ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική εργασία:

«Επεξεργασία αποβλήτου οινοποιείου με υγρή οξείδωση»



ΚΟΡΔΑΜΠΑΛΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

Εξεταστική επιτροπή:

Ματζαβίνος Δ. (Επιβλέπων)

Βελεγράκη Θ.

Βενιέρη Δ.

Χανιά, 2012

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Καταλυτική υγρή οξείδωση σε απόβλητα οινοποιείου», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους αυτούς που με βοήθησαν να φέρω εις πέρας την παρούσα διπλωματική εργασία. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Ματζαβίνο Διονύσιο, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και διευθυντή του Εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της διπλωματικής, για την άριστη συνεργασία μας αλλά και για την υπομονή του το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε από την διεξαγωγή των πειραμάτων μέχρι την παρουσίαση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά την Δρ. Μηχανικό Περιβάλλοντος Βελεγράκη Θεοδώρα ,για την υπομονή, την στήριξη και την καθημερινή και ουσιαστική βοήθεια κατά την διάρκεια των πειραμάτων αλλά και κατά την συγγραφή της εργασίας αυτής.

Επίσης, οφείλω ένα ευχαριστώ στην λέκτορα του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Δανάη Βενιέρη, ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής, για τον χρόνο που διέθεσε για την αξιολόγηση της παρούσας διπλωματικής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμότατα, τους γονείς μου Γιώργο και Δόμνα, καθώς και την αδερφή μου Αναστασία, για την πολύτιμη και αναντικατάστατη υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια, τους φίλους μου για την ηθική συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και το Γιώργο, που πάντα με προέτρεπε να συνεχίσω και να πιστεύω στον εαυτό μου.

Με εκτίμηση

Δέσποινα Γ. Κορδάμπαλου

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας μίας εκ των προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης στην επεξεργασία πραγματικού αποβλήτου. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της καταλυτικής υγρής οξείδωσης στην αποδόμηση πραγματικού αποβλήτου οινοποιείου.

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ως προς την υγρή φάση και συνεχούς έργου ως προς την αέρια φάση. Όλα τα όργανα της πειραματικής διάταξης είναι της κατασκευασμένα από την εταιρεία Parr Instrument.

Οι βασικές μετρήσεις που έγιναν καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, αφορούσαν την αποδόμηση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) στο απόβλητο, στις διάφορες πειραματικές συνθήκες που επιλέγονταν.

Μελετήθηκε η αποδόμηση του αποβλήτου συναρτήσει των εξής παραμέτρων: α) της συγκέντρωσης των ομογενών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν (ιόντα χαλκού και σιδήρου), β) της προσθήκης υπεροξεδίου (H_2O_2) και γ) της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα. Τέλος, για να εξεταστεί, η βιοαποδομησιμότητα του αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και η αποτελεσματικότητα της υγρής οξείδωσης ως μέθοδο, μετρήθηκε το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο των 5 ημερών (BOD_5).

Στο **Κεφάλαιο 1**, γίνεται μια αναφορά στα υγρά απόβλητα και την επεξεργασία τους και αναλύεται η μέθοδος της υγρής οξείδωσης όσον αφορά τα κύρια στάδιά της, το κόστος αλλά και τις εφαρμογές της.

Στο **Κεφάλαιο 2**, γίνεται ανάλυση των υγρών αποβλήτων των οινοποιείων, όσον αφορά τη σύσταση και τους τρόπους επεξεργασίας τους.

Στο **Κεφάλαιο 3**, αναφέρεται ο πειραματικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε αλλά και τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας εργασίας.

Στο **Κεφάλαιο 4**, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε , καθώς και οι αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης που έλαβαν μέρος (TOC, COD).

Στο **Κεφάλαιο 5**, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων σε σχετικά διαγράμματα και γίνεται σχετική συζήτηση πάνω σε αυτά.

Τέλος, στο **Κεφάλαιο 6**, παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα και οι προτάσεις που εξήχθησαν από την εργασία αυτή.

Πρόλογος..... i

Περίληψη..... ii

Α. Θεωρητικό μέρος..... 1

Κεφάλαιο 1..... 1

1.1 Τα υγρά απόβλητα και η επεξεργασία τους..... 1

1.2 Υγρή οξείδωση..... 2

1.3 Κύρια στάδια της υγρής οξείδωσης..... 6

1.4 Χημικές αντιδράσεις στην υγρή οξείδωση..... 7

1.5 Κόστος της μεθόδου της υγρής οξείδωσης..... 8

1.6 Εφαρμογές υγρής οξείδωσης..... 9

Κεφάλαιο 2..... 11

2.1 Υγρά απόβλητα οινοποιείων 11

Β Πειραματικό μέρος..... 15

Κεφάλαιο 3..... 15

3.1 Πειραματικός εξοπλισμός..... 15

3.2 Απόβλητο οινοποιείου..... 15

3.2.1 Έλεγχος βιοαποδομησιμότητας αποβλήτου..... 16

Κεφάλαιο 4..... 19

4.1 Πειραματική διάταξη και λειτουργία..... 19

4.2 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας 22

4.3 Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης..... 23

4.3.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) 23

4.3.2 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) 24

4.3.3 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD_5) 24

Κεφάλαιο 5..... 26

5.1 Αποτελέσματα και συζήτηση..... 26

5.1.1 Η επίδραση διαφόρων καταλυτών 26

5.1.2 Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη 27

5.1.2.1 Ιόντα σιδήρου..... 27

5.1.2.2 Ιόντα χαλκού……. 28

5.1.3 Η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου (H_2O_2) …… 30

Κεφάλαιο 6…….. 33

6.1 Συμπεράσματα…… 33

6.2 Προτάσεις……. 35

Βιβλιογραφία…… 36

Α.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

1.1 Τα υγρά απόβλητα και η επεξεργασία τους

Σε κάθε οικισμό, παράγονται υγρά και στερεά απόβλητα αλλά και αέριοι ρύποι. Τα υγρά απόβλητα προέρχονται στην ουσία από το νερό που τροφοδοτείται σε έναν οικισμό, αφού πρώτα χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών. Ανάλογα με την πηγή προέλευσης, τα υγρά απόβλητα ορίζονται ως το σύνολο των υγρών απορροών ή των ρύπων που μεταφέρονται από την υγρή φάση και απομακρύνονται από κατοικίες, ιδρύματα, εμπορικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μαζί με υπόγεια ύδατα, επιφανειακά νερά και όμβρια ύδατα που πιθανώς να υπάρχουν στην περιοχή. 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 το 36,4% του συνολικού όγκου. Οι τύποι των ρυπαντικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα είναι:

- Διαλυμένα στερεά και ανόργανες ουσίες
- Βιοδιασπάσιμες οργανικές ουσίες και θρεπτικές ουσίες
- Παθογόνοι μικροοργανισμοί, τοξικοί οργανικοί και ανόργανοι ρύποι και βαρέα μέταλλα

Η βιολογική επεξεργασία αποτελεί την πιο συνηθισμένη τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, η οποία όμως δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί στην περίπτωση αποβλήτων με υψηλό ρυπαντικό οργανικό φορτίο και υψηλή τοξικότητα (*Goodwin et al,2001).* Έτσι λοιπόν, αναπτύχθηκαν εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων, όπως η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η θερμική αποτέφρωση και η χημική οξείδωση. Η πρώτη είναι αποτελεσματική για πλήθος οργανικών ρύπων. Ο ενεργός άνθρακας, αν και έχει την ιδιότητα να προσροφά μεγάλη ποσότητα οργανικών ρύπων, δεν επιτυγχάνει την πλήρη καταστροφή τους .

Η αποτέφρωση είναι μια εναλλακτική τεχνολογία επεξεργασίας τοξικών οργανικών ρύπων. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται καύση των οργανικών ρύπων σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 1000 ^{o}C και 1700 ^{o}C. Κατά συνέπεια, η αποτέφρωση μπορεί να προσφέρει την σχεδόν πλήρη

καταστροφή των ρύπων, αν και απαιτούνται υψηλά ενεργειακά φορτία και θεωρείται ότι ευθύνεται για την εκπομπή τοξικών παραπροϊόντων, όπως οι διοξίνες και τα φουράνια .

Η μέθοδος της υγρής οξείδωσης φαίνεται να υπερτερεί των παραπάνω μεθόδων επεξεργασίας και είναι η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη και αναλύεται παρακάτω.

1.2 Υγρή οξείδωση

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 300^0C) 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 οποιωνδήποτε 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 [14], [15].

Αν και ιστορικά η τεχνολογία αναπτύχθηκε και εφαρμόσθηκε 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/m^3). [7]

Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- ότι 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
- ότι η μέθοδος γίνεται ενεργειακά αυτοσυντηρούμενη για απόβλητα με οργανικό φορτίο μεγαλύτερο των 20 g/L COD και
- ότι 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 [4],[16].

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 βιοαποδομήσιμες. Έτσι η υγρή οξείδωση λειτουργεί σαν πρώτο στάδιο επεξεργασίας πριν το βιολογικό καθαρισμό. Στις συνήθεις έντονες συνθήκες που λειτουργεί, λόγω του εξώθερμου των οξειδώσεων, είναι ενεργειακά αυτόνομη διεργασία.

Διακρίνεται σε:

- <u>Υποκρίσιμη υγρή οξείδωση</u>: (Wet Air Oxidation – WAO) όταν λειτουργεί σε συνθήκες ηπιότερες από το κρίσιμο σημείο του νερού (374,2 ^{o}C και 221 bar), οπότε έχουμε δύο φάσεις

- Υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση: (Supercritical Wet Oxidation – SCWO) όταν λειτουργεί σε συνθήκες μεγαλύτερες από το κρίσιμο σημείο του νερού, συνήθως σε 400 έως 650 ^{o}C και 250 έως 350 bar, οπότε έχουμε μια φάση.

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 [17]. Για να περιοριστούν οι ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου έτσι ώστε με πιο ήπιες συνθήκες να επιτυγχάνονται υψηλοί βαθμοί απόδοσης, γίνεται η χρήση χημικών στοιχείων και ενώσεων που δρουν ως καταλύτες. Τα βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης καταλυτών στην επεξεργασία είναι:

- αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης
- εφαρμογή ηπιότερων συνθηκών λειτουργίας
- εκλεκτικότητα σε συγκεκριμένους ρύπους – αλλαγή των μηχανισμών και δικτύων της αντίδρασης [17]

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 ^{o}C και 5-200 bar, προκειμένου να οξειδώσει διάφορους οργανικούς ρύπους. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλλα αποτελεσματικότερα, όμως ακριβότερα, οξειδωτικά, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το όζον σε ηπιότερες συνθήκες.

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 ή σιδήρου, 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 οξείδια 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 συμπύκνωσης αυτών [18].

Διάφοροι ομογενείς και ετερογενείς καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην υγρή οξείδωση. Χωρίς καμιά αμφιβολία, τα ιόντα χαλκού και σιδήρου 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 οξείδια μετάλλου, όπως Cu, Fe, Mn, μίγματα οξειδίων ,συνήθως σε κάποιο υπόστρωμα (π.χ. αλουμίνα, άνθρακας) καθώς και ευγενή μέταλλα, όπως Pt, Pd και Ru.

Αν και ο διαχωρισμός των ετερογενών καταλυτών από το απόβλητο (αν απαιτείται, γεγονός που εξαρτάται από τον τύπο του αντιδραστήρα) είναι σχετικά εύκολος, υπάρχουν σημαντικά μειονεκτήματα που σχετίζονται με το κόστος (ιδιαίτερα για τα ευγενή μέταλλα) και τη σταθερότητα (π.χ. οξείδια του χαλκού, του σιδήρου ή του ψευδαργύρου διαλύονται εύκολα σε όξινο περιβάλλον, ενώ η αλουμίνα διαλύεται σε αλκαλικό περιβάλλον) του καταλύτη [2],[15],[17].

1.3 Κύρια στάδια της υγρής οξείδωσης

Η υγρή οξείδωση μιας οργανικής ένωσης περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια:

- το φυσικό στάδιο που περιλαμβάνει τη μεταφορά του οξυγόνου από την αέρια φάση στην υγρή φάση. Σύμφωνα με τους Debellefontaine et al. [12] η κύρια αντίσταση στη μεταφορά του οξυγόνου βρίσκεται στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού, και πιο συγκεκριμένα στις περιπτώσεις που (ι) οξυγόνο αντιδρά μέσα στη διεπιφάνεια λόγω μιας γρήγορης χημικής αντίδρασης (σε αυτή την περίπτωση ενισχύεται το ποσοστό μεταφοράς οξυγόνου), (ΙΙ) 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), και (ΙΙΙ) η συγκέντρωση οξυγόνου μέσα στην υγρή φάση είναι ίση με τη συγκέντρωση της διεπιφάνειας (ή ισορροπίας). Σύμφωνα με τους Debellefontaine et al. η επίδραση που έχει ο ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου στον ολικό ρυθμό αντίδρασης μπορεί συχνά να εξαλειφθεί από την υψηλή απόδοση του συστήματος ανάδευσης και
- το χημικό στάδιο που περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ του μεταφερόμενου οξυγόνου (ή ενός δραστικού ιόντος που σχηματίζεται από οξυγόνο) και της οργανικής ένωσης. Πολλοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την έκταση αυτού του σταδίου της οξείδωσης. Οι σημαντικότεροι παράγοντες είναι η θερμοκρασία, η μερική πίεση οξυγόνου, (διαλυμένη συγκέντρωση οξυγόνου), η γεωμετρία και το υλικό κατασκευής των αντιδραστήρων, το pH του διαλύματος και η φύση της οργανικής ένωσης και των ενδιάμεσων προϊόντων.

Το αποτέλεσμα της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του οξυγόνου και της συγκέντρωσης της οργανικής ένωσης στον ρυθμό αντίδρασης της μη καταλυτικής υγρής οξείδωσης σε απλά διαλύματα δίνεται από το κινητικό μοντέλο:

$r_r = Ae^{-E/RT}(C_{org})^m(C_{O_2,L})^n$ όπου ,

r_r ο ρυθμός αντίδρασης, A ο προ-εκθετικός παράγοντας, E η ενέργεια ενεργοποίησης, R η σταθερά αερίου, T η θερμοκρασία αντίδρασης, C_{org} η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας στην υγ-

ρή φάση και C_{O2} η συγκέντρωση του οξυγόνου στην υγρή φάση. Τα m και n είναι οι μερικές τάξεις της αντίδρασης. Η τάξη της αντίδρασης ως προς την οργανική ένωση είναι συνήθως 1, ενώ ως προς το διαλυμένο οξυγόνο κυμαίνεται από το 0 έως 0,4.

1.4 Χημικές αντιδράσεις στην υγρή οξείδωση

Η υγρή οξείδωση οργανικού μορίου RH πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Η αλληλουχία των σημαντικότερων αντιδράσεων είναι [19]:

Έναρξη

$RH + O_2 \rightarrow R\bullet + HO_2\bullet$ (1)

$2RH + O_2 \rightarrow 2R\bullet + H_2O_2$ (2)

$RH + HO_2\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O_2$ (3)

$RH + \text{Θερμότητα} \rightarrow R\bullet + H\bullet$ (4)

Διάδοση

$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$ (5)

$ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$ (6)

Τερματισμός

$ROO\bullet + ROO\bullet \rightarrow ROOR + O_2$ (7)

$ROO\bullet + R\bullet \rightarrow ROOR$ (8)

$R\bullet + R\bullet \rightarrow$ Προϊόντα (9)

Διάσπαση

$ROOH \rightarrow RO\bullet + OH\bullet$ (10)

$H_2O_2 \rightarrow 2OH\bullet$ (11)

$OH\bullet + RH \rightarrow R\bullet + H_2O$ (12)

$RO\bullet + RH \rightarrow R\bullet + ROH$ (13)

$ROOH \rightarrow$ αλκοόλες, κετόνες, οξέα (14)

Οι οργανικές ρίζες που δημιουργούνται στο στάδιο της έναρξης αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν περοξο-ρίζες. Αυτές αντιδρούν με το αρχικό μόριο οδηγώντας στο σχηματισμό υδροπεροξειδίων μέσω της αντίδρασης (6) που αποτελεί τον κύριο μηχανισμό διάδοσης. Τα υδροπεροξείδια διασπώνται σε νέες ρίζες (10) 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 (7).

Η παρουσία καταλύτη εισάγει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ως εξής:

$ROOH + Me^{(n-1)+} \rightarrow RO\bullet + Me^{n+} + OH^-$ αναγωγή (15)

$ROOH + Me^{n+} \rightarrow ROO\bullet + Me^{(n-1)+} + H^+$ οξείδωση (16)

Οι αντιδράσεις αυτές ουσιαστικά ευνοούν τόσο τη διάσπαση των υδροπεροξειδίων (15) όσο τη διάδοση του μηχανισμού μέσω σχηματισμού περοξο-ριζών (16).

1.5 Κόστος της μεθόδου της υγρής οξείδωσης

Το συνολικό κόστος της διαδικασίας προκύπτει από το κόστος του εξοπλισμού της εγκατάστασης, τις κύριες δαπάνες, καθώς και το λειτουργικό κόστος, όπως είναι η ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιείται αλλά και το κόστος εργασίας.

Το βασικό εμπόδιο στην ευρύτερη χρήση της μεθόδου της υγρής οξείδωσης σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας, είναι οι υψηλές δαπάνες που σχετίζονται με την ασφάλεια της εγκατάστασης κάτω από αυστηρές συνθήκες (λόγω των μεγάλων πιέσεων και θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά την διεργασία). Οι υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και η φύση των αποβλήτων (όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον, υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων), αυξάνουν τους ρυθμούς διάβ-

ρωσης, οπότε απαιτείται η χρήση ειδικών κραμάτων για τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του κόστους του εξοπλισμού.

Επίσης, η επιλογή του κατάλληλου οξειδωτικού μέσου που θα χρησιμοποιηθεί στην διεργασία, επηρεάζει το κόστος της εγκατάστασης. Έχει αποδειχτεί πειραματικά, πως η επιλογή του οξυγόνου ως οξειδωτικό μέσο, έναντι του αέρα, είναι μια οικονομικότερη επιλογή, γεγονός που οφείλεται στη μικρότερη ροή του οξυγόνου αλλά και στις λιγότερες απώλειες ενέργειας που έχει η διεργασία με την χρήση του.

Όσον αφορά τις λειτουργικές δαπάνες, το κόστος εργασίας, η αντλία υψηλής πίεσης και η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την συμπίεση του αέρα και την τροφοδοσία του στο σύστημα, αποτελούν τις βασικότερες δαπάνες της διαδικασίας της υγρής οξείδωσης.

1.6 Εφαρμογές υγρής οξείδωσης

- Η πρώτη εφαρμογή αναπτύχθηκε από τον Zimmermann πριν από περίπου 40 χρόνια για την επεξεργασία αποβλήτων χαρτοποιϊας
- Σήμερα υπάρχουν πάνω από 130 μονάδες Zimpro εγκατεστημένες σε ΗΠΑ και Ευρώπη για την επεξεργασία λυμάτων και αποβλήτων από χημικές, πετροχημικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες, καθώς και λάσπης ,οι περισσότερες σε χαμηλή πίεση ,για μερική οξείδωση με αέρα και μερικές με ομογενή καταλύτη χαλκού.
- Η Ciba-Geigy λειτουργεί τρεις μονάδες βασισμένες σε κάποιο άλας του χαλκού, ενώ η ίδια διεργασία εφαρμόζεται και από την Granit στη Σουηδία.
- Η Bayer AG έχει αναπτύξει την Low Pressure Wet Oxidation και λειτουργεί αρκετές μονάδες (επεξεργασίας φαινολικών) σε ήπιες συνθήκες με χρήση ιόντων δισθενούς σιδήρου και παραγώγων της κινόνης.
- Η Osaka Gas έχει αναπτύξει καταλυτική διεργασία με μίγμα πολυτίμων και βασικών μετάλλων σε φορέα τιτανίου ή ζιρκονίου (σωματίδια ή μονόλιθους) και την εφαρμόζει σε απόβλητα αεριοποίησης άνθρακα, φούρνων κωκ, κυανιούχων αλλά και αστικών λυμάτων.

- Το ερευνητικό κέντρο ETH της Ζυρίχης εφαρμόζει σε βιομηχανική κλίμακα ,τεχνολογία ηπίων συνθηκών με ιόντα σιδήρου και υπεροξείδιο του υδρογόνου, όπως και οι IDE – INSA Τουλούζης.
- Στη Γαλλία (Generale des Eaux/Anjou Recherche) δοκιμάζεται οξείδωση λάσπης αστικών λυμάτων σε ήπιες συνθήκες με καταλύτη χαλκό [2],[4],[15],[17].

Κεφάλαιο 2

2.1 Υγρά απόβλητα οινοποιείων

Τα οινοποιεία αποτελούν παραδοσιακές βιομηχανίες, σε παγκόσμιο επίπεδο, με σημαντική οικονομική αξία στον αγροτικό τομέα , καθώς και στον τομέα τροφίμων. Η παγκόσμια παραγωγή οίνου είναι 261 x $10^5 m^3$, από τα οποία το 69% από την Ευρώπη, το 18 % από την Αμερική, το 5% από την Ασία, το 4% από την Αφρική και το υπόλοιπο 4% από την Αυστραλία [9]. Η παραγωγή οίνου στην Ελλάδα ανά έτος ανέρχεται περί τους 390.000 τόνους από τους οποίους τα 2/3 παράγεται στα 400 περίπου οργανωμένα οινοποιεία και το άλλο 1/3 από ιδιώτες, συνήθως μικροπωλητές παραδοσιακών οινοπνευματωδών ποτών ή για προσωπική χρήση [6].

Κατά την παραγωγή του οίνου παράγονται σημαντικές ποσότητες υγρών - αλλά και στερεών - αποβλήτων τα οποία προέρχονται από διάφορες διεργασίες καθαρισμού κατά τα στάδια έκθλιψης και άλεσης των ραγών σταφυλιού καθώς επίσης από τις πλύσεις των δεξαμενών ζύμωσης, των βαρελιών και λοιπού οινοποιητικού εξοπλισμού και επιφανειών. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, η συνολική παραγωγή υγρών αποβλήτων ενός οινοποιείου είναι περίπου 1,2 φορές μεγαλύτερη από την παραγωγή του κρασιού [6].

Τα υγρά απόβλητα των οινοποιείων παρουσιάζουν μεγαλύτερη δυσκολία στην επεξεργασία τους από τα αστικά λύματα ή άλλα είδη οργανικών αποβλήτων, γεγονός που οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου καθώς και στην τάση τους να γίνονται όξινα και δύσοσμα όταν αποθηκεύονται, εξαιτίας των βακτηριδίων που δρουν κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Επίσης, χαρακτηρίζονται από μεταβλητή σύσταση ανάλογα με τον τύπο του κρασιού και τις τεχνικές οινοποίησης και από έντονη εποχική διακύμανση (μεταβολές στις παροχές και στα οργανικά φορτία κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας). Ως εκ τούτου η απόρριψή τους στο περιβάλλον συνιστά μείζον περιβαλλοντικό και αισθητικό πρόβλημα που αφορά στις βιομηχανίες παραγωγής κρασιού όχι μόνο στην Ευρώπη αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο.

Κατά τη διαδικασία παραγωγής του κρασιού, παράγονται διάφορα απόβλητα, τα οποία ανά λίτρο παραγόμενου προϊόντος, υπολογίζονται στα 0.5-14 λίτρα [8] και τα οποία χωρίζονται στα παρακάτω είδη:

- Η πούλπα που αποτελείται από την σάρκα, την φλούδα και τα κουκούτσια των σταφυλιών με ξηρή ουσία μεταξύ 30-40 %.
- Τα κοτσάνια (βόστρυχοι), που συνήθως απομακρύνονται άμεσα μετά την θραύση γιατί δίνουν χρώμα και βαρύ άρωμα στο τελικό προϊόν.
- Το ίζημα, το οποίο αποτελείται από νεκρά κύτταρα των ζύμων και άλλα στερεά των σταφυλιών. Το ίζημα απομακρύνεται από τις δεξαμενές οινοποιίας μετά την ολκλήρωση της κάθε φάσης παραγωγής. [6]

Τα υγρά απόβλητα μπορούν να διακριθούν σε ‘χαμηλού’ και ‘υψηλού’ ρυπαντικού (οργανικού) φορτίου. Τα απόβλητα ‘χαμηλού’ φορτίου προέρχονται από τα διάφορα πλυσίματα των εγκαταστάσεων, των σκευών και του εξοπλισμού. Τα απόβλητα ‘υψηλού’ φορτίου προέρχονται από τα διάφορα ιζήματα και τις οινολάσπες των δεξαμενών ζύμωσης και διαύγασης. [5]

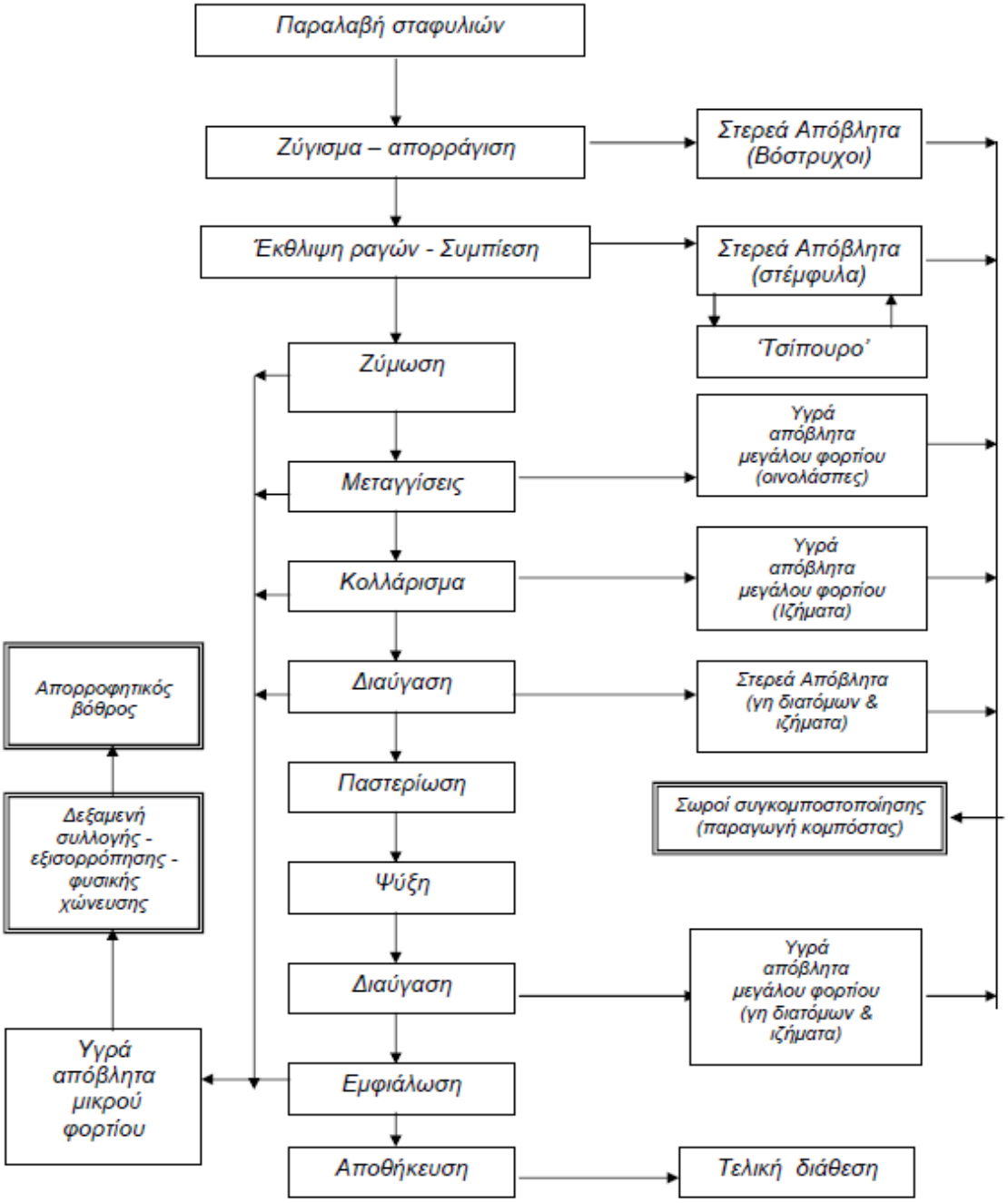
Δυστυχώς, τα απόβλητα οινοποιίας καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες χωρίς καμία επεξεργασία δημιουργώντας μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω του μεγάλου οργανικού τους φορτίου, του χαμηλού τους pH και της ύπαρξης τανινών και φαινολών. Στην Ελλάδα η νομοθεσία επιβάλλει στα μικρά οινοποιεία τα οποία παράγουν μέχρι 2000 τόνους οίνου το χρόνο να μεταφέρουν τα απόβλητά τους σε φρεάτια συλλογής με εσχάρες συγκράτησης στερεών και σε συνέχεια σε σηπτική-απορροφητική δεξαμενή προτού αυτά διατεθούν για σκοπούς άρδευσης. Μόνο τα μεγαλύτερα σε μέγεθος οινοποιεία υποχρεώνονται από τη σχετική νομοθεσία να επεξεργάζονται τα απόβλητά τους σε μονάδες βιολογικής επεξεργασίας.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τυπικές τιμές διάφορων παραμέτρων των αποβλήτων οινοποιείου. [3]

Παράμετροι	**Απόβλητο οινοποιείου**
pH	3,5-5,4
Αλκαλικότητα(meq/l)	30,8-62,4
Φαινόλες (mg/l)	29-474
COD (mg/L)	7.600-16.000
BOD_5 (mg/L)	210-8000
TOC(mg/l)	2.500-6.000
Volatile Solids(mg/l)	7.300-25.400
Volatile Suspended Solids(mg/l)	1.200-2.80
Total Solids (mg/L)	11.400-32.000
Total Suspended Solids(mg/l)	2.400-5.000
NH_4^+(mg/l)	140

Πίνακας 1: Χημικά χαρακτηριστικά αποβλήτων οινοποιείου **[3]**

Παρά την σχετική νομοθεσία, αρκετά είναι τα οινοποιεία τα οποία απορρίπτουν τα απόβλητά τους δίχως τη στοιχειώδη επεξεργασία ρυπαίνοντας πολύτιμους υδάτινους πόρους στις ορεινές περιοχές όπου είναι εγκατεστημένα. Αν και η χρήση συμβατικών μεθόδων συνιστά την οικονομικότερη - συνήθως - επιλογή, ωστόσο συχνά δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί η επιθυμητή ποιότητα των αποβλήτων καθώς παρουσιάζουν χαρακτηριστικά όπως είναι η εποχικότητα, το υψηλό τους οργανικό φορτίο, ανεπιθύμητες οσμές, πολύπλοκη σύνθεση, παραγωγή λάσπης και άλλων παραπροϊόντων. Συνεπώς υπάρχει μια άμεση ανάγκη για τη χρήση προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας για την απορρύπανση των υγρών αποβλήτων ως το τελικό βήμα της βιολογικής επεξεργασίας. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1) παρουσιάζονται σε διάγραμμα ροής, τα στάδια επεξεργασίας του σταφυλιού από την είσοδό του στην επεξεργασία, μέχρι και την εμφιάλωση του οίνου, καθώς και τα απόβλητα του κάθε σταδίου.[5]



Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας και αποβλήτων οινοποιείων **[5]**

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 3

3.1 Πειραματικός εξοπλισμός

Για τα πειράματα της υγρής οξείδωσης, χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας PARR 4843, ενώ για τις μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TOC-VCPH/CPN Analyzer της εταιρείας Shimadzu. Όσον αφορά τις μετρήσεις του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), τα φιαλίδια με τα απαραίτητα αντιδραστήρια χώνευσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της εταιρείας Merck Spectroquant (kits).

Χρησιμοποιήθηκαν επίσης τεστ για να γίνει έλεγχος του υπεροξειδίου που υπήρχε στα δείγματα, τα λεγόμενα Peroxide-Test sticks (100-1000 mg L^{-1} H_2O_2). Οι αναλυτικές αυτές ταινίες μέτρησης, χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό και την ανίχνευση της εναπομένουσας συγκέντρωσης του υπεροξειδίου στο δείγμα(χρωματομετρική μέθοδος).

Για τις μετρήσεις του pH των δειγμάτων χρειάστηκε το ψηφιακό πεχάμετρο pH Meter της εταιρείας Mettler-Toledo Instruments, ενώ η ζυγαριά που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο XT12OA της εταιρείας Precisa.

3.2 Απόβλητο οινοποιείου

Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της υγρής οξείδωσης, είναι απόβλητο που προέρχεται από οινοποιείο που βρίσκεται στην Πάφο, στην Κύπρο, και είχε ήδη επεξεργαστεί βιολογικά με την τεχνολογία SBR (Sequencing Batch Reactor = Αντιδραστήρας διαλείπουσας λειτουργίας). Τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου μετά την βιολογική επεξεργασία, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1).

Παράμετρος	**Τιμή**
pH (20 ^{o}C)	8,30

Total Solids (mg/L)	3706
Total Volatile Solids (mg/L)	2521
Suspended Solids (mg/L)	235
Suspended Volatile Solids (mg/L)	158
Total phenols (mg/L)	3.26
Total Nitrogen (mg/L)	6.76
COD (mg/L)	234
DOC (mg/L)	130
BOD_5 (mg/L)	126
Total Phosphorous (mg/L)	39
Fats and oils (mg/L)	< 4 mg/L
Cu (mg/L)	0.19
Fe (mg/L)	0.06
Na^+ (mg/L)	1.47
K^+ (mg/L)	4.8

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά αποβλήτου μετά από την βιολογική επεξεργασία

3.2.1 Έλεγχος βιοαποδομησιμότητας αποβλήτου

Για να εξεταστεί η βιοαποδομησιμότητα στο απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία, έγιναν μετρήσεις για να μετρηθεί το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο των 5 ημερών (BOD_5).

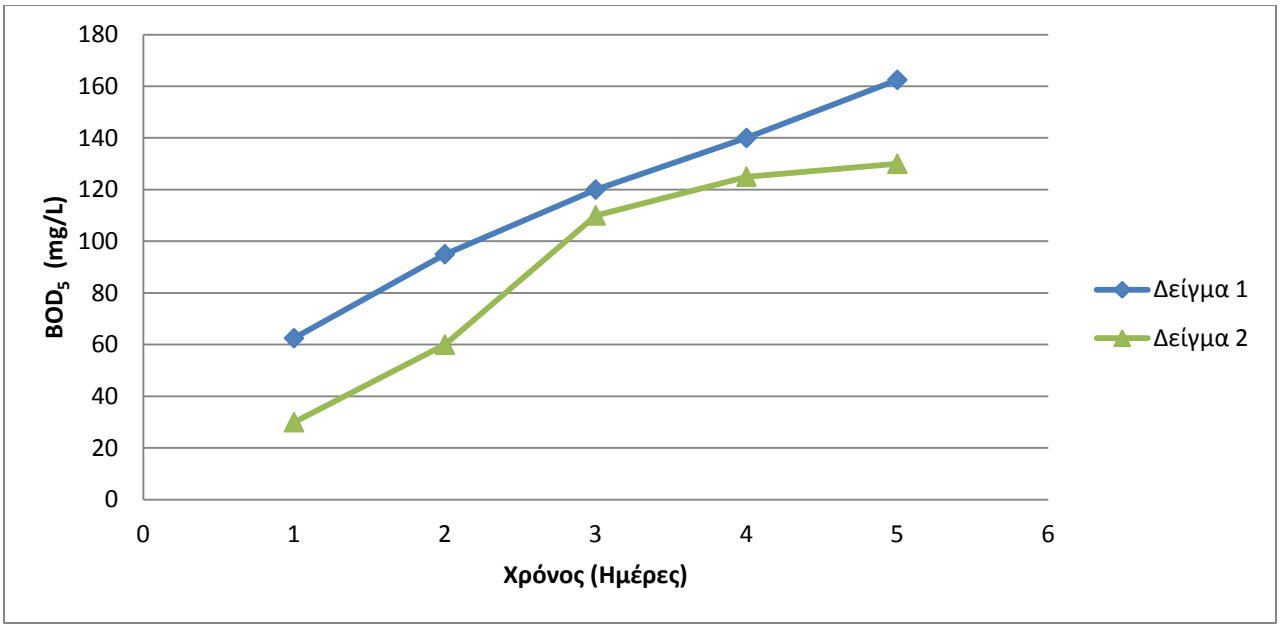
Για την σωστή μέτρηση του BOD_5 με τη μέθοδο του Oxi Top, τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιούνται έχουν συγκεκριμένο όγκο αναλόγως με το αναμενόμενο BOD. Αναλόγως με τον όγκο του δείγματος, η ένδειξη του BOD πολλαπλασιάζεται με τον αντίστοιχο συντελεστή για να υπάρξει το πραγματικό αποτέλεσμα (Πίνακας 3).

Όγκος δείγματος(ml)	**Αναμενόμενο BOD**	**Συντελεστής**
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10

Πίνακας 3: Απαιτούμενος όγκος δείγματος και συντελεστής για την ορθή μέτρηση του BOD

Τα διαλύματα στα οποία έγιναν μετρήσεις, ήταν τρία, από τα οποία το πρώτο, ήταν απλό απόβλητο,αραιωμένο με υπερκάθαρο νερό σε αναλογία 1:10 στο φυσικό του pH≈8, (Δείγμα 1), το δεύτερο ήταν αραιωμένο με δισαπιονισμένο νερό απόβλητο σε αναλογία 1:10 σε pH=2,8 (Δείγμα 2) ενώ το τελευταίο δείγμα ήταν 250 ml διαλύματος γλυκόζης, συγκέντρωσης 150 mg L^{-1} (Δείγμα 3). Το δείγμα 3 μετρήθηκε για να ελεγχθεί η ύπαρξη μικροοργανισμών στο απόβλητο, οπότε τα αποτελέσματά του δεν φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 1).

Με βάση τα παραπάνω, το Δείγμα 1 αλλά και το Δείγμα 2 του πειράματος, έχουν όγκο 250 ml. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 1), το Δείγμα 1 που είναι σε αλκαλικό pH≈8, παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές BOD_5 από το Δείγμα 2, με μία ομαλή αύξησή του με το πέρασμα των ημερών, φτάνονας την πέμτη μέρα την τιμή των 162 mg O_2 L^{-1}. Το Δείγμα 2, έχει αρχική τιμή BOD αρκετά μικρότερη από του Δείγματος 1, ξεκινώντας από τα 30 mg O_2 L^{-1}, παρουσιάζει μία απότομη αύξηση μεταξύ της δεύτερης και τρίτης ημέρας και καταλήγει την πέμπτη μέρα στην τιμή των 130 mg O_2 L^{-1}. Συμπερασματικά, το Δείγμα 1 είναι περισσότερο τοξικό και ρυπασμένο από το Δείγμα 2 και η διαφορά στα αποτελέσματα οφείλεται προφανώς στην διαφορά της οξύτητάς τους.



Διάγραμμα 1 : Έλεγχος βιοαποδομησιμότητας σε αραιωμένο απόβλητο με pH≈8 (Δείγμα 1) και pH=2,3 (Δείγμα 2).

Όσον αφορά το Δείγμα 1, που είναι απλά αραιωμένο απόβλητο με δισαπιονισμένο νερό σε αναλογία 1:10 και σε φυσικό pH (pH≈8), ο λόγος BOD/COD είναι ίσος με 0,6, ενώ για το Δείγμα 2 το λόγος BOD/COD είναι ίσος με 0,55. Έχει αποδεχθεί πως όταν ο λόγος αυτός είναι ίσος ή μεγαλύτερος με 0,5 το απόβλητο μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί βιολογικά, με ικανοποιητικά αποτελέσματα [11].

Κεφάλαιο 4

4.1 Πειραματική διάταξη και λειτουργία

Η πειραματική διάταξη στην οποία διεξήχθησαν τα πειράματα, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1). Αποτελείται από μία φιάλη οξυγόνου, μία φιάλη αζώτου, έναν αντιδραστήρα υψηλής πίεσης και ένα θερμαντικό κάλυμμα (μανδύας). Για να διατηρείται σταθερή η επιλεγμένη θερμοκρασία και ταχύτητα ανάδευσης του πειράματος, καθώς και για να παρακολουθείται συνεχώς η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, χρησιμοποιείται μια ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου. Ο αντιδραστήρας είναι της εταιρίας Parr Instruments USA, είναι κατασκευασμένος από κράμα C-276 και δύναται να λειτουργεί σε μέγιστη πίεση που φτάνει τα 210 bar και σε θερμοκρασίες που φτάνουν έως και τους 350 ^{o}C. Για την πλήρη ασφάλεια στην διεξαγωγή των πειραμάτων, η διάταξη περιλαμβάνει μεταλλικό δακτύλιο με βίδες, ο οποίος συγκρατεί τον μανδύα του δοχείου προσαρμοσμένο στον αντιδραστήρα. Επίσης, η διάταξη περιέχει μια βαλβίδα εκτόνωσης, βαλβίδες ελέγχου της ροής του O_2 και του N_2 μέσα στις σωληνώσεις και έναν MFC (Mass Flow Controller) που ρυθμίζει τη ροή του O_2 που διοχετεύεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Η μέγιστη παροχή του οξυγόνου που μπορεί να περάσει από το MFC είναι 1500 mL/min. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ως προς την υγρή φάση και συνεχούς έργου ως προς την αέρια φάση.



Εικόνα 1: Πειραματική διάταξη της υγρής οξείδωσης

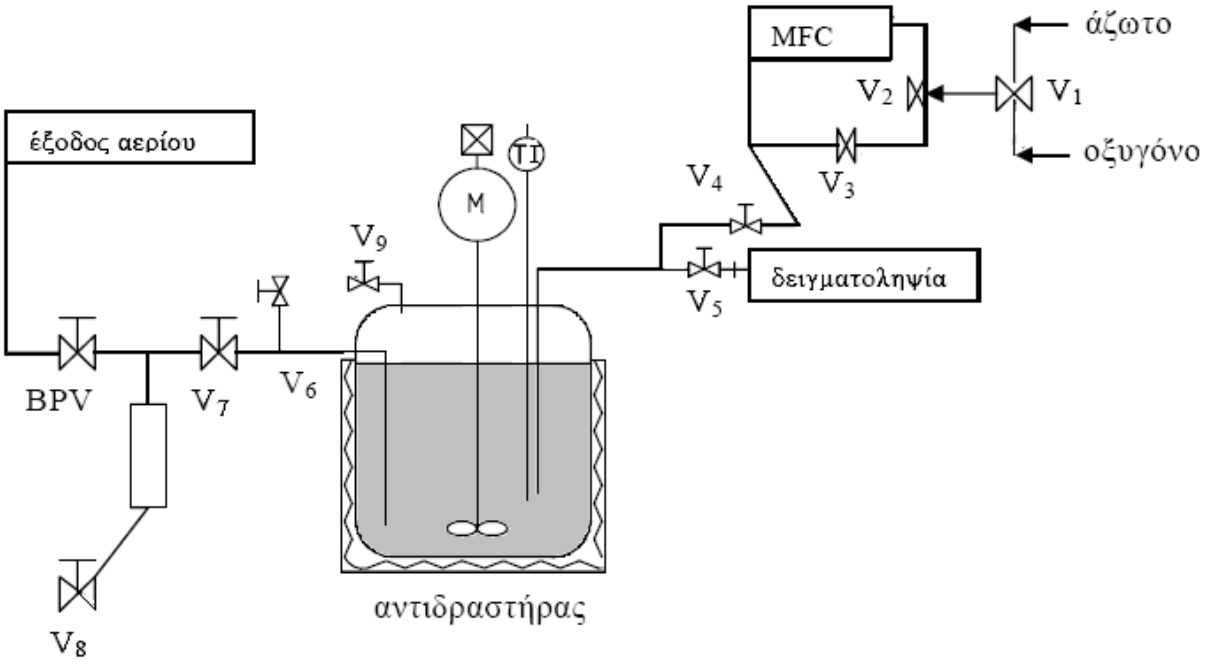
Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, καταλήγουν τρία διαφορετικά σωληνάκια. Το ένα χρησιμοποιείται για την παροχή του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα καθώς και για την δειγματοληψία του υγρού αποβλήτου. Το άλλο είναι θερμοστοιχείο (TI στο Σχήμα 2) που συνδέεται με την ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου της διάταξης και το τρίτο καταλήγει στο μανόμετρο (Rupture Disk με μέγιστη πίεση τα 138 bar ή 2.000 psi). Στο σωλήνα της παροχής του αερίου βρίσκεται ένας αναδευτήρας που βοηθά τη μεταφορά μάζας μεταξύ του αερίου και του υγρού αποβλήτου και έχει μέγιστη ταχύτητα περιστροφής 2.000 στροφές/λεπτό (rpm).



Εικόνα 2 : Εσωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα της διάταξης

Στο Σχήμα 2 φαίνεται αναλυτικά το διάγραμμα ροής της διαδικασίας. Η επιθυμητή ποσότητα αποβλήτου, τοποθετείται στον αντιδραστήρα, αυτός ασφαλίζεται αεροστεγώς και ανοίγουμε τη βαλβίδα παροχής του N2. Όταν το απόβλητο αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία η βαλβίδα που ρυθμίζει τη ροή του τρέχοντος αερίου (V2) γυρίζει προς τη φιάλη του οξυγόνου οπότε επιτρέπεται η ροή του O2 και αρχίζει η υγρή οξείδωση. Κατά τη διάρκεια του πειράματος γίνεται η δειγματοληψία από τη βαλβίδα V5 αφού πρώτα κλείσει η βαλβίδα V4.

Στο διάγραμμα ροής της διάταξης υπάρχει μια βαλβίδα εκτόνωσης του αερίου (BPV, Back Pressure Valve) που υπάρχει για να διατηρεί την πίεση λειτουργίας σταθερή. Έτσι, όταν η πίεση του συστήματος τείνει να αυξηθεί εκτονώνεται κάποια ποσότητα αερίου για να αποφευχθεί η μεταβολή της πίεσης. [7]



Σχήμα 2 : Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας της υγρής οξείδωσης

4.2 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Αναλυτικά, όσον αφορά την πειραματική διαδικασία, τοποθετούνταν αρχικά στον αντιδραστήρα 350 ml δείγματος, το οποίο ουσιαστικά ήταν απόβλητο, αραιωμένο με δισαπιονισμένο νερό με αναλογία 1:10, απουσία ή παρουσία ομογενούς καταλύτη**.** Ακολουθούσε θέρμανση του συστήματος (υπό την συνεχή ροή αέριου αζώτου), μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει στην επιθυμητή τιμή. Όσον αφορά στην παροχή του αζώτου στο διάλυμα εξυπηρετούσε αφενός στην απομάκρυνση οποιασδήποτε εναπομένουσας ποσότητας οξυγόνου προκειμένου να αποφευχθεί οξείδωση του οργανικού ρύπου στο στάδιο της προθέρμανσης και αφετέρου στην αύξηση της πίεσης του συστήματος στην προκαθορισμένη τιμή για τη διεξαγωγή του πειράματος πριν την εισροή οξυγόνου. Τέλος, η παροχή αζώτου, συμβάλλει στο να διατηρηθεί το προς επεξεργασία απόβλητο στην υδάτινη φάση.

Τη χρονική στιγμή στην οποία η πίεση και η θερμοκρασία έφταναν τις επιθυμητές τιμές, σταματούσε η παροχή αζώτου και ξεκινούσε η παροχή οξυγόνου στο σύστημα. Η στιγμή που ξεκινούσε η εισροή οξυγόνου, αποτελούσε για κάθε πείραμα την στιγμή t=0. Κατά μέσο όρο, χρειαζόταν 30 λεπτά προθέρμανσης για να φτάσουμε στη χρονική στιγμή t=0 του πειράματος. Η θερμοκρασία, αλλά και η μερική πίεση του οξυγόνου, διατηρούνταν σταθερές καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, ενώ γινόταν σταθερή και συνεχής ανάδευση του διαλύματος στις 1000 rpm ώστε να διασφαλίζεται η καλή μεταφορά μάζας του οξυγόνου από την αέρια στην υγρή φάση.

Λήψη δειγμάτων ποσότητας γύρω στα 10 ml, γινόταν τις χρονικές στιγμές t=-40 στην οποία γινόταν λήψη δείγματος του αποβλήτου, πριν απο οποιαδήποτε προσθήκη ή επεξεργασία, t=-35, όπου το δείγμα ήταν απλά οξυνισμένο, t=-30, όπου ήταν η στιγμή κατά την οποία γινόταν προσθήκη του καταλύτη(αναλόγως με το πείραμα κάθε φορά) και ήταν το δείγμα για 5 λεπτά περίπου στον αναδευτήρα της διάταξης της υγρής οξείδωσης, t=0, t=15 min, t=30 min, t=60 min και t=120 min. Για να γίνει σωστή και ασφαλής δειγματοληψία, χρησιμοποιούνταν ειδικά γάντια, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονταν κατά την διεργασία.

4.3 Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης

Οι μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα, καθ' όλη την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας αφορούσαν τον Ολικό Οργανικό Άνθρακα (TOC), το Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) και το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD_5).

4.3.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας, περιγράφει κάθε οργανική (που περιέχει άνθρακα) ένωση, που διαλύεται στο νερό. Αποτελεί παράμετρο που χρησιμοποιείται συχνά για μικρές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης που ενδιαφέρουν ιδιαίτερα την παραγωγή πόσιμου νερού.

Για τις μετρήσεις του οργανικού άνθρακα, χρησιμοποιοήθηκαν δείγματα γύρω στα 5 ml από διάφορες χρονικές στιγμές καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας της υγρής οξείδωσης, φιλ-

τραρισμένα με φίλτρα RC 0,45 mm (PALL) και οι μετρήσεις έγιναν στο TOC Analyzer της εταιρείας Shimadzu -5050A. Πριν από κάθε μέτρηση, τοποθετούνταν στο δείγμα 50 μl HCl συγκέντρωσης 2N, για να μειωθεί το pH και ύστερα γινόταν αερισμός για 10 λεπτά, για να απομακρυνθεί ο ανόργανος άνθρακας που πιθανόν να υπήρχε στο δείγμα.

4.3.2 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Με τον όρο COD (Chemical Oxygen Demand) εννοούμε την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO_2 και H_2O. Αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους και ευρέως χρησιμοποιούμενους δείκτες μέτρησης του οργανικού φορτίου ενός αποβλήτου. Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του COD περιλαμβάνει τη προσθήκη ενός οξειδωτικού ($Cr_2O_7^{2-}$), ενός καταλύτη (συνήθως άλας Ag) και θειικού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Κατόπιν ακολουθεί η θέρμανση του δείγματος για 2 ώρες στους 150 0C και τέλος μέσω της μέτρησης της απορρόφησης προσδιορίζεται το COD. Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 ml αραιωμένου δείγματος αποβλήτου, τα οποία προστίθενται σε φιαλίδιο που περιέχει το αντιδραστήριο χώνευσης (86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου) και αφού το μίγμα αναδευτεί καλά, αφήνεται να θερμανθεί στους 150 ^{0}C για 2 ώρες. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 620 nm. Για να γίνει η μέτρηση, δεν χρειαζόταν να αραιωθεί παραπάνω το δείγμα, μιας και ήταν ήδη αριαωμένο με δισαπιονισμένο νερό σε αναλογία 1:10 πριν την υγρή οξείδωση. Η αραίωση πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ένδειξη του COD να βρίσκεται στην περιοχή μέτρησης του οργάνου, δηλαδή 0-1500 mg/L. Χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση, το φασματοφωτόμετρο Portable Data logging spectrophotometer της εταιρείας HACH, DR/2010. [13]

4.3.3 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD_5)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD) είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των περιεχόμενων οργανικών ουσιών στα υγρά απόβλητα.

Η μέτρηση του BOD_5 έγινε με την βαρομετρική μέθοδο OxiTop. Ουσιαστικά με τη μέθοδο αυτή, μετριέται η υποπίεση που δημιουργείται στη φιάλη από την κατανάλωση οξυγόνου. Η υποπίεση μετριέται ηλεκτρονικά, μετά από 5 μέρες επώασης του δείγματος και η μέτρηση αυτή για το συγκεκριμένο μέγεθος φιάλης και όγκο δείγματος, σχετίζεται με το BOD_5 του διαλύματος.

Για την μέτρηση, μεταφέρεται ο απαιτούμενος όγκος δείγματος στη σκουρόχρωμη φιάλη BOD (χωρητικότητας συνήθως 300 ml). Αν το δείγμα αναμένεται να έχει BOD μεγαλύτερο από 300 ml, αραιώνεται. Η φιάλη πωματίζεται αεροστεγώς με ειδικό πώμα "Oxi Top" που είναι εφοδιασμένο με ηλεκτρονικό σύστημα μέτρησης της υποπίεσης στη φιάλη και απ' ευθείας ηλεκτρονικής ένδειξης του καταναλωθέντος οξυγόνου (δηλαδή του BOD_5 σε mg/l) που αντιστοιχεί στην μετρούμενη υποπίεση. Το πώμα φέρει στο κάτω μέρος ειδικό υποδοχεά στον οποίο έχει προηγουμένως τοποθετηθεί ένας κόκκος KOH για την δέσμευση του εκλυόμενου CO_2 και αποφυγή αντιστάθμισης της πτώσης πίεσης στο εσωτερικό της φιάλης. Οι φιάλες τοποθετούνται σε σύστημα μαγνητικού αναδευτήρα σε θερμοστατούμενο επωαστικό κλίβανο όπου διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία 20^o C. [13]

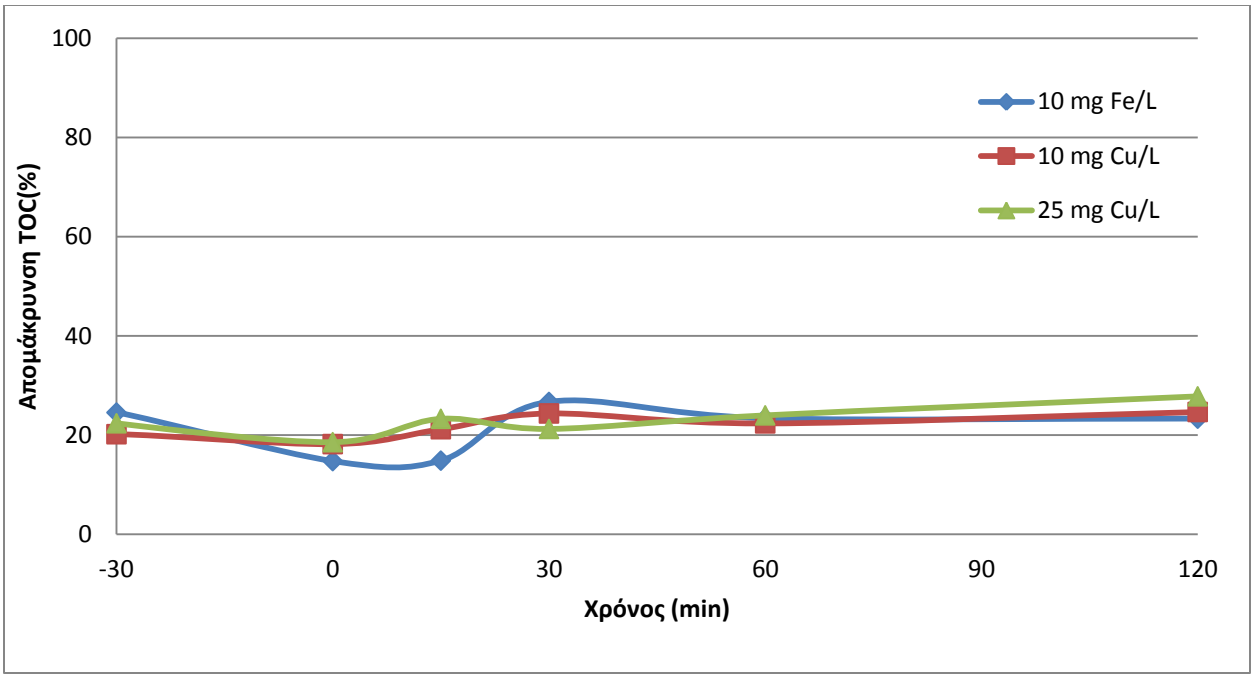
Κεφάλαιο 5

5.1 Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1.1 Η επίδραση διαφόρων καταλυτών

Στα πειράματα επίδρασης διαφόρων ομογενών καταλυτών, εξετάστηκαν οι καταλύτες $FeSO_4.7H_2O$ (Iron Sulfate heptahydrate) και $CuN_2O_6.3H_2O$ (Cupric nitrate trihydrate) ως προς την επίδρασή τους στην αποδόμηση του TOC σε οξυνισμένο απόβλητο όγκου 350 ml (pH= 2,5-2,6), αραιωμένο με διασπιονισμένο νερό με αναλογία 1:10. Τα πειράματα έγιναν στην σταθερή θερμοκρασία των 180^oC και σταθερή πίεση των 25 bar. Οι δόσεις των καταλυτών που εξετάστηκαν στα πειράματα αυτά ήταν 10 mg L^{-1} σιδήρου και χαλκού καθώς και 25 mg L^{-1} χαλκού.

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 2), οι διαφορές στην αποτελεσματικότητα των διαφόρων δόσεων των δύο καταλυτών, είναι ελάχιστες. Λίγο μεγαλύτερη αποδόμηση, παρουσιάζει το πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε ο χαλκός ως καταλύτης στη συγκέντρωση των 25 mg L^{-1}, αλλά και πάλι, η τελική αποδόμηση, η οποία φτάνει το 28%, δεν είναι ικανοποιητική. Από το διάγραμμα ,συγκρίνοντας την αποτελεσματικότητα της ίδιας δόσης(10 mg L^{-1}) για τους δύο διαφορετικούς καταλύτες, η διαφορά στην τελική αποδόμηση είναι ελάχιστη έως και μηδαμινή. Διαφορά παρατηρείται την στιγμή που οξυνίστηκε το δείγμα και προστέθηκε η δόση του καταλύτη ,μέχρι και την στιγμή 0 που ξεκινά η υγρή οξείδωση. Στην περίπτωση του χαλκού, υπάρχει μια πιο ήπια αύξηση της απομάκρυνσης, ενώ στην περίπτωση του σιδήρου, υπάρχουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις μέχρι το πέρας της υγρής οξείδωσης.



Διάγραμμα 2 : Επίδραση διαφόρων καταλυτών, σε διάφορες συγκεντρώσεις σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας(180 ^{o}C) pH=2,0 και πίεσης (25 bar), TOC_o=105 mg L^{-1} .

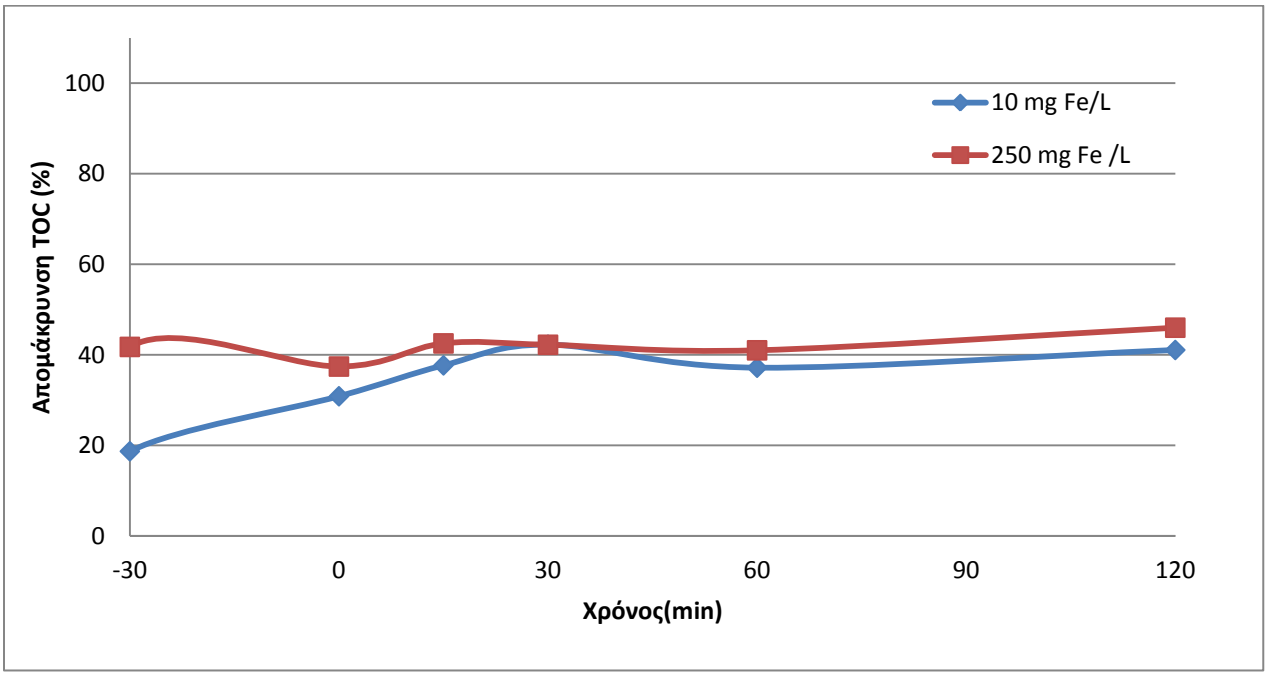
5.1.2 Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

5.1.2.1 Ιόντα σιδήρου

Για την μελέτη της επίδρασης της δόσης του καταλύτη των ιόντων σιδήρου($FeSO_4.7H_2O$), πραγματοποιήθηκαν πειράματα, όπου μεταβαλλόταν η δόση του καταλύτη από 10 έως και 250 mg L^{-1}, για την αποδόμηση 350 ml αποβλήτου, σε θερμοκρασία 180^{o}C και σε σταθερή μερική πίεση 25 bar. Και στα δύο πειράματα, το δείγμα ήταν οξυνισμένο σε pH που κυμαινόταν στην τιμή 2,0.

Ένα μεγάλο μέρος της απομάκρυνσης του TOC πραγματοποιείται αφού το δείγμα έχει οξυνιστεί ,έχει προστεθεί ο καταλύτης σε αυτό και έχει αρχίσει η θέρμανση του συστήματος. Στη συνέχεια, η περαιτέρω αποδόμηση που παρατηρείται είναι πολύ μικρή, χωρίς καμία ιδιαίτερη αύξηση. Υπάρχει μεγαλύτερη αποδόμηση στην περίπτωση που η δόση του καταλύτη είναι η μεγαλύτερη(250 mg L^{-1}) φτάνοντας σε ποσοστό απομάκρυνσης έως και 46% μετά από 2 ώρες

επεξεργασίας. Εφόσον δεν υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη διαφορά στην αποτελεσματικότητα των δύο δόσεων που δοκιμάστηκαν, για λόγους κυρίως οικονομικούς, στην περίπτωση που επιλέγαμε τον σίδηρο ως καταλύτη στην υγρή οξείδωση, για την επεξεργασία των αποβλήτων οινοποιείου, θα επιλεγόταν η δόση των 10 mg L^{-1} η οποία οδήγησε σε ποσοστό αποδόμησης 41-42% μετά από σαράντα λεπτά επεξεργασίας.



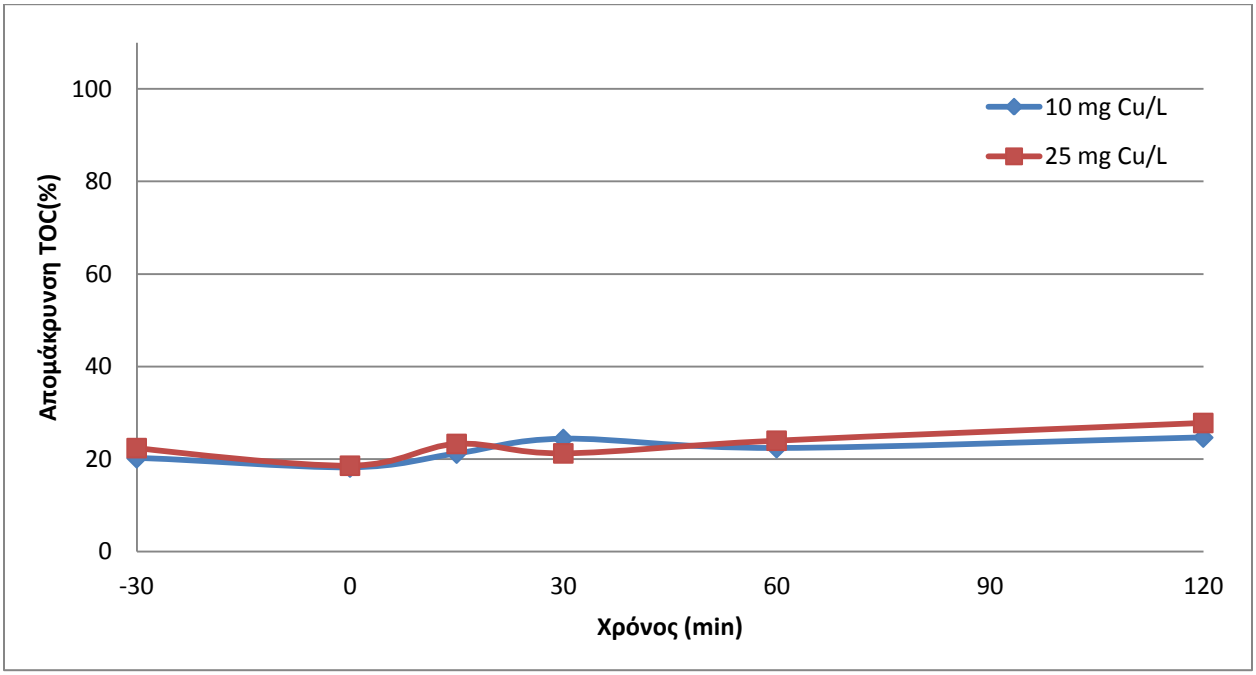
Διάγραμμα 3 : Επίδραση της δόσης του καταλύτη($FeSO_4.7H_2O$) σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας(180 ^oC) ,pH=2,0 και πίεσης (25 bar), TOC_o=122 mg L^{-1}.

5.1.2.2 Ιόντα χαλκού

Για την μελέτη της επίδραση της δόσης του νιτρικού χαλκού($CuN_2O_6.3H_2O$) στην αποδόμηση του δείγματος, έγιναν δύο πειράματα, στα οποία υπήρχαν δόσεις 10 mg L^{-1} και 25 mg L^{-1} αντίστοιχα, σε 350 ml οξυνισμένου δείγματος(pH=2,0), αραιωμένου με υπερκάθαρο νερό σε αναλογία 1:10, στη σταθερή πίεση των 25 bar και σταθερή την θερμοκρασία στους 180^oC.

Όπως και με την χρήση των ιόντων σιδήρου ($FeSO_4.7H_2O$), έτσι και με τα πειράματα με τον νιτρικό χαλκό, η ουσιαστική αποδόμηση του αποβλήτου, έγινε στην χρονική στιγμή που το δείγμα

οξυνίστηκε (t= -30) πριν προστεθεί ο καταλύτης, ενώ κατά την διάρκεια του πειράματος της υγρής οξείδωσης, ελάχιστη ήταν η παραπάνω αποδόμηση . Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι όντως το pH από 4 και κάτω [10] ,βοηθά ιδιαίτερα στην μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου προκαλώντας την κροκίδωση κολλοειδών που περιέχονται σε αυτό και αποτελούν τμήμα του ρυπαντικού φορτίου του. Επίσης στην περιοχή αυτή του pH, ευνοείται η δημιουργία ελευθέρων ριζών OH, οι οποίες αποτελούν ισχυρό οξειδωτικό με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η αποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου [21]. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4), η διαφορά στην αποδόμηση του αποβλήτου με βάση την ποσότητα του καταλύτη που τοποθετήθηκε, ήταν ελάχιστη μεταξύ των δόσεων 10 και 25 mg L^{-1}, με την δόση των 25 mg L^{-1} να έχει λίγο καλύτερο αποτέλεσμα, φτάνοντας την ποσοστιαία απομάκρυνση του TOC στο 28%.



Διάγραμμα 4 : Επίδραση της δόσης του καταλύτη($CuN_2O_6.3H_2O$) σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας(180 ^oC) ,pH=2,0 και πίεσης (25 bar).

5.1.3 Η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου (H_2O_2)

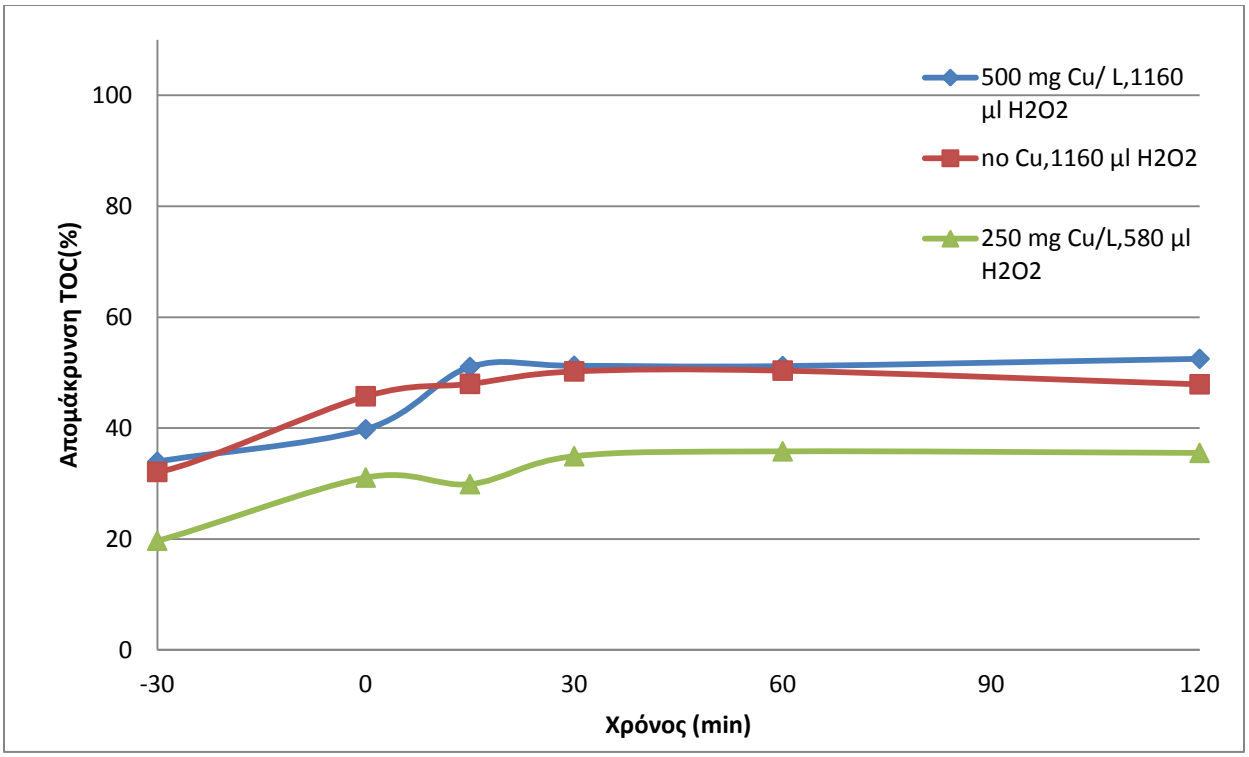
Το υπεροξείδιο είναι μία ουσία φιλική προς το περιβάλλον, αφού η οξειδωτική δράση του δεν δημιουργεί τοξικά παραπροϊόντα (σε αντίθεση με άλλα ισχυρά οξειδωτικά μέσα όπως το χλώριο, το νιτρικό οξύ και το όζον) και η περίσσεια του καταστρέφεται πλήρως είτε με θέρμανση είτε καταλυτικά [20] . Είναι ικανή να παράγει ισχυρά οξειδωτικά, όπως ρίζες υδροξυλίου, με αποτέλεσμα να επιταχύνει την αποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου [10]. Η βέλτιστη συγκέντρωση του υπεροξειδίου για την μέγιστη αποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου έχει ερευνηθεί σε αρκετές μελέτες, με βασικό συμπέρασμα το γεγονός ότι ούτε η πολύ χαμηλή αλλά ούτε και η πολύ υψηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική. Η πολύ χαμηλή συγκέντρωση δεν έχει ιδιαίτερα αποτελέσματα λόγω της χαμηλής παραγωγής ριζών και ως εκ τούτου χαμηλή απόδοση, ενώ σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση το υπεροξείδιο δημιουργεί ρίζες υδροξυλίου που αντιδρούν μεταξύ τους, μειώνοντας την απόδοση της διεργασίας, οπότε μία βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης του υπεροξειδίου είναι η καλύτερη επιλογή για να υπάρξουν τα επιθυμητά αποτελέσματα στην επεξεργασία αποβλήτων οινοποιείου.

Επίσης, η καταλυτική υγρή οξείδωση σε συνδυασμό με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου, οδηγεί στον σχηματισμό ενδιάμεσων οργανικών παραγώγων των οποίων ένα μέρος μετατρέπεται, κατά την εξέλιξη της οξείδωσης ,σε διοξείδιο του άνθρακα και το υπόλοιπο παραμένει στο επεξεργασμένο απόβλητο. Τα παραμένοντα αυτά ενδιάμεσα παράγωγα, παρουσιάζουν χαμηλότερη τοξικότητα και αυξημένη ικανότητα βιοαποικοδόμησης, σε σχέση με τα αρχικά οργανικά συστατικά [21].

Από τα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν, φαίνεται πως η χρήση του νιτρικού χαλκού ως καταλύτη στην υγρή οξείδωση των αποβλήτων οινοποιείου, είναι περισσότερο αποτελεσματική από αυτήν του σιδήρου, μιας και έχουμε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του TOC, άρα και του ρυπαντικού φορτίου (Διάγραμμα 2). Ουσιαστικά η τελική ποσοστιαία αποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου μετά το πέρας των 120 λεπτών με τη χρήση ίσης συγκέντρωσης καταλυτών, του νιτρικού χαλκού, είναι μεγαλύτερη από αυτήν με τη χρήση του σιδήρου με αντίστοιχα αποτελέσματα 27% και 24%. Γι’ αυτό και τα πειράματα με προσθήκη υπεροξειδίου, έγιναν μό-

νο σε συνδυασμό με χρήση νιτρικού χαλκού. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου (H_2O_2) που χρησιμοποιήθηκαν είναι 500 mg L^{-1} και 1000 mg L^{-1}. Στην πρώτη δόση, η συγκέντρωση του χαλκού ήταν στα 250 mg L^{-1}, ενώ στην δεύτερη, η δόση του χαλκού ήταν αντίστοιχα η διπλάσια. Για να φανεί καθαρότερα η επίδραση του υπεροξειδίου στην υγρή οξείδωση του συγκεκριμένου αποβλήτου, πραγματοποιήθηκε πείραμα χωρίς καμία προσθήκη καταλύτη, μόνο με προσθήκη H_2O_2 στην συγκέντρωση των 107 mg L^{-1} . Και στα τρία παραπάνω πειράματα, η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 200 ^oC, η πίεση επίσης σταθερή στα 25 bar, το pH κυμαινόταν στην τιμή 2,0 και ο όγκος του αποβλήτου ήταν σταθερά στα 350 ml, αραιωμένο με υπερκάθαρο νερό με αναλογία 1:10.

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 5), μεγαλύτερη αποδόμηση του TOC, φτάνοντας το 52% μετά από 15 λεπτά επεξεργασίας ,έχουμε στην περίπτωση που η δόση του υπεροξειδίου αλλά και του καταλύτη είναι οι μεγαλύτερες, δηλαδή το υπεροξείδιο σε συγκέντρωση 1000 mg L^{-1} και ο καταλύτης σε συγκέντρωση 500 mg L^{-1}. Άξιο ενδιαφέροντος βέβαια, είναι το γεγονός ότι η αποδόμηση του TOC στην περίπτωση που δεν προστέθηκε καθόλου καταλύτης είναι αρκετά κοντά στο καλύτερο αποτέλεσμα, φτάνοντας το ποσοστό του 48%. Είναι προφανής λοιπόν, η μεγάλη επίδραση του υπεροξειδίου στην επεξεργασία των αποβλήτων του οινοποιείου με την μέθοδο της υγρής οξείδωσης. Η αποδόμηση που πετυχαίνεται με την προσθήκη χαλκού στην συγκέντρωση των 250 mg L^{-1} σε συνδυασμό με την προσθήκη υπεροξειδίου σε συγκέντρωση 500 mg L^{-1}, δεν έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Φτάνει το ποσοστό του 35%, που είναι αποτέλεσμα το οποίο συναντήθηκε και σε παραπάνω πειράματα. Και στις τρεις περιπτώσεις, όπως απεικονίζει και το σχετικό διάγραμμα που ακολουθεί, η ουσιαστική αποδόμηση γίνεται μεταξύ των χρονικών στιγμών -30 έως 15 λεπτών, ενώ από τα 15 λεπτά, μέχρι το πέρας του πειράματος στα 120 λεπτά, δεν υπάρχει καμία επιπλέον αποδόμηση. Το ότι τα καλύτερα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων εμφανίζονται στα συγκεκριμένα πειράματα, οφείλεται και στο γεγονός ότι αυξήθηκε η θερμοκρασία από τους 180 ^oC στους 200 ^oC.



Διάγραμμα 5 : Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου(H_2O_2) σε συνδυασμό με προσθήκη καταλύτη ($CuN_2O_6.3H_2O$), σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (200 ^oC), pH = 2,4-2,5 και πίεσης (25 bar).

Κεφάλαιο 6

6.1 Συμπεράσματα

1. Η υγρή οξείδωση, λαμβάνει χώρα και υπάρχει αποτέλεσμα, τα πρώτα 30 λεπτά της διεργασίας, ενώ μέχρι το πέρας των 120 λεπτών της, δεν πραγματοποιείται σχεδόν καθόλου περαιτέρω οξείδωση του αποβλήτου.

2. Σε όλα τα πειράματα της υγρής οξείδωσης, όποιες κι αν ήταν οι συνθήκες, φαίνεται από τα διαγράμματα, ότι η ουσιαστική αποδόμηση γίνεται στην αρχή του πειράματος, την στιγμή που το απόβλητο οξινίζεται και το pH έχει τιμές κοντά 2,0. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι όντως το pH από 4 και κάτω, βοηθά ιδιαίτερα στην μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου.

3. Με την προσθήκη του υπεροξειδίου (H_2O_2), είναι φανερό ότι η αποδόμηση είναι μεγαλύτερη αφού δρα ως ισχυρό οξειδωτικό. Μεγαλύτερη απομάκρυνση ρυπαντικού φορτίου, επιτεύχθηκε σε συνδυασμό με την προσθήκη του νιτρικού χαλκού ως καταλύτη, αν και πάλι τα αποτελέσματα δεν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Στην περίπτωση αυτή είχαμε αντίδραση που μιμείται κάποια αντίδραση Fenton.

4. Στην διεργασία της υγρής οξείδωσης, στην περίπτωση που επιλέχθηκε ο σίδηρος ως καταλύτης ($FeSO_4.7H_2O$), η συγκέντρωση του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε αποδείχθηκε πως δεν επηρέασε ιδιαίτερα την αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία του αποβλήτου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις καταλύτη 10 mg L^{-1} και 250 mg L^{-1} και ενώ η διαφορά στις συγκεντρώσεις ήταν αρκετά μεγάλη, η αποδόμηση που αντίστοιχα είχαν ως αποτέλεσμα ήταν περίπου η ίδια. Συμπερασματικά λοιπόν, η χρήση των ιόντων του σιδήρου ως καταλύτη στην διεργασία της υγρής οξείδωσης υπό συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, χωρίς προσθήκη υπεροξειδίου, δεν ενδείκνυται , μιας και η απόδομηση του ρυπαντικού φορτίου δεν είναι ικανοποιητική, φτά-

νοντας μόνο το 23% και καθώς παρατηρείται, πως όσο μεγάλη συγκέντρωση σιδήρου χρησιμοποιήσουμε, τα αποτελέσματα θα είναι τα ίδια.

5. Χρησιμοποιώντας ως καταλύτη στην υγρή οξείδωση τον νιτρικό χαλκό ($CuN_2O_6.3H_2O$), υπήρχε μεγαλύτερη αποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου στο απόβλητο απ' ότι χρησιμοποιώντας τα ιόντα σιδήρου. Δοκιμάστηκαν σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, χωρίς την προσθήκη υπεροξειδίου, δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού χαλκού, 10 mg L^{-1} και 25 mg L^{-1}, με την δεύτερη να είναι λίγο αποδοτικότερη στην αποικοδόμηση του ρυπαντικού φορτίου του αποβλήτου με ποσοστό απομάκρυνσης του TOC 28%, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση προκάλεσε ποσοτιαία μείωση του TOC 25%.

6. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο καταλυτών, σε σταθερές συνθήκες πίεσης(25 bar) και θερμοκρασίας (180^oC) ,σε αραιωμένο με αναλογία 1:10 με δισαπιονισμένο νερό, απόβλητο με pH≈2,5 , αυτά με την προσθήκη νιτρικού χαλκού ως καταλύτη στην υγρή οξείδωση, είναι περισσότερο ικανοποιητικά, με βέλτιστη την δόση των 25 mg Cu L^{-1} και με τελική ποσοστιαία απομάκρυνση του TOC 28%.

7. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τον ρυθμό της αντίδρασης. Όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία έχουμε κατά την επεξεργασία, τόσο μεγαλύτερη και ταχύτερη αποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου έχουμε. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε και είχε τα βέλτιστα αποτελέσματα με την μεγαλύτερη απομάκρυνση ρυπαντικού φορτίου, είναι αυτή των 200^oC.

8. Η μέθοδος της υγρής οξείδωσης, δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, όσον αφορά την απορρύπανση του υγρού αποβλήτου του οινοποιείου. Άρα, η μέθοδος αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτο στάδιο επεξεργασίας πριν το βιολογικό καθαρισμό του αποβλήτου.

6.2 Προτάσεις

Στα πλαίσια της εξέλιξης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα μπορούσε να:

- Συνδιαστεί η μέθοδος της υγρής οξείδωσης με μία ή περισσότερες επιπλέον μεθόδους επεξεργασίας
- Να μελετηθεί εκτενέστερα η προσθήκη κι άλλων διαφορετικών καταλυτών στην υγρή οξείδωση
- Να εφαρμοστεί η μέθοδος της υγρής οξείδωσης σε άλλα παρεμφερή απόβλητα (όπως τα αγροβιομηχανικά), διαφορετικής σύστασης από αυτή του οινοποιείου και διαφορετικού φορτίου, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την αποτελεσματικότητα της υγρής οξείδωσης ως μέθοδο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Βιβλιογραφία

1. 5^{ο} Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, «Εκκίνηση και λειτουργία μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων οινοποιείου- αποστακτηρίου», Λέσβος, Σεπτέμβριος 1997
2. Κατσώνη Α., Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης: «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»,Επιβλέπων Καθηγητής: Διονύσης Μαντζαβίνος , «Επεξεργασία Αποβλήτου Κατεργασίας Βρώσιμης Ελιάς με Υγρή Οξείδωση » , Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος , Χανιά, 2007
3. Melamane X.L, Strong P.J and Burgess J.E, «Treatment of Wine Distillery Wastewater: A Review with Emphasis on Anaerobic Membrane Reactors, Department of Biochemistry, Microbiology and Biotechnology», Rhodes University, April 2007
4. Ε. Γρηγοροπούλου, ΔΠΜΣ (Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών), «Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων, Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων », 2005
5. Γεωργακάκη Δ., , «Περιβάλλον και Γεωργο- Πτηνο-Κτηνοτροφικές Εγκαταστάσεις», Πανεπιστημιακές σημειώσεις με τίτλο «Διαχείρηση αποβλήτων», Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής , Εργαστήριο Γεωργικών Κατασκευών, Αθήνα 2008
6. Πηλίδης Γ., «Δημιουργία Διασυνοριακού Κέντρου Υποστήριξης Μ.Μ.Ε για την Πιστοποίηση , Τυποποίηση και Εμπορευματοποίηση Παραδοσιακών Προϊόντων», Πρόγραμμα Κοινοτικής Πρωτοβουλίας Interreg III, Ελλάδα-Ιταλία 2000-2006
7. Νούλη Αικ., Μεταπτυχιακή Διατριβή «Καταλυτική Υγρή Οξείδωση Πρότυπων Διαλυμάτων Βενζοϊκού Οξέος», Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά, Μάρτιος 2010
8. L.H van Schoor, «Guidelines for the management of wastewater and solid waste at existing wineries», Μάρτιος 2005

9. Antonio G Brito, João Peixoto, José M. Oliveira, José A.Oliveira, Christina Costa, Regina Nogueira and Ana Rodrigues, « Brewery and winery wastewater treatment :Some focal points of design and operation»
10. Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I., Matzavinos D., Diamadopoulos E., « Treatment of municipal landfill leachate by catalytic wet air oxidation: Assessment of the role of operating parameters by factorial design», Chania 2011
11. Metcalf &Eddy, Tchobanoglous G., Franklin L. Burton and H. David Stensel, «Wastewater Engineering: Treatment and Reuse», May 2002
12. Heponiemi A., Rahikka L., Lassi U. and Kuokkanen T., «Catalytic oxidation of industrial wastewaters - a comparison study using different αnalyzing methods», Department of Chemistry, University of Oulu, Finland
13. Νταρακάς Ε., Επ. Καθηγητής, «Διεργασίες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής & Τεχνικής Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη 2010
14. Bhargava, S. K., J. Tardio, J. Prasad, K. Foger, D. B. Akolekar, S. C. Grocott, (2006), Review of Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation, Australia, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, pp. 1221-1258
15. Μαντζαβίνος Δ., Μεταπτυχιακές σημειώσεις, «Η Υγρή Οξείδωση στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
16. Έρευνα με αντικείμενο τις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης, Χρηματοδότηση από το Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης 2000 – 2006
17. Patria L., Maugans C., Ellis C., Belkhodja M., Cretenot D., Luck F., Copa B., «Wet Air Oxidation Processes», 2004
18. Andreozzi R., Caprio V., Isola A., Marotta R., «Catalysis Today», Industrial Chemical Engineering, (1999)
19. Li, L., C. Peishi, F. G. Earnest, Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds, AIChE J., pp. 1687-1697, (1991)
20. http://www.chem.uoa.gr/

21. Λοϊζίδου Μ., «Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2006