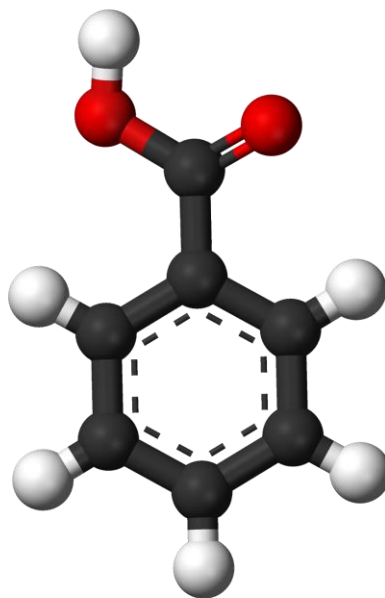




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΝΕΡΓΙΑΚΕΣ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**"Μηχανιστική μελέτη της καταλυτικής υγρής οξείδωσης
του βενζοϊκού οξέος με ιόντα χαλκού"**



Κατσώνη Αθανασία

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ι. Γεντεκάκης

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δ. Μαντζαβίνος, Ν. Μαραβελάκη

Χανιά 2010

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή έγινε μελέτη της καταλυτική υγρής οξείδωσης (CWO) πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος (BA) με τη χρήση καταλυτών που περιέχουν ιόντα χαλκού και σιδήρου, με έμφαση στο νιτρικό χαλκό. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του BA, που κυμαίνεται από 50 έως 150 mg/L, η συγκέντρωση, του καταλύτη που κυμαίνεται μεταξύ 50 και 150 mg/L (δηλαδή 14 και 40 mg Cu/L) και η θερμοκρασία αντίδρασης μεταξύ 150-180 °C, στην οξείδωση του BA και την περίοδο υστέρησης που παρατηρείται στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης.

Η περίοδος υστέρησης που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της CWO του BA επηρεάζεται έντονα από την θερμοκρασία της αντίδρασης και σε μικρότερο βαθμό από την αρχική συγκέντρωση του BA και την αρχική συγκέντρωση του καταλύτη.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών ανιόντων έγιναν πειράματα με την προσθήκη καταλύτη διαφορετικών αλάτων Cu, δηλαδή νιτρικού χαλκού ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και θειικού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), σε συγκεντρώσεις των 6 και 40 mgCu/L. Επίσης, για να μελετηθεί η επίδραση διαφορετικών μετάλλων στην αποδόμηση του BA και να γίνει η σύγκριση με τα ιόντα χαλκού, μελετήθηκε η δραστηριότητα των καταλυτών $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 40 mg Cu (ή Fe)/L.

Ακόμη, εξετάστηκαν οι διαφορές στη χημική δομή του οξέος και πως αυτές επηρεάζουν την περίοδο υστέρησης που εμφανίζεται κατά την οξείδωσή του BA. Για το λόγο αυτό, έγιναν πειράματα με διαφορετικά οξέα που αποτελούν παράγωγα του BA, το 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ (4-OH-BA), το 4-μεθοξυβενζοϊκό οξύ (4-CH₃O-BA), το 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ (4-CH₃-BA) και το 4-νιτροβενζοϊκό οξύ (4-NO₂-BA), όπου στην θέση 4- του αρωματικού δακτυλίου υπάρχει ένας διαφορετικός υποκαταστάτης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία υποκαταστατών που είναι δότες ηλεκτρονίων, όπως η CH₃O- ομάδα και η OH- ομάδα αυξάνουν τη δραστηριότητα του μορίου του οξέως και ελαχιστοποιούν την περίοδο υστέρησης, ενώ η παρουσία

υποκαταστατών που είναι δέκτες ηλεκτρονίων, όπως NO_2^- ομάδα, μειώνει τη δραστηριότητα του μορίου, καθιστώντας το λιγότερο επιρρεπές στις ηλεκτρονιόφιλες επιθέσεις των ελευθέρων ριζών. Τέλος, φάνηκε ότι το 4- CH_3 -BA που μπορεί να συμπεριφερθεί ως δότης αλλά και ως δέκτης ηλεκτρονίων εμφανίζει περίοδο υστέρησης μεγαλύτερη από του βενζοϊκού οξέος, ενώ μετά από 120 min αντίδρασης έχει αποδομηθεί σχεδόν πλήρως (όπως το BA).

Ευχαριστίες...

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, με θέμα «Μηχανιστική μελέτη της καταλυτικής υγρής οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος με ιόντα χαλκού», εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Επιστημονικός υπεύθυνος του ερευνητικού έργου ήταν ο καθηγητής κ. Ιωάννης Γεντεκάκης σε συνεργασία με τον καθηγητή κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο, τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή καθοδήγησή τους, τις πολύτιμες συμβουλές τους καθώς και την άριστη συνεργασία μας.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω, για την καθημερινή και ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε, το Δρ. Χημικό Νίκο Ξεκουκουλωτάκη, που η υποστήριξή του ήταν καταλυτική ώστε να φέρω εις πέρας την διατριβή μου.

Τέλος, ευχαριστώ την καθηγήτρια κ. Αναστασία Μαραβελάκη, μέλος της εξεταστικής επιτροπής μου, για το χρόνο που διέθεσε για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	I
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.2 ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (ΠΟΜΑ)	3
1.3 ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ	8
1.4 ΒΕΝΖΟΪΚΟ ΟΞΥ (ΒΑ).....	10
1.4.1 Χρήσεις βενζοϊκού οξέος.....	10
1.4.2 Παραγωγή βενζοϊκού οξέος	12
1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	13
1.6 ΔΟΜΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	13
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	15
2. ΎΓΡΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ – CATALYTIC WET AIR OXIDATION (CWAO).....	16
2.1 ΎΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	16
2.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΎΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	20
2.3 ΚΥΡΙΑ ΣΤΑΔΙΑ ΎΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ.....	22
2.4 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΎΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	25
2.5 ΚΟΣΤΟΣ ΎΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	29
2.5.1 Κύριες δαπάνες.....	29
2.5.2 Λειτουργικές δαπάνες.....	29
2.6 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ.....	30
2.7 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΎΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ	30
2.7.1 Τομείς Εφαρμογής	30
2.7.2 Τεχνολογίες Μη Καταλυτικής Υγρής Οξείδωσης που Συναντώνται στη Βιομηχανία	32
2.7.3 Τεχνολογίες Ομογενούς Καταλυτικής Υγρής Οξείδωσης που Συναντώνται στη Βιομηχανία	33
2.7.4 Παραδείγματα Εγκαταστάσεων Υγρής Οξείδωσης σε Εμπορική Κλίμακα	37
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	40
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
3.1 ΥΛΙΚΑ.....	41
3.1.1 Οργανικές ενώσεις.....	41
3.1.2 Καταλύτες	41
3.1.3 Λοιπά αντιδραστήρια	41
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	42
3.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	45
3.3.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης.....	45
3.3.2 pH.....	47
4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	48
4.1 ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	48
4.1.1 Επίδραση ομογενούς καταλύτη.....	48
4.1.2 Επίδραση της θερμοκρασίας	49
4.1.3 Αρχική Συγκέντρωση Βενζοϊκού οξέος.....	51
4.2 ΚΥΡΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΎΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	52
4.3 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	57
4.4 ΧΡΗΣΗ ΟΞΕΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	58
4.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΠΡΟΤΥΠΕΣ	59

4.6	ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	61
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	64

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Τυπικά οξειδωτικά δυναμικά οξειδωτικών ειδών σε όξινο μέσο με αναφορά σε τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE). $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. [1]	3
Πίνακας 1.2: Κατηγοριοποίηση των ΠΟΜΑ. [4]	6
Πίνακας 1.3: Χημικές δομές μελετηθεισών οργανικών ενώσεων. [7]	9
Πίνακας 1.4: Φυσικές ιδιότητες μελετηθεισών οργανικών ενώσεων. [7]	9
Πίνακας 2.1: Διεργασίες Ομογενούς Καταλυτικής Υγρής Οξείδωσης. [3]	37

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και επιμέρους περιοχές	6
Σχήμα 1.2: Εύρος εφαρμογής διαφορετικών τεχνολογιών οξείδωσης. [6]	8
Σχήμα 1.3: Πιθανά προϊόντα μετατροπής του BA σε φαινολικές ενώσεις βιομηχανικού ενδιαφέροντος, με τη διαδικασία της οξείδωσης με νερό υψηλής θερμοκρασίας ($200\text{-}390\text{ }^{\circ}\text{C}$), με χρήση ετερογενών καταλυτών. [8]	11
Σχήμα 2.1: Συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση.....	18
Σχήμα 2.1 Το γενικευμένο κινητικό μοντέλο των Li et al. [6]	27
Σχήμα 2.2 Το κινητικό μοντέλο των Verenich και Kallas. [7]	28
Σχήμα 4.1: Επίδραση ομογενών καταλυτών στην μετατροπή 150 mg/L διαλύματος BA κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{Καταλύτης}] = 150\text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30\text{ bar}$, $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, αρχικό $\text{pH} = 3$	49
Σχήμα 4.2: Επίδραση θερμοκρασίας λειτουργίας στην μετατροπή 150 mg/L διαλύματος BA κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 150\text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30\text{ bar}$, αρχικό $\text{pH} = 3$	51
Σχήμα 4.3: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βενζοϊκού οξέως κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 150\text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30\text{ bar}$, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,8$, $t = 3\text{ h}$	52
Σχήμα 4.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην οξείδωση πρότυπου διαλύματος BA $\text{CBA} = 150\text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30\text{ bar}$, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,8$	53
Σχήμα 4.5: Επίδραση των ανιόντων, NO_3^- και SO_4^{2-} που περιέχονται σε καταλύτη αλάτων Cu συγκέντρωσης 6 mgCu/L , στην οξείδωση πρότυπου διαλύματος BA $\text{CBA} = 150\text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30\text{ bar}$, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,8$	55
Σχήμα 4.6: Επίδραση των ανιόντων, NO_3^- και SO_4^{2-} που περιέχονται σε καταλύτη αλάτων Cu συγκέντρωσης 40 mgCu/L , στην οξείδωση πρότυπου διαλύματος BA $\text{CBA} = 150\text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30\text{ bar}$, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,8$	55
Σχήμα 4.7: Επίδραση των διαφορετικών μετάλλων, Cu και Fe, που περιέχονται στους καταλύτες $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, στην οξείδωση πρότυπου διαλύματος BA $\text{C} = 150\text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30\text{ bar}$, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,8$ και $\text{pH}_0 = 2,0$	56
Σχήμα 4.8: Επίδραση των υποκαταστατών $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ στη δραστηριότητα του μορίου του BA και την περίοδο υστέρησης, $\text{Coξέως} = 150\text{ mg/L}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 150\text{ mg/L}$, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{PO}_2 = 30\text{ bar}$, $\text{pH}_0 = 3,8$, $t = 2\text{ h}$	59
Σχήμα 4.9: Πειράματα με διαφορετικές συνθήκες από τις πρότυπες, 1 ^ο πείραμα: διακοπή της παροχής του O_2 μετά από 40 min και επανεκκίνηση για άλλα 80 min , 2 ^ο πείραμα: παροχή N_2 για 45 min και στη συνέχεια παροχή O_2 για 75 min , 3 ^ο πείραμα: το H_2O που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία του πρότυπου διαλύματος BA έχει υποστεί υγρή οξείδωση μέσα στον αντιδραστήρα για 40 min πριν ξεκινήσει η οξείδωση του BA.	61

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σχεδόν κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα συνοδεύεται με άμεσο ή έμμεσο τρόπο από παραγωγή υγρών αποβλήτων. Η διαχείρισή τους, εφόσον λάβει χώρα, σχετίζεται άμεσα με την ποιότητα των επιφανειακών ή υπόγειων υδάτων, τα οποία λειτουργούν ως τελικοί φυσικοί αποδέκτες. Το ολοένα και πιο έντονο ενδιαφέρον για το φυσικό περιβάλλον εκφράζεται μέσα από αυστηρότερες, σε σχέση με το παρελθόν, νομοθετικές διατάξεις οι οποίες θέτουν πιο χαμηλά όρια στο ρυπαντικό φορτίο των εκροών. Επίσης, η κλιματική αλλαγή συνοδευόμενη από τη συνεχή συρρίκνωση των φυσικών υδάτινων πόρων καθιστά ακόμη πιο επιτακτική την ανάγκη για βιώσιμη διαχείριση των υγρών αποβλήτων.

Χώρες της νότιας και ανατολικής Ευρώπης, όπως η Ελλάδα, αντιμετωπίζουν αυξημένο πρόβλημα έλλειψης νερού μιας και, ιδιαίτερα κατά την ξηρή περίοδο, οι μειωμένες βροχοπτώσεις έρχονται να προστεθούν στην αυξημένη ανάγκη για νερό στους τομείς της γεωργίας και του τουρισμού. Το ενδιαφέρον, πλέον, στρέφεται προς την ανάπτυξη και εφαρμογή περιβαλλοντικών πολιτικών με στόχο την αποφυγή της ρύπανσης, την ελαχιστοποίηση παραγωγής αποβλήτων και την επαναχρησιμοποίηση μέσω της ανακύκλωσης ή ανάκτησης.

Έως τώρα οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που είχαν ως στόχο την ολοκληρωτική καταστροφή του ρυπογόνου φορτίου ή τουλάχιστον την μετατροπή του σε ένα λιγότερο βλαβερό προϊόν, λάμβαναν χώρα μέσα από φυσικοχημικές, θερμικές ή βιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, πολλές από αυτές τις τεχνολογίες απλά μεταφέρουν τη ρύπανση από τη μία φάση σε μία άλλη (επίπλευση, κατακρήμνιση, προσρόφηση, αντίστροφη ώσμωση) δίχως να μεταβάλλουν τη χημική σύσταση του αποβλήτου. Οι θερμικές μέθοδοι συνοδεύονται από έκλυση εν δυνάμει επικίνδυνων αέριων ρύπων (διοξίνες), ενώ οι βιολογικές αποδεικνύονται συχνά ανεπαρκείς απέναντι στην παρουσία τοξικών ενώσεων μέσα στον όγκο του αποβλήτου.

Πέραν τούτου, οι μικροοργανισμοί απαιτούν μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής προκειμένου να εγκλιματιστούν στο απόβλητο που καλούνται να αποδομήσουν. Επίσης, η συμβατική χημική επεξεργασία που περιλαμβάνει τη χρήση «παραδοσιακών» οξειδωτικών ουσιών όπως χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου, υπερμαγγανικό κάλιο στην απολύμανση ή απορρύπανση αποβλήτων, ενίοτε δεν είναι αρκετά αποτελεσματική, ενώ πολλές φορές εντείνει το προϋπάρχον πρόβλημα (π.χ. δημιουργία τοξικών οργανοχλωριωμένων ενώσεων).

Η ανάπτυξη αποδοτικών τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις είναι καθοριστική για όλους τους τύπους υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητά διαχωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευση τους. Μεταξύ αυτών, τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα καταλαμβάνουν το 42,4% και τα οικιακά τα 36,4% του συνολικού όγκου. Οι τύποι των ρυπαντικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα είναι:

- διαλυμένα στερεά και ανόργανες ουσίες
- βιοδιασπάσιμες οργανικές ουσίες & θρεπτικές ουσίες
- παθογόνες ουσίες, τοξικοί οργανικοί ρύποι και βαρέα μέταλλα

Η μεγάλη ετερογένεια λοιπόν στη σύσταση των αποβλήτων οδηγεί στην επιλογή διαφορετικής μεθόδου αντιμετώπισης για κάθε απόβλητο, που εφαρμόζεται εξατομικευμένα ή σε συνδυασμό με άλλες, απορρίπτοντας την ιδιαίτερα πρακτική λύση της υιοθέτησης μιας και μόνης τεχνολογίας που θα αντιμετωπίζει ταυτόχρονα πολλαπλά μέτωπα (μείωση οργανικού φορτίου και τοξικότητας, ενίσχυση βιοαποδομησιμότητας, απολύμανση, απομάκρυνση μικρορύπων). Η διερεύνηση και ανάπτυξη νέων εναλλακτικών βιώσιμων τεχνολογιών διαχείρισης και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι πλέον μείζονος σημασίας. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ήδη αναγνωρίσει το σημαντικό ρόλο των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) και την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας κατά την εφαρμογή τους.[1]

1.2 ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (ΠΟΜΑ)

Ο όρος «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)» εισήχθη για πρώτη φορά το 1987 από τον Glaze3 ως “διεργασίες επεξεργασίας ύδατος σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που πλησιάζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε επαρκή ποσότητα ώστε να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός καθαρισμός του ύδατος”. Βασίζονται στην επιτόπια παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) ένα ισχυρό, μη εκλεκτικό οξειδωτικό, το οποίο αντιδρά ραγδαία με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οξειδώνοντάς τες σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής (2,8 V) που διαθέτει (Πιν. 1.1) .

Πίνακας 1.1: Τυπικά οξειδωτικά δυναμικά οξειδωτικών ειδών σε όξινο μέσο με αναφορά σε τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE). T = 25 °C.[1]

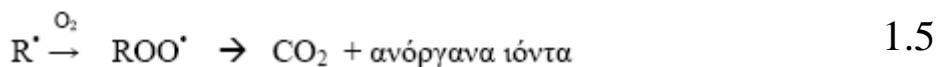
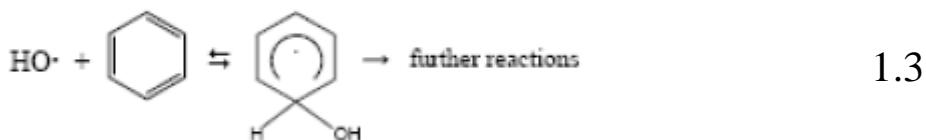
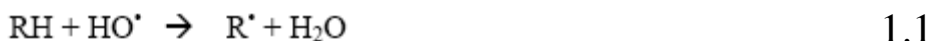
Οξειδωτικά είδη	E° (V)
Φθόριο, F_2	3,03
Ρίζα υδροξυλίου, $\text{OH}\cdot$	2,80
Ατομικό οξυγόνο, O	2,42
Οζόν, O_3	2,07
Υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2	1,77
Υπερμαγγανικό ανιόν, MnO_4^-	1,67
Υποχλωριώδες οξύ, HClO	1,49
Χλώριο, Cl_2	1,36

Πηγή: Hunsberger, 1977³

Η ρίζα υδροξυλίου αποτελεί το ισχυρότερο γνωστό οξειδωτικό μετά το φθόριο. Μια σημαντική ιδιότητα που το κάνει να ξεχωρίζει σε σχέση με τα λοιπά οξειδωτικά είναι η τάση του να αντιδρά, μη εκλεκτικά, με όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους, ακόμη και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στη χημική οξείδωση. Οι περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα που συμμετέχουν ρίζες υδροξυλίου έχουν σταθερά

αντίδρασης της τάξης των 10^6 έως $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ανάλογα με τη φύση της οργανικής ένωσης ποικίλει και ο μηχανισμός με τον οποίο δρα η ρίζα υδροξυλίου.[2]

Έτσι, στην περίπτωση των αλκανίων και αλκοολών, η οξείδωση λαμβάνει χώρα με τη αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου με ταυτόχρονο σχηματισμό νερού (Εξ. (1.1)). Στην περίπτωση των ολεφίνων και των αρωματικών ενώσεων γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό (Εξ. (1.2) & (1.3)), ενώ δύναται επίσης να γίνει άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (Εξ. (1.4)). Με την προσθήκη της ρίζας υδροξυλίου, δημιουργούνται ελεύθερες οργανικές ρίζες (R^\bullet) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O_2 παράγοντας περοξειδικές ρίζες (ROO^\bullet) (Εξ. (1.5)). Κατ' αυτό τον τρόπο ενεργοποιείται ένα σύστημα αλυσιδωτών αντιδράσεων που καταλήγει στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή CO_2 , H_2O και ανόργανων αλάτων.[3]



Οι ΠΟΜΑ είναι κατάλληλες για την αποδόμηση διαλελυμένων οργανικών ρύπων, όπως αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (τριχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθυλένιο), αρωματικά συστατικά (βενζόλιο, τολουόλιο), πενταχλωροφαινόλη (PCP), νιτροφαινόλες, επιφανειοδραστικές ουσίες, φυτοφάρμακα, κ.τ.λ. Επίσης μπορούν να οξειδώσουν και ανόργανους ρύπους, όπως κυανιούχα, σουλφίδια και νιτρώδη.

Οι ΠΟΜΑ μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες: τις φωτοχημικές, όπου η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί βασικό παράγοντα της δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου και τις μη φωτοχημικές (Πιν. 1.2). Ως πηγές φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους ή ορατού φωτός, ενώ σε περιπτώσεις δύναται να χρησιμοποιηθεί ακόμη και ηλιακό φως. Το στάδιο παραγωγής των ριζών υδροξυλίου αποτελεί την κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των ακόλουθων τεχνικών, μιας και ο μηχανισμός της καταστροφικής δράσης των ριζών είναι κοινός σε όλες τις περιπτώσεις.

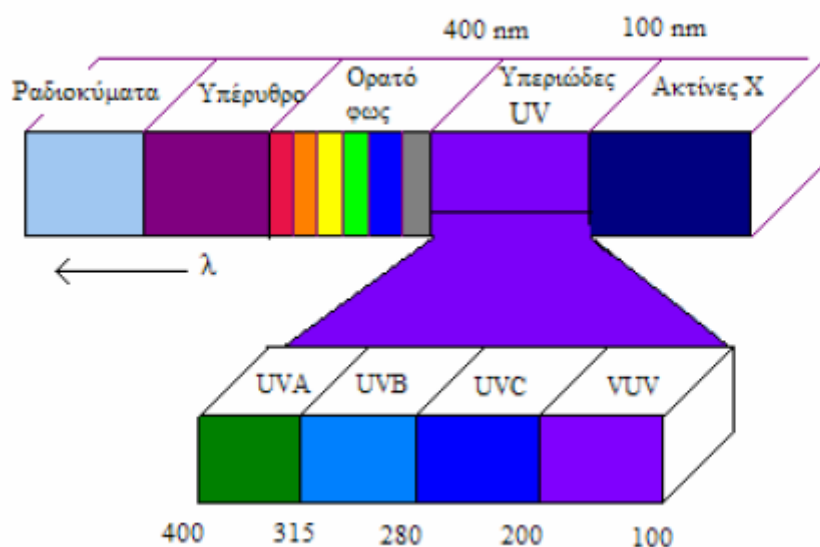
Οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που λαμβάνουν πιο ενεργή δράση στις αντιδράσεις σχηματισμού των $\text{HO}\cdot$ είναι το τμήμα του υπεριώδους (UV) και του ορατού φωτός (σχήμα 1.1).

Επίσης, ταξινόμηση των ΠΟΜΑ μπορεί να γίνει ανάλογα με τη φάση στην οποία συμβαίνει η αντίδραση (ομογενής ή ετερογενής) ή ανάλογα με την πηγή παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Έτσι, έχουμε τις ΠΟΜΑ που βασίζονται στο υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), το όζον (O_3), τη φωτοκατάλυση, την τεχνολογία υπερήχων, την ηλεκτροχημική οξείδωση, τις «θερμές» ΠΟΜΑ (υγρή οξείδωση απουσία ή παρουσία καταλύτη, υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση και υγρή περοξειδική οξείδωση) και την οξείδωση με δέσμη ηλεκτρονίων. Η παρούσα μελέτη διερευνά την απόδοση τεσσάρων διαφορετικών ΠΟΜΑ, δύο φωτοχημικών και δύο μη φωτοχημικών, και συγκεκριμένα την ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), τη διεργασία φωτο-Φέντον, την καταλυτική υγρή οξείδωση και την ηλεκτροχημική οξείδωση σε ηλεκτρόδια αδάμαντα.[4]

Πίνακας 1.2: Κατηγοριοποίηση των ΠΟΜΑ.[4]

Φωτοχημικές	Μη Φωτοχημικές
$\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ Φωτο-Φέντον (UV-A,B) $\text{O}_3/\text{UV-C}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$	Οξονισμός με ή χωρίς H_2O_2 Υγρή οξείδωση Υπέρηχοι Αντιδραστήριο Φέντον ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) Ηλεκτροχημική οξείδωση Ραδιόλυση Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Πηγή: Munter, 2001¹⁰



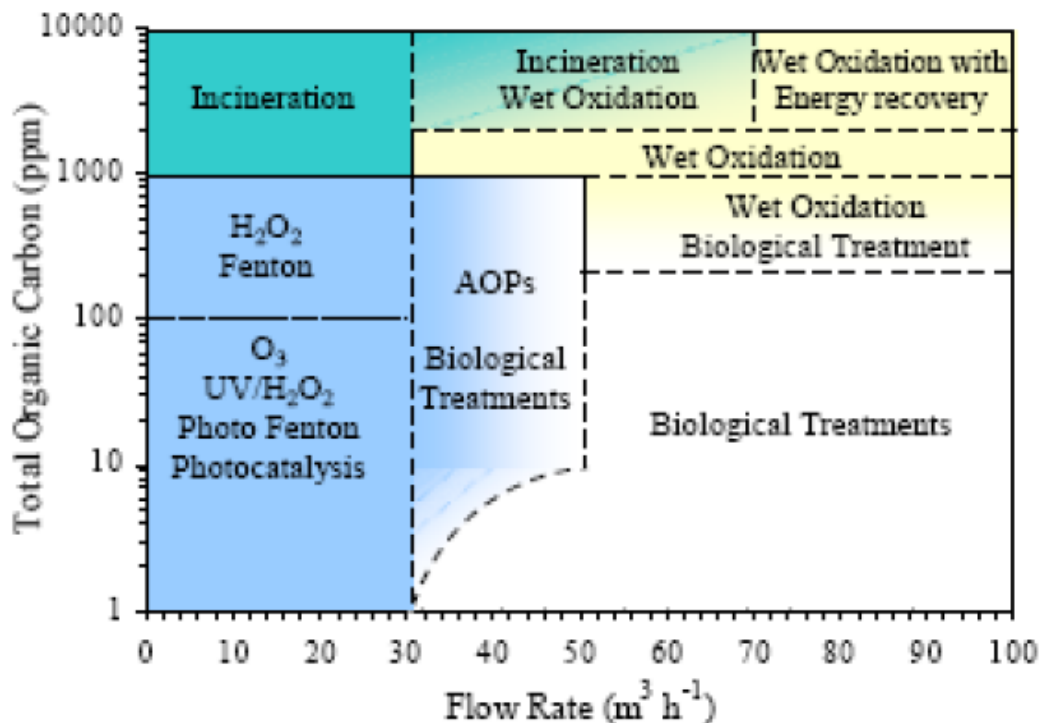
Σχήμα 1.1: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και επιμέρους περιοχές

Αν και η μεγάλη ποικιλία των διαθέσιμων τεχνικών ΠΟΜΑ σε συνδυασμό με την μικρή εκλεκτικότητα της δράσης των $\text{HO}\cdot$ τις καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικές στο χώρο της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, εντούτοις συνοδεύονται από αρκετά υψηλό

λειτουργικό κόστος. Συχνά απαιτείται υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (λάμπες υπεριώδους) και ακριβά χημικά αντιδραστήρια (O_3 , H_2O_2 κ.τ.λ.) που περιορίζουν την εφαρμογή των ΠΟΜΑ σε απόβλητα με χαμηλές παροχές (λιγότερο από $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) και χαμηλό οργανικό φορτίο ($<1000 \text{ mg L}^{-1}$). Ωστόσο, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2) και το υποβοηθούμενο με φως αντιδραστήριο Φέντον (ή φωτο-Φέντον) έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μιας και μπορούν να λάβουν χώρα κάτω από την επίδραση του ηλιακού φωτός ($\lambda > 300 \text{ nm}$) 11-14 που αποτελεί μια ήπιας μορφής ενέργεια η οποία είναι άφθονη στη χώρα μας και με χαμηλό οικονομικό κόστος.

Κάθε μία από τις ΠΟΜΑ βρίσκεται σε διαφορετικό επίπεδο ανάπτυξης και εμπορευματοποίησης. Το σχήμα 1.2 παρουσιάζει έναν τεχνολογικό χάρτη όπου φαίνεται το εύρος εφαρμογής κάποιων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, σε συνάρτηση με το περιεχόμενο οργανικό φορτίο και την παροχή του αποβλήτου. Ο χάρτης παραθέτει τις περιοχές όπου οι συγκεκριμένες τεχνολογίες είναι πιο αποτελεσματικές, ωστόσο θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως ενδεικτικός οδηγός.

Παρατηρούμε ότι η μέθοδος της υγρής οξείδωσης θα πρέπει να εφαρμόζεται όταν το υπό επεξεργασία υγρό απόβλητο περιέχει υψηλό οργανικό φορτίο, μιας και η χρήση αέρα ή οξυγόνου ως οξειδωτικά σχετικά χαμηλού κόστους, θα διατηρούσε το λειτουργικό κόστος σε χαμηλά επίπεδα. Σε περιπτώσεις αποβλήτων με υψηλή παροχή και σχετικά χαμηλό οργανικό φορτίο, η επεξεργασία σε μονάδες βιολογικής επεξεργασίας είναι αποτελεσματική.[5]

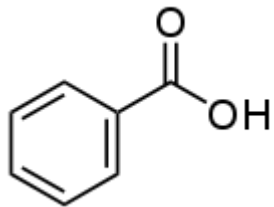
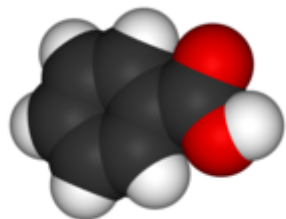
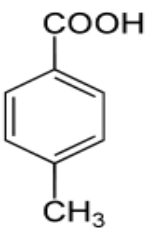
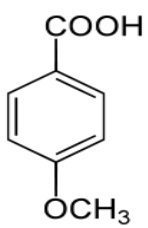
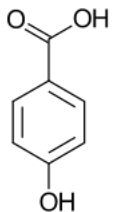
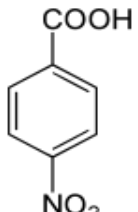


Σχήμα 1.2: Εύρος εφαρμογής διαφορετικών τεχνολογιών οξείδωσης.[6]

1.3 ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ

Διαλύματα πρότυπων ενώσεων χρησιμοποιούνται ευρέως στην έρευνα, επειδή τα χαρακτηριστικά τους είναι σε γενικές γραμμές γνωστά και διαθέτουν ιδιότητες τυπικές για μία μεγαλύτερη ομάδα οργανικών ενώσεων. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το βενζοϊκό οξύ κατά κύριο λόγο, καθώς και τα παράγωγά του 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ (4-HBA), 4-μεθοξυβενζοϊκό οξύ, 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ και 4-νιτροβενζοϊκό οξύ. Οι χημικές δομές και βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των μελετούμενων οργανικών ουσιών παρουσιάζονται στους πίνακες 1.3 και 1.4.

Πίνακας 1.3: Χημικές δομές μελετηθεισών οργανικών ενώσεων.[7]

<p style="text-align: center;">Benzoic acid</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div>	
<p>4-Methylbenzoic acid (p-toluic acid)</p> 	<p>4-Methoxybenzoic acid (p-anisic acid)</p> 
<p>4-Hydroxybenzoic acid</p> 	<p>4-Nitrobenzoic acid</p> 

Πίνακας 1.4: Φυσικές ιδιότητες μελετηθεισών οργανικών ενώσεων.[7]

Ένωση	Συντακτικός τύπος	Ειδική πυκνότητα (mg/L) στους 20 °C	Σημείο τήξης (°C)	Διαλυτότητα στο νερό (g/L στους 25 °C)
BA	C ₆ H ₅ COOH	1,32	122	3,4
4-methyl BA	C ₈ H ₈ O ₂		177-180 °C	0,34
4-Methoxy BA	C ₈ H ₈ O ₃	1.385 g/cm ³	184 °C	0,53
4-Hydroxy BA	C ₇ H ₆ O ₃	1.46 g/cm ³	214-217 °C	6
4-Nitro BA	C ₇ H ₅ NO ₄	1.58 g/cm ³	237 °C	0,3

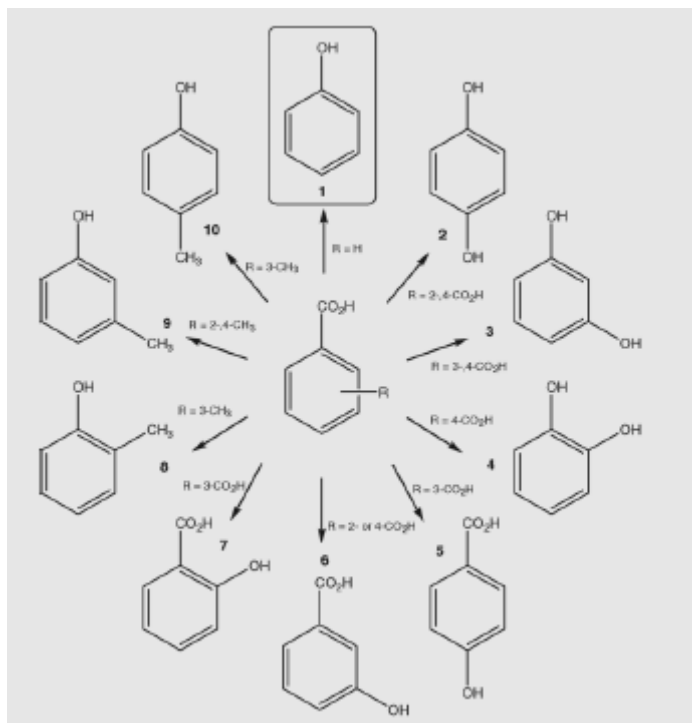
1.4 BENZOΪΚΟ ΟΞΥ (BA)

1.4.1 Χρήσεις βενζοϊκού οξέος

Ένας από τους λόγους που επιλέχθηκε το βενζοϊκό οξύ οφείλεται στην απλή και ταυτόχρονα σταθερή χημική δομή του και στο γεγονός ότι μπορεί να προσομοιώσει, ως προς την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας, πολύπλοκα οργανικά απόβλητα που περιέχουν αρωματικές ενώσεις, συχνά επικίνδυνοι και επίμονοι ρύποι πολλών βιομηχανικών εφαρμογών.

Το βενζοϊκό οξύ (στις συνθήκες δωματίου, 20°C, 1 atm) είναι ένα άχρωμο, κρυσταλλικό στερεό. Είναι το απλούστερο αρωματικό οξύ. Το όνομά του το πήρε από το «gum benzoïn», τη μόνη πηγή βενζοϊκού οξέος, για αιώνες.

Το βενζοϊκό οξύ αποτελεί το αρχικό μόριο από την οξείδωση του οποίου προέρχονται πολλά φαινορικά συστατικά όπως υδροξυβενζοϊκό, πρωτοκατεχουϊκό, βανιλικό, γαλλικό, βερατρικό και συρινγικό οξύ, ενώσεις που απαντώνται συχνά σε αγροβιομηχανικά απόβλητα. Τέτοιου είδους απόβλητα προέρχονται από την παραγωγή ελαιολάδου στην περιοχή της Μεσογείου, από την βιομηχανία επεξεργασίας ξύλου και από την παραγωγή κρασιού και καφέ. Αν και η τοξικότητα των πολυφαινολών δεν είναι συγκρίσιμη, για παράδειγμα, με αυτή των φυτοφαρμάκων ή άλλων ρύπων, εντούτοις η υψηλής συγκέντρωσης παρουσία τους (έως και αρκετά γραμμάρια ανά λίτρο) στα αγροβιομηχανικά απόβλητα, είναι συχνά αιτία αναστολής ή ακόμη και θανάτου των μικροοργανισμών που απαντώνται σε τυπικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων. [8]



Σχήμα 1.3: Πιθανά προϊόντα μετατροπής του ΒΑ σε φαινολικές ενώσεις βιομηχανικού ενδιαφέροντος, με τη διαδικασία της οξείδωσης με νερό υψηλής θερμοκρασίας (200-390 °C), με χρήση ετερογενών καταλυτών.[8]

Το βενζοϊκό οξύ έχει ευρεία χρήση, στη μορφή συνήθως του εστέρα ή αλατιού (κυρίως το βενζοϊκό νάτριο), ως αντιμικροβιακός παράγοντας (συντηρητικό) σε διατροφικά προϊόντα, φαρμακευτικά σκευάσματα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (personal care products). Εφαρμόζεται στη βιομηχανία ως αντιδιαβρωτικό, ως προσθετικό σε αντιψυκτικά υγρά, ως ενδιάμεσο συστατικό των βαφών, ως σταθεροποιητικός παράγοντας στη φωτογραφική επεξεργασία και ως καταλύτης.

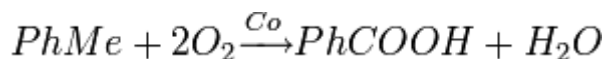
Επίσης, το βενζοϊκό οξύ χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή φαινόλης, αλλά και άλλων φαινολικών προϊόντων, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.3. Συνεχείς μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και προσπαθούν να βελτιστοποιήσουν την επιλεκτική οξείδωση του βενζοϊκού οξέος σε φαινόλη, σε υγρής φάσης διεργασίες με χρήση κυρίως ετερογενών καταλυτών, όπως άλατα Cu υποστηριζόμενα σε φορείς όπως αλουμίνα. Θέματα που χρειάζεται να επιλυθούν είναι η μικρή απόδοση των διεργασιών, ο σχηματισμός πίσσας ως παραπροϊόν και η αναγέννηση των καταλυτών που

χρησιμοποιούνται. Σε αυτές τις μελέτες έχει βρεθεί μετατροπή του βενζοϊκού οξέος σε φαινόλη έως και 50 %. Καλύτερα αποτελέσματα έχουν βρεθεί με τη χρήση υποστηρικτών, όπως Na_2O και V_2O_5 , όπου αυξάνουν τη δραστικότητα και την σταθερότητα του καταλύτη.[8]

Συγκεκριμένα οι Fraga-Dubreuil et al. μελέτησαν την επιλεκτική οξείδωση του βενζοϊκού οξέος σε φαινόλη, σε νερό υψηλής θερμοκρασίας ($200\text{-}390^\circ\text{C}$), με συνεχή ροή και χρήση οξειδίων των μετάλλων ως ετερογενείς καταλύτες. Βρέθηκε ότι παρουσία οξυγόνου ο καταλύτης οδηγούσε σε πλήρη οξείδωση του BA σε CO_2 και H_2O , και όχι στην επιλεκτική μετατροπή του σε φαινόλη. [8]

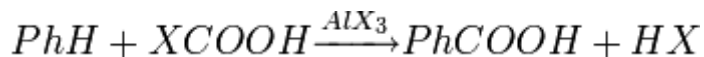
1.4.2 Παραγωγή βενζοϊκού οξέος

Το βενζοϊκό οξύ παράγεται βιομηχανικά με καταλυτική μερική οξείδωση τολουολίου από οξυγόνο [7]:

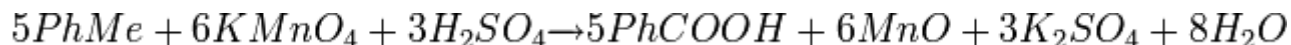


, ενώ οι πιο κοινές εργαστηριακές μέθοδοι παραγωγής του είναι:

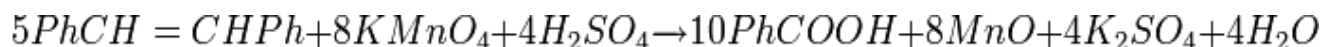
1. Από βενζόλιο με αντίδραση Fiedel-Crafts;



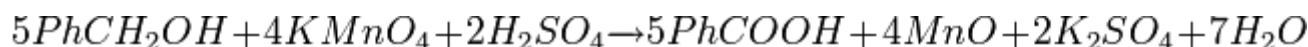
2. Με οξείδωση τολουολίου με KMnO_4 :



3. Με οξείδωση 1,2-διφαινολαιθένιου:



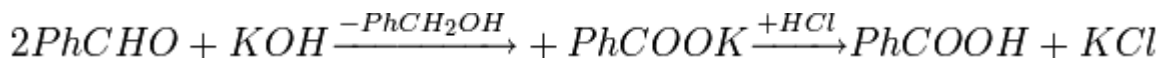
4. Με οξείδωση βενζυλικής αλκοόλης:



5. Με οξείδωση βενζαλδεΐδης:



6. Με οξειδοαναγωγή βενζαλδεΐδης, μέθοδος Cannizzaro:



1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα έρευνα, παρουσιάζεται η εφαρμογή της καταλυτικής υγρής οξείδωσης (CWAO) μιας εκ των προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ), στην οξείδωση του βενζοϊκού οξέος. Συγκεκριμένα, έγινε προσπάθεια να εξηγηθεί το φαινόμενο της υστέρησης (induction period) που εμφανίζεται κατά την υγρή οξείδωση του βενζοϊκού οξέος με τη χρήση ιόντων χαλκού (Cu^{2+}) ως καταλύτη. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν και κάποια άλλα οργανικά οξέα που προέρχονται από το βενζοϊκό οξύ έχοντας μια υποομάδα στην 4-θέση του αρωματικού δακτυλίου. Αυτά είναι το 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, 4- μεθοξυβενζοϊκό οξύ, το 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ και το 4-νιτροβενζοϊκό οξύ. Αυτά τα οξέα έχουν στην 4-θέση την υποομάδα OH, OCH₃, CH₃ και NO₂ αντίστοιχα.

Επίσης, για να εξηγηθεί το φαινόμενο της υστέρησης έγινε χρήση και κάποιων καταλυτών που είτε περιέχουν ιόντα χαλκού είτε όχι για να γίνει η σύγκριση με τον ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) που ήταν ο κύριος ομογενής καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τριένυδρος νιτρικός χαλκός ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), πενταένυδρος θειικός χαλκός ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) και επταένυδρος θειικός σίδηρος ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

1.6 ΔΟΜΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή χωρίζεται σε δύο διακριτά τμήματα: το πρώτο τμήμα που αποτελεί το θεωρητικό μέρος της εργασίας και το δεύτερο τμήμα που

αποτελεί το πειραματικό μέρος αυτής. Το θεωρητικό μέρος αποτελείται από δύο ξεχωριστά κεφάλαια και εισάγει τον αναγνώστη στο θέμα της διατριβής και αναφέρεται γενικά στη χρήση μεθόδων αντιρρύπανσης. Συγκεκριμένα, στο παρόν κεφάλαιο 1 δηλώνεται για ποιο λόγο επιλέχθηκε η συγκεκριμένη ένωση, το βενζοϊκό οξύ, καθώς και γενικά για τις μεθόδους αντιρρύπανσης που προτείνει η Ευρωπαϊκή ένωση, ο σκοπός και οι επιμέρους στόχοι της παρούσας εργασίας. Στο κεφάλαιο 2 δίνεται το θεωρητικό υπόβαθρο της καταλυτικής υγρής οξείδωσης (CWAO) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, οι τεχνολογίες της, τα πλεονεκτήματα της και κάποιες από τις εφαρμογές της σε βιομηχανική κλίμακα.

Στη συνέχεια ακολουθεί το πειραματικό μέρος που συνίσταται από τρία κεφάλαια. Συγκεκριμένα στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται τα χρησιμοποιούμενα υλικά, η γενική πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν. Στο κεφάλαιο 4 δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα σε μορφή διαγραμμάτων και γίνεται ο σχολιασμός τους και τέλος στο κεφάλαιο 5 συγκεντρώνονται τα συνολικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Penarroya J. B., Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters. Ph.D. Thesis, University of Barcelona, Barcelona, 2007.
- [2] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta A., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, (1999), 51-59.
- [3] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 17, (1998), 513-886.
- [4] Munter R., Advanced oxidation processes - Current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Science and Chemistry*, 50, (2001), 59-80.
- [5] Bauer R., Fallmann H., The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.*, 23, (1997), 341-354.
- [6] Hancock F. E., Catalytic strategies for industrial water reuse. *Catalysis Today*, 53, (1999), 3-9.
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Benzoic_acid
- [8] Dubreuil J. F., Serna J. G., Verdugo E. G., Dudda L. M., Aird G. R., Thomas W. B., Poliakoff M., The catalytic oxidation of benzoic acid to phenol in high temperature water, *J. of Supercritical Fluids*, 39, (2006), 220-227.

2. ΎΝΥΔΡΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ – CATALYTIC WET AIR OXIDATION (CWAO)

2.1 ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Η υγρή οξείδωση (**WAO, wet air oxidation**) ορίζεται ως η οξείδωση σε υδατική φάση οργανικών και οξειδούμενων ανόργανων ουσιών σε υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως μεταξύ 125 και 300 °C) και πιέσεις (συνήθως μεταξύ 5 και 200 bar) με χρήση οξυγόνου ή αέρα.

Η υγρή οξείδωση εφαρμόστηκε αρχικά από τον Zimmerman πριν από 50 χρόνια με σκοπό την αφαίρεση των οργανικών ενώσεων από την υγρή φάση με την ολική οξείδωση αυτών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, με τη χρήση οξυγόνου ή αέρα ως οξειδωτικού μέσου. Η διαδικασία είναι εξαιρετικά καθαρή επειδή δεν περιλαμβάνει τη χρήση οποιονδήποτε επιβλαβών αντιδραστηρίων και τα τελικά προϊόντα (εάν επιτυγχάνεται η πλήρης οξείδωση) είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Εντούτοις, ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα της διαδικασίας είναι ότι απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις για να επιτευχθεί υψηλός βαθμός οξείδωσης των οργανικών ενώσεων μέσα σε ένα λογικό χρονικό διάστημα. Όταν οι θερμοκρασίες ή οι χρόνοι οξείδωσης δεν είναι ικανοποιητικοί, γίνεται μερική οξείδωση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, χαμηλού μοριακού βάρους καρβοξυλικά οξέα, τα οποία είναι πολύ δύσκολο να οξειδωθούν, σχηματίζονται από τη μερική οξείδωση υψηλότερου μοριακού βάρους ενώσεων. Αυτό έχει οδηγήσει σε έναν μεγάλο αριθμό μελετών που στηρίζονται στην υγρή οξείδωση χαμηλού μοριακού βάρους καρβοξυλικών οξέων και την ανάπτυξη χρήσης των καταλυτών που θα μειώσουν τις θερμοκρασίες που απαιτούνται για την πλήρη οξείδωση.

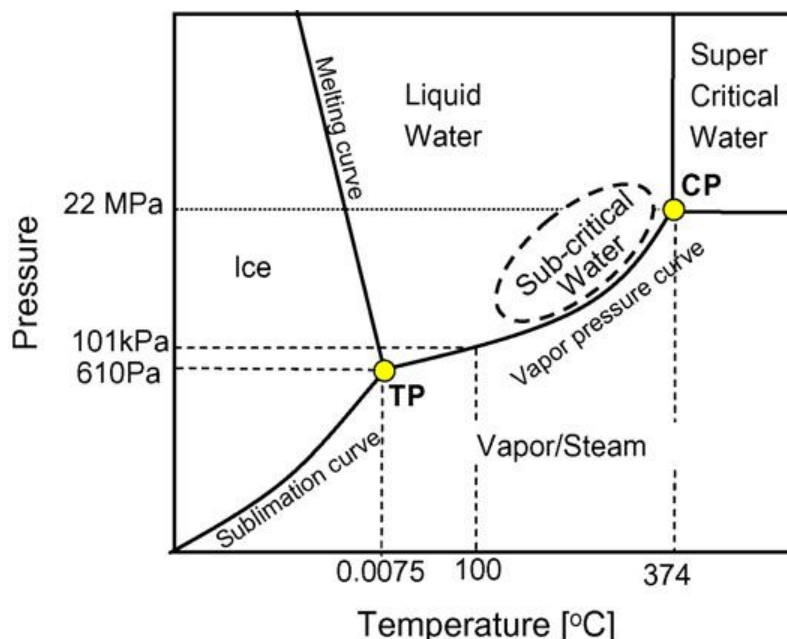
Αν και ιστορικά η τεχνολογία αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε για τη σταθεροποίηση και επεξεργασία της βιολογικής λάσπης, τα τελευταία 20 περίπου χρόνια χρησιμοποιείται για τη θερμική επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Η υγρή

οξείδωση είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για τοξικά και μη βιοαποδομήσιμα απόβλητα μέτριας ή υψηλής συγκέντρωσης, τα οποία αφενός δεν δύνανται να υποστούν άμεση βιολογική επεξεργασία και αφετέρου η καύση τους είναι (λόγω συγκέντρωσης) ενεργειακά ασύμφορη. Συνιστάται δηλαδή για απόβλητα πολύ αραιά για αποτέφρωση και πολύ πυκνά για βιολογικό καθαρισμό (επεξεργάσιμο φορτίο της τάξης 10 – 100 kg COD/m³).

Γενικά, στις παραπάνω συνθήκες επιτυγχάνεται απομάκρυνση COD μέχρι 90% με το υπολειπόμενο οργανικό φορτίο να αποτελείται κυρίως από σταθερά, μικρού μοριακού βάρους μόρια, όπως οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, φορμαλδεΰδη κλπ. Επιπλέον, αζωτούχες ενώσεις δίνουν αμμωνία, η οποία είναι σταθερή σε συνθήκες ΥΟ.[1]

Η ΥΟ ανάλογα με τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται διακρίνεται σε:

- Υγρή οξείδωση σε Υποκρίσιμες συνθήκες: (Wet Air Oxidation – WAO) όταν λειτουργεί σε συνθήκες ηπιότερες από το κρίσιμο σημείο του νερού (374 °C και 221 bar), οπότε έχουμε δύο φάσεις
- Υγρή οξείδωση σε Υπερκρίσιμες συνθήκες: (Supercritical Wet Oxidation – SCWO) λειτουργεί σε συνθήκες μεγαλύτερες από το κρίσιμο σημείο του νερού, δηλαδή σε τιμές θερμοκρασίας και πίεσης στον αντιδραστήρα μεγαλύτερες των 374 °C και 221 bar αντιστοίχως. Το σημείο αυτό θερμοκρασίας και πίεσης, ονομάζεται κρίσιμο σημείο του νερού (σχήμα 2.1) και από αυτό το σημείο το νερό, το οξυγόνο και τα οργανικά βρίσκονται στην ίδια φάση, κάτι μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Η επίτευξη τέτοιων συνθηκών, μειώνει τις αντιστάσεις μεταφοράς μάζας οδηγώντας σε χρόνους παραμονής λεπτών ή και δευτερολέπτων.[1]



Σχήμα 2.1: Συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου ΥΟ είναι:

- τα παραπροϊόντα παραμένουν σε μεγάλο βαθμό στην υγρή φάση, ενώ η αέρια φάση αποτελείται κυρίως από την περίσσεια οξυγόνου ή αέρα και διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, δεν προκαλεί αέρια ρύπανση, καθώς η αέρια φάση αποτελείται κυρίως από την περίσσεια οξυγόνου και διοξείδιο του άνθρακα
- η μέθοδος γίνεται ενεργειακά αυτοσυντηρούμενη για απόβλητα με οργανικό φορτίο μεγαλύτερο των 20 g/L COD και
- οι συνθήκες λειτουργίας μπορούν εύκολα να ρυθμισθούν έτσι ώστε η μέθοδος να εφαρμοσθεί για πλήρη ή μερική επεξεργασία. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος επεξεργασίας που οφείλεται τόσο στις ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου, όσο και στα υλικά κατασκευής που πρέπει να αντέχουν τους υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης

➤ η υγρή οξείδωση μπορεί να λειτουργήσει και σε ήπιες συνθήκες, οπότε και οδηγεί την οξείδωση προς ενδιάμεσα προϊόντα. Σε αυτήν την περίπτωση δεν επιτυγχάνεται αισθητή μείωση της ρύπανσης σε όρους COD, οι ρύποι όμως μετατρέπονται προς απλούστερες ενώσεις, ενδεχομένως βιοαποικοδομήσιμες.[2]

Το βασικό μειονέκτημα της υγρής οξείδωσης είναι οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και απαιτούνται, για μεγάλο σχετικά διάστημα, ώστε να επιτευχθεί πλήρης οξείδωση. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά μεταφράζονται τόσο σε υψηλό κόστος κατασκευής του αντιδραστήρα (ειδικά υλικά που αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες) όσο και λειτουργίας. Για αυτό το λόγο έχει πραγματοποιηθεί σημαντική έρευνα και έχει αναπτυχθεί αρκετά η Καταλυτική Υγρή Οξείδωση, καθώς και η οξείδωση με οξειδωτικό Υπεροξείδιο του Υδρογόνου. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν υψηλούς ρυθμούς οξείδωσης της οργανικής ύλης σε ενδιάμεσα παραπροϊόντα και τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ υψηλές πιέσεις απαιτούνται τόσο για τη διατήρηση της υγρής φάσης όσο και για την αύξηση της διαλυτότητας του οξυγόνου.

Η χρήση άλλων οξειδωτικών (π.χ. όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου) με την προσθήκη καταλύτη επιτρέπει τη λειτουργία της επεξεργασίας σε ηπιότερες συνθήκες με υψηλούς βαθμούς απόδοσης.

Πλήθος τεχνικών έχουν αναπτυχθεί εξαιτίας των διαφορετικών οξειδωτικών μέσων, καταλυτών, συνθηκών λειτουργίας κ.α.. Η μη-καταλυτική υγρή οξείδωση (WAO) χρησιμοποιεί μια πηγή οξυγόνου ως οξειδωτικό μέσο, το οποίο είναι σχετικά εύκολα διαθέσιμο. Το μοριακό οξυγόνο μπορεί να διαλυθεί σε επαρκείς ποσότητες στην υγρή φάση, σε σχετικά ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, περίπου 100-320 °C και 5-200 bar, προκειμένου να οξειδώσει διάφορους οργανικούς ρύπους. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλλά αποτελεσματικότερα αλλά ακριβότερα οξειδωτικά, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το όζον σε ηπιότερες συνθήκες.

Η Υγρή Οξείδωση έχει ήδη βρει αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές κυρίως στη Βόρεια Αμερική για την επεξεργασία έντονα ρυπασμένων με οργανικά νερών από βιομηχανικές διεργασίες, αλλά και για την επεξεργασία της ιλύος.[2]

2.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Όπως έχει αναφερθεί η ΥΟ λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, γεγονός που αυξάνει το κόστος της επεξεργασίας. Συνεπώς αρκετές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί για την χρήση καταλυτών με σκοπό την μείωση του κόστους. Η Καταλυτική Υγρή Οξείδωση (ΚΥΟ) χωρίζεται σε ομογενή και ετερογενή καταλυτική οξείδωση ανάλογα με το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Στην πρώτη περίπτωση ο καταλύτης διαλύεται στο απόβλητο προς επεξεργασία, ενώ στην δεύτερη έχει σταθεροποιηθεί σε κάποιο υπόστρωμα.

Τα βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης καταλυτών στην επεξεργασία είναι [1]:

- αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης
- εφαρμογή ηπιότερων συνθηκών λειτουργίας
- εκλεκτικότητα σε συγκεκριμένους ρύπους - αλλαγή των μηχανισμών και δικτύων της αντίδρασης

Η χρήση καταλύτη (CWAO) έχει εξεταστεί σε συνδυασμό με πλήθος οξειδωτικών ουσιών προκειμένου, να επιτευχθούν ηπιότερες συνθήκες λειτουργίας πίεσης και θερμοκρασίας και να καταπολεμηθούν ρύποι οι οποίοι δεν αντιμετωπίζονται με την μη καταλυτική ένυδρη οξείδωση.

Οι *ομογενείς καταλύτες*, όπως τα ιόντα χαλκού, ήταν πολύ αποτελεσματικοί στην οξείδωση διάφορων οργανικών ουσιών, στην περίπτωση που ως οξειδωτικό μέσο είχε χρησιμοποιηθεί ο αέρας. Η αντίδραση του κλασσικού αντιδραστηρίου Fenton, που συνδυάζει τα άλατα σιδήρου με το υπεροξείδιο υδρογόνου έχει δώσει επίσης καλά αποτελέσματα για διάφορους οργανικούς ρύπους. Εν τούτοις, η προσθήκη ενός ομογενούς καταλύτη έχει το μειονέκτημα της μεταγενέστερης αφαίρεσης καταλυτών από τα επεξεργασμένα απόβλητα, επειδή τα ιόντα των μετάλλων θεωρούνται και οι ίδιοι ρύποι.

Οι *ετερογενείς καταλύτες*, από την άλλη πλευρά, είναι περισσότερο ελκυστικοί, αφού στην περίπτωση τους δεν απαιτείται το στάδιο διαχωρισμού του καταλύτη από το

απόβλητο. Οι στερεοί καταλύτες, συνήθως ευγενή μέταλλα και μεταλλικά οξειδία βάσεων, έχουν εξεταστεί σε συνδυασμό με όλους τους τύπους οξειδωτικών. Η χρήση ετερογενών καταλυτών έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε εργαστηριακές δοκιμές, όμως σε βιομηχανικές εφαρμογές υπάρχουν επιπλοκές εξαιτίας της έλλειψης σταθερής καταλυτικής απόδοσης κατά τη διάρκεια αρκετά μεγάλων περιόδων. Έχει καταδειχθεί ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί απενεργοποίηση του καταλύτη, εξαιτίας του σχηματισμού ανθρακούχων αποθέσεων και σε μικρότερη έκταση, της συμπίκνωσης αυτών.[3]

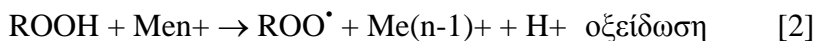
Διάφοροι ομογενείς και ετερογενείς καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην υγρή οξείδωση. Χωρίς καμιά αμφιβολία, τα ιόντα χαλκού (Cu^{2+}) και σιδήρου (Fe^{2+}) είναι οι πιο αποτελεσματικοί και οικονομικοί ομογενείς καταλύτες. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημά τους είναι ότι απαιτείται η απομάκρυνσή τους από το επεξεργασμένο απόβλητο πριν την τελική διάθεση σε κάποιον αποδέκτη ή περαιτέρω βιολογική επεξεργασία λόγω υψηλής τοξικότητας στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται. Αυτό απαιτεί μία διεργασία διαχωρισμού αυξάνοντας έτσι το κόστος επεξεργασίας.

Ετερογενείς καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία περιλαμβάνουν:

- οξειδία μετάλλων όπως Cu, Fe, Mn
- μίγματα οξειδίων συνήθως σε κάποιο υπόστρωμα (π.χ. αλουμίνα, άνθρακας) όπως Cu-Co-Zn, Cu-Zn, Co-Bi, Co-Ce, Mn-Zn-Cr και
- ευγενή μέταλλα όπως Pt, Pd και Ru

Τα ευγενή μέταλλα είναι αποτελεσματικά στην επεξεργασία ποικίλων ρύπων όπως, φαινόλες, καρβοξυλικά οξέα, αμμωνία κ.α.

Η παρουσία καταλύτη εισάγει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ως εξής:



Οι αντιδράσεις αυτές ουσιαστικά ευνοούν τόσο τη διάσπαση των υδροπεροξειδίων (αντίδραση 1) όσο τη διάδοση του μηχανισμού μέσω σχηματισμού περοξο-ριζών (αντίδραση 2).

Εκτός από τις αντιδράσεις ελευθέρων ριζών που αποτελούν το κύριο μέρος των αντιδράσεων υγρής οξείδωσης, μπορούν να λάβουν χώρα και ιοντικές αντιδράσεις, όπως η απομάκρυνση ενός α-υδρογόνου από ένα καρβοξυλικό οξύ ή ενός υδρογόνου από τη φαινόλη όταν αυτά αντιδρούν με υδροξύλιο.[1],[3]

2.3 ΚΥΡΙΑ ΣΤΑΔΙΑ ΥΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Παρόλο που σαν διεργασία η ΥΟ παρουσιάζεται ως οξείδωση οργανικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα και την μελετάμε ως μείωση του TOC ή COD, στην πράξη η διαδικασία της Υγρής Οξείδωσης, έχει πολλά στάδια παράλληλα ή σε σειρά. Για μία μόνο χημική ένωση, δύναται να εμφανιστούν, πληθώρα χημικών αντιδράσεων οξειδωτικών και μη, καθώς και ενδιάμεσων προϊόντων. Για παράδειγμα η επεξεργασία του propionic acid μπορεί να παρουσιαστεί με ένα σύνολο 16 αντιδράσεων.[4]

Το σύνολο των αντιδράσεων μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικά στάδια. Το πρώτο στάδιο, που μπορεί να χαρακτηριστεί ως «φυσικό», είναι η μεταφορά του οξυγόνου από την αέρια φάση στην υγρή. Το δεύτερο, «χημικό» στάδιο, είναι η αντίδραση του διαλυμένου οξυγόνου ή των ενεργών ριζών που έχει δημιουργήσει με το οξυγόνο. Παρόλο το βασικό αυτό διαχωρισμό που έχει πραγματοποιηθεί, πρέπει να αναφερθεί ότι λαμβάνουν μέρος και άλλες αντιδράσεις μικρότερης σημασίας που δεν επηρεάζουν τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης.

- **Φυσικό στάδιο**

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, σε αυτό το στάδιο μελετάται η μεταφορά του οξυγόνου από την αέρια στην υγρή φάση. Η βασική αντίσταση εμφανίζεται στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Σύμφωνα με τους Debellefontaine et al. οι τρεις περιπτώσεις που εμφανίζονται είναι:

- οξυγόνο αντιδρά μέσα στη διεπιφάνεια λόγω μιας γρήγορης χημικής αντίδρασης (σε αυτή την περίπτωση ενισχύεται το ποσοστό μεταφοράς οξυγόνου)
- το οξυγόνο αντιδρά γρήγορα μέσα στο μεγαλύτερο μέρος του υγρού, όπου η συγκέντρωσή του τείνει στο μηδέν (ο ολικός ρυθμός αντίδρασης ισούται με το ρυθμό μεταφοράς του οξυγόνου),
- η συγκέντρωση οξυγόνου μέσα στην υγρή φάση είναι αντιστοιχεί με την τιμή που θα είχε σε χημική ισορροπία

Αν και η ταχύτητα μεταφοράς του οξυγόνου επηρεάζει την συνολική ταχύτητα της αντίδρασης στην ΥΟ, η επίδραση αυτή δεν είναι τόσο σημαντική όσο η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων.[5]

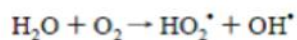
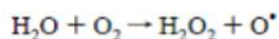
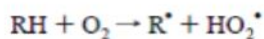
- **Χημικό στάδιο**

Το είδος των χημικών αντιδράσεων που θα πραγματοποιηθούν κατά την ΥΟ καθώς και η ταχύτητά τους, επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα, η τιμή pH του διαλύματος, ο τύπος των περιλαμβανομένων χημικών ενώσεων, η γεωμετρία του αντιδραστήρα και η χημική σύσταση των τοιχωμάτων του.

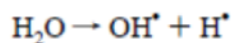
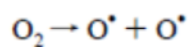
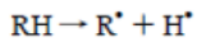
Όλο το εύρος των χημικών αντιδράσεων έχει χωριστεί στις τρεις βασικές ομάδες, έναρξη, διάδοση και τερματισμό, και σε αρκετές υποομάδες όπως φαίνονται παρακάτω [3]:

Έναρξη

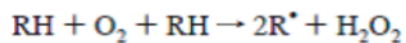
Bimolecular reactions
RH + O₂



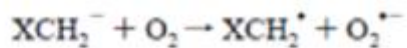
Unimolecular reactions:



Trimolecular reaction:



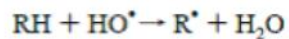
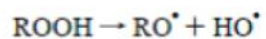
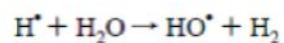
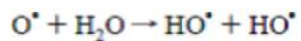
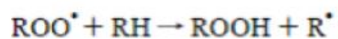
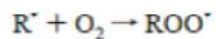
Alkaline solution only:



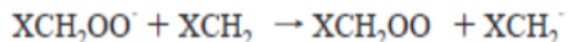
where X = carboxylate group,



Διάδοση

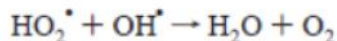
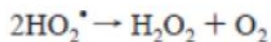


Alkaline solution only

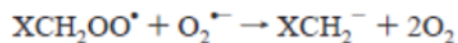


(όπου X ομάδα καρβοξυλίου),

Τερματισμός



Alkaline solution only



(όπου X ομάδα καρβοξυλίου),



Οι οργανικές ρίζες (R^{\bullet}) που δημιουργούνται στο στάδιο της έναρξης αντιδρούν με το οξυγόνο (στάδιο διάδοσης) και σχηματίζουν περοξο-ρίζες (ROO^{\bullet}). Αυτές αντιδρούν με το αρχικό μόριο οδηγώντας στο σχηματισμό υδροπεροξειδίων (ROOH) μέσω της αντίδρασης που αποτελεί τον κύριο μηχανισμό διάδοσης. Τα υδροπεροξειδία διασπώνται σε νέες ρίζες που συμμετέχουν στον μηχανισμό, ενώ περαιτέρω διάσπαση οδηγεί στο σχηματισμό αλκοολών, κετονών, αλδεϋδών και τελικώς οξέων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο μηχανισμός ελευθέρων ριζών τερματίζεται με την αντίδραση μεταξύ δύο περοξο-ριζών (στάδιο τερματισμού).

2.4 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΥΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Η ΥΟ περιγράφεται συνήθως από κινητική εκθετικού τύπου:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^m[\text{O}_2]^n$$

, όπου:

C: η συγκέντρωση του οργανικού μορίου

K: η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης

n και m : η τάξη της αντίδρασης ως προς τα οργανικά και το οξυγόνο αντιστοίχως

Στις περισσότερες περιπτώσεις έχει υπολογιστεί ότι συνήθως η τιμή του m βρίσκεται μεταξύ 0 – 0,5 ενώ για το n έχει υπολογιστεί ότι $n=1$.

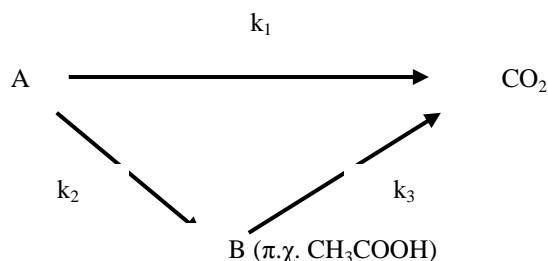
Αν θεωρήσουμε ότι το οξυγόνο βρίσκεται σε περίσσεια και ότι η τροφοδοσία του είναι συνεχής έτσι ώστε η συγκέντρωση να μένει σταθερή, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι υπάρχει ψεύδο-πρώτης τάξης.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{apparent}C$$

Οι δύο παραπάνω κινητικές ισχύουν σε πρότυπα διαλύματα γνωστών αρχικών ουσιών στα οποία υπάρχει δυνατότητα μέτρησης και των ενδιάμεσων ενώσεων. Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων, που περιέχουν σύνθετες οργανικές ενώσεις προτείνονται πιο πολύπλοκα κινητικά μοντέλα που βασίζονται συνήθως στην ύπαρξη δύο τύπου ενδιάμεσων ενώσεων: στις ενώσεις και ενδιάμεσες ενώσεις που υπόκεινται σχετικά γρήγορη οξείδωση προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, και στις ενώσεις και ενδιάμεσες ενώσεις που δύσκολα οξειδώνονται (συνήθως οξικό οξύ). Οι περισσότεροι ερευνητές αναφέρονται σε αυτές τις κατηγορίες ενώσεων ως κατηγορίες " A " και " B " αντίστοιχα. Και οι δύο ομάδες συστατικών οξειδώνονται τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα.

Τα ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων WAO ή CWAΟ δεν αντιδρούν απαραίτητα με τον ίδιο ρυθμό, ενώ κάποια από αυτά είναι σταθερά στην οξείδωση. Επιπλέον, τα βιομηχανικά απόβλητα είναι μίγματα διάφορων ενώσεων και η ακριβής σύνθεσή τους δεν μπορεί να καθοριστεί με ακρίβεια. Κατά συνέπεια, πραγματοποιούνται κάποιες παραδοχές προκειμένου να διαμορφωθεί το κινητικό μοντέλο λαμβάνοντας υπόψη βασικά χαρακτηριστικά, όπως το COD και το TOC.

Για την παραπάνω περίπτωση, έχει προταθεί από τους Li et al. Ένα γενικευμένο κινητικό μοντέλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1: [6]:



Σχήμα 2.2 Το γενικευμένο κινητικό μοντέλο των Li et al.[6]

Θεωρώντας ότι οι κάθε αντίδραση είναι πρώτης τάξης, τότε η συνολική κινητική που προκύπτει είναι η ακόλουθη:

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \frac{k_2}{k_1+k_2-k_3} \exp(-k_3 t) + \frac{k_1-k_3}{k_1+k_2-k_3} \exp[-(k_1+k_2)t]$$

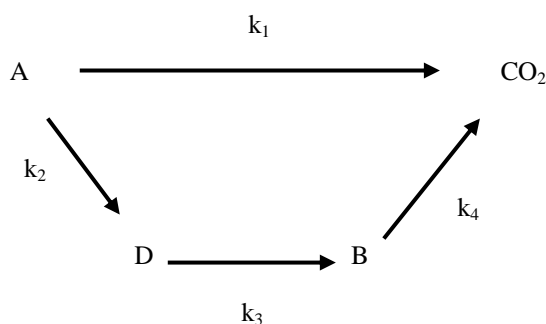
όπου $[A+B]$ είναι η συνολική συγκέντρωση των οργανικών σε COD ή TOC.

Το παραπάνω μοντέλο εξισώσεων σε συνδυασμό με άλλα απλά κινητικά μοντέλα χρησιμοποιείται στην περίπτωση της μη καταλυτικής WAO υγρών αποβλήτων ζυθοποιίας κ.α. Επίσης θα μπορούσε να εφαρμοστεί και για CWAΟ βιομηχανικών αποβλήτων πολτού, πετροχημικών αποβλήτων κ.α. Αυτό το δίκτυο αντιδράσεων έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με κινητικά μοντέλα, για την διατύπωση ενός μοντέλου στην περίπτωση της μη-καταλυτικής WAO της φαινολικής, ενεργοποιημένης λάσπης, μαύρου ποτού και αποβλήτων αποχέτευσης αποβλήτων ζυθοποιίας. Αυτό το μοντέλο θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί για την μοντελοποίηση πειραματικών δεδομένων από την CWAΟ αποβλήτων πετροχημικών εγκαταστάσεων - αν και η σταθερά ρυθμού οξείδωσης του οξικού οξέος δεν υπακούει στο νόμο Arrhenius.

Οι ερευνητές απέδωσαν αυτό το φαινόμενο στον εξαιρετικά χαμηλό ρυθμό αποδόμησης του οξικού οξέος. Σε πιο πρόσφατη έρευνα, η παράλειψη της αποδόμησης του οξικού οξέος οδήγησε σε καλύτερη βαθμονόμηση του μοντέλου και καλύτερη εξήγηση των πειραματικών δεδομένων.

Η χρήση των απλουστευμένων μοντέλων αν και δίνει τη μείωση του COD των υγρών αποβλήτων παρόλα αυτά δεν δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τα ενδιάμεσα στάδια των αντιδράσεων οξείδωσης, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πολύ σημαντικά, αφού σε κάποιες περιπτώσεις παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα τοξικότερα από τους αρχικούς ρύπους.

Μια παραλλαγή του μοντέλου Li προτάθηκε από τους Verenich και Kallas, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Στην περίπτωση αυτή, η μετατροπή των ενώσεων της ομάδας A σε ενώσεις της ομάδας B γίνεται μέσω ενός ενδιάμεσου σταδίου που περιλαμβάνει ενώσεις σχετικά μεγάλου μεγέθους (D) που είναι όμως εύκολα βιοαποδομήσιμες. Ας σημειωθεί ότι σύμφωνα με τους Verenich και Kallas, η ομάδα B αποτελείται επίσης από βιοαποδομήσιμα συστατικά, παραδοχή που δεν ισχύει κατ' ανάγκη στο μοντέλο Li.[7]



Σχήμα 2.3 Το κινητικό μοντέλο των Verenich και Kallas.[7]

2.5 ΚΟΣΤΟΣ ΥΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Στο κόστος της διαδικασίας συγκαταλέγεται το κόστος του εξοπλισμού της εγκατάστασης που αποτελεί τις κύριες δαπάνες, και το λειτουργικό κόστος, όπως ηλεκτρική ενέργεια και κόστος εργασίας.

2.5.1 Κύριες δαπάνες

Οι υψηλές κύριες δαπάνες που σχετίζονται με την ασφάλεια της εγκατάστασης κάτω από αυστηρές συνθήκες είναι ένα εμπόδιο στην έγκριση μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις υγρής οξείδωσης. Οι υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τη φύση των αποβλήτων (όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον, υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων) αυξάνουν τους ρυθμούς διάβρωσης, γεγονός που επιβάλλει τη χρήση ειδικών κραμάτων για το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, αυξάνοντας έτσι το κόστος του εξοπλισμού.

Ένα άλλο θέμα που επηρεάζει το κόστος της εγκατάστασης είναι η επιλογή του κατάλληλου οξειδωτικού μέσου. Συχνά η χρήση του οξυγόνου αντί του αέρα οδηγεί σε μικρότερο κόστος. Ένα παράδειγμα αποτελεί η σύγκριση ενός συστήματος με αέρα και ενός με οξυγόνο ως οξειδωτικά μέσα, σε δυο διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων οργανικής ένωσης στο απόβλητο, 4000 και 70.000 mg/L αντίστοιχα, που έδειξε ότι τα συστήματα με οξυγόνο απαιτούν μικρότερες δαπάνες σε σύγκριση με τα συστήματα που λειτουργούσαν με αέρα. Και αυτό συμβαίνει εξαιτίας της χαμηλότερης ροής οξειδωτικού παράγοντα, όταν πρόκειται για οξυγόνο, και των χαμηλότερων ενεργειακών απωλειών.

2.5.2 Λειτουργικές δαπάνες

Το κόστος εργασίας, η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για τη συμπίεση του αέρα και την τροφοδοσία του στο σύστημα και η αντλία υψηλής πίεσης αποτελούν τις σημαντικότερες λειτουργικές δαπάνες των διαδικασιών WO. Ωστόσο, σε σύγκριση με την αποτέφρωση, η WO είναι λιγότερο ενεργειακά δαπανηρή. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας, οι απαιτήσεις σε θερμότητα για μια διαδικασία WO είναι απλά η διαφορά στην ενθαλπία μεταξύ του ρεύματος εισροής και εκροής των υγρών αποβλήτων και

κάτω από τις περισσότερες συνθήκες τα απόβλητα παράγουν αρκετή θερμότητα για να στηρίξουν την αυτοθερμική λειτουργία. Ειδικά, σε συγκεντρώσεις της τάξης των 15 έως 20 g/L COD η διεργασία γίνεται ενεργειακά αυτόνομη λόγω της έκλυσης επαρκούς θερμότητας, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε ανάκτηση ενέργειας. Για αυτά τα απόβλητα, η αποτέφρωση θα απαιτούσε σημαντική ενέργεια ώστε να ατμοποιήσει το νερό και να θερμάνει τα αντιδραστήρια στη θερμοκρασία που απαιτεί η καύση. Αυτό αποκλείει την αποτέφρωση για την επεξεργασία των αραιών υγρών αποβλήτων.[3]

2.6 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

Η μελέτη των καρβοξυλικών οξέων κατά την διαδικασία της WAO/CWAO είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα αφού κατά την οξείδωση πολυάριθμων οργανικών ενώσεων σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα καρβοξυλικά οξέα πριν την τελική μετατροπή αυτών σε CO₂ και H₂O. Για τα καρβοξυλικά οξέα η οξειδωτική υποβάθμιση και η θερμική αποδόμηση εξηγείται με τα διαφορετικά ενδιάμεσα προϊόντα.

2.7 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ

2.7.1 Τομείς Εφαρμογής

Όπως αναφέρθηκε, η υγρή οξείδωση ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του '50, ξεκίνησε να χρησιμοποιείται ως μία σημαντική μέθοδος επεξεργασίας ποικίλων υγρών αποβλήτων. Οι κυριότεροι τομείς στους οποίους έχει εφαρμοσθεί μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως ακολούθως:

- ✓ **Χαρτοποιία.** Η τοξικότητα των αποβλήτων μίας χαρτοβιομηχανίας οφείλεται στην ύπαρξη φαινολών καθώς και άλλων οργανικών ενώσεων. Πρόκειται για ενώσεις οι οποίες δεν αποδομούνται με βιολογική επεξεργασία (το 50% του COD είναι μη-βιοαποδομήσιμο). Το μαύρο χρώμα των εκροών είναι επίσης λόγος δημιουργίας σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων.

- ✓ **Διυλιστήρια.** Οι περισσότερες μονάδες διύλισης πετρελαιοειδών παράγουν απόβλητα τα οποία είναι πλούσια σε οργανικά και μη οργανικά συστατικά τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν πριν την τελική απόρριψη τους στο περιβάλλον. Τα κυριότερα ανόργανα συστατικά περιλαμβάνουν το θείο και το H_2S ενώ στα οργανικά συγκαταλέγονται κάποια οξέα (π.χ. naphthenic, mercaptides).
- ✓ **Βιομηχανία τροφίμων.** Η βιομηχανία τροφίμων παράγει μεγάλες ποσότητες υγρών και στερεών αποβλήτων μέσω της επεξεργασίας τους. Έχουν γίνει προσπάθειες για την συγκέντρωση και απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών, με συνδυασμό φυσικών, βιολογικών και χημικών μεθόδων.
- ✓ **Βυρσοδεψεία.** Τα τελευταία χρόνια αρχίζει και αυξάνεται ο αριθμός μονάδων επεξεργασίας δέρματος που χρησιμοποιούν μεθόδους για την μείωση των αποβλήτων τους αλλά και την μείωση της τοξικότητάς τους, ώστε να επιτύχουν εκροές που να συμφωνούν με τα όρια ποιότητας. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις τόσο σε ανόργανα όσο και σε οργανικά συστατικά, ενώ η απομάκρυνση τους γίνεται συνήθως με τον συνδυασμό φυσικών μεθόδων διαχωρισμού και της ΥΟ.
- ✓ **Κλωστοϋφαντουργίες.** Απόβλητα από μονάδες κλωστοϋφαντουργίας, αποτελούν αιτία περιβαλλοντικών προβλημάτων, εξαιτίας της υψηλής φόρτισης σε COD και εξαιτίας του χρώματος τους. Η ισχύς του χρώματος αυτού συχνά είναι αρκετά μεγάλη ώστε να επιδράσει αρνητικά στην διαβίβαση φωτός, ενώ το υψηλό φορτίο COD αφαιρεί το περιεχόμενο οξυγόνο στο νερό, με αποτέλεσμα την καταστροφή της υδρόβιας ζωής και να ταραάζει την ισορροπία του οικοσυστήματος.
- ✓ **Μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.** Η ιλύς καθώς και τα υγρά απόβλητα που παράγονται από τα αστικά λύματα, δημιουργούν σοβαρά προβλήματα διάθεσης, ρύπανσης καθώς και προβλήματα υγείας. Η χρήση της ΥΟ, αντικατέστησε την καύση, μία μέθοδο ιδιαίτερος δαπανηρή ενεργειακά και συγχρόνως μη αποτελεσματική. [3]

2.7.2 Τεχνολογίες Μη Καταλυτικής Υγρής Οξείδωσης που Συναντώνται στη Βιομηχανία

Οι κυριότερες βιομηχανικές εφαρμογές της μη καταλυτικής υγρής οξείδωσης είναι των εταιρειών Zimpro και Vertech που περιγράφονται παρακάτω:

- **Εφαρμογή Zimpro.** Πρόκειται για μία από τις παλαιότερες και εκτενώς εφαρμοσμένη βιομηχανική εφαρμογή της WAO, με περισσότερες από 200 μονάδες μέχρι σήμερα, που αφορούν την επεξεργασία ενός μεγάλου φάσματος αποβλήτων (π.χ. ιλύς, καυστικές ουσίες αιθυλενίου, φαρμακευτικά απόβλητα, μικροβιοκτόνα και άλλα βιομηχανικά απόβλητα) με στόχο (i) την προ-επεξεργασία για την παραγωγή βιοδιασπώμενων αποβλήτων, (ii) διαδικασία υγρής επεξεργασίας για ανακύκλωση ή αποκατάσταση, (iii) η μείωση του COD, (iv) η καταστροφή συγκεκριμένων συστατικών και τέλος (v) η μείωση της τοξικότητας. Η διαδικασία χρησιμοποιεί αέρα ως οξειδωτικό σε θερμοκρασίες 100-320° C και πίεση να κυμαίνεται στα 2-20MPa.

Συνήθως χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες με συντρέχουσες στήλες φυσαλίδων με αναλογία ύψους-διαμέτρου να κυμαίνεται 5-20 με ή χωρίς εσωτερικά διαφράγματα. Πιο λεπτομερείς λειτουργικές παράμετροι, καθορίζονται κυρίως από τον τύπο του προς επεξεργασία αποβλήτου και τον βαθμό οξείδωσης που απαιτείται. Στην περίπτωση, για παράδειγμα, φαρμακευτικών αποβλήτων σε γενικές γραμμές απαιτούνται πιο «ακραίες» συνθήκες, συγκριτικά με απόβλητα αιθυλενίου. Για λάσπη αστικών αποβλήτων, οι συνθήκες της διαδικασίας ποικίλουν ανάλογα με τον σκοπό της επεξεργασίας. Για την αφυδάτωση λάσπης απαιτούνται θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 150-200° C, για την αναγέννηση του ενεργού άνθρακα και την μετατροπή μη-διασπώμενων αποβλήτων σε βιοδιασπώμενα συστατικά απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης των 200-250° C ενώ για μεγαλύτερο βαθμό αποδόμησης απαιτούνται θερμοκρασίες άνω των 325° C.

Οι αντιδραστήρες λειτουργούν με χρόνο αντίδρασης μεταξύ 20 min και 4h, αλλά συνήθως ο σχεδιασμός προβλέπει χρόνο αντίδρασης στα 60 min. Τόσο οι στήλες φυσαλίδων όσο και η αξονική και διαμήκης ανάδευση του αποβλήτου, έχουν ως αποτέλεσμα το υγρό να απόβλητο να «διανέμεται» ομοιόμορφα κατά την διάρκεια του χρόνου αντίδρασης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται ο επιθυμητός

βαθμός μετατροπής καθιστώντας αναγκαία την ύπαρξη περαιτέρω διαδικασιών επεξεργασίας για την ολοκλήρωση της μετατροπής. [3]

- **Εφαρμογή Vertech.** Η διαδικασία χρησιμοποιεί καθαρό οξυγόνο για την επεξεργασία λάσπης σε έναν κατακόρυφο αντιδραστήρα ο οποίος αποτελείται από δύο ομόκεντρους αγωγούς. Ο εσωτερικός αγωγός μεταβιβάζει το απόβλητο και το οξυγόνο στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Ο εξωτερικός αγωγός, μεταφέρει τα αντιδρώντα απόβλητα πίσω στην επιφάνεια. Οι αγωγοί αυτοί κατέρχονται σε βάθος περίπου 1200-1500m, και σε αυτό το βάθος, το απόβλητο και το αέριο, είναι υπό αρκετή πίεση για την πραγματοποίηση της διεργασίας της υγρής οξείδωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση αξιοσημείωτων ποσοτήτων ενέργειας. Αντλίες χρησιμοποιούνται μόνο για να ανταπεξέλθουν σε απώλειες λόγω τριβών. Σε αυτούς τους αντιδραστήρες, οι τιμές πίεσης που προσεγγίζουν, εξαρτώνται από το βάθος του άξονα και την πυκνότητα του ρευστού (π.χ. για βάθος 1200 – 1500m, οι πιέσεις κυμαίνονται από 8.5 - 11 MPa). [3]

2.7.3 Τεχνολογίες Ομογενούς Καταλυτικής Υγρής Οξείδωσης που Συναντώνται στη Βιομηχανία

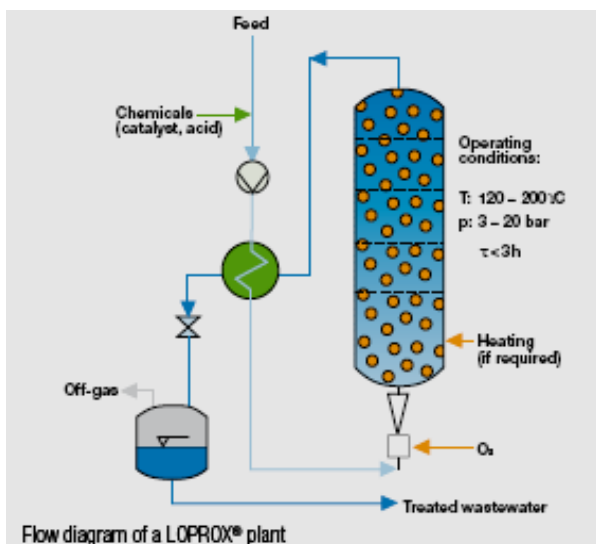
Οι ομοιογενείς καταλύτες στα συστήματα υγρής οξείδωσης φαίνεται να ενισχύουν σημαντικά την καταστροφή των οργανικών ουσιών, με άλατα χαλκού να παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά αντίδρασης. Οι αντιδραστήρες που επιλέγονται για τα ομογενή καταλυτικά συστήματα, είναι ίδιοι με εκείνους που χρησιμοποιούνται στην μη-καταλυτική υγρή οξείδωση. Το κυριότερο θέμα στα ομογενή καταλυτικά συστήματα είναι η ανάγκη ανάκτησης ή απομάκρυνσης του καταλύτη από το ρεύμα εκροής, μετά την επεξεργασία. Αυτό απαιτεί την προσθήκη ενός ακόμα σταδίου επεξεργασίας και κατ' επέκταση αύξηση των κύριων δαπανών του συστήματος.

Η ομογενής κατάλυση χρησιμοποιείται με συν-οξείδωση (όπου ένα εύκολα οξειδωμένο υλικό «προωθεί» τον ρυθμό οξείδωσης ενός μη αποδομήσιμου υλικού), όπως οι προωθητές ριζών που δρουν σε συνδυασμό με μέταλλα μετάπτωσης. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με Fe^{2+} , ως καταλύτης. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου συνδέεται με την παραγωγή ελευθέρων

ριζών οι οποίες μπορούν να καταλύσουν την αντίδραση, κυρίως όταν χρησιμοποιούνται με άλατα χαλκού ή σιδήρου. Συχνά δύο ή περισσότερα άλατα μετάλλων δρουν συνεργιστικά. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των τεχνολογιών υγρής οξείδωσης που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα με ομογενείς καταλύτες και περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω. [3]

- **Εφαρμογή Bayer LoProx (Low-Pressure Wet Oxidation).**

Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται κυρίως ως στάδιο προ-επεξεργασίας σε βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας. Υγρά απόβλητα τα οποία εμπεριέχουν συστατικά που δεν υπόκεινται εύκολα σε βιολογική οξείδωση, επεξεργάζονται σε ήπιες συνθήκες, ώστε να είναι κατάλληλα για τις μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας. Η διεργασία αυτή είναι ιδανική για απόβλητα με COD που κυμαίνεται μεταξύ 5-100g/L. Οι τυπικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι θερμοκρασίες <200 °C, πίεση μεταξύ 0.5-2 Mpa, παρουσία αέρα ή O₂, και χρόνο αντίδρασης να κυμαίνεται στις 1-3h. Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία αποβλήτων από χαρτοβιομηχανίες, και λάσπη από αστικά λύματα. Η αντίδραση καταλύεται από ιόντα Fe²⁺ και από ουσίες οργανικών σχηματισμών κινόνης. Κατά τον σχηματισμό κινόνης, υπεροξείδιο του υδρογόνου σχηματίζεται ως ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης. Ο συνδυασμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τα ιόντα σιδήρου, είναι δραστικά οξειδωτικός, με την διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου να «παρέχει» ρίζες υδροξυλίου για την εύκολη οξείδωση των οργανικών ενώσεων (εικόνα 2.1). [3]



Εικόνα 2.1: (α) Διάγραμμα ροής μίας μονάδας LoProx, (β) LoProx σε Φαρμακευτική μονάδα, Anlage, La Flgura, Ισπανία, δυναμικότητας 8m³/h, 1993(LOPROX-Low Pressure Wet Oxidation for the Treatment of Wastewater and Sludge)

- **Εφαρμογή ATHOS.**

Η διαδικασία αυτή έχει σχεδιασθεί για την επεξεργασία λάσπης και συμπεριλαμβάνει όλα τα στάδια προ-επεξεργασίας της λάσπης, της οξείδωσης, της ανάκτησης θερμότητας και της αφυδάτωσης των υπολειμματικών στερεών. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε έναν αντιδραστήρα επανακυκλοφορίας (έτσι ώστε να διασφαλισθεί η πλήρης ανάδευση) παρουσία O₂ ως οξειδωτικό παράγοντα σε θερμοκρασίες μεταξύ 235 -250 °C και πίεση μεταξύ 4.5-5.5Mpa. Ο σχεδιασμός των μονάδων ATHOS γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτύχει χρόνο αντίδρασης περί την 1h. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου (υψηλός βαθμός ανοργανοποίησης, >95%), στην επεξεργασία λάσπης είναι μεγάλης σπουδαιότητας, επειδή η λάσπη είναι το κύριο «παραπροϊόν» από τις περισσότερες μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Μονάδες ATHOS έχουν κατασκευασθεί σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στην Γαλλία (Toulouse-Ginestous, 1998, Mardeuil, 2003, Aix-en-Provence, 2005), στην Ιταλία (Trucazzanno, 2003) και το Βέλγιο (Brussels-North, 2002) δυναμικότητας μέχρι και 1.1 εκατ. κατοίκων.

- **Εφαρμογή WPO (Υγρή οξείδωση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου).**

Η τεχνολογία WPO, χρησιμοποιεί το υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικό. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, ενεργεί ως πηγή ελευθέρων ριζών, προωθώντας ρίζες OH^* οι οποίες με την σειρά τους ευνοούν την διάσπαση των οργανικών ενώσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του χρόνου αντίδρασης και την πραγματοποίηση της επεξεργασίας σε ηπιότερες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Τέλος η χρήση ιόντων μετάλλων (π.χ. Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) σε συνδυασμό με το υπεροξείδιο, αυξάνει το ποσοστό απομάκρυνσης του TOC, ακόμα και σε μη αποδομήσιμα οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους. [3]

- **Εφαρμογή Ciba-Geigy και MINERALIS.**

Η τεχνολογία Ciba συνδυάζει την χρήση χαλκού, ο οποίος είναι διαχωρισμένος ως σουλφίδιο χαλκού και ανακυκλώνεται μέσα στον αντιδραστήρα. Συμπιεσμένος αέρας έχει επιλεγθεί ως οξειδωτικό στις τρεις μονάδες που κατασκευάστηκαν την δεκαετία του 1990 σε φαρμακευτικές μονάδες στην Γερμανία και Ελβετία. Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει ποσοστό οξείδωσης μεταξύ 95-99% σε χημικά και φαρμακευτικά υγρά απόβλητα σε υψηλές θερμοκρασίες (300 °C).

Τα τελευταία χρόνια, η εταιρεία Ciba-Geigy έχει δραστηριοποιηθεί στον τομέα επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων και ιλύος, μέσω της Ελβετικής εταιρείας Granit. Η τεχνολογία είναι γνωστή ως MINERALIS και λειτουργεί σε θερμοκρασία 300 °C χωρίς να απαιτείται η προσθήκη καταλύτη για την επεξεργασία ιλύος. [8]

- **Εφαρμογή ORCAN.**

Μία τροποποιημένη τεχνολογία υγρής οξείδωσης ανακαλύφθηκε στην Ελβετία (ETH, Zurich). Η οξείδωση των ουσιών που περιέχουν άνθρακα και άζωτο, περνάνε από ένα στάδιο προ-επεξεργασίας στους 120 °C και πίεση 0.3MPa, με αέρα ως στοιχειομετρικό οξειδωτικό. Η οξείδωση καταλύεται από ιόντα Fe^{2+} όπως επίσης και από μικρές ποσότητες υπεροξειδίου ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}=0.20$). Η αποσύνθεση του H_2O_2 ξεκινά τη διαδικασία παραγωγής ελευθέρων ριζών σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με τη χρήση O_2 και μόνο ιόντων Fe^{2+} (150 °C). Η πρώτη εμπορική εφαρμογή

πραγματοποιήθηκε το 1996 σε εγκαταστάσεις κλωστοϋφαντουργίας (τροφοδοσία $4\text{m}^3/\text{h}$, COD 7-10g/L). [8]

Πίνακας 2.1: Διεργασίες Ομογενούς Καταλυτικής Υγρής Οξείδωσης. [3]

Διεργασία	Τύπος αντιδραστήρα	Εφαρμογή	Θερμοκρασιακό εύρος ($^{\circ}\text{C}$)	Εύρος πίεσης (MPa)	Καταλύτης / Οξειδωτικό
LOPROX	Πολλαπλών βαθμίδων στήλη φυσαλίδων		<200	0.5-2	Fe^{2+} -οξύ/οξυγόνο
Ciba-Geigy		Χημικά/φαρμακευτικά απόβλητα	~300		Cu^{2+} /αέρας
ATHOS	Πλήρους ανάμειξης αντιδραστήρας επανακυκλοφορίας	Υπολειμματική λάσπη	235-250	4.4-5.5	Cu^{2+} /οξυγόνο
WPO		Απολύμανση υδροφόρου ορίζοντα	90-130	0.1-0.5	$\text{Fe-Cu-Mn}/\text{H}_2\text{O}_2$
ORCAN			120	0.3	Fe^{2+} /αέρας+ H_2O_2

2.7.4 Παραδείγματα Εγκαταστάσεων Υγρής Οξείδωσης σε Εμπορική Κλίμακα

- **Απόβλητα Διωλιστηρίου- Εταιρεία RPDM- Ρίο ντε Τζανέιρο, Βραζιλία**

Το 1995, ένα σύστημα υγρής οξείδωσης, τέθηκε σε λειτουργία για την επεξεργασία καυστικών αποβλήτων προερχόμενα από sweetening βενζίνης, prewashing βενζίνης και LPG και από την εξαγωγή βενζίνης και LPG mercaptans από την εταιρεία πετρελαιοειδών, Refinaria de Petroleos de Manguinhos, S.A. (RPDM) στο Ρίο ντε Τζανέιρο στην Βραζιλία. Μέχρι την εγκατάσταση του συστήματος της υγρής οξείδωσης

η διάθεση των αποβλήτων γινόταν εκτός της μονάδας επεξεργασίας. Κατά την μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την επεξεργασία των αποβλήτων, θεωρήθηκε αναγκαία η αποφυγή των οσμών, επειδή το διυλιστήριο ήταν σε μια πυκνοκατοικημένη περιοχή. Το σύστημα υγρής οξείδωσης εγκαταστάθηκε το 1995 και λειτουργήσε σε θερμοκρασία 260 °C με χρόνο αντίδρασης 1h. Μετά την επεξεργασία από την WAO, το οξειδωμένο απόβλητο στέλνεται σε σύστημα βιολογικής επεξεργασίας για την τελική επεξεργασία. Ο σχεδιασμός του συστήματος συμπεριλαμβάνει σύστημα απόσμησης, με πλήρη απομάκρυνση σουλφιδίων, mercaptans και thiosulfates καθώς και σημαντική μείωση των φαινολών καθώς και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). [9]

- **Ammonium Sulfate Crystallizer Mother Liquor-ATOFINA- Ιταλία**

Η εταιρεία ATOFINA στην Ιταλία ενσωμάτωσε την τεχνολογία της υγρής οξείδωσης σε μία προσπάθεια αντιμετώπισης των τεράστιων ποσοτήτων παραπροϊόντος που προέκυπτε κατά την διαδικασία παραγωγής μεθυλό- μεθακρυλίου. Μέσω της χρησιμοποίησης κρυσταλλοποιητών, το παραπροϊόν άλας του θεικού αμμωνίου (AMS, Ammonium Sulfate), ανακτάται σε μορφή υψηλής ποιότητας. Στην προσπάθεια να διασφαλισθεί ότι η ποιότητα του AMS είναι και θα παραμείνει αποδεκτή για γεωργική χρήση, δημιουργείται ένα ρεύμα «εκκαθάρισης» (purge stream) από την διαδικασία των κρυσταλλοποιητών. Το ρεύμα αυτό, το οποίο περιέχει το οργανικό παραπροϊόν, περνά μέσω του συστήματος της υγρής οξείδωσης, στο οποίο καταστρέφονται τα οργανικά και στην συνέχεια το επεξεργασμένο AMS επιστρέφει στο σύστημα κρυσταλλοποίησης.

Η εξώθερμη διεργασία της υγρής οξείδωσης παράγει επιπλέον ενέργεια, η οποία επιστρέφει στους κρυσταλλοποιητές. Ο αντιδραστήρας WAO λειτουργεί σε θερμοκρασία 280 °C χρησιμοποιώντας ομογενή καταλύτη χαλκού, ο οποίος ανακτάται από το σύστημα (εικόνα 2.2). [9]



Εικόνα 2.2: Σύστημα Καταλυτικής υγρής οξείδωσης της εταιρείας ATOFINA στην Ιταλία, Crystallizer Mother Liquor

- **Απόβλητα αιθυλενίου- Κινεζική Εταιρεία Πετρελαιοειδών- Kaohsiung, Ταϊβάν**

Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, η κινεζική εταιρεία πετρελαιοειδών (CPC, Chinese Petroleum Corporation), μαζί με την εταιρεία M.W. Kellogg στο Χιούστον του Τέξας, ανέλαβε την κατασκευή μιας μονάδας αιθυλενίου δυναμικότητας 500.000 Mt/y. Η τοποθέτηση του διυλιστηρίου σε μία ιδιαιτέρως πυκνοκατοικημένη περιοχή και εξαιτίας της ανησυχίας για τον κίνδυνο οσμών, οδήγησε την CPC, στην αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας των παραγόμενων αποβλήτων της, μεταξύ των οποίων και την τεχνολογία υγρής οξείδωσης. Εν τέλει, κατασκευάστηκαν τρία συστήματα WAO δυναμικότητας $7.3\text{m}^3/\text{hr}$, με θερμοκρασία λειτουργίας στους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, για την αντιμετώπιση τόσο των αποβλήτων της νέας μονάδας αιθυλενίου όσο και των αποβλήτων της ήδη υπάρχουσας στο διυλιστήριο ενώ η παραγόμενη εκροή που παράγεται από την υγρή οξείδωση, έχει την απαιτούμενη ποιότητα. [8]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Μαντζαβίνος Δ., «Η Υγρή Οξείδωση στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- [2] Γρηγοροπούλου Ε., «Δ.Π.Μ.Σ., Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων», (2005), Αθήνα
- [3] Bhargava S. K., Tardio J., Prasad J., Fogar K., Akolekar D.B., Grocott S.C., "Review of Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation", Australia, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, (2006), 1221-1258
- [4] Day D. C., Hudgins R. R., Silveston P. L., Oxidation of propionic acid, Can. J. Chem. Eng. , 51 (6), (1973), 733.
- [5] Debellefontaine H., Chakchouk M., Fousard J. N., Tissot D., Striolo P., Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation, Environ. Pollut. , 92 (2), (1996), 155.
- [6] Li L., Chen P., Gilkoyna Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds, AIChE Journal, 37, (1991), 1687-1697.
- [7] Verenich S., K. J., Wet oxidation lumped kinetic model for wastewater organic burden biodegradability prediction, Environmental Science & Technology, 36, (2002), 3335-3339.
- [8] Parsons S, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, (2004), IWA
- [9] Clayton B. Maugans, Wet Air Oxidation: A review of Commercial Sub-Critical Hydrothermal Treatment, US Filter's Zimpro Products, (2002), USA.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΥΛΙΚΑ

3.1.1 Οργανικές ενώσεις

Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των υδατικών διαλυμάτων ήταν τα ακόλουθα αρωματικά οξέα: βενζοϊκό οξύ (BA, 99,5%, Fluka, p.A.), 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ (4-HBA, 99%, Fluka, p.A.), 4-μεθοξυβενζοϊκό οξύ (99%, Aldrich), 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ (99%, Aldrich) και 4-νιτροβενζοϊκό οξύ (98%, Aldrich).

3.1.2 Καταλύτες

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της καταλυτικής υγρής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν οι ομογενείς καταλύτες: τριένυδρος νιτρικός χαλκός ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), επταένυδρος θειικός σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), πενταένυδρος θειικός χαλκός ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

3.1.3 Λοιπά αντιδραστήρια

Στην υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο βαθμού καθαρότητας για HPLC (99.8%) που αγοράστηκε από την Riedel de Haën. Για την κινητή φάση της HPLC έγινε χρήση υπερκάθαρου νερού που παράγονταν στο EASYpureRF, Barnstead/Thermolyne, USA, που υπήρχε στο εργαστήριο. Το θειικό οξύ (H_2SO_4) που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH αγοράστηκε από την Panreac.

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Τα πειράματα της καταλυτικής υγρής οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα υψηλής πίεσης 600 mL (Parr Instruments, USA)® κατασκευασμένος από κράμα C-276 και ικανός να λειτουργεί σε πιέσεις που φτάνουν τα 210 bar και θερμοκρασίες έως 350 °C. Η διεργασία ήταν batch ως προς την υγρή φάση και συνεχή ως προς την αέρια φάση. Η πειραματική διάταξη όπου διεξήχθησαν τα πειράματα φαίνεται στην εικόνα 3.1 και συγκεκριμένα στην εικόνα 3.2 φαίνεται το εσωτερικό του αντιδραστήρα.



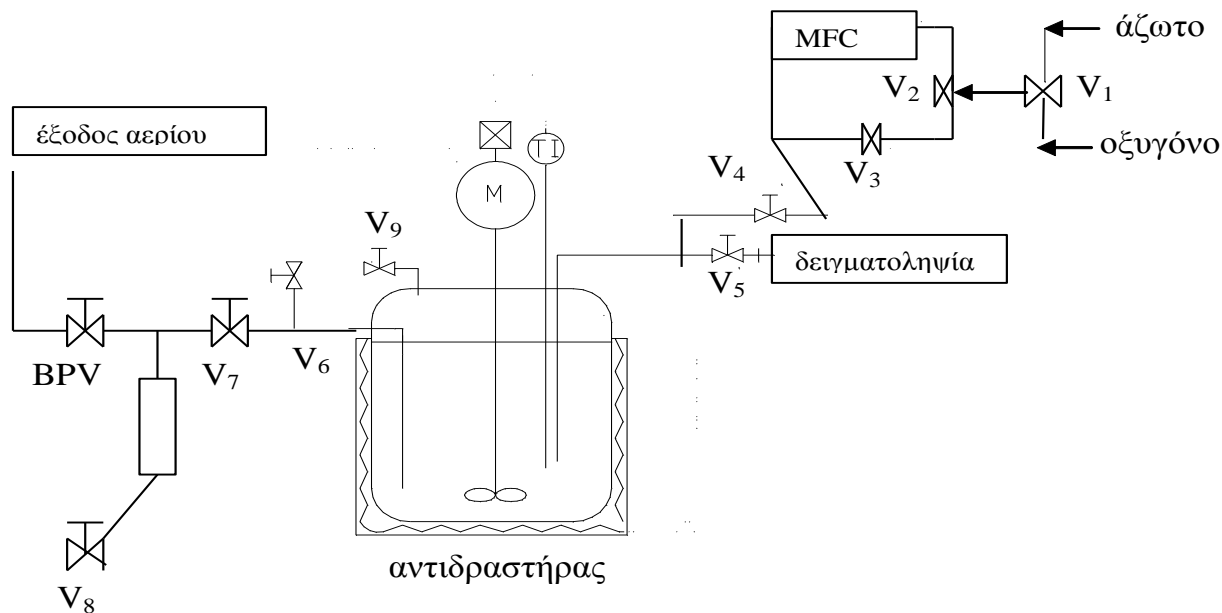
Εικόνα 3.1: Πειραματική διάταξη της υγρής οξείδωσης

Επιμέρους τμήματα της διάταξης αποτελούν μια βαλβίδα εκτόνωσης, βαλβίδες ελέγχου της ροής του O₂ και του N₂ μέσα στις σωληνώσεις, ένα MFC (Mass Flow

Controller) που ρυθμίζει τη ροή του O_2 που διοχετεύεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, μια φιάλη O_2 και μια N_2 . Ένας μεταλλικός δακτύλιος με βίδες κρατάει το κάλυμμα του δοχείου προσαρμοσμένο στον αντιδραστήρα και επιτρέπει την ασφαλή διεξαγωγή των πειραμάτων σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Τέλος, υπάρχει μια ηλεκτρονική μονάδα που αποδίδει την πίεση και τη θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και αποτελεί και ρυθμιστή της ταχύτητας ανάδευσης. Το διάγραμμα ροής της εργαστηριακής διάταξης της υγρής οξείδωσης φαίνεται στο σχήμα 3.1.



Εικόνα 3.2: Εσωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα διεξαγωγής των πειραμάτων



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής της διάταξης υγρής οξείδωσης του εργαστηρίου.

Αρχικά, 0,35 L πρότυπου υδατικού διαλύματος βενζοϊκού οξέος ή των άλλων παράγωγων οξέων του εισάγονταν στον αντιδραστήρα, παρουσία κατάλληλης ποσότητας ομογενούς καταλύτη, και ακολουθούσε θέρμανση του συστήματος, κάτω από συνεχή ροή αέριου αζώτου, μέχρι την προκαθορισμένη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος (150-180 °C). Η παροχή αζώτου στο διάλυμα εξυπηρετούσε ώστε (α) να απομακρυνθεί οποιαδήποτε εναπομένουσα ποσότητα οξυγόνου κι έτσι να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα οξείδωσης του οργανικού ρύπου κατά το στάδιο της προθέρμανσης, και (β) να αυξηθεί η πίεση του συστήματος στην προκαθορισμένη τιμή για την διεξαγωγή του πειράματος (30 bar) πριν την εισροή του οξυγόνου.

Τη στιγμή που η πίεση και η θερμοκρασία έφθαναν την επιθυμητή τιμή (περίπου 40 min), σταματούσε η παροχή αζώτου και άρχιζε η παροχή οξυγόνου στο σύστημα (χρόνος $t=0$ της αντίδρασης). Η μερική πίεση του οξυγόνου (30 bar) και η θερμοκρασία (150-180 °C) διατηρούνταν σταθερές σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ η συνεχής μηχανική ανάδευση του διαλύματος στις 800 rpm διασφάλιζε καλή μεταφορά μάζας του O_2 από την αέρια φάση στην υγρή. Για λόγους ασφάλειας, το σύστημα διέθετε βαλβίδα

εκτόνωσης της πίεσης που θα ενεργοποιούνταν σε περίπτωση που η πίεση ξεπερνούσε την ανώτερη τιμή κατασκευής. Σε κάποια πειράματα με θειικό σίδηρο γινόταν ρύθμιση του αρχικού pH στην τιμή 3 με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αραιού θειικού οξέος, προκειμένου να διευκολυνθεί η διαλυματοποίησή του στο διάλυμα.

Σε περιοδικά χρονικά διαστήματα γινόταν λήψη δειγμάτων 5 ml, μέσω ενός σωλήνα δειγματοληψίας, και ακολουθούσε ανάλυση με HPLC. Στο τέλος του πειράματος, και αφού η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα έφτανε τους 55 °C, γινόταν εκτόνωση της πίεσης. Ο όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στο κάθε πείραμα ήταν 350 ml.

3.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.3.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης

Τα υδατικά δείγματα αναλύθηκαν ως προς την σύστασή τους μέσω συστήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC, Shimadzu®), εφοδιασμένο με ανιχνευτές συστοιχίας διόδων (SPD-M10AVp) και φθορισμού (RF-10AXL), δύο αντλίες κινητής φάσης LC-10ADVp και έναν αυτόματο δειγματολήπτη (SIL-10ADVp). Ο διαχωρισμός του βενζοϊκού οξέος και των παραγώγων του έγινε σε στήλη C-18 αντίστροφης φάσης (Prevail Organic Acid, 250 mm x 4,6 mm) με ισοκρατική μέθοδο όπου χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές κινητές φάσεις, μίγμα ακετονιτριλίου (MeCN) και οξιניσμένου νερού με pH=2,5. Δείγματα των 20 µL εγχύνονταν στο σύστημα και εκλούονταν βαθμιαία σε ρυθμό ροής 1 mL/min και θερμοκρασία 30°C. Η διάρκεια της μέτρησης ήταν 15 min για όλα τα αρωματικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν. Η μέγιστη απορρόφηση των αρωματικών οξέων παρουσιαζόταν στα εξής μήκη κύματος: του βενζοϊκού οξέος στα 230 nm, του 4-υδοξυβενζοϊκού οξέος στα 254 nm, του 4-μεθυλοβενζοϊκού οξέος στα 236 nm, του 4-μεθοξυβενζοϊκού οξέος στα 253 nm και του 4-νιτροβενζοϊκού οξέος στα 260 nm. Η ποσοτικοποίηση με βάση των χρωματογραφημάτων που προέκυψαν, έγινε με τη χρήση του λογισμικού Shimadzu Class VP (6.14 XP, SP2).

Έγινε έλεγχος της γραμμικότητας μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης, με τη χρήση εξωτερικών πρότυπων διαλυμάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις και η απόκριση (δηλαδή η ένταση της απορρόφησης που προκύπτει από τον ανιχνευτή) βρέθηκε να έχει γραμμικότητα για την περιοχή συγκεντρώσεων που επιλέχθηκε. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου εντός της ίδιας ημέρας (inter-day repeatability) βρέθηκε να είναι άριστη με τυπική απόκλιση 0,9%.

Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος έγινε με σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης συζευγμένη με Φασματογράφο Μάζας (LC/MS-MS) που βρίσκεται στο Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο (Αθήνα). Η HPLC που χρησιμοποιήθηκε ήταν από τη Varian® (Walnut Creek, CA, USA), εφοδιασμένη με δύο αντλίες (Prostar 210), αυτόματο δειγματολήπτη (Prostar 420) με βρόχο δείγματος 200 μL και φούρνο (Prostar 510). Ως στατική φάση χρησιμοποιήθηκε στήλη C-18 (Polaris, 5 μm , 2,1 x 150 mm). Η λήψη και επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα Varian MSWS (Version 6.8). Η κινητή φάση που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεθανόλη:νερό (5:95) σε ισοκρατική έκλουση με ρυθμό ροής 0,2 ml min⁻¹. Κάθε ανάλυση διαρκούσε 15 min. Η απαέρωση των διαλυτών της HPLC γινόταν με απαερωτή κενού (Varian Prostar 590). Ο φασματογράφος μάζας ήταν δίπολο τετράπολο σύστημα MS-MS (Varian 1200 L) εφοδιασμένο με διεπιφάνεια ιονισμού ηλεκτροέγχυσης (ESI). Η διεπιφάνεια ESI λειτουργούσε με ανίχνευση αρνητικού ιόντος. Οι αναλύσεις MS-MS έλαβαν χώρα σε πίεση αδρανούς αερίου (αργό) περίπου 2·10⁻³ bar στο κελί σύγκρουσης. Οι μεταπτώσεις που επιλέχθηκαν για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων περιελάμβαναν την απώλεια του καρβοξυλικού ανιόντος (-COO-) από το αρχικό ανιόν του μορίου (M⁻), δηλαδή η μετάπτωση MS-MS για το βενζοϊκό οξύ ήταν 121→77. Η ενέργεια σύγκρουσης ρυθμίστηκε στα 12 V και το δυναμικό της τριχοειδούς στήλης ορίστηκε στο -12 V για όλες τις ενώσεις.



Εικόνα 3.3: Διάταξη Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC, Shimadzu®).

3.3.2 pH

Όσον αφορά τις μετρήσεις του pH των δειγμάτων αυτές έγιναν με χρήση ψηφιακού πεχάμετρου, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo instruments.

4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

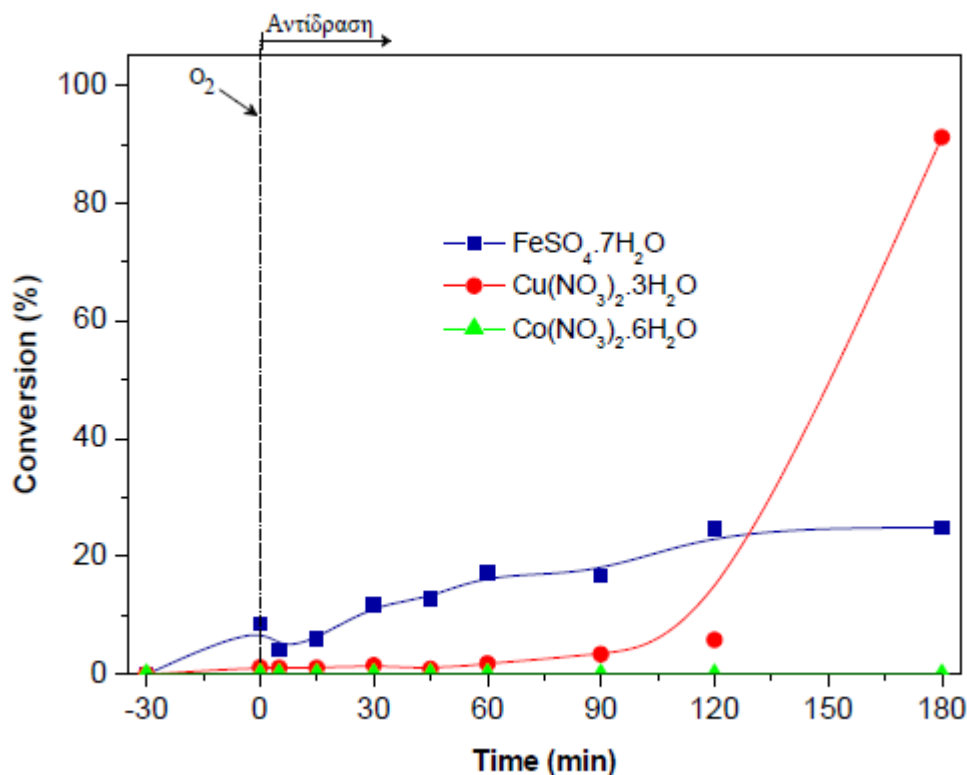
Οι πειραματικές συνθήκες λειτουργίας της καταλυτικής υγρής οξείδωσης στην παρούσα εργασία, για την οξείδωση των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος, επιλέχθηκαν ύστερα από μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων που έγιναν σε σταθερή μερική πίεση οξυγόνου $PO_2=30$ bar. Αυτά τα πειράματα παρουσιάζονται στη συνέχεια.

4.1.1 Επίδραση ομογενούς καταλύτη

Η πρώτη σειρά πειραμάτων έγινε για την επιλογή του κατάλληλου ομογενή καταλύτη. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί καταλύτες, οι $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ και $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, σε συγκέντρωση 150 mg/L. Τα πρότυπα διαλύματα BA ήταν αρχικής συγκέντρωσης 150 mg/L, και η θερμοκρασία 150 °C. Στο σχήμα 4.1 φαίνεται η επίδραση των καταλυτών στην μετατροπή του BA. Παρατηρείται ότι, παρουσία του $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, δεν υπάρχει περίοδος υστέρησης όπως συμβαίνει με τον $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, αλλά η οξείδωση του οργανικού ρύπου αρχίζει αμέσως μετά την έναρξη ροής του οξυγόνου στο σύστημα. Η απομάκρυνση προχωρά σταδιακά μέχρι το τέλος του πειράματος (180 min), όπου έχει μετατραπεί περίπου 25% του BA.

Στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιείται ο $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, η περίοδος υστέρησης εκτείνεται έως τα 90 min αντίδρασης, μετά τα οποία λαμβάνει χώρα ραγδαία οξείδωση του BA. Με τη λήξη του πειράματος στα 180 min, έχει απομακρυνθεί 90% του BA. Αντίθετα, παρουσία του $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στην αρχική συγκέντρωση του βενζοϊκού οξέος.

Όπως είναι φανερό από τα παραπάνω πειράματα, ο καταλύτης $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι ο καταλύτης με την καλύτερη απόδοση, και αφετέρου είναι ο καταλύτης με τη χρήση εμφανίζεται το φαινόμενο της υστέρησης. Για τους λόγους αυτούς επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στα πειράματα που ακολουθούν.



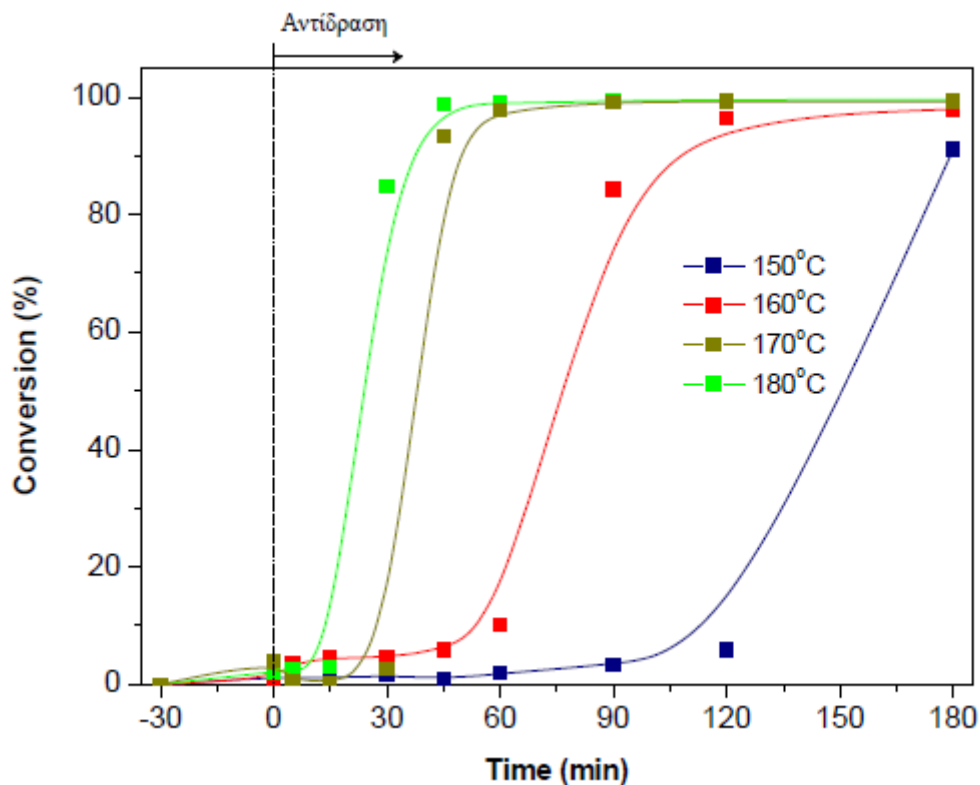
Σχήμα 4.1: Επίδραση ομογενών καταλυτών στην μετατροπή 150 mg/L διαλύματος BA κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες: [Καταλύτης] = 150 mg/L, PO_2 = 30 bar, T = 150°C, αρχικό pH= 3.

4.1.2 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων έγινε με πρότυπα υδατικά διαλύματα BA 150 mg/L που υπεβλήθησαν σε καταλυτική υγρή οξείδωση, παρουσία 150 mg/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε PO_2 30 bar και θερμοκρασίες που κυμάνθηκαν μεταξύ

150 και 180 °C. Στο σχήμα 4.2 φαίνεται ότι η περίοδος υστέρησης γίνεται πιο σύντομη καθώς αυξάνει η θερμοκρασία αντίδρασης. Συγκεκριμένα, από 120 min περίπου που διαρκεί στους 150 °C, φτάνει μόλις τα 15 min στους 180 °C. Ωστόσο, η διαφοροποίηση που διακρίνεται στην περίοδο υστέρησης, δεν φαίνεται να επηρεάζει την τελική απομάκρυνση του BA, αφού σε κάθε περίπτωση επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης (100%) μετατροπή του ρύπου, με το χρονικό διάστημα που απαιτείται για αυτό να κυμαίνεται από 45 έως 180 min.

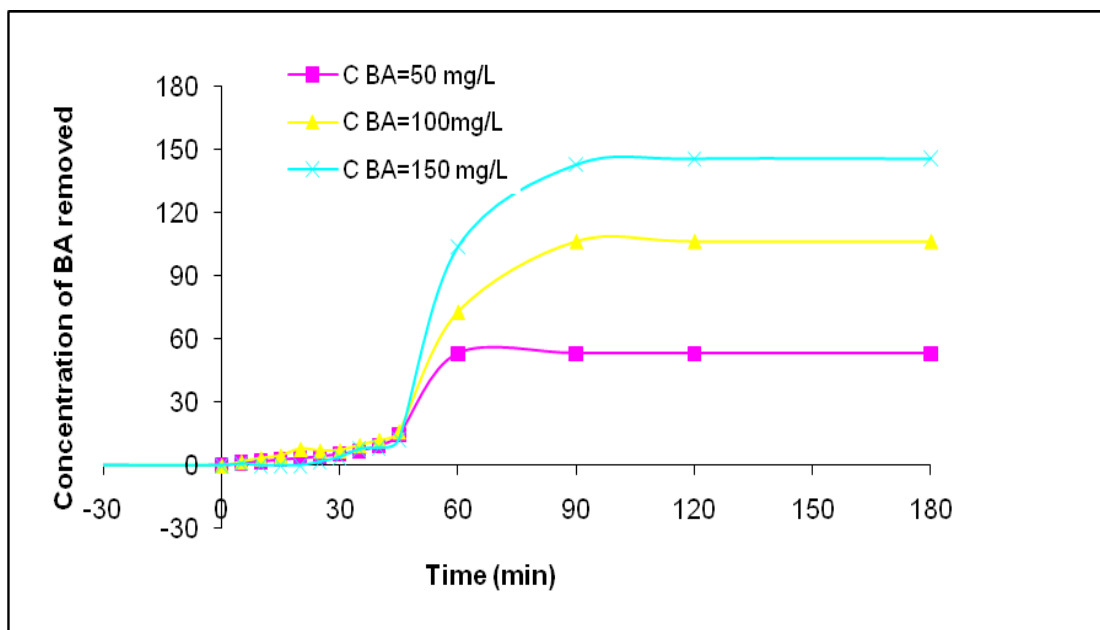
Έχει αναφερθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει τον ρυθμό αντίδρασης του οργανικού ρύπου, λόγω του ότι η διαλυτότητα του οξυγόνου στο υδατικό διάλυμα αυξάνει. Ωστόσο, στην παρούσα μελέτη και για τις επικρατούσες πειραματικές συνθήκες, δεν παρατηρήθηκε να υπάρχει κάποια σχέση εξάρτησης του ρυθμού μετατροπής του BA από την θερμοκρασία λειτουργίας, πιθανώς εξαιτίας της χαμηλής αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας και της ραγδαίας οξείδωσής της σε συνθήκες περίσσειας O₂. Η μη σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στον ρυθμό οξείδωσης προκύπτει από το σχήμα 4.2 όπου οι ευθείες που αντιστοιχούν στην μετατροπή του BA σε διαφορετικές θερμοκρασίες, έχουν παρόμοια κλίση. Αν και στην περίπτωση της χαμηλότερης θερμοκρασίας (150 °C) η κλίση στο σχήμα φαίνεται πιο ήπια, ωστόσο η απουσία ενδιάμεσων πειραματικών σημείων μεταξύ 120 και 180 min δεν αποκλείει την πιθανότητα η κλίση, στην ουσία, να είναι πιο απότομη και συγκρίσιμη με αυτή των λοιπών ευθειών.



Σχήμα 4.2: Επίδραση θερμοκρασίας λειτουργίας στην μετατροπή 150 mg/L διαλύματος BA κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 150 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30 \text{ bar}$, αρχικό pH= 3.

4.1.3 Αρχική Συγκέντρωση Βενζοϊκού οξέος

Η τρίτη σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων έγινε με πρότυπα υδατικά διαλύματα BA τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων 50, 100 και 150 mg/L, που υπεβλήθησαν σε καταλυτική υγρή οξείδωση, παρουσία 150 mg/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ως θερμοκρασία διαξαγωγής των πειραμάτων επιλέχθηκε η $T = 160^\circ\text{C}$ και η PO_2 σταθερή στα 30 bar (όπως και σε όλα τα πειράματα της παρούσας εργασίας). Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του BA που απομακρύνεται ως προς το χρόνο.



Σχήμα 4.3: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βενζοϊκού οξέως κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 150 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_2 = 30 \text{ bar}$, $T=160^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,8$, $t=3\text{h}$.

Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι επιτυγχάνεται ολική απομάκρυνση του BA ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωσή του. Συγκεκριμένα, για το διάλυμα συγκέντρωσης 50 mg/L μετά από 60 min αντίδρασης, το BA έχει αποδομηθεί πλήρως. Για τα διαλύματα BA συγκεντρώσεων 100 και 150 mg/L χρειάζονται 90 min αντίδρασης.

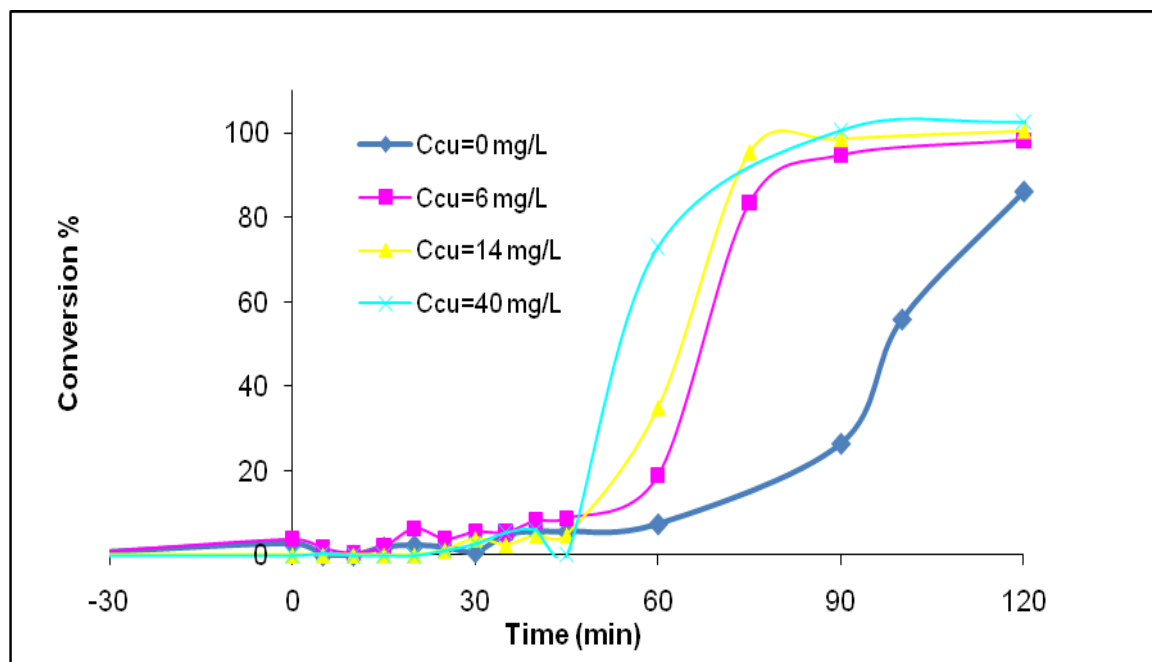
Η περίοδος της υστέρησης διαρκεί περίπου 40 με 45 min και στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις BA, γεγονός που αποδεικνύει ότι επηρεάζεται ελάχιστα από την αρχική συγκέντρωση του BA. Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του BA παρατηρείται ελάχιστη μείωση της περιόδου υστέρησης.

4.2 ΚΥΡΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΥΓΡΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Στη συνέχεια των προκαταρκτικών πειραμάτων, θα πραγματοποιηθούν πειράματα καταλυτικής υγρής οξείδωσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων BA με καταλύτη $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ αρχικά και κατόπιν με $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, καθώς και η

χρήση παράγωγων οξέων του BA, για να γίνουν οι απαραίτητες συγκρίσεις. Οι συνθήκες που παραμένουν σταθερές είναι η μερική πίεση του οξυγόνου ($PO_2 = 30 \text{ bar}$), η θερμοκρασία ($T=160 \text{ }^\circ\text{C}$), η συγκέντρωση του καταλύτη (150 mg/L) και η αρχική συγκέντρωση των πρότυπων διαλυμάτων βενζοϊκού οξέως (150 mg/L).

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα των διαφορετικών συγκεντρώσεων των ιόντων Cu στην απομάκρυνση του BA. Οι συγκεντρώσεις 50, 100 και 150 mg/L του καταλύτη $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού 6, 14 και 40 mgCu/L στο μόριο του $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Όπως είναι φανερό, η προσθήκη του καταλύτη αυξάνει το ρυθμό αποδόμησης του BA. Πάνω από 90% BA αποδομείται μετά από 90 min αντίδρασης, ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση του καταλύτη, ενώ στην ίδια ώρα, χωρίς καταλύτη, μόλις το 27% του BA έχει αποδομηθεί. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη από 6 σε 40 mgCu/L , αυξάνεται ελαφρώς η ταχύτητα της αντίδρασης. Ωστόσο πλήρη αποδόμηση του BA επιτυγχάνεται σε 90-120 min σε όλα τα καταλυτικά πειράματα, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του καταλύτη.

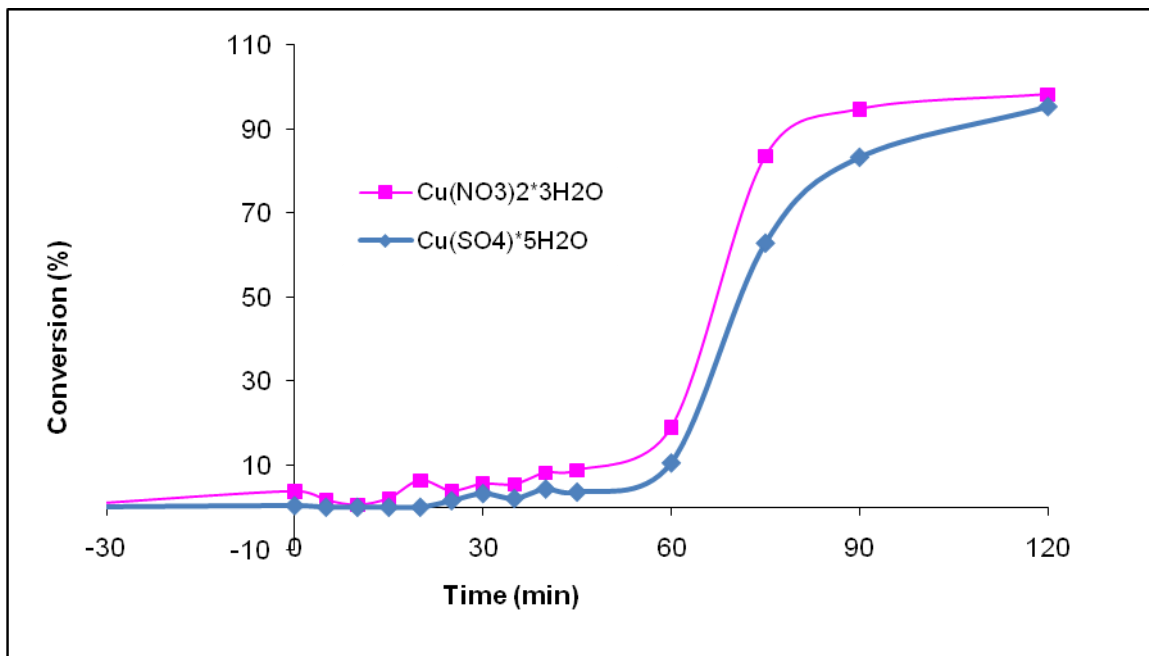


Σχήμα 4.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην οξείδωση πρότυπου διαλύματος BA CBA = 150 mg/L , $PO_2 = 30 \text{ bar}$, $T=160 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH_o = 3,8$.

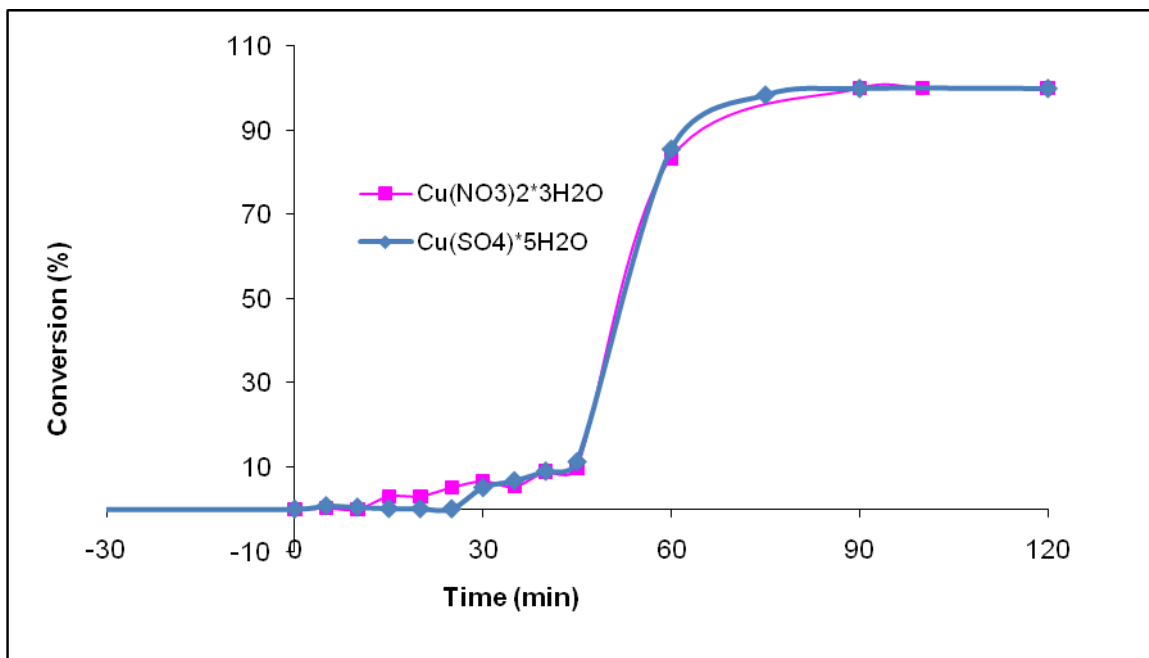
Αξίζει επίσης να σημειωθεί η μη επιρροή διαφορετικής συγκέντρωσης καταλύτη στη διάρκεια της περιόδου υστέρησης. Είναι φανερό ότι με προσθήκη καταλύτη μεταξύ 6 και 40 mgCu/L, η περίοδος υστέρησης διαρκεί περίπου 45 min. Τέλος, η περίοδος υστέρησης του μη καταλυτικού συστήματος διαρκεί περίπου 60 min, δηλαδή περισσότερο κατά 30% από το καταλυτικό σύστημα.

Στη συνέχεια γίνονται πειράματα με την προσθήκη καταλύτη διαφορετικών αλάτων Cu, δηλαδή νιτρικού χαλκού ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και θεικού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), σε συγκεντρώσεις των 6 και 40 mgCu/L σε κάθε περίπτωση (σχήμα 4.5 και 4.6 αντίστοιχα). Όπως φαίνεται, στην υψηλή συγκέντρωση του μετάλλου (σχήμα 4.6), 40 mgCu/L, η επίδραση των διαφορετικών ανιόντων, NO_3^- και SO_4^{2-} είναι η ίδια, ενώ στη χαμηλή συγκέντρωση (σχήμα 4.5) 6 mgCu/L, ο καταλύτης $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι ελάχιστα πιο ενεργός από τον $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Η περίοδος υστέρησης σε αυτά τα πειράματα κυμαίνεται μεταξύ 45 και 60 min, απ' όπου και ξεκινά η γρήγορη οξείδωση του BA. Σε 75 min έχει σχεδόν πραγματοποιηθεί ολική μετατροπή του BA σε όλες τις περιπτώσεις.

Η χρήση του $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ προτιμάται σε υψηλές θερμοκρασίες υγρής οξείδωσης έναντι άλλων αλάτων χαλκού, όπως CuCl_2 και $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, γιατί οι τελευταίοι καθιζάνουν ως ίζημα με τη μορφή CuO_2 .



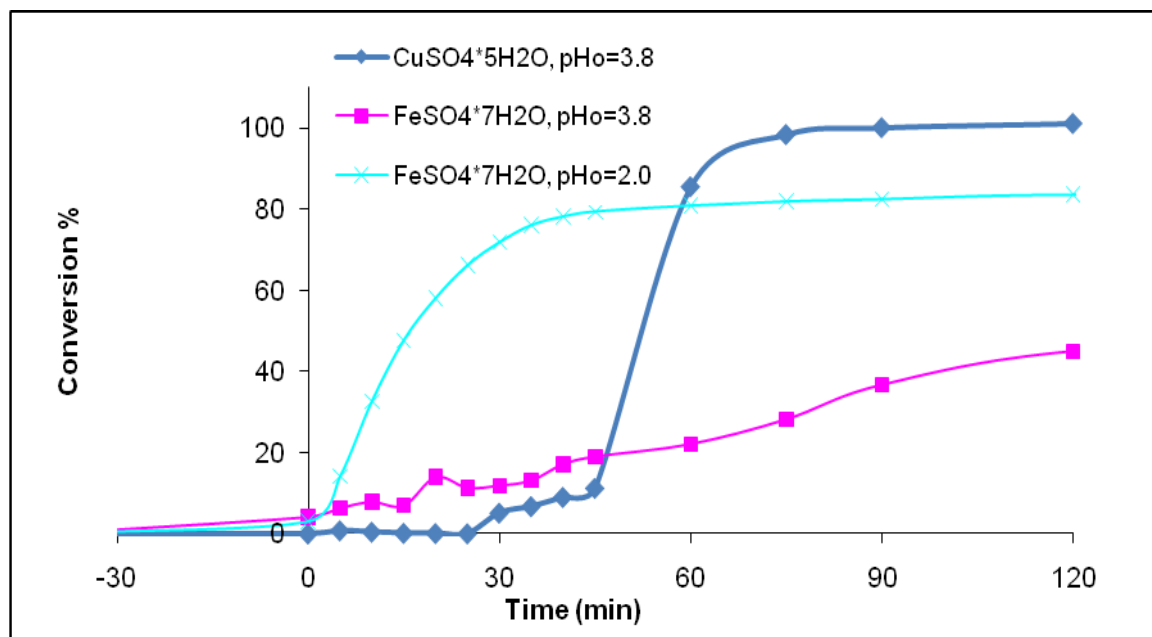
Σχήμα 4.5: Επίδραση των ανιόντων, NO_3^- και SO_4^{2-} που περιέχονται σε καταλύτη αλάτων Cu συγκέντρωσης 6 mgCu/L, στην οξείδωση πρότυπου διαλύματος BA CBA = 150 mg/L, $\text{PO}_2 = 30 \text{ bar}$, $T=160^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0=3,8$.



Σχήμα 4.6: Επίδραση των ανιόντων, NO_3^- και SO_4^{2-} που περιέχονται σε καταλύτη αλάτων Cu συγκέντρωσης 40 mgCu/L, στην οξείδωση πρότυπου διαλύματος BA CBA = 150 mg/L, $\text{PO}_2 = 30 \text{ bar}$, $T=160^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0=3,8$.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση διαφορετικών μετάλλων στην αποδόμηση του BA και να γίνει η σύγκριση με τα ιόντα χαλκού, μελετήθηκε η δραστηριότητα των καταλυτών $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 40 mg Cu (ή Fe)/L (σχήμα 4.7). Αυτό που παρατηρείται εξαρχής είναι ότι με την παρουσία του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ως καταλύτη δεν υπάρχει περίοδος υστέρησης και η οξείδωση του BA ξεκινά με την τροφοδοσία του οξυγόνου στον αντιδραστήρα. Η μετατροπή του BA προχωρά με πολύ αργό ρυθμό και φθάνει στο 45% μετά από 120 min αντίδρασης. Στην περίπτωση που ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι ο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ η υστέρηση διαρκεί σχεδόν 45 min.

Η χαμηλή απόδοση του καταλύτη $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ο σίδηρος καθίζει με τη μορφή υδροξειδίου του σιδήρου σε $\text{pH}=3.8$, που είναι το αρχικό pH του διαλύματος. Στην καθίζηση του σιδήρου οφείλεται και το καφέ-κόκκινο χρώμα του διαλύματος που παρατηρείται ακόμη και από την πρώτη στιγμή που προστίθεται ο καταλύτης $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ στο διάλυμα. Γι' αυτό το λόγο, έγινε ένα συμπληρωματικό πείραμα με ρύθμιση του αρχικού pH του διαλύματος στην τιμή 2 (σχήμα 4.7) πριν την προσθήκη του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, για την αποφυγή καθίζησης του Fe.



Σχήμα 4.7: Επίδραση των διαφορετικών μετάλλων, Cu και Fe, που περιέχονται στους καταλύτες $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, στην οξείδωση πρότυπου διαλύματος BA $C=150$ mg/L, $\text{PO}_2 = 30$ bar, $T = 160$ °C, $\text{pH}_0 = 3,8$ και $\text{pH}_0 = 2,0$.

Η μείωση του pH οδήγησε σε δραστική αύξηση της αποδόμησης του BA που έφτασε το 80% στα πρώτα 45 min της αντίδρασης (σχήμα 4.7). Σε υψηλότερες χρόνους αντίδρασης, δεν παρατηρείται περαιτέρω αποδόμηση του BA, πιθανόν λόγω της συμπλοκοποίησης των ομοιογενώς διαλυμένων ιόντων σιδήρου (Fe^{2+} ή Fe^{3+}) με οργανικά οξέα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της υγρής οξείδωσης, με αποτέλεσμα να παρακωλύεται η καταλυτική ενεργότητα.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, φαίνεται ότι ο νιτρικός χαλκός εμφανίζει την υψηλότερη καταλυτική απόδοση.

4.3 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Ενδεικτικά αναλύθηκαν δείγματα που προέκυψαν από διαφορετικές χρονικές στιγμές από τον αντιδραστήρα της καταλυτικής υγρής οξείδωσης, ως προς τα ενδιάμεσα προϊόντα τους. Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος έγινε με σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης συζευγμένη με Φασματογράφο Μάζας (LC/MS-MS) που βρίσκεται στο Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο (Αθήνα).

Οι αναλύσεις έδειξαν ότι σχηματίζονται υδροξυλιωμένες ενδιάμεσες ενώσεις που ακολουθούν την αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος. Συγκεκριμένα, παράγονται υδροξυβενζοϊκό οξύ (ή οξέα), HBAs, δι- υδροξυβενζοϊκό οξύ (ή οξέα), DHBAs, και τρι-υδροξυβενζοϊκό οξύ (ή οξέα), THBAs. Συγκρίνοντας τα εμβαδά των κορυφών των ενδιάμεσων προϊόντων με το εμβαδόν της κορυφής της μητρικής ουσίας, αποκαλύπτεται ότι το υδροξυβενζοϊκό οξύ (οξέα) είναι το βασικό ενδιάμεσο προϊόν και ακολουθούν το δι-υδροξυβενζοϊκό οξύ (ή οξέα), ενώ εμφανίζονται μόνο ίχνη τρι-υδροξυβενζοϊκού οξέως (ή οξέων). Στην πορεία ανιχνεύονται μικρότερα οργανικά οξέα που σχηματίζονται από τη ρήξη του αρωματικού δακτυλίου.

Η φύση των ενδιάμεσων συστατικών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι λαμβάνει χώρα υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου του αρχικού μορίου του BA πριν την τελική διάσπαση του. Παρατείνοντας την επεξεργασία δύναται να επιτευχθεί πλήρης

ανοργανοποίηση του οργανικού περιεχομένου του διαλύματος προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

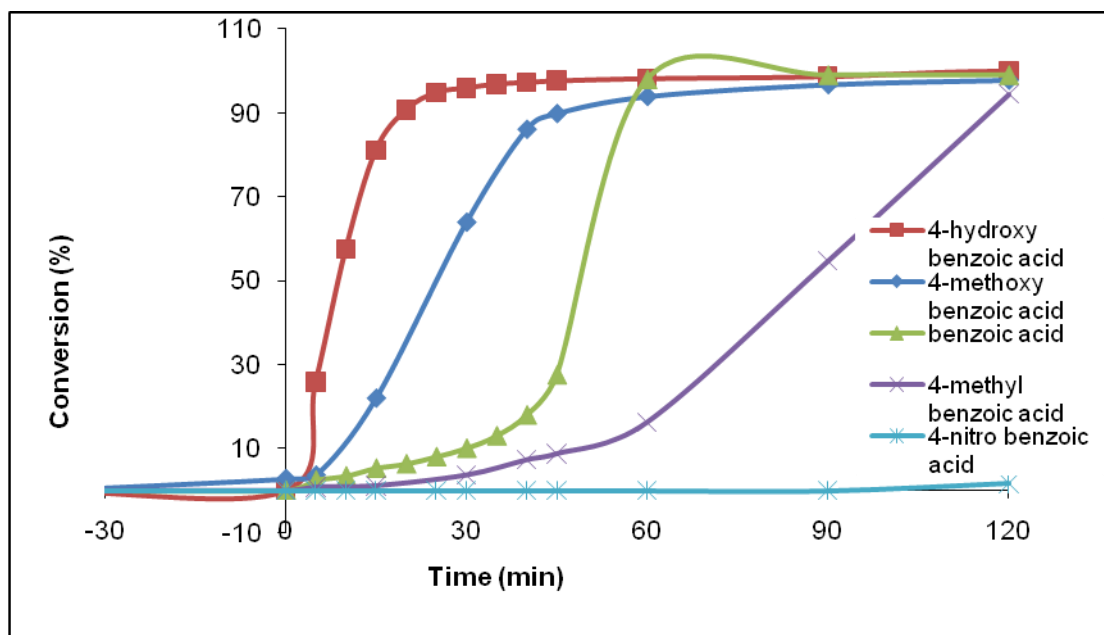
Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου είναι ένα ενδιάμεσο στάδιο της καταλυτικής υγρής οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος. Μάλιστα αυτό το ενδιάμεσο στάδιο έχει προταθεί και από άλλες μελέτες που εξετάζουν την αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος με διαφορετικές προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους (AOps), όπως φωτοκαταλυτική οξείδωση παρουσία ημιαγώγιμης κόνεως TiO_2 [1], photo-Fenton οξείδωση [2] και ηλεκτροχημική οξείδωση σε άνοδο αδάμαντα (Boron Doped Diamond, BDD). [3]

4.4 ΧΡΗΣΗ ΟΞΕΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Η χημική δομή του υποστρώματος, στην προκειμένη περίπτωση του οξέος, αναμένεται να επηρεάζει τη δραστηριότητα του οξέος και επομένως την περίοδο υστέρησης που εμφανίζεται κατά την οξείδωσή του. Γι' αυτό λοιπόν, έγιναν πειράματα με διαφορετικά υποστρώματα, δηλαδή οξέα που αποτελούν παράγωγα του BA, όπου στην θέση 4- του αρωματικού δακτυλίου υπάρχει ένας διαφορετικός υποκαταστάτης. Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ (4-OH-BA), 4-μεθοξυβενζοϊκό οξύ (4-CH₃O-BA), 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ (4-CH₃-BA) και 4-νιτροβενζοϊκό οξύ (4-NO₂-BA). Οι πειραματικές συνθήκες των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν: η συγκέντρωση του κάθε οξέως 150 mg/L, καταλύτης $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 150 mg/L, $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PO}_2=30\text{ bar}$, $\text{pH}_0=3.8$, $t=2\text{ h}$ (σχήμα 4.8).

Από το σχήμα 4.8 είναι προφανές ότι η παρουσία των υποκαταστατών που είναι δότες ηλεκτρονίων, όπως CH₃O- ομάδα και OH- ομάδα αυξάνουν τη δραστηριότητα του μορίου του οξέως και ελαχιστοποιούν την περίοδο υστέρησης. Από την άλλη, η παρουσία υποκαταστατών που είναι δέκτες ηλεκτρονίων, όπως NO₂- ομάδα, μειώνει τη δραστηριότητα του μορίου, καθιστώντας το λιγότερο επιρρεπές στις ηλεκτρονιόφιλες επιθέσεις των ελευθέρων ριζών. Το 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ (4-CH₃-BA) μπορεί να συμπεριφερθεί ως δότης αλλά και ως δέκτης ηλεκτρονίων.

Όπως επίσης φαίνεται στο σχήμα 4.8, η ποσοτική μετατροπή του 4-CH₃O-BA και του 4-OH-BA λαμβάνει χώρα μέσα σε 45-60 min και 20 min, αντίστοιχα, ενώ η περίοδος υστέρησης δεν ξεπερνά τα 5 min και στις δυο περιπτώσεις. Από την άλλη για το 4-NO₂-BA, δεν επιτεύχθηκε μετατροπή σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, αποδεικνύοντας έτσι ότι η περίοδος υστέρησης διαρκεί τουλάχιστον 120 min. Το CH₃O-BA, που όπως αναφέρθηκε μπορεί να συμπεριφερθεί και ως δότης αλλά και ως δέκτης e⁻, αποδομείται πλήρως μετά από 120 min, μετά από μία περίοδο υστέρησης των 40 min.



Σχήμα 4.8: Επίδραση των υποκαταστατών -OH, -NO₂, -CH₃, -OCH₃ στη δραστηριότητα του μορίου του BA και την περίοδο υστέρησης, Coξέως = 150 mg/L, Cu(NO₃)₂·3H₂O = 150 mg/L, T=160 °C, PO₂=30 bar, pH=3.8, t=2 h.

4.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΠΡΟΤΥΠΕΣ

Στην προσπάθεια να ερμηνευθεί η περίοδος υστέρησης που παρατηρείται κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση του BA με ιόντα χαλκού, πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα που σχετίζονταν με τις συνθήκες του συστήματος πριν ξεκινήσει η υγρή οξείδωση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Και στα τρία πειράματα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα BA των 150 mg/L, καταλύτης νιτρικός χαλκός συγκέντρωσης μετάλλου [Cu] = 40 mg/L, T=160 °C και PO₂ = 30 bar, t=3h, ακολουθώντας μια

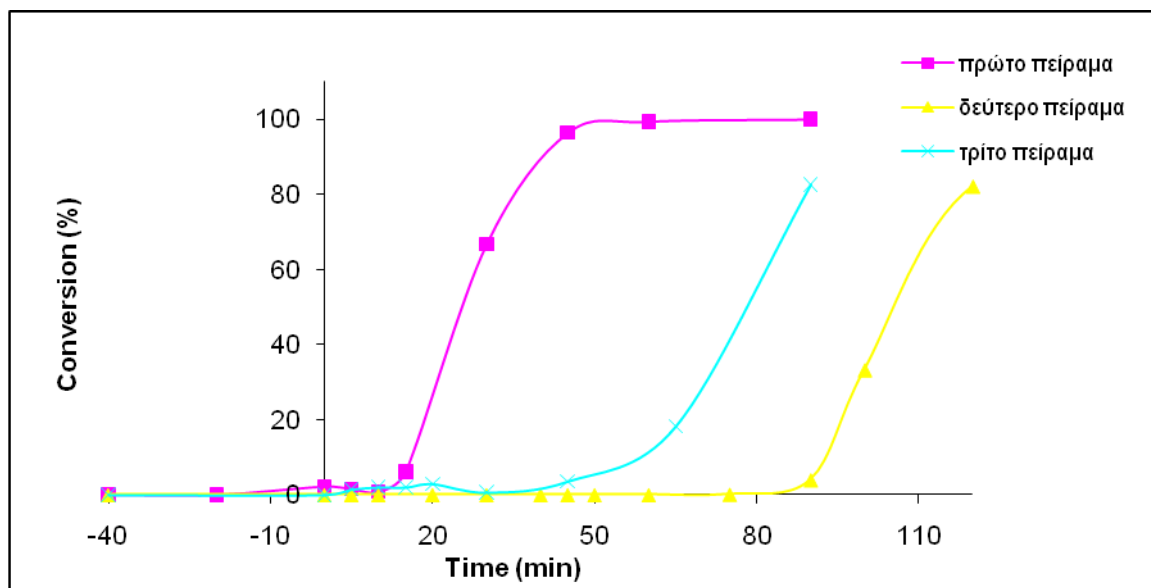
ελάχιστα διαφορετική πειραματική διαδικασία κάθε φορά.

Το πρώτο πείραμα έγινε σύμφωνα με την πρότυπη πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, με τη διαφορά ότι μετά από 40 min (όσο περίπου η περίοδος υστέρησης) της παροχής του οξυγόνου διακόπηκε η παροχή του. Ο αντιδραστήρας έμεινε να ψυχθεί μέχρι να αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 3 h). Το ίδιο διάλυμα που υπάρχει στον αντιδραστήρα επαναθερμαίνεται και αυξάνεται η μερική πίεση οξυγόνου, με την παροχή του N_2 μέχρι να φτάσει την επιθυμητές συνθήκες ($T=160\text{ }^{\circ}C$, $PO_2 = 30\text{ bar}$). Ουσιαστικά το πείραμα ξεκινά για δεύτερη φορά. Τα αποτελέσματα (σχήμα 4.9) έδειξαν ότι η διακοπή της αντίδρασης δεν επηρέασε σημαντικά την περίοδο υστέρησης, που ήταν περίπου 55 min. Η αντίστοιχη τιμή του πειράματος χωρίς διακοπή και επανεκκίνηση ήταν 45 min.

Στο δεύτερο πείραμα, αφού το σύστημα έχει αποκτήσει τις επιθυμητές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ($T=160\text{ }^{\circ}C$, $PO_2 = 30\text{ bar}$), συνεχίζεται η παροχή N_2 για άλλα 45 min, και όχι με O_2 όπως γίνεται στις πρότυπες πειραματικές συνθήκες, κατά τη διάρκεια της οποίας η συγκέντρωση του BA παραμένει σταθερή. Αυτό έγινε με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της παρατεταμένης ροής N_2 στο σύστημα, κάτω από έντονη θερμοκρασία και πίεση. Στη συνέχεια ξεκινά η παροχή του O_2 για άλλα 135 min. Και σε αυτή την περίπτωση, καταγράφηκε περίοδος υστέρησης 45 min.

Τέλος, το τρίτο πείραμα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πρότυπη πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η διαφορά είναι ότι το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία του πρότυπου διαλύματος BA είχε υποστεί τη διαδικασία της υγρής οξείδωσης μέσα στον αντιδραστήρα για 40 min, σε $T=160\text{ }^{\circ}C$ και $PO_2 = 30\text{ bar}$. Και πάλι δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στη χρονική διάρκεια της υστέρησης.

Τα αποτελέσματα λοιπόν που προέκυψαν (σχήμα 4.9) δείχνουν ότι η περίοδος υστέρησης δεν έχει σχέση με την εκκίνηση των πειραματικών διαδικασιών ή των φαινομένων πυρήνωσης του νερού (nucleation phenomena), αλλά επηρεάζεται έντονα από τις συνθήκες λειτουργίας των πειραμάτων.



Σχήμα 4.9: Πειράματα με διαφορετικές συνθήκες από τις πρότυπες, 1^ο πείραμα: διακοπή της παροχής του O₂ μετά από 40 min και επανεκκίνηση για άλλα 80 min, 2^ο πείραμα: παροχή N₂ για 45 min και στη συνέχεια παροχή O₂ για 75 min, 3^ο πείραμα: το H₂O που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία του πρότυπου διαλύματος BA έχει υποστεί υγρή οξείδωση μέσα στον αντιδραστήρα για 40 min πριν ξεκινήσει η οξείδωση του BA.

4.6 ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι ζωτικής σημασίας για την αποτελεσματικότητα της αποδόμησης του BA είναι η μέθοδος οξείδωσης που χρησιμοποιείται. Πρόσφατα μελετήθηκε η αποδόμηση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος με ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) [1], με ετερογενή και ομογενή διεργασία φωτο-Φέντον [2] καθώς και με ηλεκτροχημική οξείδωση με ηλεκτρόδια αδάμαντα και ηλεκτρολύτη θειικό νάτριο.[3]

Η αποδόμηση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος συγκέντρωσης 25-150 mg/L με ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία παρουσία διοξειδίου του τιτανίου λαμβάνει χώρα σχετικά εύκολα και, γενικά, πλήρης απομάκρυνση του συγκεκριμένου ρύπου μπορεί να επιτευχθεί μέσα σε 30 έως 120 min αντίδρασης ενεργοποιούμενης από τεχνητή υπεριώδη ακτινοβολία (UVA).[1]

Ως προς την ετερογενή φωτοκατάλυση με διεργασία φωτο-Φέντον, παρουσία οξειδίου του σιδήρου σε υπόστρωμα πυριτίου ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$), αποδείχθηκε ότι αποτελεί μία ικανοποιητική μέθοδο επεξεργασίας για πρότυπα υδατικά διαλύματα βενζοϊκού οξέος. Προκύπτει ότι η μετατροπή του BA μειώνεται με την αύξηση της αρχικής του συγκέντρωσης, αν και, σε όλες τις περιπτώσεις, η απομάκρυνση του οργανικού ρύπου είναι πλήρης μετά από 240 min αντίδρασης. Η αποδόμηση του BA με ετερογενή διεργασία φωτο-Φέντον ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και λαμβάνει χώρα μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης αρωματικού χαρακτήρα και ενώσεων που προκύπτουν από ρήξη του αρωματικού δακτυλίου. Συγκεκριμένα, έγινε ταυτοποίηση των μονοϋδροξυβενζοϊκών οξέων ($< 2,5 \text{ mg/L}$) και του οξαλικού οξέος, το οποίο ήταν και το κυρίαρχο, από πλευράς συγκέντρωσης, ενδιάμεσο συστατικό.[2]

Η ηλεκτροχημική οξείδωση του BA λάμβανε χώρα μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης του BA, κάποια από τα οποία, όπως το 4-μονοϋδροξυβενζοϊκό οξύ, παρέμεναν ακόμη και μέχρι το τέλος της επεξεργασίας.[3]

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, η αποδόμηση του BA συνέβη εύκολα χωρίς την εμφάνιση μιας μετρήσιμης περιόδου υστέρησης. Βέβαια, η άμεση σύγκριση μεταξύ της κινητικής της καταλυτικής υγρής οξείδωσης και των υπόλοιπων οξειδωτικών μεθόδων δεν είναι πιθανή λόγω των διαφορετικών αρχών λειτουργίας της κάθε μεθόδου και των παραμέτρων που υπεισέρχονται.

Στις αντιδράσεις υγρής οξείδωσης αρχικά σχηματίζονται οργανικές ρίζες (R^\bullet) και υπεροξυδικές ρίζες (hydroperoxyl radicals, HO_2^\bullet), ως αποτέλεσμα της επίθεσης του οξυγόνου στο οργανικό υπόστρωμα και / ή στις υψηλές θερμοκρασίες διαδίδονται μέσω του σχηματισμού των οργανικών περοξυ-ριζών (organic peroxy radicals, ROO^\bullet) και των υδρο-περοξειδίων (hydroperoxides, ROOH). Στη συνέχεια, τα υδροπεροξειδία διασπώνται σε νέες οργανικές ρίζες, καθώς και ρίζες υδροξυλίου, ενώ η αποσύνθεσή τους μπορεί να ενισχυθεί από την παρουσία μεταβατικών μετάλλων που εισάγουν ένα κύκλο οξειδοαναγωγής. [3]

Προφανώς, οι υψηλής δραστηριότητας ρίζες υδροξυλίου φαίνεται να διαδραματίζουν δευτερεύοντα ρόλο στην αποδόμηση του BA, ενώ οι αντιδράσεις των οργανικών ριζών

φαίνονται να είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός, που απαιτεί όμως κάποιο χρονικό διάστημα για την έναρξη και τη διάδοση των αντιδράσεων. Αντίθετα, το φωτο-Fenton, η φωτοκατάλυση με χρήση TiO_2 και η ηλεκτροχημική οξείδωση του BA επωφελούνται από την ταχεία δημιουργία των ριζών υδροξυλίου που επιτίθενται αμέσως στο οργανικό υπόστρωμα.

Τέλος, οι Stolcova et al. παρατήρησαν την περίοδο υστέρησης στην οξείδωση του BA παρουσία ετερογενών καταλυτών που περιέχουν ιόντα Cu υποστηριγμένα σε αλουμίνα. Το γεγονός αυτό εξηγείται από την προσρόφηση του BA στην επιφάνεια του καταλύτη και το σχηματισμό των ενδιάμεσων προϊόντων copper I ή II benzoate, πριν την αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος. [4],[5]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Velegraki T., Mantzavinos D., Conversion of benzoic acid during TiO_2 -mediated photocatalytic degradation in water, Chem. Eng. J., 140, (2008), 15–21.
- [2] Pariente M.I., Martinez F., Melero J.A., Botas J.A., Velegraki T., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment, Applied Catalysis B – Environmental, 85(1-2), (2008), 24-32.
- [3] Velegraki T., Balayiannis G., Diamadopoulos E., Katsaounis A., Mantzavinos D., Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity, Chem. Eng. J., 160, (2010), 538-548.
- [4] Stolcova M., Hronec M., Ilavsky J., Kabesova M., Oxidation of benzoic acid to phenol in the vapor phase, J. Catal. 101, (1986), 153-161.
- [5] Stolcova M., Hronec M., Ilavsky J., Oxidation of benzoic acid to phenol in the vapor phase, J. Catal. 119, (1989), 83-90.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η καταλυτική υγρή οξείδωση αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική στην πλήρη απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος. Οι ομογενείς καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, και κυρίως ο $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ενίσχυσαν τον ρυθμό αντίδρασης της αντίστοιχης μη καταλυτικής υγρής οξείδωσης. Κατά τη χρήση όμως του συγκεκριμένου καταλύτη παρατηρήθηκε μια περίοδος υστέρησης που προηγούνταν της οξείδωσης του BA, και η οποία μελετήθηκε εκτενώς συναρτήσει λειτουργικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση του BA και η συγκέντρωση του ομογενούς καταλύτη.

Επίσης, έγιναν πειράματα με την προσθήκη καταλύτη διαφορετικών αλάτων Cu, δηλαδή νιτρικού χαλκού ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και θεικού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), σε συγκεντρώσεις των 6 και 40 mgCu/L. Αποδείχθηκε ότι στην υψηλή συγκέντρωση του μετάλλου η επίδραση των διαφορετικών ανιόντων NO_3^- και SO_4^{2-} είναι η ίδια, ενώ στη χαμηλή συγκέντρωση ο καταλύτης $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι ελάχιστα πιο ενεργός από τον $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Η περίοδος υστέρησης σε αυτά τα πειράματα κυμαίνεται μεταξύ 45 και 60 min, απ' όπου και ξεκινά η γρήγορη οξείδωση του BA. Σε 75 min έχει σχεδόν πραγματοποιηθεί ολική μετατροπή του BA σε όλες τις περιπτώσεις.

Η επίδραση διαφορετικών μετάλλων στην αποδόμηση του BA και η σύγκριση με τα ιόντα χαλκού, μελετήθηκε με τη χρήση των καταλυτών $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 40 mg Cu (ή Fe)/L. Αυτό που παρατηρήθηκε εξ αρχής είναι ότι με την παρουσία του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ως καταλύτη δεν υπάρχει περίοδος υστέρησης και η οξείδωση του BA ξεκινά με την τροφοδοσία του οξυγόνου στον αντιδραστήρα. Η μετατροπή του BA προχωρά με πολύ αργό ρυθμό και φθάνει στο 45% μετά από 120 min αντίδρασης. Στην περίπτωση που ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι ο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ η υστέρηση διαρκεί σχεδόν 45 min.

Η χαμηλή απόδοση του καταλύτη $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ο σίδηρος καθίζει με τη μορφή υδροξειδίου του σιδήρου σε pH=3.8, που είναι το αρχικό pH του διαλύματος. Στην καθίζηση του σιδήρου οφείλεται και το καφέ-κόκκινο

χρώμα του διαλύματος που παρατηρείται ακόμη και από την πρώτη στιγμή που προστίθεται ο καταλύτης $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ στο διάλυμα. Γι' αυτό το λόγο, έγινε ένα συμπληρωματικό πείραμα με ρύθμιση του αρχικού pH του διαλύματος στην τιμή 2. Η μείωση του pH οδήγησε σε δραστική αύξηση της αποδόμησης του BA που έφτασε το 80% στα πρώτα 45 min της αντίδρασης. Σε υψηλότερες χρόνους αντίδρασης, δεν παρατηρείται περαιτέρω αποδόμηση του BA, πιθανόν λόγω της συμπλοκοποίησης των ομοιογενώς διαλυμένων ιόντων σιδήρου (Fe^{2+} ή Fe^{3+}) με οργανικά οξέα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της υγρής οξείδωσης, με αποτέλεσμα να παρακωλύεται η καταλυτική ενεργότητα.

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ενδιάμεσων προϊόντων του BA έδειξε ότι σχηματίζονται υδροξυλιωμένες ενδιάμεσες ενώσεις κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση του βενζοϊκού οξέος. Συγκεκριμένα, παράγονται υδροξυβενζοϊκό οξύ (ή οξέα) που αποτελεί και το κύριο ενδιάμεσο προϊόν, και ακολουθούν το δι-υδροξυβενζοϊκό οξύ (ή οξέα), ενώ εμφανίζονται μόνο ίχνη τρι-υδροξυβενζοϊκού οξέος (ή οξέων). Έτσι λοιπόν φαίνεται ότι η υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου είναι ένα ενδιάμεσο στάδιο της καταλυτικής υγρής οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος πριν την τελική διάσπαση του δακτυλίου του.

Τέλος, από τις διαφορές στη χημική δομή του οξέος και πως αυτές επηρεάζουν την περίοδο υστέρησης προέκυψε ότι η παρουσία υποκαταστατών που είναι δότες ηλεκτρονίων, όπως η $\text{CH}_3\text{O}-$ ομάδα και η $\text{OH}-$ ομάδα αυξάνουν τη δραστικότητα του μορίου του οξέως και ελαχιστοποιούν την περίοδο υστέρησης. Από την άλλη, η παρουσία υποκαταστατών που είναι δέκτες ηλεκτρονίων, όπως NO_2- ομάδα, μειώνει τη δραστικότητα του μορίου, καθιστώντας το λιγότερο επιρρεπές στις ηλεκτρονιόφιλες επιθέσεις των ελευθέρων ριζών.