



Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
“Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος”

Μεταπτυχιακή Διατριβή

***“Καταλυτική Υγρή Οξείδωση Πρότυπων Διαλυμάτων
Βενζοϊκού Οξέος”***



ΝΟΥΛΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ
Διπλωματούχος Μηχανικός Περιβάλλοντος

Εξεταστική Επιτροπή:

Αν. Καθηγητής Μαντζαβίνος Διονύσιος (επιβλέπων)

Καθηγητής Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Καθηγητής Καλογεράκης Νικόλαος

Χανιά

Μάρτιος 2010

*Αφιερώνεται,
στην οικογένειά μου και
σε όσους είναι δίπλα μου*

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, με θέμα «Καταλυτική υγρή οξείδωση πρότυπων διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος», εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Επιστημονικός υπεύθυνος της ερευνητικής αυτής εργασίας ήταν ο αναπληρωτής καθηγητής κ. Διονύσιος Μαντζαβίνος, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση του θέματος, την άριστη συνεργασία μας, την υπομονή του για το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε από την εκτέλεση των πειραμάτων μέχρι την παρουσίαση της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στη Δρ. Μηχανικό Περιβάλλοντος Θεοδώρα Βελεγράκη για την καθημερινή και ουσιαστική βοήθεια και υποστήριξη που μου προσέφερε.

Ευχαριστώ πολύ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής: τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και τον Καθηγητή κ. Νίκο Καλογεράκη , για το χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και όλους όσους ήταν πραγματικά δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια στα Χανιά και συνεχίζουν ακόμη να με στηρίζουν.

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έγινε μελέτη της αποτελεσματικότητας μιας εκ των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης στην επεξεργασία πρότυπης οργανικής ένωσης. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η επίδραση της υγρής καταλυτικής οξείδωσης στην αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος.

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ως προς την υγρή φάση και συνεχούς έργου ως προς την αέρια φάση. Όλα τα όργανα που συνέθεσαν την πειραματική διάταξη είναι κατασκευασμένα από την εταιρεία Parr Instrument.

Τα κύρια πειράματα στηρίχθηκαν στον Πειραματικό Σχεδιασμό και συγκεκριμένα στην ανάπτυξη ενός πλήρους σχεδίου 2^4 . Έτσι, μελετήθηκε η αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος συναρτήσει των εξής τεσσάρων παραμέτρων: α) της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα, β) της μερικής πίεσης του οξυγόνου, γ) της αρχικής συγκέντρωσης του βενζοϊκού οξέος και δ) της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Περιεχόμενα	iii
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Υγρά Απόβλητα και Επεξεργασία τους	1
1.2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης.....	5
1.2.1 ΠΟΜΑ και Ρίζες Υδροξυλίου	5
1.2.2 Επιλογή μιας ΠΟΜΑ.....	6
1.2.3 Κατηγοριοποίηση των ΠΟΜΑ.....	7
1.2.4 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των ΠΟΜΑ	8
Κεφάλαιο 2 Υγρή Οξείδωση και Καταλυτική Υγρή Οξείδωση	10
2.1 Γενικά	10
2.2 Μηχανισμός Υγρής Οξείδωσης.....	14
2.3 Κινητική Υγρής Οξείδωσης	16
2.4 Κόστος Υγρής Οξείδωσης.....	18
2.5 Εφαρμογές Υγρής Οξείδωσης.....	19
Κεφάλαιο 3 Παραγοντικός Σχεδιασμός.....	20
3.1 Γενικά	20
3.2 Πλήρη Παραγοντικά Σχέδια.....	21
3.2.1 Γενικά Πλήρη Παραγοντικά Σχέδια.....	21
3.2.2 Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός Δύο Επιπέδων.....	21
3.3 Κλασματικός Παραγοντικός Σχεδιασμός.....	22
3.4 Εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού στην καταλυτική υγρή οξείδωση	22
Κεφάλαιο 4 Καταλυτική Υγρή Οξείδωση Πρότυπων Υδατικών Διαλυμάτων Βενζοϊκού Οξέος	26
4.1 Γενικά	26
4.2 Πειραματική Διάταξη και Λειτουργία.....	27
4.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας και ανάλυσης των δειγμάτων	30
4.4 Προκαταρκτικά Πειράματα Υγρής Οξείδωσης.....	32
4.5 Επιλογή Καταλύτη και Συνθηκών Λειτουργίας.....	34
4.5.1 Επίδραση Ομογενούς Καταλύτη	34
4.5.2 Επίδραση Θερμοκρασίας Λειτουργίας.....	36
4.5.3 Επίδραση Μερικής Πίεσης Οξυγόνου.....	37
4.6 Μεθοδολογία Παραγοντικού Σχεδιασμού.....	38
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα και Προτάσεις	45
5.1 Συμπεράσματα.....	45
5.2 Προτάσεις.....	47
Βιβλιογραφία	48

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Υγρά Απόβλητα και Επεξεργασία τους

Η υδρόσφαιρα ορίζεται ως το σύνολο των θαλάσσιων και φρέσκων υδάτινων πόρων του πλανήτη. Τα θαλάσσιο νερό αποτελεί το 94% του συνόλου των υδάτινων πόρων και καλύπτει το 71% περίπου της επιφάνειας της γης. Το φρέσκο νερό (6% του συνόλου των υδάτινων πόρων) κατανέμεται ως ακολούθως:

- 27% στα καλύμματα των πάγων (glacial)
- 72% στα υπόγεια ρεύματα (ground water)
- 1% στην επιφάνεια (surface water), π.χ. λίμνες, ποταμοί, ρεύματα.

Είναι προφανές ότι ένα μέρος μόνο των επιφανειακών νερών είναι άμεσα διαθέσιμο για ανθρώπινη χρήση (περίπου 9.000 km³)

Η χρήση του νερού διακρίνεται σε:

- i) αστική (οικίες, εμπορικές περιοχές, ιδρύματα και κέντρα αναψυχής)
- ii) βιομηχανική
- iii) δημόσια (πυρόσβεση, πλύσιμο δρόμων και πάρκων) και
- iv) νερό που 'χάνεται' λόγω διαρροών στο σύστημα διανομής ή δεν 'μετريέται' λόγω παράνομης χρήσης, μη σωστής χρήσης των μετρητών κλπ.

Κάθε κοινότητα παράγει ετησίως τεράστιες ποσότητες αποβλήτων (στερεών και υγρών) ως αποτέλεσμα των οικιακών και βιομηχανικών της δραστηριοτήτων. Το 90% περίπου όλων των αποβλήτων απαντά σε υγρή μορφή. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες μπορούν να θεωρηθούν ως μια πολύπλοκη διεργασία η οποία χρησιμοποιεί πρώτες ύλες, ανάμεσα στις οποίες και νερό, και παράγει χρήσιμα προϊόντα καθώς και απόβλητα τα οποία πρέπει να επιστραφούν στη φύση.

Ανάλογα με την προέλευση τους τα απόβλητα διακρίνονται σε:

- αστικά, που προέρχονται από οικίες, γραφεία, ιδρύματα, εμπορικές περιοχές, εγκαταστάσεις αναψυχής κλπ.
- βιομηχανικά, που προέρχονται από βιομηχανίες και βιοτεχνίες,
- νερά διήθησης, που δέχεται το αποχετευτικό σύστημα λόγω διαρροών σε σωληνώσεις και τοιχώματα και νερά εισροής από λούκια, σιντριβάνια, πλύσιμο δρόμων κλπ,
- βρόχινα.

Τα υγρά απόβλητα έχουν ως βάση το νερό, το οποίο στη φύση ανακυκλώνεται συνεχώς. Η εξάτμιση των θαλασσών κι άλλων υδάτινων μαζών και η διαπνοή των φυτών εμπλουτίζει την ατμόσφαιρα με νερό. Το νερό επαναφέρεται στη γη με βροχοπτώσεις και χιονοπτώσεις όπου χρησιμοποιείται εν μέρει από φυτά, ζώα και τον άνθρωπο πριν τελικά οδηγηθεί και πάλι στη θάλασσα (μέσω ποταμών κι υπόγειων ρευμάτων). Ωστόσο, ένα ελάχιστο ποσοστό των συνολικών υδάτινων πόρων είναι άμεσα διαθέσιμο για χρήση. Οι ανάγκες χρήσης ποικίλουν (παραγωγικές διεργασίες, πόση, άρδευση, καθαριότητα, αναψυχή κλπ) κι αναλόγως ποικίλει κι η απαιτούμενη ποιότητα. Για παράδειγμα, το 69% του φρέσκου νερού χρησιμοποιείται στη γεωργία, ενώ το 23% στη βιομηχανία και το 8% για οικιακή χρήση.

Η σύσταση (και κατ' επέκταση η ποιότητα) του νερού επηρεάζεται άμεσα από την ανθρώπινη δραστηριότητα, καθώς αυτή μπορεί να οδηγήσει σε ποιοτική υποβάθμιση του νερού. Οι φυσικές διεργασίες προσδίδουν κάποια ικανότητα αυτοκαθαρισμού του νερού. Στις προϊστορικές κοινωνίες η ανθρώπινη δραστηριότητα ήταν περιορισμένη (2000-4000 kcal/άτομο) και δεν υπήρχε ουσιαστικός κίνδυνος υποβάθμισης των οικοσυστημάτων μιας και δεν ξεπερνιόταν η ικανότητα αυτοκαθαρισμού. Στις σύγχρονες κοινωνίες ωστόσο, η μέση ανθρώπινη δραστηριότητα έχει αυξηθεί σε 40000 kcal/άτομο ενώ κι ο ανθρώπινος πληθυσμός έχει πολλαπλασιασθεί. Ως αποτέλεσμα, η παραγωγή υγρών αποβλήτων γίνεται με ρυθμούς πολύ μεγαλύτερους από τους φυσικούς ρυθμούς αυτοκαθαρισμού και διαγράφεται σοβαρότατος κίνδυνος διαταραχής των ισορροπιών. Επιπλέον δε, θα πρέπει να αναφερθεί και το γεγονός ότι λόγω της τεράστιας αύξησης της χρήσης του νερού έχουν μειωθεί σημαντικά τα

συνολικά αποθέματα νερού. Εκτός από την μεγάλη αύξηση στην ποσότητα υγρών αποβλήτων, τα τελευταία χρόνια έχει σημαντικά αυξηθεί κι η τοξικότητα των αποβλήτων λόγω της ανεξέλεγκτης διάθεσης νέων συνθετικών τοξικών ουσιών που παράγονται από την παραγωγική διαδικασία. Οι τοξικές ουσίες κι οι παθογόνοι οργανισμοί που περιέχονται στα υγρά απόβλητα αποτελούν σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία.

Είναι προφανές ότι οι ανάγκες για προστασία της δημόσιας υγείας και των φυσικών οικοσυστημάτων επιβάλλουν την ανθρώπινη παρέμβαση με επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν τη διάθεση τους. Η επεξεργασία των αποβλήτων δεν πρέπει να αποτελεί πανάκεια για την αλόγιστη χρήση των νερών και την παραγωγή αποβλήτων. Αντίθετα η αποτελεσματική παρέμβαση απαιτεί υπολογισμό των αναγκών επεξεργασίας κατά τη σύλληψη και προγραμματισμό της παραγωγικής διαδικασίας.

Η ανάγκη για οργανωμένη διάθεση των υγρών αποβλήτων έγινε αντιληπτή από πολύ νωρίς. Έτσι στα Μινωικά ανάκτορα αλλά και στην Αρχαία Ρώμη είχαν κατασκευαστεί αποχετευτικοί αγωγοί που στόχευαν στη διοχέτευση των βρόχινων νερών. Στα μέσα του 19^{ου} αιώνα άρχισαν να κατασκευάζονται μεικτά αποχετευτικά συστήματα, δηλ. τόσο για βρόχινά νερά όσο και για αστικά απόβλητα. Η αντιμετώπιση αυτή γρήγορα οδήγησε σε υγειονομικά προβλήματα, οπότε συνειδητοποιήθηκε η ανάγκη για κατασκευή χωριστών συστημάτων αποχέτευσης βρόχινων νερών κι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων προερχομένων από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Έτσι χρησιμοποιήθηκε χημική καθίζηση των αποβλήτων στις ΗΠΑ το 1887 κάτι που είχε πρωτοδοκιμαστεί στην Αγγλία το 1762. Το 1868 κατασκευάστηκε στην Αγγλία το πρώτο αμμοδιωλιστήριο, ενώ αερισμός των λυμάτων χρησιμοποιήθηκε το 1882. Το πρώτο χαλικοδιωλιστήριο (ετερογενής βιολογική διεργασία) κατασκευάστηκε στην Αγγλία το 1893. Η πρώτη σηπτική δεξαμενή Imhoff επινοήθηκε το 1904 στην Γερμανία, ενώ το 1911 κατασκευάστηκε για πρώτη φορά στις ΗΠΑ. Η διεργασία της ενεργούς ιλύος, που και σήμερα αποτελεί τη βασικότερη μέθοδο επεξεργασίας, επινοήθηκε το 1916 στις ΗΠΑ.

Σήμερα η τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων έχει προαχθεί σημαντικότερα με τη συνεχή επινόηση νέων διεργασιών που στοχεύουν στην αποφυγή της ρύπανσης, την

ελαχιστοποίηση παραγωγής αποβλήτων και την επαναχρησιμοποίηση μέσω της ανακύκλωσης ή ανάκτησης [1].

Οι συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία ρυπασμένων επιφανειακών νερών και υγρών αποβλήτων είναι φυσικοχημικές, θερμικές ή βιολογικές διεργασίες. Συγκεκριμένα η κροκίδωση και καταβύθιση και η συμβατική διήθηση δεν εμφανίζονται ιδιαίτερα αποτελεσματικές ειδικά σε μικρές συγκεντρώσεις. Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα (PAC και GAC) καθώς και η αντίστροφη ώσμωση οδηγεί σε αποτελεσματική απομάκρυνση των ουσιών. 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, παρουσιάζουν αργούς ρυθμούς διάσπασης και η διάθεση της ενεργούς ιλύος αποτελεί σημαντικό πρόβλημα. 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).

Ωστόσο η λύση στο πρόβλημα της ρύπανσης δεν είναι οριστική αλλά αυτό που επιτυγχάνεται ουσιαστικά είναι η μεταφορά του ρυπαντικού φορτίου από την υγρή στη στερεή φάση.

Κάτω από το φως όμως της ισχύουσας οδηγίας της Ε.Ε. 96/61/ΕΚ του συμβουλίου της 24ης Σεπτεμβρίου 1996, για το νέο τρόπο αδειοδότησης των δραστηριοτήτων, πρέπει να επιτυγχάνεται ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Στα πλαίσια της αναζήτησης νέων, αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων για την καταστροφή των διαφόρων οργανικών ενώσεων στους υδάτινους πόρους μπορεί να ενταχθεί το αυξανόμενο ενδιαφέρον για μια ειδική κατηγορία οξειδωτικών τεχνικών που ονομάζονται «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)» (Advanced Oxidation Processing (AOPs)).

1.2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

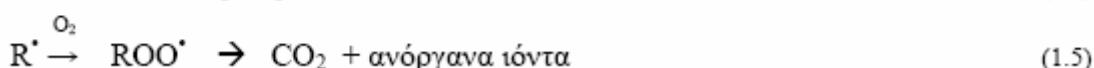
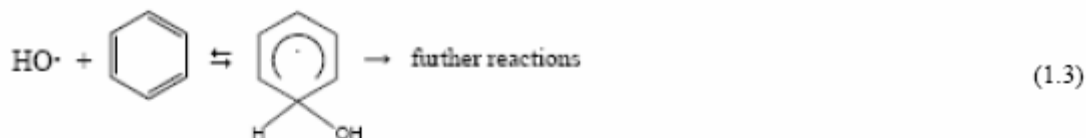
1.2.1 ΠΟΜΑ και Ρίζες Υδροξυλίου

Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) ορίζονται οι οξειδωτικές μέθοδοι οι οποίες πραγματοποιούνται σε υδάτινη ή αέρια φάση και βασίζονται στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, ως ενδιάμεσο προϊόν κατά την διάρκεια του μηχανισμού, οδηγώντας έτσι στην καταστροφή του ρύπου που έχει τεθεί ως στόχος [2].

Όλες οι ΠΟΜΑ βασίζονται κυρίως στη χημεία των ριζών υδροξυλίου. Η ρίζα υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$) αποτελεί το βασικό δραστικό ενδιάμεσο που είναι υπεύθυνο για την οξείδωση του οργανικού υποστρώματος. Οι ελεύθερες ρίζες $\text{HO}_2^\bullet$ (υδροϋπεροξύ ρίζες) και οι συζυγείς τους $\text{O}_2^{\bullet-}$ (ρίζες του ανιόντος του υπεροξειδίου) παίζουν ρόλο στη διαδικασία της αποικοδόμησης αλλά είναι πολύ λιγότερο δραστικές από τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου [3]. Λόγω του υψηλού δυναμικού αναγωγής (2.8 V σε όξινο περιβάλλον) οι ρίζες υδροξυλίου είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις οργανικές ενώσεις σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό [4]. Η ρίζα υδροξυλίου είναι πολύ ασταθής και δραστική και γι' αυτό το λόγο πρέπει να παράγεται συνέχεια και 'in situ' μέσω των χημικών και φωτοχημικών αντιδράσεων. Η ρίζα υδροξυλίου έχει μικρή διάρκεια ζωής και αποτελεί έναν πολύ ικανό οξειδωτικό παράγοντα, ικανό να οξειδώσει τις οργανικές ενώσεις κυρίως μέσω της απόσπασης υδρογόνου.

Ανάλογα με τη φύση της οργανικής ένωσης ποικίλει και ο μηχανισμός με τον οποίο δρα η ρίζα υδροξυλίου. Έτσι, στην περίπτωση των αλκανίων και αλκοολών, η οξείδωση λαμβάνει χώρα με τη αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου με ταυτόχρονο σχηματισμό νερού (Εξ. (1.1)) [6].

Στην περίπτωση των ολεφινών 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)) [7], [8]. Με την προσθήκη της ρίζας υδροξυλίου, δημιουργούνται ελεύθερες οργανικές ρίζες ($\text{R}^\bullet$) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O_2 παράγοντας περοξειδικές ρίζες ($\text{ROO}^\bullet$) (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 [9].



1.2.2 Επιλογή μιας ΠΟΜΑ

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 [10].

Η επιλογή ενός οξειδωτικού συστήματος για μια συγκεκριμένη επεξεργασία βασίζεται στο κόστος α) του εξοπλισμού, β) της λειτουργίας και γ) της συντήρησης. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το κόστος λειτουργίας συμπεριλαμβάνουν τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, το σχεδιασμό της διαδικασίας της επεξεργασίας και τη λειτουργία. Οι παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου συμπεριλαμβάνουν τον τύπο και τη συγκέντρωση των οργανικών και ανόργανων ρύπων, τη διαπερατότητα του φωτός και το απόβλητο, τον τύπο και τη συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών (αν υπάρχουν). Οι παράγοντες που σχετίζονται με το σχεδιασμό της επεξεργασίας και τη λειτουργία, είναι η ποσότητα της UV ακτινοβολίας (στην περίπτωση των φωτοχημικών ΠΟΜΑ), η δοσολογία του οξειδωτικού, το pH, η θερμοκρασία, ο όγκος του υγρού αποβλήτου ανά μονάδα χρόνου και ο χρόνος παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα. Η ποσότητα του οξειδωτικού, το pH και η θερμοκρασία μπορούν να μεταβληθούν ανάλογα με τις ανάγκες του

συγκεκριμένου συστήματος [11]. Έτσι ανάλογα με την εκτίμηση των παραπάνω παραγόντων γίνεται η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας.

1.2.3 Κατηγοριοποίηση των ΠΟΜΑ

Οι προαναφερθείσες μέθοδοι αντιρρύπανσης μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες: α) τις φωτοχημικές, όπου η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί βασικό παράγοντα της δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου και β) τις μη φωτοχημικές (Πιν. 1.2.3.1). 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.

Φωτοχημικές	Μη Φωτοχημικές
TiO_2 /UV-A Φωτο-Φέντον(UV-A,B) O_3 /UV-C H_2O_2 /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, 2001

Πίνακας 1.2.3.1: . Κατηγοριοποίηση των ΠΟΜΑ

Επίσης, διαχωρισμός των ΠΟΜΑ μπορεί να γίνει ανάλογα με την πηγή παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Έτσι, έχουμε τις ΠΟΜΑ που βασίζονται στο υπεροξείδιο 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 καταλυτική υγρή οξείδωση.

1.2.4 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των ΠΟΜΑ

Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων αντιρρύπανσης μπορούν να συνοψιστούν ως εξής

- Η επιλεκτικότητα των ριζών υδροξυλίου είναι μικρή με αποτέλεσμα να εφαρμόζονται για την επίλυση ποικίλων προβλημάτων ρύπανσης.
- Προσφέρουν ποικίλους τρόπους παραγωγής ριζών υδροξυλίου επιτρέποντας έτσι καλύτερη συμβατότητα με συγκεκριμένες απαιτήσεις της επεξεργασίας
- Η δραστηριότητα των ριζών υδροξυλίου είναι μεγάλη με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Προσφέρεται η δυνατότητα χρήσης ηλιακής ακτινοβολίας μειώνοντας έτσι το κόστος λειτουργίας, (στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με TiO_2 και στην αντίδραση photo-Fenton).
- Παρουσιάζουν μεγάλες αποδόσεις στην καταστροφή των ρύπων.

Ωστόσο παρουσιάζουν και μειονεκτήματα όπως:

- Κάνουν χρήση ακριβών αντιδραστηρίων ανεβάζοντας πολλές φορές το κόστος επεξεργασίας. Η εφαρμογή τους επομένως, είναι προτιμότερο να μην αντικαταστήσει όποτε είναι δυνατό, άλλες πιο οικονομικές μεθόδους όπως ο βιολογικός καθαρισμός.
- Μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε απόβλητα με χαμηλό COD ($<5.0 \text{ g/L}$) αφού υψηλότερες τιμές COD θα απαιτούν πολύ μεγάλη κατανάλωση ακριβών αντιδραστηρίων.
- Το κόστος είναι υψηλό όχι μόνο λόγω των αντιδραστηρίων αλλά και λόγω της χρήσης πηγών φωτός για υπεριώδη ακτινοβολία [12].

Επομένως, το βασικό μειονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι το υψηλό κόστος που απαιτείται για την πλήρη καταστροφή των ρύπων συγκριτικά με το βιολογικό καθαρισμό. Ωστόσο, η πλήρης καταστροφή δεν είναι πάντα απαραίτητη. Καθώς το κόστος του βιολογικού καθαρισμού είναι χαμηλότερο, οι ΠΟΜΑ μπορούν να εφαρμοστούν σαν μέθοδοι προεπεξεργασίας, μετατρέποντας τους ρύπους σε ενώσεις

λιγότερο τοξικές ώστε να μπορούν στη συνέχεια να αποδομηθούν ευκολότερα από τον βιολογικό καθαρισμό [13].

Οι τεχνολογίες που περικλείει ο όρος ΠΟΜΑ αποτελούν ελπιδοφόρες λύσεις αντιμετώπισης του προβλήματος "ρύπανση" λόγω του ότι

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Μπορούν να εφαρμοστούν σε όλα σχεδόν τα είδη των αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους λόγω της μη επιλεκτικής προσβολής των διάφορων οργανικών ενώσεων.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις ΠΟΜΑ διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις την τοξικότητας των λυμάτων.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.

Κεφάλαιο 2

Υγρή Οξείδωση και Καταλυτική Υγρή Οξείδωση

2.1 Γενικά

Η υγρή οξείδωση (wet air oxidation, WAO) 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 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 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).

Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου 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 ρυθμιστούν 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 [16],[17].

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

- **Υποκρίσιμη υγρή οξείδωση:** (Wet Air Oxidation – WAO) όταν λειτουργεί σε συνθήκες ηπιότερες από το κρίσιμο σημείο του νερού (374,2 °C και 221 bar), οπότε έχουμε δύο φάσεις

- **Υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση:** (Supercritical Wet Oxidation – SCWO) λειτουργεί σε συνθήκες μεγαλύτερες από το κρίσιμο σημείο του νερού, συνήθως σε 400 έως 6500C 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],[18]. 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 της αντίδρασης [18]

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 άλλα αποτελεσματικότερα αλλά 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, ήταν πολύ αποτελεσματικοί στην οξείδωση διάφορων οργανικών ουσιών, στην περίπτωση που ως οξειδωτικό μέσο είχε χρησιμοποιηθεί ο αέρας. Η αντίδραση του κλασσικού αντιδραστήριου Fenton, που συνδυάζει τα άλατα σιδήρου με το υπεροξείδιο υδρογόνου έχει δώσει επίσης καλά αποτελέσματα για διάφορους οργανικούς ρύπους.[19] 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. [20]

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 κάποιο 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 μετάλλων όπως Cu, Fe, Mn
- Μίγματα οξειδίων συνήθως σε κάποιο υπόστρωμα (π.χ. αλουμίνια, άνθρακας) όπως Cu-Co-Zn, Cu-Zn, Co-Bi, Co-Ce, Mn-Zn-Cr 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 αλουμίνη διαλύεται σε αλκαλικό περιβάλλον) του καταλύτη [15], [18].

2.2 Μηχανισμός Υγρής Οξείδωσης

Ο μηχανισμός αντίδρασης μπορεί να διαχωριστεί στα παρακάτω στάδια [21]:

α) Στάδιο έναρξης σχηματισμού δραστικών ριζών:

Η παραγωγή ριζών υδροξυλίου είναι το πρώτο βήμα σε αυτή τη σειρά αντιδράσεων. Ο μηχανισμός αρχίζει όταν το οξυγόνο αντιδρά με τους πιο αδύναμους δεσμούς C-H των οργανικών συστατικών (RH) και ως αποτέλεσμα σχηματίζονται δραστικές οργανικές (R[•]) και υδροπεροξειδικές (HO₂[•]) ρίζες (Εξ. (2.2.1)). Οι υδροπεροξειδικές ρίζες με τη σειρά τους επιτίθενται στις οργανικές ενώσεις και παράγονται περισσότερες οργανικές ρίζες, αλλά και υπεροξείδιο του υδρογόνου (Εξ. (2.2.2)).



Ακολουθεί ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου μέσω της αποδόμησης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Εξ. (2.2.3)). Η αποδόμηση του H₂O₂ λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια κάποιου ετερογενούς ή ομογενούς μετάλλου (M) που δρα ως καταλύτης. Θερμική αποδόμηση του H₂O₂ μπορεί επίσης να λάβει χώρα (Εξ. (2.2.4)).



β) Στάδιο διάδοσης - Αλυσιδωτές αντιδράσεις & οξείδωση των οργανικών ενώσεων:

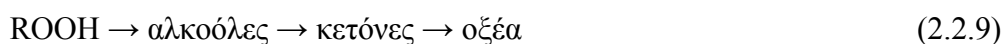
Σε αυτό το στάδιο του μηχανισμού αντίδρασης, τα οργανικά συστατικά (RH) οξειδώνονται από τις δραστικές ρίζες. Όπως φαίνεται από την Εξ. (2.2.5), η ρίζα υδροξυλίου αφαιρεί ένα υδρογόνο από το οργανικό μόριο προς παραγωγή οργανικής ρίζας και νερού.



Κατόπιν, η οργανική ρίζα αντιδρά με το οξυγόνο (Εξ. (2.2.6)) προς παραγωγή περοξειδικής ρίζας (ROO[•]).



Η περοξειδική ρίζα αφαιρεί ένα άτομο υδρογόνου από τον αρχικό ρύπο (Εξ. (2.2.7)) και παράγει το ασταθές υδροπεροξειδίο (ROOH) και οργανική ρίζα. Πρόκειται για τον κύριο μηχανισμό διάδοσης. Τα υδροπεροξειδία διασπώνται σε νέες ρίζες (Εξ. (2.2.8)) που συμμετέχουν στο μηχανισμό, ενώ περαιτέρω διάσπαση οδηγεί στο σχηματισμό αλκοολών, κετονών, αλδευδών και τελικώς μικρών οξέων (Εξ. (2.2.9)).



γ) Αντιδράσεις τερματισμού:

Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο μηχανισμός ελεύθερων ριζών τερματίζεται με την αντίδραση μεταξύ δύο περοξειδικών ριζών (Εξ. 2.2.10)):



Η παρουσία καταλύτη, επίσης, εισάγει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, ως εξής:



Οι αντιδράσεις αυτές ουσιαστικά ευνοούν τόσο τη διάσπαση των υδροπεροξειδίων (Εξ. (2.2.11)) όσο και τη διάδοση του μηχανισμού μέσω σχηματισμού περοξειδικών ριζών (Εξ. (2.2.12)).

Σε απλούς όρους, στην WO λαμβάνουν χώρα δύο κύρια στάδια:

- 1) το φυσικό στάδιο, που περιλαμβάνει τη μεταφορά του οξυγόνου από την αέρια φάση στην υγρή φάση, και
- 2) το χημικό στάδιο που περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ του διαλελυμένου οξυγόνου (ή ενεργών ειδών σχηματισμένων από το οξυγόνο) και τον οργανικό ρύπο.

Οι κύριοι μηχανισμοί που ελέγχουν την διεργασία της υγρής οξείδωσης είναι η διάχυση του οξυγόνου από την αέρια στην υγρή φάση (φυσική αντίσταση) και η χημική αντίδραση (χημική αντίσταση) (Εικ. 2-3):

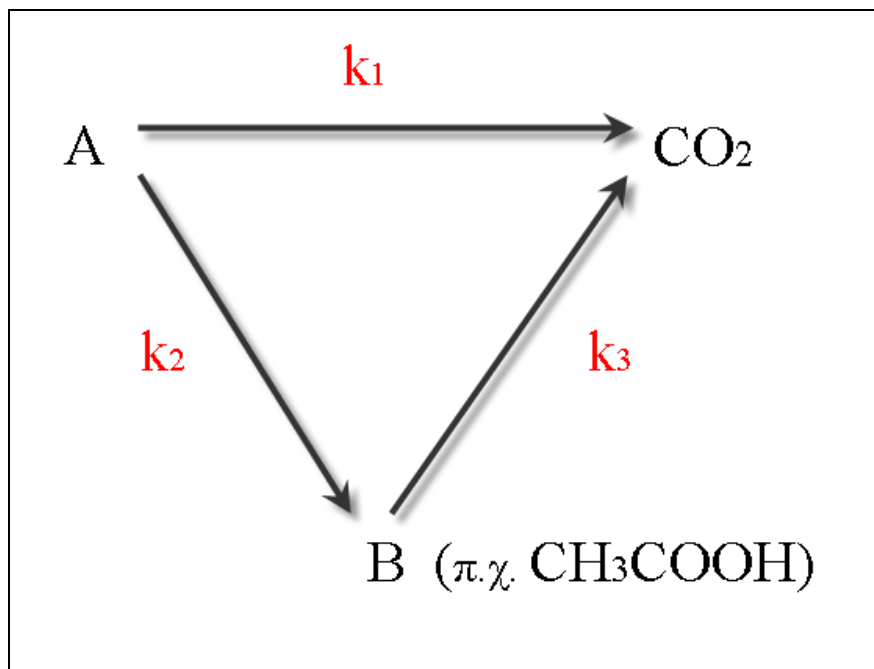
-Διάχυση του οξυγόνου από την αέρια στην υγρή φάση (φυσικό στάδιο). Το οξυγόνο που βρίσκεται στην αέρια φάση διαχέεται μέσω της διεπιφάνειας αερίου-υγρού προς την υγρή φάση.

-Αντίδραση (χημικό στάδιο). Το στάδιο της αντίδρασης λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση και ο ρυθμός της εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες και συγκεκριμένα την θερμοκρασία, την πίεση και την παρουσία καταλύτη.

2.3 Κινητικά Μοντέλα Υγρής Οξείδωσης

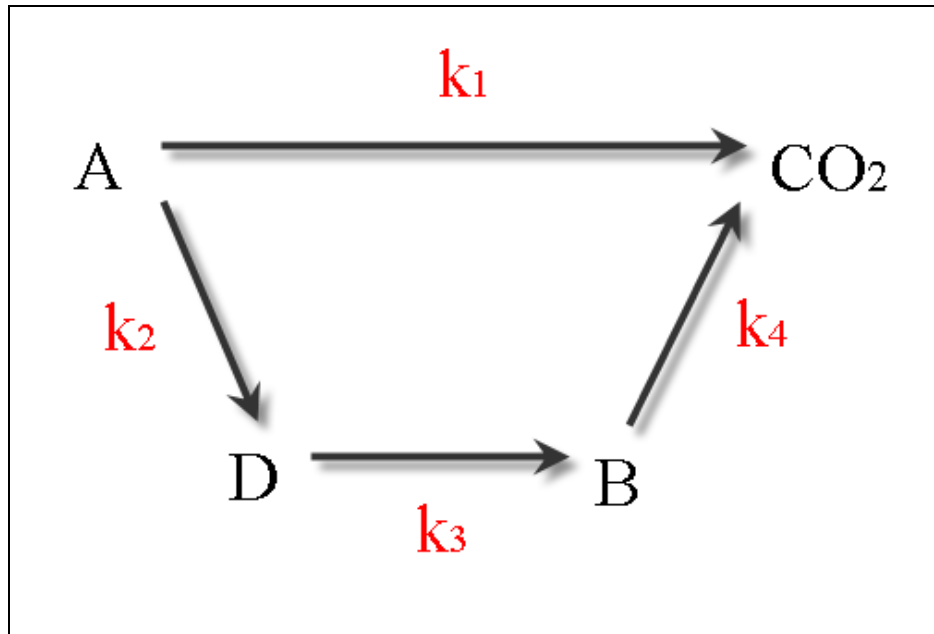
Για υγρά απόβλητα που περιέχουν σύνθετες οργανικές ενώσεις προτείνονται πολύπλοκα κινητικά μοντέλα που βασίζονται συνήθως στην ύπαρξη δύο τύπου ενδιάμεσων ενώσεων: στις ενώσεις και ενδιάμεσες ενώσεις που υπόκεινται σχετικά γρήγορη οξείδωση προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, και στις ενώσεις και ενδιάμεσες 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. [14]

Οι Li et al. πρότειναν ένα γενικευμένο κινητικό μοντέλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3.1:



ΣΧΗΜΑ 2.3.1

Μια παραλλαγή του μοντέλου Li προτάθηκε από τους Verenich και Kallas, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3.2. 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.



ΣΧΗΜΑ 2.3.2

2.4 Κόστος Υγρής Οξείδωσης

Στο κόστος της εφαρμογής της υγρής οξείδωσης περιλαμβάνεται το κόστος του εξοπλισμού της εγκατάστασης, οι κύριες δαπάνες και το λειτουργικό κόστος.

Οι κύριες δαπάνες σχετίζονται με την ασφάλεια της εγκατάστασης και αποτελούν εμπόδιο στη λειτουργία μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεων υγρής οξείδωσης. Οι υψηλές θερμοκρασίες που εφαρμόζονται και η φύση των αποβλήτων αυξάνουν τους ρυθμούς διάβρωσης, γεγονός που επιβάλλει τη χρήση ειδικών κραμάτων για τον ορθό και ασφαλή σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Συνεπώς το κόστος του εξοπλισμού είναι ιδιαίτερα αυξημένο.

Οι πιο σημαντικές λειτουργικές δαπάνες των διαδικασιών υγρής οξείδωσης είναι το κόστος εργασίας, η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για τη συμπίεση του αέρα και την τροφοδοσία του στο σύστημα, η αντλία υψηλής πίεσης.

2.5 Εφαρμογές Υγρής Οξείδωσης

Κάτωθι παρατίθενται ορισμένες εφαρμογές της υγρής οξείδωσης:

- Η υγρή οξείδωση βρήκε για πρώτη φορά εφαρμογή στην επεξεργασία αποβλήτων χαρτοποιίας πριν από περίπου μισό αιώνα
- Αξιοσημείωτη είναι η δοκιμή που λαμβάνει χώρα στη Γαλλία και αφορά στην οξείδωση ιλύος αστικών λυμάτων με καταλύτη χαλκό σε ήπιες συνθήκες.
- Η Ciba – Geigy λειτουργεί τρεις μονάδες βασισμένες σε κάποιο άλας του χαλκού, ενώ η 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 πολύτιμων και βασικών μετάλλων σσε φορέα τιτανίου ή ζirkονίου 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 ήπιων συνθηκών με ιόντα σιδήρου και υπεροξείδιο του υδρογόνου [15], [17], [18].

Κεφάλαιο 3

Παραγοντικός Σχεδιασμός

3.1 Γενικά

Τα παραγοντικά σχέδια επιτρέπουν την ταυτόχρονη μελέτη των αποτελεσμάτων που διάφοροι παράγοντες μπορούν να έχουν σε μια διαδικασία. Κατά την εκτέλεση ενός πειράματος, η ταυτόχρονη διαφοροποίηση και μεταβολή πολλών παραγόντων είναι πολύ πιο αποδοτική από την αλλαγή ενός μόνο παράγοντα σε συγκεκριμένο χρόνο. Το είδος της μελέτης αυτής είναι πιο αποδοτικό και από άποψη χρόνου αλλά και κόστους, και επιτρέπει επίσης τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραγόντων. Οι αλληλεπιδράσεις είναι η κατευθυντήρια δύναμη σε πολλές διαδικασίες. Χωρίς τη χρήση των παραγοντικών πειραμάτων, οι σημαντικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να μη ανιχνευθούν καν και έτσι να μην υπάρχει σωστή κατανόηση και επεξήγηση των φαινομένων που συμβαίνουν κατά την διάρκεια του πειράματος.

Σε πολλές εφαρμογές ανάπτυξης και κατασκευής ενός παραγοντικού σχεδιασμού (Factorial Design), ο αριθμός των μεταβλητών (παράγοντες) είναι μεγάλος και γι' αυτό γίνεται μια επιλογή (χαρακτηρισμός διαδικασίας) για να μειωθεί ο αριθμός των μεταβλητών εισόδου. Η μείωση των μεταβλητών επιτρέπει τη βελτίωση της διαδικασίας και καταλήγει σε πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Ο μειωμένος παραγοντικός σχεδιασμός είναι γνωστός και ως Fractional Factorial Design, δηλαδή κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός. Στη βιομηχανία, το δύο επιπέδων Fractional Factorial Design και το Plackett-Burman είναι αυτά που χρησιμοποιούνται συχνά για τη μείωση του αριθμού των μεταβλητών. Αυτά τα σχέδια είναι χρήσιμα για τα πρώτης τάξης πρότυπα (που ανιχνεύουν γραμμικό αποτέλεσμα), και μπορεί να παρέχει τις πληροφορίες για την ύπαρξη των δευτέρας τάξης αποτελεσμάτων (κυρτότητα) όταν το σχέδιο περιλαμβάνει τα κεντρικά σημεία. Επιπλέον, τα γενικά πλήρη παραγοντικά σχέδια (σχέδια με περισσότερο από τα δύο-επίπεδα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μικρά πειράματα διαλογής.

3.2 Πλήρη Παραγοντικά Σχέδια

Σε ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα, οι αποκρίσεις μετριοούνται σε όλους τους συνδυασμούς των τιμών των μεταβλητών. Οι συνδυασμοί αυτοί αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες στις οποίες οι αποκρίσεις μετρώνται. Κάθε πειραματική συνθήκη καλείται «τρέξιμο» (run) και η μέτρηση της απόκρισης παρατήρηση. Το σύνολο των «τρέξιμάτων» είναι το σχέδιο. Συχνά συναντώνται δυο ειδών πλήρεις παραγοντικοί σχεδιασμοί:

3.2.1 Γενικά Πλήρη Παραγοντικά Σχέδια

Σε ένα γενικό πλήρες παραγοντικό σχέδιο, οι παράγοντες μπορούν να έχουν περισσότερες από δύο τιμές και ο καθένας διαφορετικό αριθμό κάθε φορά. Για παράδειγμα, ο παράγοντας Α μπορεί να έχει δύο επίπεδα (ή τιμές), ο παράγοντας Β μπορεί να έχει τρία επίπεδα, και ο παράγοντας Γ μπορεί να έχει πέντε επίπεδα. Τα πειραματικά τρεξίματα περιλαμβάνουν όλους τους συνδυασμούς αυτών των τιμών των παραγόντων. Τα παραγοντικά σχέδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μικρά πειράματα διαλογής, ή σε πειράματα βελτιστοποίησης.

Οι αποκρίσεις των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού υπόκεινται σε στατιστική επεξεργασία του λογισμικού MiniTab® και με τη βοήθεια διαγραμμάτων φαίνεται η συμβολή του κάθε παράγοντα στην διαδικασία ή το προϊόν που μελετάται.

Πριν τον παραγοντικό σχεδιασμό θα πρέπει να οριστούν τα εξής:

- Ο αριθμός των σημαντικών παραγόντων
- Ο αριθμός των πειραμάτων που θα εκτελεστούν
- Ο αντίκτυπος που έχουν άλλοι παράγοντες, όπως το κόστος, ο χρόνος, και η διαθεσιμότητα της εγκατάστασης στην επιλογή του συγκεκριμένου σχεδίου.

3.2.2 Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός Δύο Επιπέδων

Σε έναν δύο επιπέδων πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό, κάθε παράγοντας έχει μόνο δύο τιμές. Παρόλο που οι δύο επιπέδων παραγοντικοί σχεδιασμοί δεν μπορούν να

ερευνήσουν πλήρως μια ευρεία περιοχή των τιμών των παραγόντων, παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για σχετικά λίγα «τρεξίματα» ανά παράγοντα.

3.3 Κλασματικός Παραγοντικός Σχεδιασμός

Σε ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα, οι αποκρίσεις μετριοούνται σε όλους τους συνδυασμούς των τιμών των παραγόντων. Όπως προαναφέρθηκε αυτό μπορεί να απαιτεί έναν τεράστιο αριθμό πειραμάτων. Για παράδειγμα, ένας δύο επιπέδων πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός με 6 παράγοντες απαιτεί $2^6=64$ πειράματα, με 9 παράγοντες απαιτεί $2^9=512$ πειράματα κ.ο.κ. Για να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος και το κόστος της όλης διαδικασίας, χρησιμοποιείται ο Κλασματικός Παραγοντικός Σχεδιασμός (Fractional Factorial Design), στον οποίο αποκλείονται κάποιοι συνδυασμοί των μεταβλητών. Ένα αξιόπιστο μοντέλο που χρησιμοποιείται είναι το $2^{(n-1)}$, με το οποίο πραγματοποιούνται τα μισά πειράματα από τα αρχικά. Για παράδειγμα, σε έναν κλασματικό παραγοντικό σχεδιασμό με πέντε μεταβλητές, θα πραγματοποιηθούν 16 πειράματα ($2^{(5-1)}$) αντί για 32 (2^5). Η επιλογή του καλύτερου κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού συχνά απαιτεί την εξειδικευμένη γνώση του προϊόντος ή της βιομηχανικής διαδικασίας. [22], [23], [24].

3.4 Εφαρμογή πειραματικού σχεδιασμού στην καταλυτική υγρή οξείδωση

Ο πλήρης πειραματικός σχεδιασμός που εφαρμόστηκε στην καταλυτική υγρή οξείδωση περιλαμβάνει τη διεξαγωγή $2^4 = 16$ διαφορετικών πειραμάτων όπου η κάθε μία από τις τέσσερις ανεξάρτητες μεταβλητές μεταβάλλεται σε δύο επίπεδα. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πιν. 3.4.1. Κάθε μία από τις ανεξάρτητες μεταβλητές έλαβε δύο διαφορετικές τιμές, μία χαμηλή (με αρνητικό πρόσημο) και μία υψηλή (θετικό πρόσημο). Η θερμοκρασία (T) και η μερική πίεση του οξυγόνου (P_{O_2}) επιλέχθηκαν διότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο κόστος λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου αλλά και στον χρόνο υστέρησης που προηγείται της οξείδωσης του ρύπου,

όπως άλλωστε προέκυψε από προκαταρκτικά πειράματα. Ως απόκριση Y ορίστηκε ο χρόνος υστέρησης εκφρασμένος σε min.

Η μεθοδολογία του παραγοντικού σχεδιασμού περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της μέσης επίδρασης, των κύριων επιδράσεων (δηλαδή της επίδρασης που έχει κάθε μία από τις ανεξάρτητες μεταβλητές στην απόκριση Y) και των αλληλεπιδράσεων δεύτερης και υψηλότερης τάξης. Η μέση επίδραση είναι η μέση τιμή για κάθε απόκριση, ενώ οι κύριες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις αποτελούν τη διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών:

$\overline{Y_+} - \overline{Y_-}$ όπου $\overline{Y_+}$ και $\overline{Y_-}$ είναι οι μέσες αποκρίσεις στο υψηλό και χαμηλό επίπεδο, αντιστοίχως, των ανεξάρτητων μεταβλητών ή των αλληλεπιδράσεών τους.

Οι κωδικοποιημένες μεταβλητές x_i εκφράζονται ως συνάρτηση των πραγματικών τους τιμών σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$X_i = \frac{Z_i - \frac{Z_{high} + Z_{low}}{2}}{\frac{Z_{high} - Z_{low}}{2}} \quad (3.4.a)$$

όπου Z_i είναι οι πραγματικές (μη κωδικοποιημένες) τιμές της μεταβλητής x_i

Μεταβλητή	Σύμβολο	Πραγματικές τιμές κωδικοποιημένων επιπέδων	
		-1	+1
Θερμοκρασία, T ($^{\circ}\text{C}$)	x_1	150	180
Μερική πίεση οξυγόνου, P_{O_2} (bar)	x_2	10	30
Αρχική συγκέντρωση BA, C_0 (mg L^{-1})	x_3	50	150
Συγκέντρωση καταλύτη, [cat.] (mg L^{-1})	x_4	50	150

Εικόνα 3.4.1: Ανεξάρτητες μεταβλητές του παραγοντικού σχεδιασμού

Προκειμένου να προσδιοριστεί η σημαντικότητα των επιδράσεων των ανεξάρτητων μεταβλητών, πρέπει να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα.

Συνήθως οι αλληλεπιδράσεις 3ης και υψηλότερης τάξης δεν έχουν σημαντική επίδραση στην εξαρτημένη μεταβλητή, οπότε για το λόγο αυτό δύνανται να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση διαφοροποιήσεων που προκύπτουν από πειραματικό λάθος [25]. Η διακύμανση (απόκλιση) της κάθε επίδρασης δίνεται από τη ακόλουθη σχέση:

$$\text{Διακύμανση των επιδράσεων} = \frac{\sum (\text{επιδράσεις } 3^{\text{ης}} \text{ και μεγαλύτερης τάξης})^2}{\text{Αριθμός επιδράσεων } 3^{\text{ης}} \text{ και μεγαλύτερης τάξης}} \quad (3.4\beta)$$

Το τυπικό-πειραματικό σφάλμα είναι η τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης (διαιρούμενο δια 2 για την μέση επίδραση) και υπολογίστηκε ίσο με 11,15. Εάν μία επίδραση πλησιάζει ή είναι μικρότερη από το τυπικό σφάλμα, μπορεί να θεωρηθεί ασήμαντη (δηλαδή δεν θεωρείται διαφορετική από το μηδέν). Ωστόσο, η συνεισφορά μιας μεταβλητής, της οποίας η επίδραση είναι διαφορετική από το μηδέν, δεν είναι απαραίτητα μεγάλη ή αλλιώς σημαντική.

Ένας τρόπος να αναγνωριστούν οι πιο σημαντικές επιδράσεις είναι να κατασκευαστεί το γράφημα κανονικής πιθανότητας [25] ή το γράφημα Pareto. Όλες οι μικρές επιδράσεις μπορούν να εξηγηθούν ως «θόρυβος» και ακολουθούν κανονική κατανομή με μέση τιμή το μηδέν. Στο γράφημα οι επιδράσεις αυτές σχηματίζουν ευθεία γραμμή, ενώ κάθε επίδραση που εντοπίζεται σε απόσταση από την γραμμή, μπορεί να θεωρηθεί σημαντική. Οι απόλυτες τιμές των επιδράσεων, καθώς και η γραμμή αναφοράς που αντιστοιχεί στο όριο του πειραματικού λάθους, παρατίθενται σε ένα γράφημα με ράβδους (Pareto). Στην περίπτωση που δεν υπάρχουν επαναληπτικές μετρήσεις, είτε στο κέντρο είτε στα άκρα του σχεδιασμού, ώστε να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα, το στατιστικό πρόγραμμα αναγνωρίζει τις σημαντικές επιδράσεις χρησιμοποιώντας το ψευδο-τυπικό σφάλμα του Lenth (Pseudo Standard Error, PSE) [26], [27]. Πρόκειται για μία προσέγγιση του τυπικού σφάλματος των επιδράσεων που βασίζεται στη γενική ιδέα των σποραδικών επιδράσεων και την υπόθεση ότι η διακύμανση στις μικρότερες επιδράσεις οφείλεται στο πειραματικό (τυπικό) σφάλμα. Για τον προσδιορισμό του ακολουθείται η εξής διαδικασία: Αρχικά υπολογίζεται ο μέσος όρος των απόλυτων τιμών των επιδράσεων τρίτης και μεγαλύτερης τάξης και από τον πολλαπλασιασμό του με 1,5 προκύπτει ο όρος S_0 . Κάθε επίδραση που υπερβαίνει την τιμή που προκύπτει

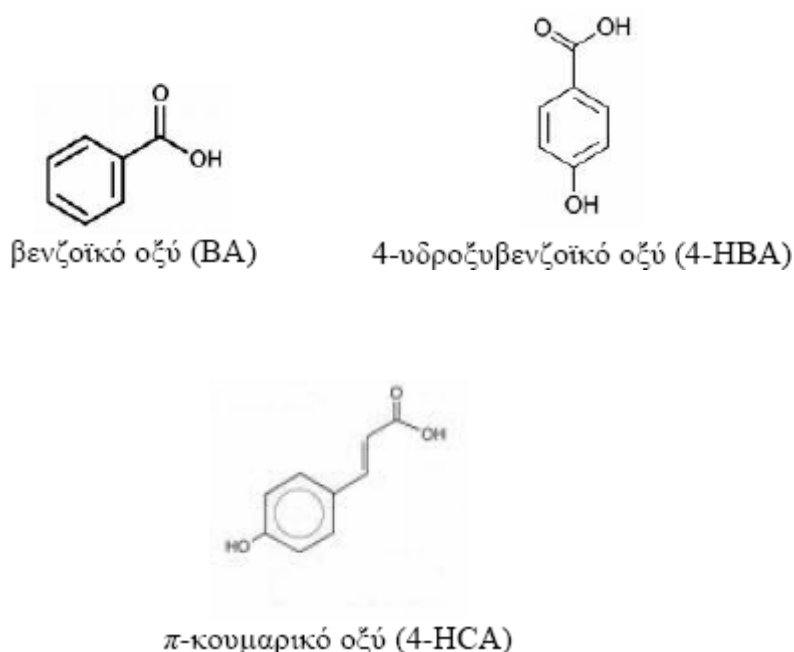
πολλαπλασιάζοντας τον όρο S_0 με 2,5 απορρίπτεται και υπολογίζεται ο νέος μέσος όρος των επιδράσεων. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να μην υπάρχουν επιδράσεις μικρότερες από την τιμή $2,5 \cdot S_0$ οπότε ο τελευταίος S_0 αντιστοιχεί στο ψευδο-τυπικό σφάλμα του Lenth (PSE) με τιμή 16,68. Η γραμμή αναφοράς στο γράφημα Pareto αντιστοιχεί στο όριο του σφάλματος (ME, Margin of Error), το οποίο προκύπτει από τον τύπο: $ME = t_{(1-\alpha/2, \text{αριθμός επιδράσεων}/3)} \cdot PSE$, όπου $t_{(1-\alpha/2, \text{αριθμός επιδράσεων}/3)}$ λαμβάνεται από πίνακες της κατανομής t Student. Η παρούσα στατιστική μελέτη έγινε για διάστημα εμπιστοσύνης 95%, οπότε το επίπεδο εμπιστοσύνης α λαμβάνεται ίσο με 0,05.

Κεφάλαιο 4

Καταλυτική Υγρή Οξείδωση Πρότυπων Υδατικών Διαλυμάτων Βενζοϊκού Οξέος

4.1 Γενικά

Κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας διεξήχθησαν προκαταρκτικά πειράματα επεξεργασίας πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος καθώς και πρότυπων υδατικών διαλυμάτων του 4-υδροξυβενζοϊκού και 4-υδροξυκινναμικού οξέος (π-κουμαρικού οξέος). Η χημική δομή των παραπάνω ενώσεων παρουσιάζεται κάτωθι:



Στα κύρια πειράματα μελετήθηκε η αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος συναρτήσει διαφόρων παραμέτρων έτσι ώστε να διερευνηθεί η αποδοτικότητα της μεθόδου.

Ο αριθμός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στηρίζεται στον παραγοντικό σχεδιασμό δύο επιπέδων (Factorial Design) με τέσσερις μεταβλητές και όπως αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο θα είναι $2^4=16$. Ο στόχος των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού ήταν να διερευνηθεί η σημαντικότητα των ανεξάρτητων

μεταβλητών ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες στις οποίες οξειδώνεται το απόβλητο με τη μέθοδο της υγρής οξείδωσης.

4.2 Πειραματική Διάταξη και Λειτουργία

Η πειραματική διάταξη της υγρής οξείδωσης που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.2.1 απαρτίζεται από μια φιάλη οξυγόνου, μια φιάλη αζώτου, έναν αντιδραστήρα υψηλής πίεσης και ένα θερμαντικό κάλυμμα (μανδύας). Μία ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου χρησιμοποιείται για να διατηρεί τη θερμοκρασία και την ταχύτητα ανάδευσης σταθερή και να παρακολουθείται η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας της εταιρείας Parr Instruments USA είναι κατασκευασμένος από κράμα C-276 και δύναται να λειτουργεί σε πιέσεις που φτάνουν τα 210 bar και θερμοκρασίες που φτάνουν τους 350°C. Ένας μεταλλικός δακτύλιος με βίδες κρατάει το κάλυμμα του δοχείου προσαρμοσμένο στον αντιδραστήρα και επιτρέπει τη διεξαγωγή των πειραμάτων

Επίσης, η διάταξη περιέχει μια βαλβίδα εκτόνωσης, βαλβίδες ελέγχου της ροής του O₂ και του N₂ μέσα στις σωληνώσεις και έναν MFC (Mass Flow Controller) που ρυθμίζει τη ροή του O₂ που διοχετεύεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Η μέγιστη παροχή του οξυγόνου που μπορεί να περάσει από το MFC είναι 1500 mL/min.

Επισημαίνεται ότι τα πειράματα έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ως προς την υγρή φάση και συνεχούς έργου ως προς την αέρια φάση.



Εικόνα 4.2.1: Πειραματική διάταξη της υγρής οξείδωσης

Στην ακόλουθη εικόνα (4.2.2) φαίνεται ότι 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 (ΤΙ στο σχήμα 4.2.3) που συνδέεται με την ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου 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).

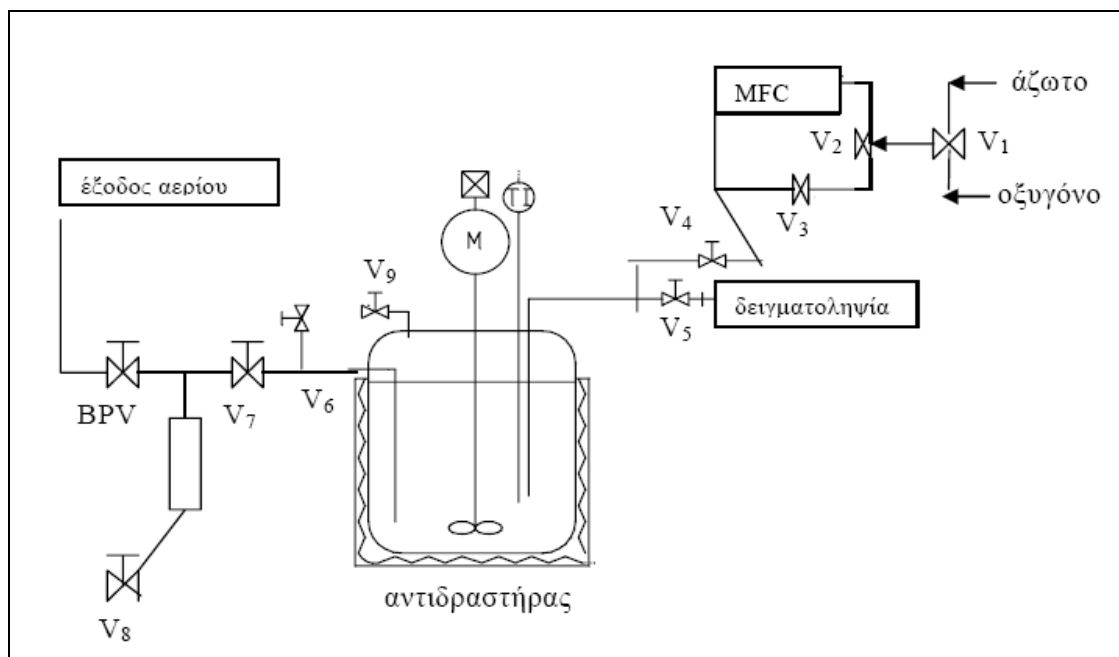


Εικόνα 4.2.2: Πειραματική διάταξη της υγρής οξείδωσης - Εσωτερικό τμήμα του αντιδραστήρα

Αναλυτικά το διάγραμμα ροής της διαδικασίας παριστάνεται στο σχήμα 4.2.3. Το προς επεξεργασία διάλυμα τοποθετείται στον αντιδραστήρα, αυτός ασφαρίζεται αεροστεγώς και ανοίγεται η βαλβίδα παροχής του N_2 . Όταν το διάλυμα αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία η βαλβίδα που ρυθμίζει τη ροή του τρέχοντος αερίου (V_2) γυρίζει προς τη φιάλη του οξυγόνου με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η ροή του O_2 και να ξεκινά η διαδικασία της υγρής οξείδωσης. Κατά τη διάρκεια του πειράματος λαμβάνεται δείγμα μέσω της βαλβίδας V_5 αφού προηγουμένως έχει κλειστεί η βαλβίδα V_4 .

Στο διάγραμμα ροής της διάταξης υπάρχει μια βαλβίδα εκτόνωσης του αερίου (BPV, Back Pressure Valve) που χρησιμεύει στη διατήρηση σταθερής πίεσης λειτουργίας.

Έτσι, όταν η πίεση του συστήματος τείνει να αυξηθεί εκτονώνεται κάποια ποσότητα αερίου για να αποφευχθεί η μεταβολή της πίεσης.



Εικόνα 4.2.3: Διάγραμμα ροής της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υγρής οξείδωσης.

4.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας και ανάλυσης των δειγμάτων

Αρχικά εισάγονταν στον αντιδραστήρα 350ml πρότυπου διαλύματος βενζοϊκού οξέος απουσία ή παρουσία ομογενούς καταλύτη και ακολουθούσε θέρμανση του συστήματος (κάτω από συνεχή ροή αερίου αζώτου) μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει την επιθυμητή τιμή ανάλογα με το πείραμα. Όσον αφορά στην παροχή του αζώτου στο διάλυμα εξυπηρετούσε i) στην απομάκρυνση οποιασδήποτε εναπομένουσας ποσότητας οξυγόνου προκειμένου να αποφευχθεί οξείδωση του οργανικού ρύπου στο στάδιο της προθέρμανσης και ii) στην αύξηση της πίεσης του συστήματος στην προκαθορισμένη τιμή για τη διεξαγωγή του πειράματος πριν την εισροή οξυγόνου.

Τη χρονική στιγμή που η θερμοκρασία και η πίεση έφταναν τις επιθυμητές τιμές σύμφωνα με το πείραμα σταματούσε η παροχή αζώτου και ξεκινούσε η εισροή οξυγόνου στο σύστημα. Η στιγμή εισροής του οξυγόνου αντιστοιχούσε σε $t=0$ για την

αντίδραση και το πείραμα. Η μερική πίεση του οξυγόνου όπως επίσης και η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερές σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, ενώ συνεχής μηχανική ανάδευση του διαλύματος λάμβανε χώρα στις 800rpm ώστε να διασφαλίζεται καλή μεταφορά μάζας του O_2 από την αέρια φάση στην υγρή.

Στις χρονικές στιγμές $t=0$, $t=5$, $t=15$, $t=30$, $t=45$, $t=60$, $t=90$, $t=120$, $t=180$ γινόταν λήψη δειγμάτων ποσότητας 5 ml και στη συνέχεια ακολουθούσε η ανάλυσή τους με τη βοήθεια συστήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) της εταιρείας Shimadzu.

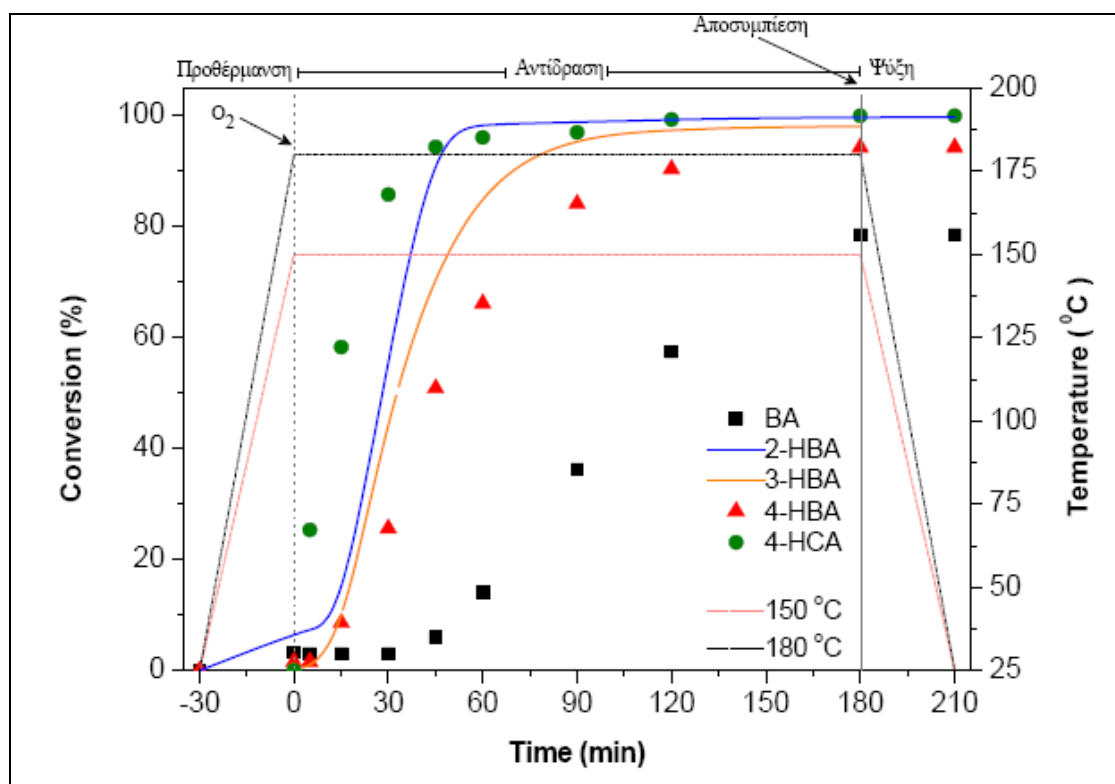
Τα σύστημα HPLC που χρησιμοποιήθηκε είναι εφοδιασμένο με ανιχνευτές συστοιχίας διόδων (SPD-M10AVp) και φθορισμού (RF-10AXL), δύο αντλίες κινητής φάσης LC-10ADVp και έναν αυτόματο δειγματολήπτη (SIL-10ADVp). Ο διαχωρισμός του βενζοϊκού οξέος και των ενδιάμεσων προϊόντων οξειδωσής του έγινε σε στήλη C-18 αντίστροφης φάσης (Prevail Organic Acid, 250 mm x 4,6 mm). Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε μίγμα ακετονιτριλίου (MeCN) και οξινισμένο νερό (pH 2,5). Δείγματα των 20 μ L εγχύονταν στο σύστημα και εκλούονταν βαθμιαία σε ρυθμό ροής 1 ml min⁻¹ και θερμοκρασία 30°C.

Η ανίχνευση του βενζοϊκού οξέος γινόταν στα 230 nm, ενώ τα ενδιάμεσα προϊόντα ανιχνεύονταν στα 210 nm. Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων συστατικών γινόταν μέσω σύγκρισης του χρόνου κατακράτησης και του υπεριώδους φάσματος απορρόφησης με τα αντίστοιχα πρότυπων διαλυμάτων γνωστών ενώσεων. Προετοιμάστηκαν εξωτερικά πρότυπα διαλύματα σε γνωστές συγκεντρώσεις των υπό ανίχνευση συστατικών είτε ξεχωριστά είτε σε μίγμα. 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. Μεταξύ δύο διαδοχικών αναλύσεων της HPLC γινόταν ανάλυση δίχως δείγμα, ώστε να διασφαλιστεί η απουσία υπολειμμάτων από την προηγούμενη στην επόμενη ανάλυση.

4.4 Προκαταρκτικά Πειράματα Υγρής Οξείδωσης

Προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα επεξεργασίας πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος με την τεχνική της υγρής οξείδωσης έγιναν προκαταρκτικά πειράματα, απουσία καταλύτη, σε υδατικά διαλύματα βενζοϊκού οξέος αρχικής συγκέντρωσης 150 mg/L, σε σταθερή μερική πίεση οξυγόνου (P_{O_2}) 30 bar και σε διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μόριο του βενζοϊκού οξέος είναι ιδιαίτερα σταθερό σε θερμοκρασίες 120 °C έως 160 °C.

Μετά από τρεις ώρες επεξεργασίας στο προαναφερθέν εύρος θερμοκρασιών, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στη συγκέντρωση του βενζοϊκού οξέος. Αυξάνοντας, όμως, τη θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος υγρής οξείδωσης στους 180 °C, το βενζοϊκό οξύ αρχίζει να αποδομείται σταδιακά (Εικ. 4.4.1), φτάνοντας 79 % απομάκρυνση μέσα σε τρεις ώρες αντίδρασης.



Εικόνα 4.4.1: Μετατροπή 150mg/L πρότυπων υδατικών διαλυμάτων οργανικών ουσιών με υγρή οξείδωση σε θερμοκρασία 150°C για τα 2-HBA, 3-HBA, 4-HBA και 4-HCA & σε θερμοκρασία 180°C για το BA. (πίεση $P_o=30$ bar)

Όπως προκύπτει από την παραπάνω εικόνα, η απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος οφείλεται στην χημική οξείδωση, που ενεργοποιείται με την εισαγωγή του οξυγόνου στον αντιδραστήρα και όχι λόγω θερμικής αποδόμησης ως αποτέλεσμα της αύξησης θερμοκρασίας κατά την περίοδο προθέρμανσης. Αντίθετα, σε θερμοκρασία 150 °C, τόσο το βενζοϊκό όσο και το κινναμικό οξύ παραμένουν αμετάβλητα, αφού μετά από τρεις ώρες αντίδρασης η αρχική συγκέντρωση παρέμεινε αμετάβλητη (δεδομένα δεν παρουσιάζονται). Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της χημικής δομής της οργανικής ένωσης, υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με υγρή οξείδωση, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (150 °C), πρότυπα υδατικά διαλύματα του 4-υδροξυβενζοϊκού (4-HBA) και του 4-υδροξυκινναμικού οξέος [π-κουμαρικού οξέος (4-HCA)], παράγωγα του βενζοϊκού και κινναμικού οξέος, αντίστοιχα.

Παρατηρείται ότι και τα δύο οργανικά συστατικά επιδεικνύουν μεγάλη θερμική σταθερότητα κατά το στάδιο της προθέρμανσης του συστήματος, αλλά με την επίδραση του οξειδωτικού αρχίζουν να διασπώνται γρήγορα.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και κατά την επεξεργασία, σε 150 °C, πρότυπων διαλυμάτων των ισομερών ενώσεων του 4-HBA, δηλαδή του 2-υδροξυβενζοϊκού (2-HBA) και 3-υδροξυβενζοϊκού (3-HBA) οξέος. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται ελαφρώς με σειρά 2-HBA > 3-HBA > 4-HBA, γεγονός που υποδηλώνει κάποια μικρή επίδραση του σημείου αγκύρωσης της υδροξυλομάδας (εάν πρόκειται για την ορθο-, μετα- ή παρα- θέση, αντιστοίχως, στον αρωματικό δακτύλιο) στον ρυθμό οξειδωσης. Επίσης, κατά το στάδιο της προθέρμανσης δεν παρατηρείται θερμική αποδόμηση των οργανικών συστατικών. Από την εικόνα 4.4.1, φαίνεται ότι το στάδιο της αντίδρασης μπορεί να χωριστεί σε δύο διακριτά μέρη. Στο πρώτο, την περίοδο υστέρησης (induction period), λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου, ενώ στο δεύτερο λαμβάνει χώρα η οξειδωση του οργανικού ρύπου [29]. Παρατηρείται ότι η περίοδος υστέρησης διαρκεί ελάχιστα έως καθόλου για τις οργανικές ενώσεις που υπεβλήθησαν σε υγρή οξειδωση στους 150°C και σε 30 bar (2-HBA, 3-HBA, 4-HBA, 4-HCA). Έτσι, φαίνεται ότι διαρκεί περίπου 5 min για τα μονοϋδροξυλιωμένα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος, ενώ για το 4-HCA η οξειδωτική περίοδος αρχίζει άμεσα.

4.5 Επιλογή Καταλύτη και Συνθηκών Λειτουργίας

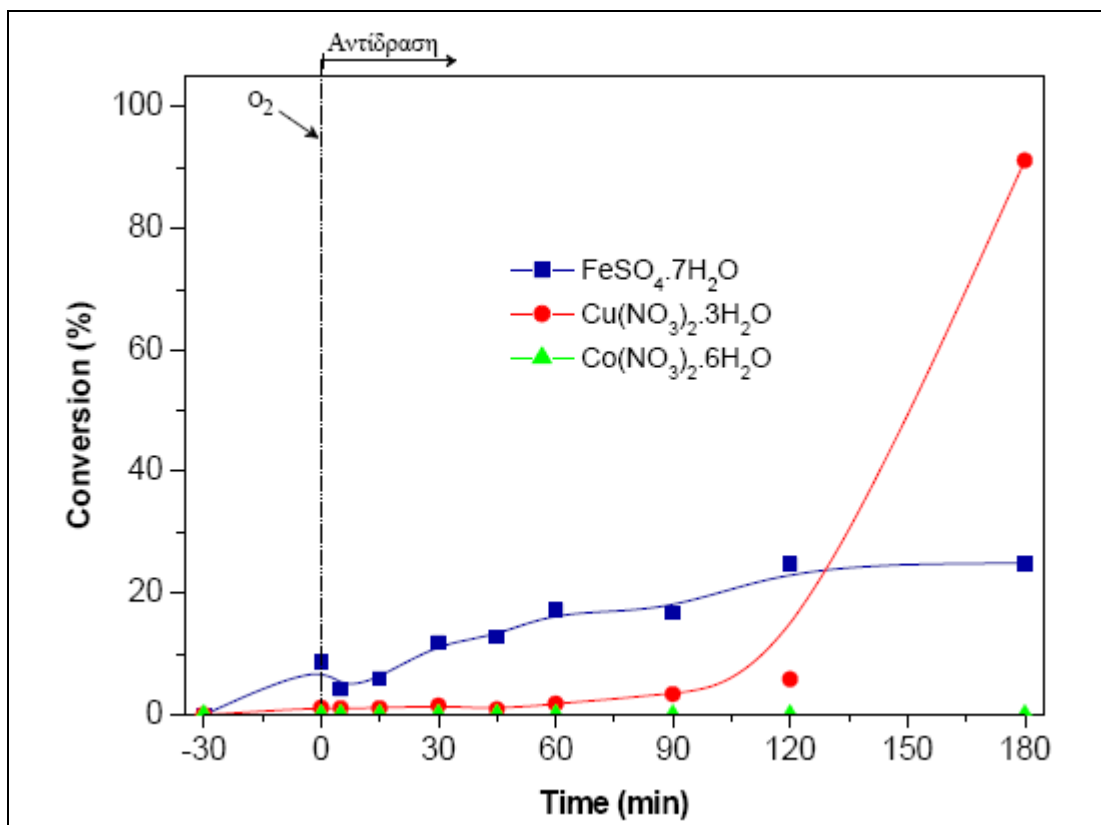
Όταν η υγρή οξειδωση λαμβάνει χώρα παρουσία καταλύτη μπορεί να διεξαχθεί σε μικρότερο χρονικό διάστημα αλλά και υπό ηπιότερες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης

4.5.1 Επίδραση Ομογενούς Καταλύτη

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι ομογενείς καταλύτες $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε συγκέντρωση 150 mg/L κατά την διαδικασία της υγρής οξειδωσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος σε θερμοκρασία 150°C και μερική πίεση οξυγόνου 30 bar.

Σύμφωνα με την εικόνα 4.4.2 παρατηρούμε ότι όταν χρησιμοποιείται ο καταλύτης $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ δεν υπάρχει περίοδος υστέρησης και η οξειδωση 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 αποδομηθεί περίπου 25% του βενζοϊκού οξέος.



Εικόνα 4.4.2: Επίδραση των καταλυτών στη μετατροπή του βενζοϊκού οξέος

Όταν χρησιμοποιείται ο καταλύτης $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, η περίοδος υστέρησης εκτείνεται έως τα 90 min αντίδρασης και μετά γίνεται ραγδαία οξείδωση του βενζοϊκού οξέος. Στα 180 min, έχει απομακρυνθεί 90% του ΒΑ.

Σε αντίθεση με τους δύο προηγούμενους καταλύτες, όταν χρησιμοποιείται ο $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στην αρχική συγκέντρωση του βενζοϊκού οξέος.

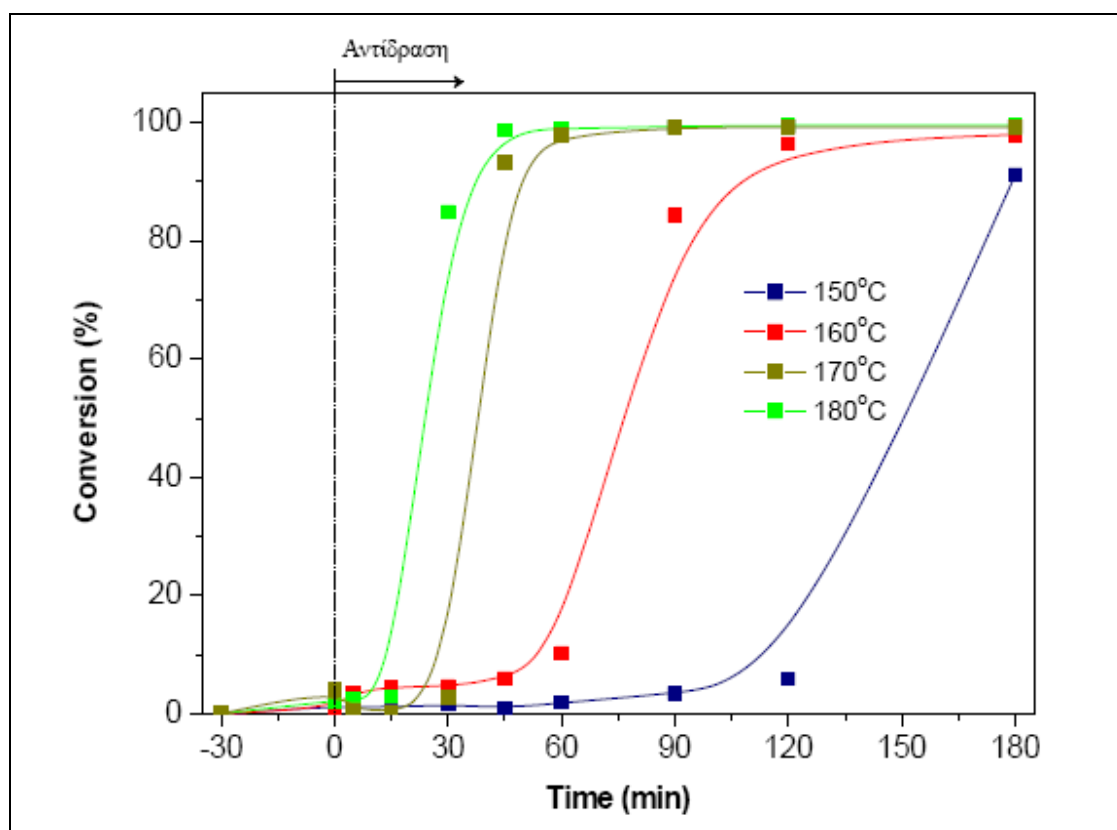
Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι ο καταλύτης $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ υπερτερεί των άλλων δύο και γι' αυτό επιλέχθηκε για τα ακόλουθα πειράματα.

4.5.2 Επίδραση Θερμοκρασίας Λειτουργίας

Για την εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας έλαβαν χώρα πειράματα καταλυτικής (150 mg/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) υγρής οξειδωσης υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος 150 mg/L σε συνθήκες $P_{\text{O}_2} = 30$ bar και θερμοκρασίες που κυμάνθηκαν μεταξύ 150 και 180 °C.

Στην εικόνα 4.4.3 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.

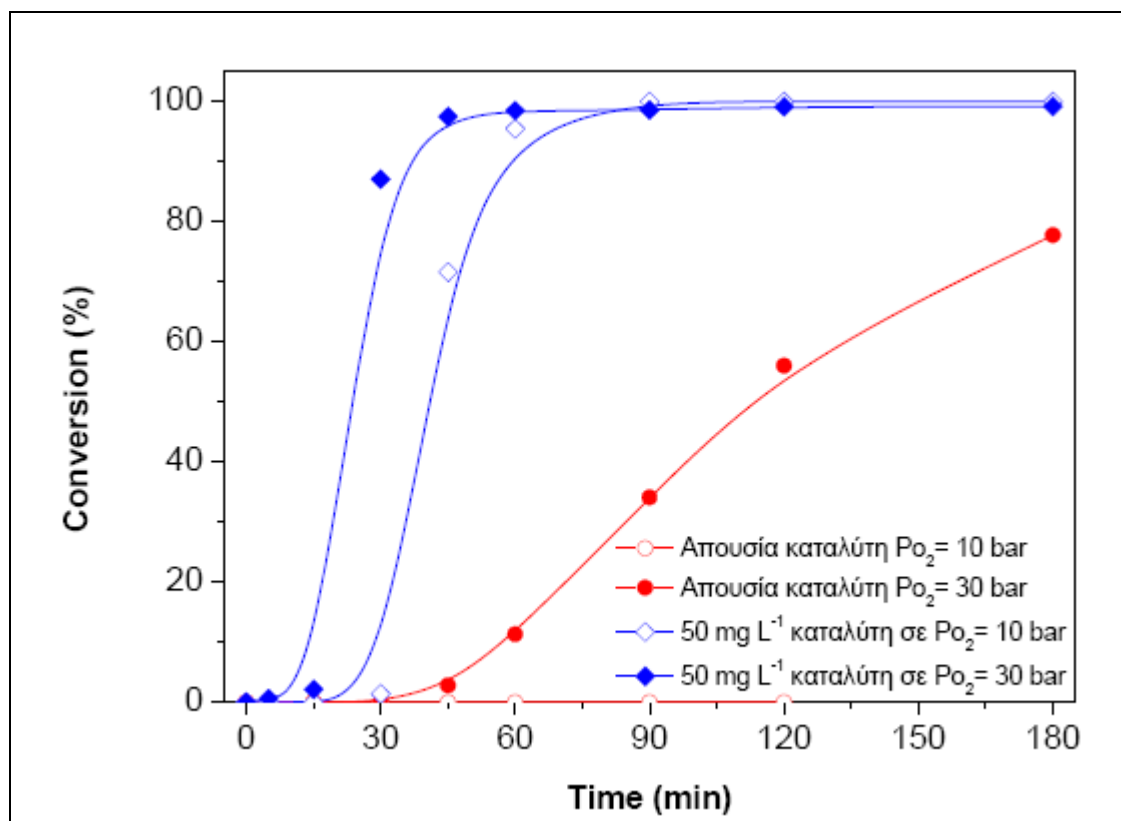
Ωστόσο, παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία δε φαίνεται να επηρεάζει την απομάκρυνση του BA κατά τη λήξη του πειράματος, αφού επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης (100%) μετατροπή του ρύπου και στις τέσσερις περιπτώσεις.



Εικόνα 4.4.3: Επίδραση θερμοκρασίας στη μετατροπή του βενζοϊκού οξέος

4.5.3 Επίδραση Μερικής Πίεσης Οξυγόνου

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της μερικής πίεσης οξυγόνου διεξήχθησαν πειράματα υγρής οξείδωσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος απουσία και παρουσία ομογενούς καταλύτη $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 50 mg /L στους 180°C.



Εικόνα 4.4.4: Επίδραση μερικής πίεσης οξυγόνου

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.4.4, απουσία καταλύτη, η επίδραση της P_{O_2} είναι πιο έντονη αφού, σε σύγκριση με το αντίστοιχο πείραμα παρουσία καταλύτη, η αύξηση της P_{O_2} από τα 10 στα 30 bar προκαλεί μετατροπή του βενζοϊκού οξέος από 0 έως 56%, αντίστοιχα σε 120 min, έναντι της πλήρους (100%) μετατροπής που επιτυγχάνεται σε κάθε περίπτωση παρουσία καταλύτη. Ωστόσο, το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε αποδόμηση του BA, απουσία καταλύτη, σε μερική πίεση οξυγόνου 10 bar, ενδεχομένως να οφείλεται στην μεγάλη διάρκεια της περιόδου υστέρησης (δηλαδή άνω των 120 min) και στην ουσία η οξείδωση του BA να λαμβάνει χώρα, αλλά σε χρόνο που υπερβαίνει την χρονική κλίμακα 0-120 min.

Επίσης, η απουσία καταλύτη δεν επιδρά μόνο στη διάρκεια της περιόδου υστέρησης, αλλά και στον ρυθμό της αντίδρασης. Έτσι, παρατηρείται ότι παρουσία καταλύτη η οξείδωση του ΒΑ γίνεται πιο γρήγορα και η εξήγηση μπορεί να είναι η ενίσχυση των σχηματιζόμενων ριζών υδροξυλίου, παρουσία καταλύτη. Αν και, παρουσία καταλύτη, επιτυγχάνεται 100% μετατροπή του ρύπου ανεξαρτήτως της μερικής πίεσης, φαίνεται ότι το στάδιο υστέρησης, στη χαμηλότερη τιμή της P_{O_2} ίση με 10 bar, διαρκεί διπλάσιο χρόνο σε σχέση με τη διάρκειά της στην υψηλότερη $P_{O_2} = 30$ bar (δηλ. 30 έναντι 15 min, αντίστοιχα). Δηλαδή, η αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου φαίνεται να μετατοπίζει την έναρξη της αντίδρασης νωρίτερα στην χρονική κλίμακα.

4.6 Μεθοδολογία Παραγοντικού Σχεδιασμού

Η στατιστική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει έναν πλήρη πειραματικό σχεδιασμό 2^4 . Στον ακόλουθο πίνακα (εικόνα 4.4.5) παρουσιάζονται ο αριθμός και η σειρά διεξαγωγής των πειραμάτων και οι συνδυασμοί των μεταβλητών στα καθορισμένα επίπεδα, έτσι ώστε να διερευνηθεί η σημαντικότητα των ανεξάρτητων μεταβλητών x_i και να αναπτυχθεί το μαθηματικό μοντέλο που θα περιγράφει την εξαρτημένη μεταβλητή Y (ορίζεται ως ο χρόνος υστέρησης και εκφράζεται σε min). Οι μεταβλητές x_1 , x_2 , x_3 και x_4 αντιπροσωπεύουν την θερμοκρασία, τη μερική πίεση οξυγόνου, την αρχική συγκέντρωση ΒΑ και την συγκέντρωση του καταλύτη, αντίστοιχα (Πιν. 4.4.5).

Πείραμα	x_1	x_2	x_3	x_4	Y
1	+	+	+	+	15
2	-	+	+	+	180
3	-	-	+	+	180
4	-	-	-	-	180
5	+	-	-	-	30
6	-	+	-	-	120
7	-	-	+	-	180
8	-	-	-	+	180
9	+	-	+	-	15
10	+	+	-	-	5
11	+	+	+	-	19
12	-	+	+	-	180
13	+	-	-	+	5
14	-	+	-	+	60
15	+	+	-	+	5
16	+	-	+	+	15

Εικόνα 4.4.5: Πλήρης 2^4 Παραγοντικός Σχεδιασμός και πειραματική τιμή της απόκρισης Y .

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την στατιστική ανάλυση με το πρόγραμμα Minitab[®] παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4.6. Δίνονται οι τιμές όλων των επιδράσεων (θετικών ή αρνητικών) των ανεξάρτητων μεταβλητών, καθώς και το ψευδο-τυπικό σφάλμα του Lenth (PSE) και το όριο του σφάλματος (ME).

Τύπος επίδρασης	Τιμή της επίδρασης
	Χρόνος υστέρησης (Υ)
<i>Μέση επίδραση</i>	85,56
<i>Κύρια επίδραση</i>	
x_1	-143,63
x_2	-25,13
x_3	24,88
x_4	-11,12
<i>Αλληλεπιδράσεις δύο μεταβλητών</i>	
$x_1 x_2$	19,87
$x_1 x_3$	-20,13
$x_1 x_4$	3,87
$x_2 x_3$	26,13
$x_2 x_4$	-4,88
$x_3 x_4$	10,12
<i>Αλληλεπιδράσεις τριών μεταβλητών</i>	
$x_1 x_2 x_3$	-18,88
$x_1 x_2 x_4$	10,12
$x_1 x_3 x_4$	-4,88
$x_2 x_3 x_4$	3,87
<i>Αλληλεπιδράσεις τεσσάρων μεταβλητών</i>	
$x_1 x_2 x_3 x_4$	-11,13
Lenth's PSE	16,68
ME	42,9

Πίνακας 4.4.6: Τιμές των μέσων και κύριων επιδράσεων των μεταβλητών και οι 2^{ης} και υψηλότερης τάξης αλληλεπιδράσεις τους πάνω στην απόκριση Υ.

Οι πιο σημαντικές επιδράσεις αναγνωρίζονται από το γράφημα κανονικής πιθανότητας [34] (Εικ.4.4.7α) ή το γράφημα Pareto (Εικ.4.4.7β). Στο γράφημα κανονικής πιθανότητας όλες οι επιδράσεις σχηματίζουν ευθεία γραμμή, ενώ κάθε επίδραση που εντοπίζεται σε απόσταση από την γραμμή, θεωρείται σημαντική. Οι απόλυτες τιμές των επιδράσεων, καθώς και η γραμμή αναφοράς που αντιστοιχεί στο όριο του πειραματικού λάθους, παρατίθενται στο γράφημα Pareto. Η συμπαγής κόκκινη γραμμή στην εικόνα 4.4.7β αντιστοιχεί στην τιμή 42,9 και αναφέρεται στο όριο του σφάλματος.

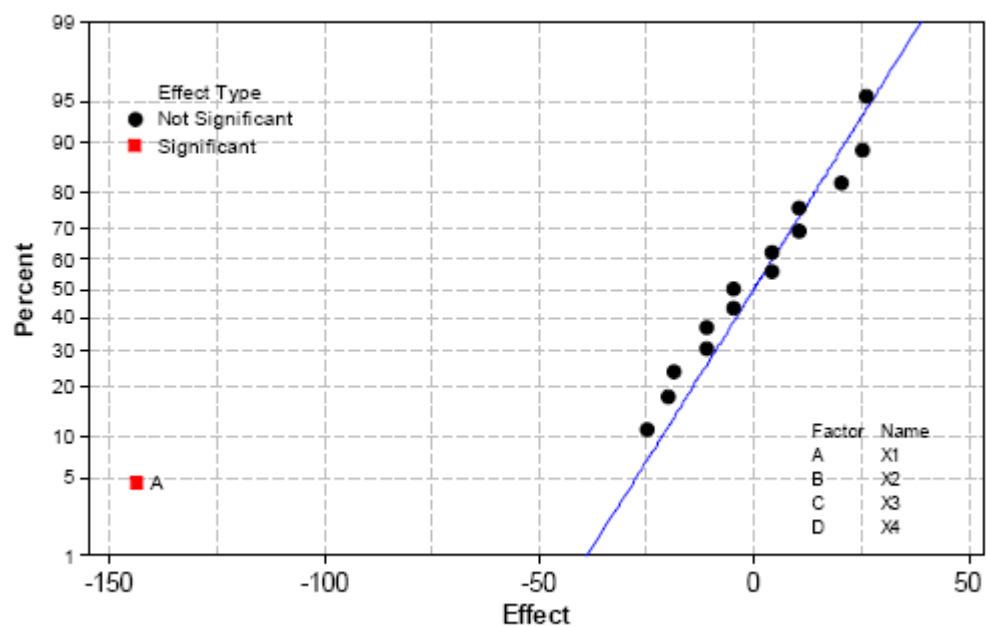
Κάθε επίδραση που η τιμή της υπερβαίνει το όριο του τυπικού σφάλματος (ME), μπορεί να θεωρηθεί σημαντική. Αντίθετα, οι επιδράσεις που δεν ξεπερνούν το ME,

μπορούν να θεωρηθούν στατιστικά ασήμαντες και να αποδοθούν σε πειραματικό λάθος. Όπως προκύπτει από τις εικόνες 4.4.7 η θερμοκρασία φαίνεται να έχει την πιο σημαντική αρνητική επίδραση στον χρόνο υστέρησης, δηλαδή αύξηση στην θερμοκρασία λειτουργίας οδηγεί σε μείωση στον χρόνο υστέρησης και αντίστροφα.

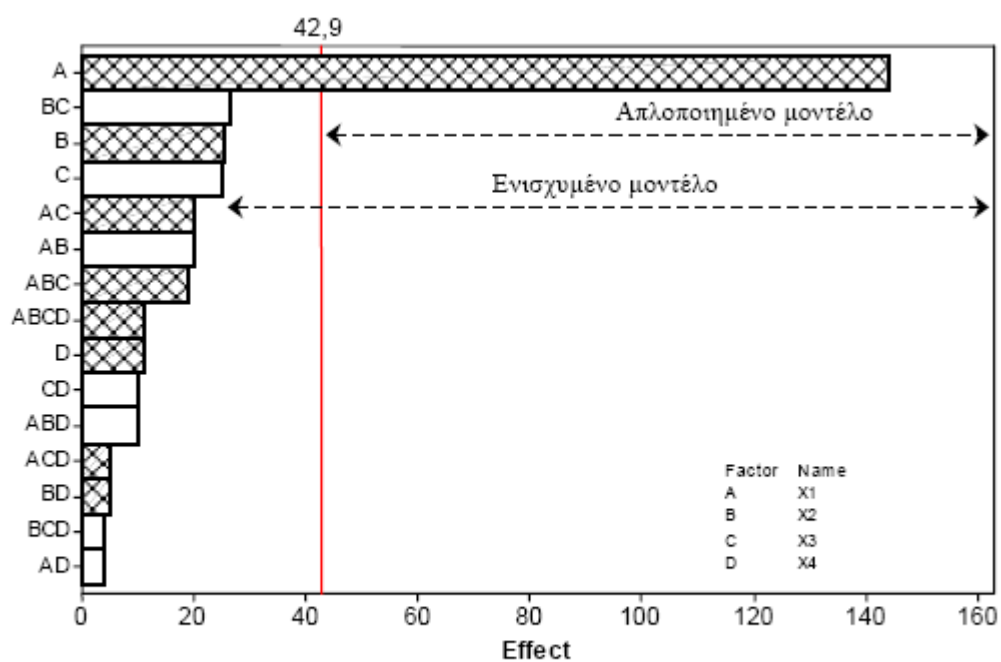
Αξίζει να αναφερθεί ότι, αν και από την 4.4.6, η μερική πίεση του οξυγόνου φάνηκε να έχει μια μικρή αρνητική επίδραση στη χρονική διάρκεια του σταδίου υστέρησης (δηλαδή αύξηση της P_{O_2} οδηγεί σε μείωση της περιόδου υστέρησης), ωστόσο η στατιστική ανάλυση δεν αξιολόγησε την συγκεκριμένη μεταβλητή ως σημαντική, τουλάχιστον για το εύρος τιμών που μελετάται. Επίσης, η θετική, αν και ασήμαντη, επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του BA μπορεί ενδεχομένως να αποδοθεί στο γεγονός ότι απαιτούνται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου (άρα μεγαλύτερος χρόνος υστέρησης μέχρι αυτές να παραχθούν σε επαρκή αριθμό) για την αποδόμηση του ρύπου σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η λιγότερο σημαντική επίδραση στον χρόνο υστέρησης κατά την καταλυτική υγρή οξείδωση πρότυπων διαλυμάτων BA είναι η συγκέντρωση του ομογενούς καταλύτη $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει ουσιαστική διαφοροποίηση στον χρόνο υστέρησης αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη από 50 σε 150 mg L⁻¹ και, ενδεχομένως, ακόμη μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη δεν θα επηρέαζε τη χρονική διάρκεια του σταδίου υστέρησης. Το γεγονός αυτό, καθώς επίσης και η ραγδαία οξείδωση που λαμβάνει χώρα σε όλες τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται, δείχνει ότι η μεταφορά O_2 από την αέρια στην υγρή φάση δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την οξείδωση του ρύπου.

Ένας από τους στόχους του πειραματικού σχεδιασμό είναι η κατασκευή ενός απλού και, κατά το δυνατόν, αξιόπιστου μοντέλου που θα είναι ικανό να συσχετίσει άμεσα την απόκριση Y με τις σημαντικότερες ανεξάρτητες μεταβλητές. Σε αυτή τη λογική και με βάση το γράφημα Pareto που υποδεικνύει ως μοναδική σημαντική ανεξάρτητη μεταβλητή την θερμοκρασία (x_1), προκύπτει το παρακάτω *απλοποιημένο* μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την απόκριση Y :

$$Y = 85,56 - 71,94 x_1 \quad (4.4.i)$$



(α)



(β)

Εικόνα 4.4.7: Γράφημα α) κανονικής πιθανότητας και β) Pareto των επιδράσεων για το χρόνο υστέρησης Υ.Λευκές ράβδοι → θετική επίδραση, Ράβδοι με πλέγμα → αρνητική επίδραση, Κόκκινη επίδραση → όριο του PSE

Ο συντελεστής της μεταβλητής x_1 που εμφανίζεται στο μοντέλο (Εξ. (4.4.i)) ισούται με το ήμισυ της υπολογισμένης τιμής της αντίστοιχης επίδρασης (-143,63), μιας και η αλλαγή από $x = -1$ σε $x = +1$ αντιστοιχεί σε μεταβολή δύο μονάδων κατά μήκος του άξονα των x .

Σύμφωνα με την Εξ. (4.4.i), το μοντέλο προβλέπει μια γραμμική εξάρτηση της χρονικής διάρκειας του σταδίου υστέρησης με την μεταβλητή x_1 που εκφράζει την θερμοκρασία λειτουργίας (T) και μέσω της εξίσωσης (3.4.α) μετασχηματίζεται ως εξής:

$$Y = 877 - 4,8 T \quad (4.4.ii)$$

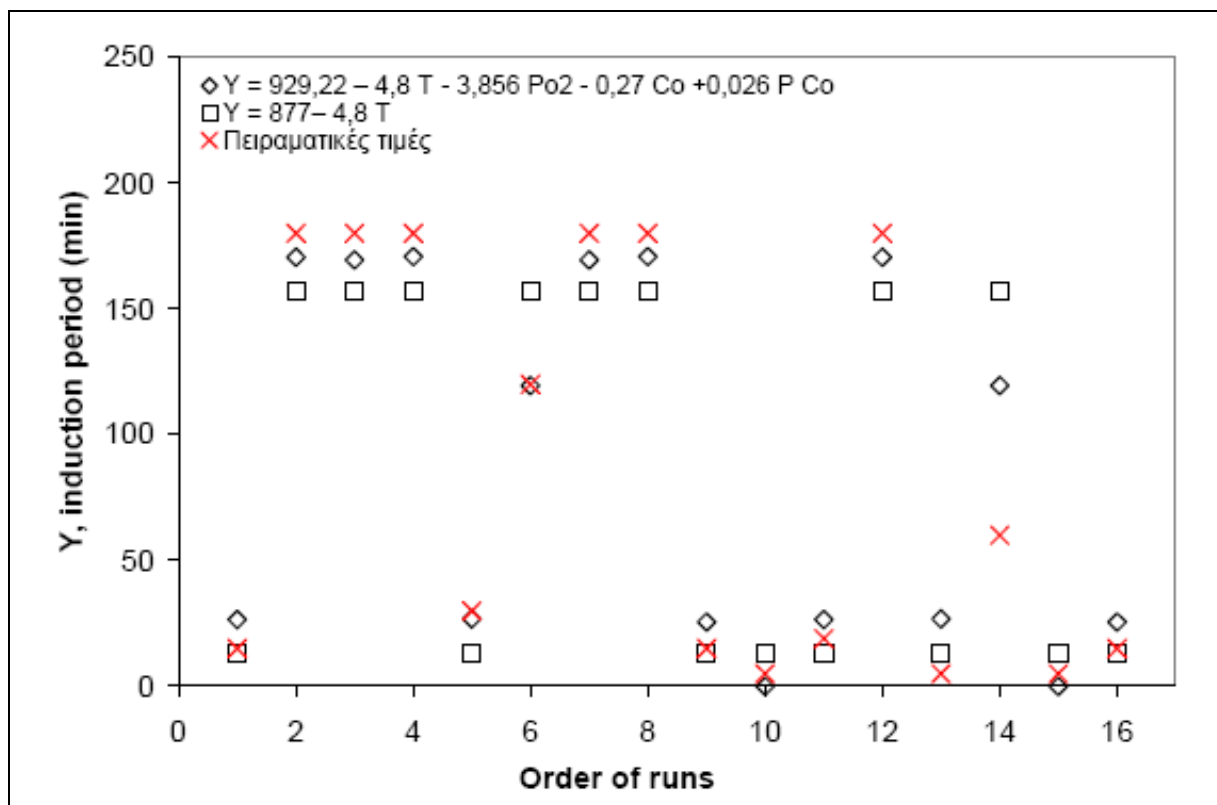
Πρέπει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, ότι το στατιστικό πρόγραμμα ελέγχει τη σημαντικότητα των επιδράσεων με αρκετά αυστηρούς όρους, οι οποίοι ενδεχομένως να μην ανταποκρίνονται πλήρως στο πειραματικό σύστημα που μελετάται. Για τον λόγο αυτό, κρίθηκε απαραίτητο να εισαχθούν επιπλέον μεταβλητές στο απλοποιημένο μοντέλο της Εξ. (4.4.i), το οποίο θα κάνει καλύτερη προσαρμογή στις πειραματικές τιμές. Από τον 4.4.6 και την 4.4.7β, φαίνεται ότι οι αμέσως μεγαλύτερες τιμές των επιδράσεων αντιστοιχούν στις μεταβλητές x_2 , x_3 και στην μεταξύ τους αλληλεπίδραση $x_2 x_3$. Έτσι, προκύπτει το ενισχυμένο μοντέλο της μορφής:

$$Y = 85,56 - 71,94 x_1 - 12,56 x_2 + 12,44 x_3 + 13,06 x_2 x_3 \quad (4.4.iii)$$

η οποία μετασχηματίζεται μέσω της Εξ. (3.4.α) ως εξής:

$$Y = 929,22 - 4,8 T - 3,856 P_{O_2} - 0,27 C_0 + 0,026 P_{O_2} C_0 \quad (4.4.iv)$$

Για να συγκρίνουμε τα δύο μοντέλα αναπαραστήσαμε γραφικά τις πειραματικές τιμές, τις τιμές του απλοποιημένου μοντέλου και τις τιμές του ενισχυμένου μοντέλου. Στο γράφημα της εικόνας 4.4.9 παρατηρούμε ότι αν και το απλοποιημένο μοντέλο της Εξ. 4.4.ii ακολουθεί γενικώς την τάση των πειραματικών τιμών, ωστόσο οι τιμές που προβλέπονται από το ενισχυμένο μοντέλο της Εξ. 4.4.iv κυμαίνονται πιο κοντά στα πειραματικά δεδομένα και κάνουν καλύτερη προσαρμογή σε αυτά.



Εικόνα 4.4.9: Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών (απλοποιημένο και ενισχυμένο μοντέλο) για την περίοδο υστέρησης Y .

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα και Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Η υγρή οξείδωση αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απομάκρυνση του BA παρουσία καταλύτη. Η οξείδωση του ρύπου ολοκληρωνόταν σε λίγα λεπτά, ανεξαρτήτως των συνθηκών λειτουργίας. Ωστόσο, η περίοδος υστέρησης που προηγούταν της οξείδωσης, εξετάστηκε συναρτήσει διάφορων λειτουργικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, η μερική πίεση του οξυγόνου, η αρχική συγκέντρωση του BA και η συγκέντρωση του ομογενούς καταλύτη.

Οι παραπάνω παράμετροι αξιολογήθηκαν εφαρμόζοντας τη μεθοδολογία του πειραματικού σχεδιασμού. Η στατιστική ανάλυση έδειξε ότι η θερμοκρασία λειτουργίας αποτελεί την πιο σημαντική μεταβλητή, ωστόσο το απλό γραμμικό μοντέλο που προέκυψε δεν έκανε ικανοποιητική προσαρμογή στις πειραματικές τιμές. Για τον λόγο αυτό, κατασκευάστηκε ένα πιο σύνθετο γραμμικό μοντέλο με καλή προσαρμογή ως προς την πειραματική περιοχή μελέτης, που έχει ως συνιστώσες περισσότερες μεταβλητές. Συνεπώς, οι πιο σημαντικές μεταβλητές που επιδρούν στη χρονική διάρκεια του σταδίου υστέρησης είναι, εκτός από την θερμοκρασία λειτουργίας, η μερική πίεση του οξυγόνου, η αρχική συγκέντρωση του BA και η αλληλεπίδραση της μερικής πίεσης οξυγόνου με την αρχική συγκέντρωση BA.

Η επεξεργασία με υγρή οξείδωση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων διαφορετικών οργανικών ενώσεων, της ίδιας ή διαφορετικής οικογένειας ρύπων, έδειξε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της χημικής δομής και του ρυθμού οξείδωσης. Το 4-HCA οξειδώνεται με πιο γρήγορο ρυθμό σε σύγκριση με το 4-HBA και η εξήγηση εντοπίζεται στην ύπαρξη του εξωκυκλικού διπλού δεσμού στην χημική δομή του 4-HCA, σημείο που είναι πιο ευάλωτο στην επίθεση των ριζών υδροξυλίου.

Επίσης, ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται ελαφρώς με σειρά $2\text{-HBA} > 3\text{-HBA} > 4\text{-HBA}$, γεγονός που υποδηλώνει κάποια μικρή επίδραση του σημείου αγκύρωσης της ομάδας

υδροξυλίου στον ρυθμό με τον οποίο αποδομείται ο ρύπος κατά την επεξεργασία με υγρή οξείδωση.

Εν κατακλείδι η υγρή οξείδωση αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνολογία της κατηγορίας των ΠΟΜΑ για την επεξεργασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων βενζοϊκού οξέος καθώς διαπιστώθηκε πλήρη απομάκρυνσή του.

5.2 Προτάσεις

Στα πλαίσια εξέλιξης της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής θα μπορούσε να:

- ✚ Συνδυαστεί η μέθοδος της υγρής οξείδωσης με μία ή περισσότερες επιπλέον μεθόδους επεξεργασίας
- ✚ Να ερευνηθεί η τοξικότητα του δείγματος
- ✚ Να μελετηθεί εκτενέστερα η προσθήκη πολλών διαφορετικών καταλυτών στην υγρή οξείδωση
- ✚ Να εφαρμοστεί η μέθοδος της υγρής καταλυτικής οξείδωσης σε πραγματικό απόβλητο

Βιβλιογραφία

1. Μαντζαβίνος, Δ. Πανεπιστημιακές σημειώσεις του μαθήματος Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
2. Esplugas, S., J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez (2002). *Water Resources*, Volume 36, pp. 1034 – 1042.
3. Bielski, B.H.J., D.E. Cabelli, R. J.L. Arudi, A. B. Ross (1985). *Phys. Chem. Ref. Data*, Volume 14, pp. 1041 – 1100.
4. Pera – Titus, M., V. Garcia – Molina, M. A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas (2004). *Applied Catalysis B: Environ.*, Volume 47, pp. 219 – 256.
5. Legrini, O., E. Oliveros, A. M. Braun (1993). *Chem. Rev.*, Volume 93. pp. 671 – 698.
6. Montano, J. G. (2007). *Combination of AOPs and biological treatment for commercial azodyes*, Ph.D. Thesis.
7. Bossmann, S. H., E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. Payawan, M. Straub, M. Wörner, A. M. Braun (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, pp. 5542-5550.
8. Pignatello, J., E. Oliveros, A. MacKay (2006). Advanced Oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews on Environmental Science and Technology* 2006, 36, pp. 1-84.
9. Buxton, G. V., C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot/\text{O}\cdot$) in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 17, pp. 513-886.
10. Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes - Current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Science and Chemistry*, 50, pp. 59-80.
11. Yao, D.C.C and T. Mill in G. R. Helz, R.G Zepp, D. G. Eds. Crosby (1994). *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publications, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp.499 – 515.

12. Andreatzi, R., V. Caprio, A. Insola, R. Marotta (1999). *Catalysis Today*, Volume 53, pp. 51 – 59.
13. Malato, S., J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcon, M. I., Maldonado, J. Caceres, W. Gernjak (2003). *Sol. Energy*. Volume 75, pp. 329 – 336.
14. Bhargava, S. K., J. Tardio, J. Prasad, K. Fogar, 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 Οξειδωση 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. Γρηγοροπούλου, Ε. (2005). «Δ.Π.Μ.Σ., Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων», Αθήνα.
18. Patria, L., C. Maugans, C. Ellis, M. Belkhodja, D. Cretenot, F. Luck, B. Copa, (2004). *Wet Air Oxidation Processes*.
19. Pintar, A. and J. Levec (1992). *Catalytic Wet Air Oxidation*, *Chemical Engineering Science*, 47 2395.
20. Andreatzi, R., V. Caprio, A. Insola, R. Marotta (1999). *Catalysis Today*, *Industrial Chemical Engineering*, 53 51.
21. Li, L., C. Peishi, F. G. Earnest (1991). Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds, *AIChE J.*, 37, pp. 1687-1697.
22. Box, B.E.P., W.G. Hunter, J.S. Hunter. *Statistic for Experimenters: Introduction to Design, Data Analysis and Model Buildings*, John Wiley and Sons, I.S.B.N. 0-471-09315-7.
23. *Minitab User's guide 2* (2000). U.S.A.
24. Diamantopoulos, E. and D. Woods (1987). *An Investigation of the Factors Affecting the Removal of Fulvic Acid from Water by Aluminum and Polymers*, *Water Pollution*, Volume 22, No 3.
25. Box, G. E. P., W. G. Hunter, J. S. Hunter (1978). *Statistics for experimenters*, John Wiley & Sons: New York.

26. Lenth, R. V. (1989). Quick and easy analysis of unreplicated factorials. *Technometrics*, 31, pp. 469-473.
27. Lenth, R. V. (2006). Lenth's method for the analysis of unreplicated experiments. Department of Statistics and Actuarial Science, University of Iowa. http://www.wiley.com/legacy/wileychi/eqr/docs/sample_1.pdf.