιπά του είναι δυνάμει επικίνδυνα (έκρηξη από ανεξέλεγκτη παραγωγή αερίου οξυγόνου ή σχηματισμός ανεπιθύμητων – τοξικών παραπροϊόντων), η περίσσειά του συνήθως καταστρέφεται.
- Το κόστος του είναι υψηλό συγκρινόμενο με άλλα οξειδωτικά.
- Στην επεξεργασία αποβλήτων εφαρμόζεται σε:
  - ✓ **α)** Διάσπαση των παραμενόντων OCl_2, μετά από χλωρίωση,
  - ✓ **β)** Επεξεργασία θειούχων σύμφωνα με τις δράσεις:
    $\mathbf{H_2O_2 + HS^- \rightarrow H_2O + OH^- + S}$ **PH<7**
    $\mathbf{4H_2O_2 + HS^- \rightarrow 4H_2O + H^+ + SO_4^{2-}}$ **PH>8**
  - ✓ **γ)** Επεξεργασία θειολών, παρουσία καταλύτη Fe(II) ή Cu(II)
  - ✓ **δ)** Επεξεργασία SO_2 ή θειωδών σε όξινες ή ουδέτερες συνθήκες
  - ✓ **ε)** Επεξεργασία κυανιούχων σύμφωνα με το σχήμα:
    $\mathbf{H_2O_2 + CN^- \rightarrow H_2O + CNO^-}$
    $\mathbf{2H_2O + CNO^- \rightarrow NH_3 + HCO_3^-}$
    σε pH 9-10 είτε χωρίς καταλύτη είτε με άλατα χαλκού για την επεξεργασία πολύ αραιών διαλυμάτων (<100 mg/L).
  - ✓ **στ)** Επεξεργασία φαινολών:
    -μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις αρωματικού δακτυλίου
    -Τοξικές – χρησιμοποιούνται ως μικροβιοκτόνα
    -Μη αντιμετωπίσιμες από μικροοργανισμούς καθαρισμού σε υψηλές συγκεντρώσεις – χαρακτηριστικές των βιομηχανικών αποβλήτων
    -Παρούσες σε απόβλητα διυλιστηρίων, επεξεργασίας άνθρακα και πίσσας.
  - ✓ **ζ) Επεξεργασία χρώματος**
    -Οφείλεται σε χρωστικές ενώσεις υφαντουργίας και δημιουργεί πρόβλημα διάθεσης ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις
    -Σε χαμηλές συγκεντρώσεις προτιμάται η οξείδωση από την απορρόφηση σε στερεά.
  - ✓ **η)** Ενίσχυση της παροχής οξυγόνου προς μικροοργανισμούς

-Αντιμετώπιση εκτάκτων περιστατικών (shock loads) σε εγκαταστάσεις συμβατικού αερισμού αποβλήτων
-Αντιμετώπιση διαρροών (spillages) χημικών αποβλήτων σε στάσιμα (μη ανανεωνόμενα υδάτινα σώματα).

Υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$)

- Σταθερό (έντονα ιώδες) κρυσταλλικό στερεό πολύ διαλυτό στο νερό (65 g/l, 20^oC).
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως στερεό είτε σε διάλυμα, συνήθως σε διάλυμα.
- Αποθηκεύεται σε ξηρό, σκοτεινό και δροσερό χώρο χωρίς χρονικό περιορισμό.
- Τυχόν υποβάθμισή του (διάσπαση από το φως ή λόγω ύπαρξης ακαθαρσιών όπως διοξειδίου του μαγγανίου) δεν στοιχειοθετεί πρόβλημα στην επεξεργασία αποβλήτων.
- Η οξειδωτική ικανότητα είναι συνάρτηση του pH:
  - ✓ Σε ισχυρά όξινες συνθήκες, ανάγεται από Mn^{+7} σε Mn^{+2} με δυναμικό 1.51 V.
  - ✓ Σε pH από 3 έως 11 ανάγεται σε στερεό MnO_2 με δυναμικό 1.7 V.
  - ✓ Σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες ανάγεται σε MnO_4^-, χωρίς εφαρμογή σε επεξεργασία αποβλήτων.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία οργανικών ενώσεων (αλδεϋδών, φαινολών, ακόρεστων οργανικών οξέων, μερκαπτανών) αλλά και Fe(II), Mn(II), θειούχων και κυανιούχων.
- Μειονεκτήματα:
  - ✓ Εμφανίζονται άλατα μαγγανίου (τοξικά) στο απόβλητο.
  - ✓ Έχει υψηλή τιμή και απαιτούνται μεγάλες ποσότητες.
- Το υπερμαγγανικό κάλιο, χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό για την απαλλαγή των αποβλήτων από τις οσμές και τις γεύσεις και για την οξείδωση του σιδήρου και άλλων ανόργανων, όπως S-, CN-, και οργανικών ενώσεων. Έχει επίσης βακτηριοκτόνο δράση.

Χλώριο (Cl_2)

- Το χλώριο είναι πρασινοκίτρινο αέριο, πολύ δραστικό και ερεθιστικό των βλεννογόνων. Χρησιμοποιείται υπό πίεση (υγρό) και διαλύεται στο νερό προς σχηματισμό υποχλωριωδών ιόντων κατά το σχήμα:
  $\mathbf{Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-}$
  $\mathbf{HOCl \rightarrow H^+ + OCl^-}$
- σε pH>1, το χλώριο υδρολύεται σε υποχλωριώδες οξύ σχεδόν ποσοτικά.
- Το δραστικό οξειδωτικό είναι το HClO.
- Το υποχλωριώδες νάτριο είναι πιο εύχρηστο: χρησιμοποιείται είτε σε

κοκκώδη μορφή είτε ως διάλυμα 14-15% ενεργού χλωρίου. Αποθηκεύεται σε σκοτεινό χώρο και σε χαμηλή θερμοκρασία για την αποφυγή διάσπασης σε χλωριούχα.

- Απαγορεύεται η επαφή με μέταλλα, καθώς αυτά καταλύουν τη διάσπαση.
- Η χλωρίωση εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία πόσιμου νερού και αστικών λυμάτων, κυρίως για απολύμανση (καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών).
- Ύπαρξη οργανικών ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό χλωροπαραγώγων τους (μέσω αντιδράσεων οξείδωσης) που είναι γνωστό ότι μπορεί να είναι τοξικές, μεταλλαξιογόνες ή και καρκινογόνες ενώσεις. – Προβλήματα κατά τη χλωρίωση πόσιμου νερού.
- Το χλώριο χρησιμοποιείται στην οξείδωση πολλών ρύπων, όπως η αμμωνία, τα θειούχα άλατα και οι μερκαπτάνες (οργανικές θειούχες ενώσεις).
- Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή του στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων είναι η οξείδωση των κυανιούχων ιόντων σε χαμηλές συγκεντρώσεις (κάτω από 1000 mg/l):
  - ✓ Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:

    $\mathbf{CN^- + H_2O + OCl^- \rightarrow CNCl + 2OH^-}$

    $\mathbf{CNCl + 3OCl^- \rightarrow OCN^- + 2Cl^- + H_2O}$

    $\mathbf{2OCN^- + H_2O + 3OCl^- \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^-}$
  - ✓ Για το σχηματισμό των κυανικών (OCN^-) απαιτείται υψηλό pH (μεγαλύτερο του 10), για να διασπασθεί στιγμιαία το CNCl.
  - ✓ Για τον υπολογισμό της αναγκαίας ποσότητας χλωρίου λαμβάνεται υπόψη και η πιθανή ταυτόχρονη ύπαρξη και άλλων δραστικών ενώσεων, όπως οργανικά και μέταλλα.
  - ✓ Επειδή η τρίτη αντίδραση είναι αργή σε τόσο υψηλό pH, αυτό ρυθμίζεται γύρω στο 8.5.

<u>Διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2)</u>

- Είναι ένα κοκκινοκίτρινο εκρηκτικό (σε μερική πίεση >70 mm Hg) αέριο, πολύ διαλυτό στο νερό.
- Αποθηκεύεται ασφαλώς (σκοτάδι, όξινες συνθήκες, χαμηλές θερμοκρασίες) σε διάλυμα συγκέντρωσης <1-2 g/l.
- Παράγεται επί τόπου από χλωρικά άλατα σε ισχυρά όξινες συνθήκες, σύμφωνα με την αντίδραση:

  $\mathbf{2ClO_3^- + 4HCl \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O + 2Cl^-}$
- Στην πράξη, παράγεται χλώριο σε ποσοστό μεγαλύτερο από το προβλεπόμενο.
- Παράγεται επίσης από χλωριώδη άλατα σύμφωνα με την αντίδραση:

  $\mathbf{5NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2Cl^- + 2Na^+}$

  ή την αντίδραση:

$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5Cl^- + 5Na^+ + 2H_2O$$

σχεδόν ποσοτικά.

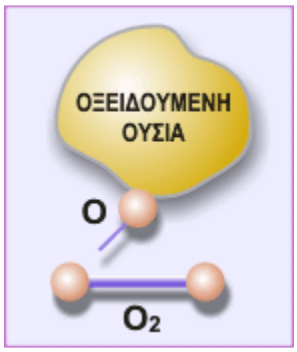
- Χρησιμοποιείται όπου και το χλώριο, χωρίς τις ανεπιθύμητες παρενέργειες παρουσία οργανικών ενώσεων.

<u>Ρίζα υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$)</u>

- Ιδιαιτέρως δραστικά ενδιάμεσα (E^0=+3.06 V) και μη εκλεκτικά.
  - Οι τεχνικές οξείδωσης που τα χρησιμοποιούν ονομάζονται Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes – AOPs)
  - Δεν αποθηκεύονται (ιδιαιτέρως βραχύβια), πρέπει λοιπόν να δημιουργηθούν επί τόπου:

  -Με συνδυασμό O_3/H_2O_2
  -Με συνδυασμό O_3/ακτινοβολία Ultra Violet
  -Με συνδυασμό O_3/H_2O_2/UV
  -Με συνδυασμό H_2O_2/UV
  -Με συνδυασμό H_2O_2/Fe(II)
  -Με συνδυασμό H_2O_2/Fe(II)/UV
- Αντί της υπεριώδους ακτινοβολίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ηλιακό φως, με μικρότερες πάντως αποδόσεις ως προς την παραγωγή δραστικών ριζών.
- Όπου χρησιμοποιείται ακτινοβολία προστίθεται το πρόθεμα «φωτο-» στη διεργασία.
- Ο σίδηρος (σε μορφή ιόντων) είναι καταλύτης, για το λόγο αυτό προστίθεται το πρόθεμα «καταλυτική».
- Υπάρχει και η δυνατότητα παραγωγής ριζών υδροξυλίου υπό την επίδραση ακτινοβολίας στο νερό, οπότε έχουμε «φωτόλυση».
- Ο μηχανισμός δράσης των ριζών υδροξυλίου σε οργανικά μόρια είναι πολύπλοκος:
  – Αφαίρεση υδρογόνου από ομάδα $–CH_2-$
  – Προσθήκη της ρίζας
  – Μεταφορά ηλεκτρονίου.
- Η αντίδραση προχωρά αλυσιδωτά (έναρξη, διάδοση, τερματισμός) με προσβολή τόσο των αρχικών μορίων όσο και των ενδιαμέσων τους.
- Η κινητική των αντιδράσεων ελευθέρων ριζών υδροξυλίου είναι ταχύτερη από αυτή των υπόλοιπων οξειδωτικών.
- Δεδομένου ότι οι ρίζες είναι μη εκλεκτικές, μεγάλο ποσοστό τους καταναλώνεται σε μη χρήσιμες αντιδράσεις (παρουσία δισανθρακικών, φυσικής οργανικής ύλης – Natural Organic Matter –NOM- που συνήθως δεν θεωρούνται ρύποι).
- Είναι δράσεις ιδιαίτερα ευαίσθητες στο pH του διαλύματος επεξεργασίας καθώς και στη ικανότητα απορρόφησης του φωτός – όπου απαιτείται – συνεπώς αντενδείκνυται παρουσία θολερότητας.

ΠΩΣ ΔΡΑ ΤΟ ΟΖΟΝ



Το όζον δρα οξειδώνοντας και καταστρέφοντας τις οργανικές και ανόργανες ενώσεις με τις οποίες έρχεται σε επαφή (ιούς, βακτηρίδια, μύκητες, μορφές σιδήρου και μαγγανίου, αρσενικό, και πολλά άλλα μέταλλα και οργανικές ουσίες). Ο ασθενής δεσμός του τρίτου ατόμου οξυγόνου λύεται (γίνεται ελεύθερη ρίζα) και το άτομο αυτό ενώνεται με την οξειδούμενη ουσία αλλάζοντας τη δομή της. Το μόνο που απομένει από αυτή τη δράση είναι καθαρό οξυγόνο και τα υπολείμματα της οξειδωμένης ουσίας. Το όζον προκαλεί:

1. Καταστροφή ιών και βακτηριδίων

Το όζον καταστρέφει τους μικροοργανισμούς. Η έκταση αυτής της απολύμανσης εξαρτάται από το βαθμό πυκνότητας του όζοντος και το χρόνο επαφής του με τον μικροοργανισμό. Τα βακτηρίδια είναι τα πιο ευάλωτα στο όζον. Π.χ., το κολοβακτηρίδιο καταστρέφεται από συγκεντρώσεις όζοντος μόλις 0,01 mg/L και σε χρόνο επαφής 15 δευτερόλεπτα στους 25^{o}C. Ο στρεπτόκοκκος καταστρέφεται ακόμα πιο εύκολα. Οι ιοί είναι ανθεκτικότεροι από τα βακτηρίδια, αλλά και αυτοί πάλι οξειδώνονται μέσα σε σύντομο χρόνο και με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος. Π.χ., ο ιός της πολιομυελίτιδας εξουδετερώνεται με έκθεση σε συγκεντρώσεις διαλυμένου όζοντος 0,4 mg/L μέσα σε τέσσερα λεπτά.

2. Οξείδωση οργανικών ουσιών

Το όζον είναι ένας ισχυρότατος παράγοντας οξείδωσης φυσικών και συνθετικών οργανικών ουσιών (π.χ. φυτοφάρμακα, υπολείμματα φυσικών ζυμώσεων, απορρυπαντικά, εντομοκτόνα, χρωματισμένα απόβλητα, οργανικές ενώσεις αστικών και βιομηχανικών λυμάτων). Μερικές οργανικές ουσίες καταστρέφονται σε δευτερόλεπτα (π.χ. φαινόλες και φορμικό οξύ), ενώ άλλες χρειάζονται περισσότερο χρόνο (π.χ. ορισμένα εντομοκτόνα).

3. Οξείδωση ανόργανων ουσιών

Το όζον οξειδώνει ταχύτατα και αποτελεσματικά πολλές ανόργανες ενώσεις παράγοντας αβλαβή υποπροϊόντα. Μερικά παραδείγματα: Στην περίπτωση του σιδήρου, του μαγγανίου και αρκετών ενώσεων του αρσενικού, η οξείδωση γίνεται ταχύτατα και αφήνει αδιάλυτες ενώσεις που μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα. Τα θειούχα ιόντα οξειδώνονται σε άλατα θειικού οξέος που είναι αβλαβή, ενώ εξαφανίζονται και οι όποιες

οσμές θείου. Οι νιτρώδεις εστέρες οξειδώνονται σε νιτρικά άλατα που είναι σταθερά και αβλαβή.

Πρακτικά, οι οξειδωτικές αυτές διεργασίες προσφέρουν τις εξής πολύτιμες εφαρμογές:

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

1. Σε μονάδες επεξεργασίας νερού
2. Σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων
3. Σε μονάδες παραγωγής γεωργικών και κτηνοτροφικών προϊόντων όπως Θερμοκήπια, Χοιροτροφεία Τυροκομεία, Πτηνοτροφεία, Οινοποιεία, Μονάδες Ιχθυοκαλλιέργειας
4. Σε μονάδες επεξεργασίας γεωργικών και κτηνοτροφικών προϊόντων
5. Σε μονάδες αποθήκευσης προϊόντων
6. Σε μονάδες επεξεργασίας τροφίμων
7. Σε μονάδες εμφιάλωσης νερού
8. Σε νοσοκομειακές μονάδες
9. Σε τουριστικές μονάδες όπως ξενοδοχεία, καφέ-μπαρ, εστιατόρια
10. Σε κεντρικές εγκαταστάσεις κλιματισμού
11. Σε κατοικίες, γραφεία κ.λ.π.
Προσφέροντας:

- Καταστροφή ρυπαντών
- Καταστροφή ιών και βακτηριδίων
- Αντικατάσταση ή συμπλήρωση χλωρίου
- Οξείδωση σιδήρου και μαγγανίου
- Αφαίρεση χρώματος από το νερό
- Αφαίρεση οσμών και γεύσεων
- Οξείδωση οργανικών ουσιών (φαινόλες, εντομοκτόνα)
- Οξείδωση ανόργανων ουσιών (κυανιούχα, θειούχα)
- Αφαίρεση θολότητας του νερού
- Αποστείρωση
- Οξείδωση και καθίζηση βαρέων μετάλλων
- Καταστροφή φυτοφαρμάκων
- Οξείδωση οργανικών ουσιών
- Πρόληψη ασθενειών σε φυτά και ζώα
- Απολύμανση δεξαμενών
- Επεξεργασία λυμάτων
- Αποκατάσταση εδαφών

12. Επίσης διαπιστώθηκε η ευεργετική του χρήση στην Ιατρική όπου προσφέρει:

- Αδρανοποιεί τους ιούς, τα βακτηρίδια, τους μύκητες και τα πρωτόζωα
- Υποκινεί το ανοσοποιητικό σύστημα
- Υποστηρίζει και ενισχύει τη θεραπευτική διαδικασία
- Καθαρίζει τις αρτηρίες και τις φλέβες
- Καθαρίζει το αίμα και τη λέμφο
- Ομαλοποιεί την παραγωγή ορμονών και ενζύμων
- Μειώνει τον πόνο, ηρεμεί τα νεύρα
- Το όζον εμποδίζει επιλεκτικά τον πολλαπλασιασμό των καρκινικών κυττάρων
- Μειώνει την καρδιακή αρρυθμία
- Βελτιώνει τη λειτουργία εγκεφάλου, και τη μνήμη
- Οξειδώνει τις τοξίνες, και διευκολύνει την αποβολή τους
- Αυξάνει το ποσό οξυγόνου στο αίμα
- Υποκινεί την παραγωγή όλων των προστατευτικών ενζύμων στα κύτταρα
- Αποτρέπει τις αυτοάνοσες ασθένειες

ΠΟΣΟ ΑΣΦΑΛΕΣ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΟΖΟΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ

Το όζον είναι πολύ ασφαλές. Αν και χρησιμοποιείται για περισσότερα από 100 χρόνια, δεν έχει ποτέ συμβεί ούτε ένα μοιραίο ατύχημα που να οφειλόταν στο όζον. Σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές του σε κλειστούς χώρους χρειάζονται κάποια μέτρα ασφαλείας. Η έκθεση στο όζον μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο μόνο απλές ενοχλήσεις, αρκεί βεβαίως να μην ξεπερνά ορισμένα χρονικά και ποσοτικά όρια. Ακολουθώντας ορισμένες απλές διαδικασίες, οι χρήστες του δεν έχουν ποτέ κανένα πρόβλημα με το όζον.

Το όζον μπορεί να αντικαταστήσει πολύ πιο αποτελεσματικά και ακίνδυνα σχεδόν όλα τα χημικά που χρησιμοποιούνται σήμερα κατά κόρο σε εφαρμογές καθαρισμού και απολύμανσης και προκαλούν ένα πλήθος

προβλήματα στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Η περίπτωση του χλωρίου είναι χαρακτηριστική.

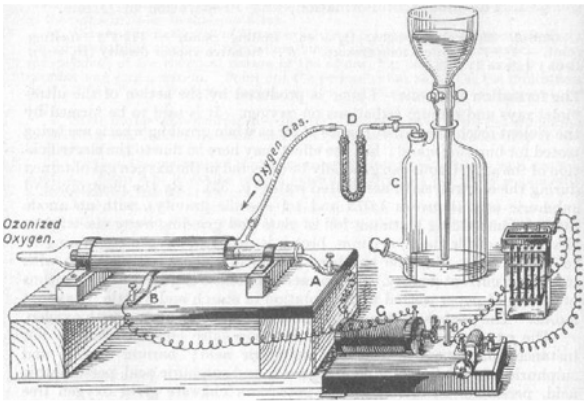
Το χλώριο, που είναι τόσο δημοφιλές στις εφαρμογές απολύμανσης, έχει την ικανότητα να διαλύεται σχεδόν απόλυτα στο νερό και να παραμένει εκεί μόνιμα. Αυτή ακριβώς η ικανότητα κάνει εξαιρετικά δύσκολη την απομάκρυνση του χλωρίου μετά τη χρήση του. Έτσι, όταν το χλωριωμένο νερό επιστρέφει στο περιβάλλον, το χλώριο συνεχίζει να σκοτώνει τους μικροοργανισμούς στα οικοσυστήματα και να βιοσυσσωρεύεται στα ψάρια και τα θηλαστικά και τελικά στον άνθρωπο. Μάλιστα, το χλώριο και οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχουν κατορθώσει να προσβάλουν ακόμα και τα ζώα των αρκτικών περιοχών που βρίσκονται χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από μονάδες επεξεργασίας νερού με χλώριο! Είναι γεγονός ότι, αν και το χλώριο στη φύση υπάρχει μόνο σε μικρές ποσότητες, έχει σήμερα πλημμυρίσει το φυσικό περιβάλλον και οι επιστημονικές έρευνες έχουν αποδείξει πέρα από κάθε αμφιβολία ότι η παρουσία του στο πόσιμο νερό είναι μια από τις σοβαρότερες αιτίες καρκίνου.

Αντίθετα, το όζον δεν αφήνει κανένα τοξικό κατάλοιπο. Κι αυτό δίνει στο όζον την ιδιότητα του πιο φιλικού για το περιβάλλον και τον άνθρωπο απολυμαντικού και οξειδωτικού. Το μόνο του συστατικό είναι το καθαρό οξυγόνο και όταν τελειώσει με την καταστροφή των μικροοργανισμών και την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ουσιών μετατρέπεται πάλι σε καθαρό οξυγόνο, σε 22 μόνο λεπτά της ώρας κατά μέσο όρο. Και γι’ αυτό είναι η περιβαλλοντικά σωστή, ασφαλής και υπεύθυνη λύση απολύμανσης, απόσμησης και συντήρησης.

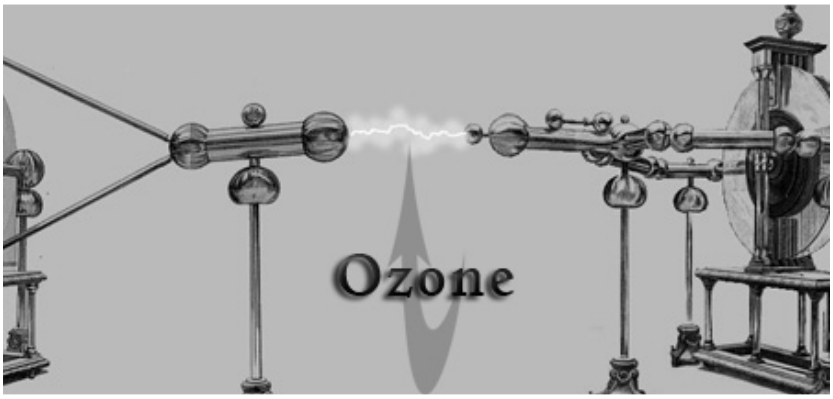
2.5.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

1η μέθοδος: Με ηλεκτρική εκκένωση (Corona Discharge Technology)

Η σημαντικότερη πρόοδος στην παραγωγή του όζοντος έγινε από τον Von Siemens το 1857, όταν ανέπτυξε μια γεννήτρια παραγωγής όζοντος (οζονιστήρας) που λειτουργούσε με τη μέθοδο των ηλεκτρικών εκκενώσεων.



Η διαδικασία παραγωγής βασίζεται στην εφαρμογή μιας εναλλασσόμενης τάσης (10-20 KV) μεταξύ δύο ηλεκτροδίων καθώς περνά ξηρός αέρας ή οξυγόνο ανάμεσά τους.



Το αποτέλεσμα των ηλεκτρικών εκκενώσεων είναι η διάσπαση των μορίων του οξυγόνου (O_2) σε άτομα οξυγόνου ($O\bullet$) τα οποία ενώνονται με μόρια οξυγόνου (O_2) προς σχηματισμό όζοντος (O_3) σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:

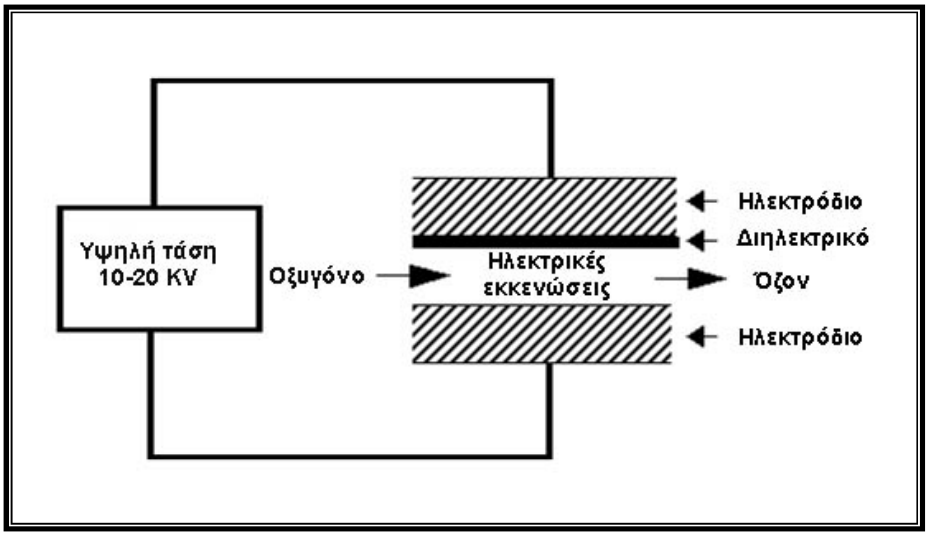
$$O_2 + e^- \rightarrow 2O\bullet + e^- \qquad (1)$$
$$O\bullet + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^* \qquad (2)$$

Όπου το M παριστάνει ένα μόριο ενός ενεργοποιημένου αδρανούς αερίου (π.χ. N_2) που απορροφά το πλεόνασμα της ενέργειας που παράγεται κατά το σχηματισμό του μορίου του όζοντος.
Όπως φαίνεται από τον παραπάνω μηχανισμό, η αντίδραση αρχίζει όταν ελεύθερα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (e^-) συγκρούονται με ένα μόριο οξυγόνου με αποτέλεσμα τη διάσπασή του. Στο επόμενο στάδιο το όζον

σχηματίζεται με μια σύγκρουση μεταξύ του ατομικού και μοριακού οξυγόνου. Κατά τη σύγκρουση παράγεται ενέργεια που απορροφάται από τα μόρια του αδρανούς αερίου (M) τα οποία μετατρέπονται έτσι σε διεγερμένα μόρια (M*).
Ταυτόχρονα όμως με την παραγωγή όζοντος γίνεται και διάσπασή του, επειδή το ατομικό οξυγόνο ή τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια αντιδρούν με το μόριο του όζοντος σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:

$$O_3 + O\bullet \rightarrow 2O_2 \qquad (3)$$
$$O_3 + e^- \rightarrow O_2 + O\bullet + e^- \qquad (4)$$

Έτσι σύμφωνα με τους παραπάνω μηχανισμούς η απόδοση της μεθόδου είναι αποτέλεσμα του ανταγωνισμού ανάμεσα στα στάδια (1)-(2) και (3)-(4). Βιβλιογραφικά δεδομένα έδειξαν ότι η απόδοση της μεθόδου επηρεάζεται από ορισμένους παράγοντες όπως: η θερμοκρασία του διοχετευόμενου αερίου, η περιεκτικότητα του διοχετευόμενου αερίου σε οξυγόνο, η παρουσία μολυσματικών παραγόντων στο αέριο, η συγκέντρωση του όζοντος, η εφαρμοζόμενη τάση και η ροή του διοχετευόμενου αερίου. Έτσι όταν διοχετεύεται αέρας η απόδοση στην παραγωγή του όζοντος είναι 2%, ενώ όταν διοχετεύεται οξυγόνο η απόδοση φτάνει στο 7%.



Σχηματικό διάγραμμα μιας χαρακτηριστικής
γεννήτριας όζοντος απαλλαγής κορώνας

ΟΖΟΝΙΣΤΗΡΑΣ

Η αντίδραση παραγωγής όζοντος λαμβάνει χώρα σε κατάλληλο αντιδραστήρα που καλείται **οζονιστήρας**. Ο οζονιστήρας αποτελείται από ένα οριζόντιο ή κατακόρυφο κυλινδρικό δοχείο εντός του οποίου υπάρχει ένας ορισμένος αριθμός ανοξείδωτων σωλήνων προσαρμοσμένων σε μία συμπαγή κατασκευή και κολλημένων στα δύο σταθερά άκρα του δοχείου.

Από την εξωτερική πλευρά των ανοξείδωτων σωλήνων και εντός του δοχείου ρέει το υγρό ψύξης (νερό) με σκοπό την αποκομιδή της αναπτυσσόμενης θερμότητας κατά την παραγωγή του όζοντος. Αυτή η μέθοδος κατασκευής αποκλείει οποιανδήποτε επαφή του υγρού ψύξης με τα ηλεκτρόδια ψηλής τάσης.
Οι μεταλλικοί σωλήνες παίζουν τον ρόλο θηκών εντός των οποίων εισέρχονται οι ειδικά βαθμονομημένοι γυάλινοι σωλήνες, των οποίων η εσωτερική μεταλλική επιφάνεια αποτελεί τα ηλεκτρόδια ψηλής τάσης.
Στο διάκενο μεγάλης ακριβείας το οποίο σχηματίζεται μεταξύ της εσωτερικής μεταλλικής επιφάνειας των σωλήνων και της εξωτερικής γυάλινης επιφάνειας, παράγεται η ακριβής ποσότητα του όζοντος. Σε κάθε μεταλλική θήκη εισέρχεται ένας γυάλινος σωλήνας.
Το υψηλό δυναμικό που εφαρμόζεται ανάμεσα στο μέταλλο και στην μεταλλική επιφάνεια των γυάλινων σωλήνων (ηλεκτρόδια ψηλής τάσης), παράγει μία αθόρυβη ηλεκτρική εκκένωση κατά μήκος των σωληνώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες παράγεται το αέριο όζον το οποίο εξέρχεται από το δοχείο στην ζητούμενη συγκέντρωση.
Συμπερασματικά το όζον παράγεται «επιτόπου», με μοναδικές απαιτήσεις ηλεκτρική ενέργεια και νερό ψύξης.

2η μέθοδος: Φωτοχημική παραγωγή όζοντος (Photochemical Ozone Production)

Κατά τη μέθοδο αυτή ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία το οξυγόνο (O_2) το οποίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ενέργεια μήκους κύματος μικρότερου των 242 nm ($\lambda<242$ nm) και διασπάται σε δύο άτομα οξυγόνου. Το άτομο του οξυγόνου αντιδρά με ένα γειτονικό μόριο οξυγόνου παράγοντας ένα μόριο όζοντος σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$O_{2(g)} + hv \rightarrow 2O^{\bullet}_{(g)} \qquad \text{με } \lambda<242nm$$

$$O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow O_{3(g)}$$

Είναι πολύ δύσκολο πρακτικά να παράγουμε ακτινοβολία με το κατάλληλο μήκος κύματος (λ≈242 nm) για την παραγωγή όζοντος από το οξυγόνο, χωρίς την ταυτόχρονη παρουσία μικρότερων ή μεγαλύτερων μηκών κύματος όπου γίνεται φωτόλυση του όζοντος ($200 \leq \lambda \leq 308$ nm) σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{O_{3(g)} \rightarrow \quad O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)} \quad \mu\varepsilon\ \lambda < 290nm}$$

Εξ΄ αιτίας αυτών των δύο ανταγωνιστικών διεργασιών η φωτοχημική μέθοδος έχει πολύ μικρή απόδοση σε σύγκριση με τη μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης. Χρησιμοποιείται όμως για την παραγωγή όζοντος σε μικρές ποσότητες π.χ. για τις διάφορες εργαστηριακές ανάγκες, για την απομάκρυνση οσμών κ.λ.π.

3η μέθοδος: Ηλεκτροχημική παραγωγή όζοντος με ηλεκτρόλυση νερού (Electrochemical Ozone Production from Water Electrolysis)

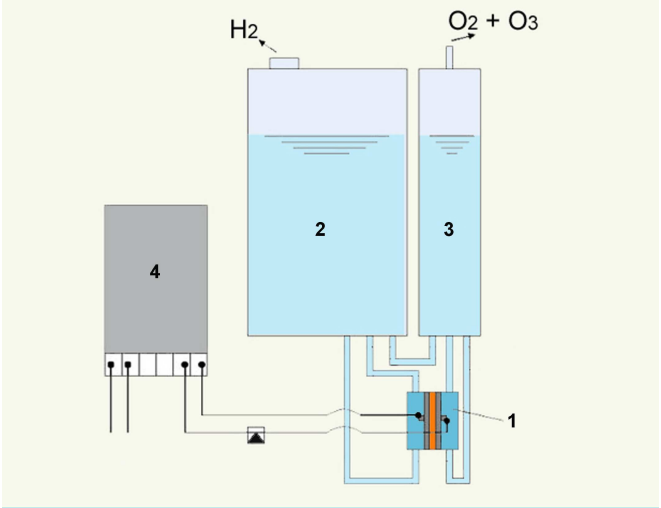
Οι χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος που δίνουν οι δύο παραπάνω μέθοδοι παραγωγής (μέθοδος ηλεκτρικής εκκένωσης και φωτοχημική μέθοδος), περιορίζουν τη χρήση του όζοντος σε διάφορες πράσινες χημικές διεργασίες όπου απαιτούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος, όπως στην αποσύνθεση των ανθεκτικών οργανικών ρύπων.
Αντίθετα, η μέθοδος της ηλεκτροχημικής παραγωγής όζοντος με ηλεκτρόλυση νερού, αν και είναι πιο ακριβή, έχει μεγαλύτερη απόδοση στην παραγωγή όζοντος, έτσι ώστε αυτό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες όπου απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις του.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή κατά την ηλεκτρόλυση του νερού γίνονται οι εξής αντιδράσεις:
Στο τμήμα της ανόδου του ηλεκτρολυτικού στοιχείου παράγεται όζον και οξυγόνο σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1) και (2). Μπορεί επίσης στην άνοδο να συμβαίνει παραγωγή όζοντος και σύμφωνα με την αντίδραση (3)

Άνοδος (+)	$\mathbf{3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^-}$	$\mathbf{E^\circ = 1,51\ V}$	**(1)**
	$\mathbf{2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-}$	$\mathbf{E^\circ = 1,23\ V}$	**(2)**
	$\mathbf{H_2O + O_2 \rightarrow O_3 + 2H^+ + 2e^-}$	$\mathbf{E^\circ = 2,07\ V}$	**(3)**

Στο τμήμα της καθόδου του ηλεκτρολυτικού στοιχείου παράγεται υδρογόνο σύμφωνα με την αντίδραση (4).

Κάθοδος(-)	$\mathbf{2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-}$	$\mathbf{E^\circ = -0,83\ V}$	**(4)**



Σύστημα Παραγωγής όζοντος

1. Περιοχή ηλεκτροδίων
2. Τμήμα καθόδου
3. Τμήμα ανόδου
4. Πηγή

Τρεις είναι οι βασικές προϋποθέσεις για την ηλεκτρολυτική παραγωγή όζοντος.

1. Το υλικό των ηλεκτροδίων θα πρέπει να παρουσιάζει καλή αγωγιμότητα. Επίσης επειδή η αντίδραση παραγωγής του O_2 στην άνοδο (2), είναι ανταγωνιστική της αντίδρασης παραγωγής O_3 (1), το υλικό των ηλεκτροδίων θα πρέπει να έχει υψηλή ανοδική υπέρταση ώστε να περιορίζεται ο σχηματισμός του οξυγόνου.
2. Τα ανιόντα και τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη δεν πρέπει να δίνουν ανταγωνιστικές αντιδράσεις με τις αντιδράσεις παραγωγής O_3, O_2, και H_2.
3. Για να αποφεύγεται ή να ελαχιστοποιείται η φθορά των ηλεκτροδίων, το υλικό τους θα πρέπει να βρίσκεται στην ανώτερη βαθμίδα οξείδωσης ή να παρουσιάζουν από κινητική άποψη, αντίσταση σε περαιτέρω οξείδωση.

Οι παραπάνω λόγοι περιορίζουν δραστικά τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τα ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη. Για τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται λευκόχρυσος (Pt), υαλώδης άνθρακας, PbO_2, και PbO_2/Ebonex (το Ebonex είναι ένα υλικό βασισμένο στα οξείδια του τιτανίου). Ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα H_2SO_4, $HClO_4$, H_2PO_4.

Για ένα δεδομένο συνδυασμό ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου, η απόδοση της μεθόδου εξαρτάται από την πυκνότητα του ρεύματος και τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα του ρεύματος και

μικρότερη η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, ιδιαίτερα γύρω από την περιοχή της ανόδου, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση της μεθόδου. Στις καλύτερες συνθήκες η απόδοση παραγωγής όζοντος φτάνει το 30%.

Τα πλεονεκτήματα της ηλεκτρολυτικής παραγωγής του όζοντος σε σύγκριση με τις προηγούμενες μεθόδους παραγωγής του είναι:

1. Οι συγκεντρώσεις του όζοντος είναι πολύ υψηλότερες απ' αυτές που λαμβάνονται με τις προηγούμενες μεθόδους παραγωγής του.
2. Το ηλεκτρολυτικά παραγόμενο όζον είναι απολύτως καθαρό, ενώ μολυσματικοί παράγοντες δημιουργούνται στα ηλεκτρόδια κατά τη διαδικασία ηλεκτρικής εκκένωσης οι οποίοι προέρχονται από το υλικό των ηλεκτροδίων και τα NO_x (που προέρχονται από τον χρησιμοποιούμενο αέρα).

Τα μειονεκτήματα της ηλεκτρολυτικής παραγωγής του όζοντος σε σύγκριση με τις προηγούμενες μεθόδους παραγωγής του είναι:

1. Το λειτουργικό κόστος είναι μεγαλύτερο απ' αυτό κατά την εφαρμογή της μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης.
2. Υπάρχει μια μεγάλη απαιτούμενη ανοδική υπέρταση για την παραγωγή του όζοντος, γεγονός που ανεβάζει το κόστος της μεθόδου.
3. Έξι ηλεκτρόνια μετακινούνται για κάθε μόριο όζοντος που παράγεται και αυτό οδηγεί στην υπερβολική θέρμανση του συστήματος, πράγμα που απαιτεί ψύξη για την παραγωγή υψηλής συγκέντρωσης όζοντος.

2.6 ΤΟ ΟΖΟΝ ΩΣ ΡΥΠΟΓΟΝΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΗΣ ΠΟΛΙΤΙΣΜΙΚΗΣ ΜΑΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η αυξημένη συγκέντρωση όζοντος στην ατμόσφαιρα έχει σημαντική επίπτωση σε έργα τέχνης της πολιτισμικής μας κληρονομιάς, καθώς μπορεί να ανιχνευτεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις, μέσα σε μουσειακούς χώρους πόλεων που έχουν πρόβλημα φωτοχημικής ρύπανσης.

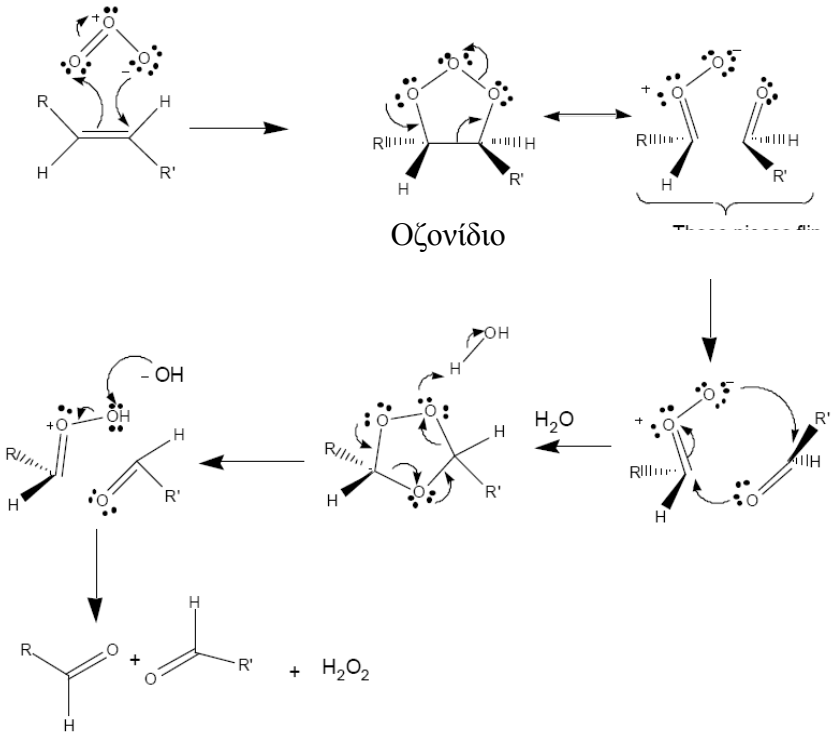
Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι το όζον, σε αυξημένες συγκεντρώσεις, προκαλεί ζημιές σε οργανικά υλικά και ιδιαίτερα στις φυσικές οργανικές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν σε παραδοσιακά κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα (μουσεία λαϊκής τέχνης), σε έργα ζωγραφικής, σε κειμήλια, πάπυρους, (συλλογές μουσείων), κ.α.

Παραδοσιακό χαλί-Πριν και μετά την έκθεση σε όζον

Μιαν τέτοια μελέτη που έγινε στο Getty Conservation Institute, στην Αμερική, βασίστηκε στην έκθεση, αντικειμένων που επεξεργάστηκαν με μεγάλο αριθμό φυσικών χρωστικών, σε ποικίλες συγκεντρώσεις όζοντος για ποικίλα χρονικά διαστήματα. Σκοπός των μελετών ήταν η εύρεση των επικίνδυνων ορίων συγκέντρωσης όζοντος στην ατμόσφαιρα των μουσείων, έτσι ώστε να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα προστασίας και συντήρησης των έργων τέχνης. Οι χρησιμοποιούμενες χρωστικές ήταν φυσικές δεδομένου ότι τα έργα της τέχνης προηγούνται χρονικά της ανάπτυξης των σύγχρονων συνθετικών χρωστικών ουσιών. Η εύρεση

άλλωστε των πιο ευάλωτων φυσικών χρωστικών σε ρυπογόνες συγκεντρώσεις όζοντος ήταν καθοριστικής σημασίας για τις τεχνικές συντήρησης. Η σχετική ευαισθησία των φυσικών χρωστικών ουσιών στο όζον καθορίστηκε με βάση το ποσοστό και την δριμύτητα των αλλαγών χρώματος που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια έκθεσης στο όζον.
Τα αποτελέσματα της μελέτης απέδειξαν ότι οι πιο ευαίσθητες στο όζον, φυσικές χρωστικές ουσίες, ήταν οι: **Κουρκουμίνη (Curcumin), Αλιζαρίνη (Madder Lake), Ινδικό (Indigo), Αίμα του Δράκου (Dragon's Blood) και μία τριφαινυλομεθανική χρωστική η Violet 14.**

Περαιτέρω μελέτες για τον τρόπο δράσης του όζοντος σε αυτά τα οργανικά μόρια απέδειξαν ότι το όζον επιτίθεται πιο γρήγορα στους διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα άκυκλων ολεφινικών ενώσεων και πιο αργά στις αρωματικές ενώσεις (κυκλικές με βενζολικό δακτύλιο).



Μηχανισμός οζονόλυσης

Αυτή η αντίδραση διάσπασης του διπλού δεσμού οξειδώνει το οργανικό μόριο, διασπώντας τελικά τις ανθρακικές αλυσίδες. Δεδομένου ότι αυτοί οι διπλοί δεσμοί αποτελούν συχνά μέρος των χρωμοφόρων ομάδων των χρωστικών, η καταστροφή τους από την αντίδραση με το όζον οδηγεί σε απώλεια του χρώματος.
Η αντίδραση αυτή είναι μια περίπλοκη διαδικασία που εξαρτάται:

- **από τη συγκέντρωση του όζοντος**
- **το χρονικό διάστημα έκθεσης της χρωστικής στο όζον**

- **τη μοριακή δομή της χρωστικής (κυκλική-άκυκλη ένωση, αριθμός πολλαπλών δεσμών, τύπος πολλαπλών δεσμών, μέγεθος μορίου χρωστικής)**
- **τη συγκέντρωση της χρωστικής**

Παρ' όλα αυτά η συμπεριφορά μιας συγκεκριμένης χρωστικής ουσίας απέναντι στην έκθεση στο όζον μπορεί να αλλάξει ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής της (π.χ. διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με το είδος του προστύμματος), καθώς και ανάλογα με τη φύση και την προετοιμασία του υποστρώματος πάνω στο οποίο θα επιδράσει.