

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
2ας ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΠΑΠΑΠΟΛΥΜΕΡΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Οι διάφορες προηγμένες μέθοδοι επεξεργασίας-οξειδωσης (ΠΟΜΑ) βιομηχανικών υγρών αποβλήτων χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες. Κάθε κατηγορία μπορεί να περιέχει και αρκετές μεθόδους. Διακρίνονται οι ακόλουθες έξι κατηγορίες ΠΟΜΑ:

1. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

2. ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

- Οξείδωση με χημικά οξειδωτικά αντιδραστήρια
- Οξείδωση Αλογόνων ενώσεων
- Οξείδωση δια “υγρού αέρα” (wet-air oxidation)

3. ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

- $O_3 + UV$
- $H_2O_2 + UV$
- Λοιπά οξειδωτικά αντιδραστήρια + UV

4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

- Ετερογενής Φωτοκατάλυση

5. ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

- Οξείδωση σε Συνθήκες πέραν του Κρισίμου Σημείου του Νερού (Super Critical Water Oxidation - SCWO)

6. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΟΓΟΝΟΜΕΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. Οξείδωση με ειδικά οξειδωτικά μέσα:

Χρησιμοποιούνται ειδικά αντιδραστήρια για την οξείδωση αλογονούχων οργανικών ενώσεων, όπως φθοριωμένες, χλωριωμένες και βρωμιωμένες οργανικές ενώσεις.

Αντιδραστήρια-συνθήκες-εφαρμογές:

- α. Πολυαιθυλική γλυκερόλη,
- β. Καυστικό κάλιο ή καυστικό νάτριο
- γ. Προστίθεται και Dimethyl Sulfoxide (DMSO) διότι αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης οξείδωσης ορισμένων αρωματικών ενώσεων
- δ. Θερμοκρασία από 100 οC έως 180 οC,
- ε. Η αντίδραση ολοκληρώνεται από 1 ώρα έως 5 ώρες,
- στ. Υπάρχει ειδική επεξεργασία των πτητικών ενώσεων που δημιουργούνται από την επεξεργασία
- ζ. Μπορούν να επεξεργαστούν μολυσμένα εδάφη, λάσπες και λάδια. Συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

2. Οξείδωση λοιπών οργανικών ενώσεων:

Χρησιμοποιούνται διάφορα χημικά οξειδωτικά αντιδραστήρια όπως ενώσεις του χλωρίου και του μαγγανίου και η οξείδωση μπορεί να γίνει είτε υπό όξινες ή υπό αλκαλικές συνθήκες και σε υψηλές θερμοκρασίες (από 100 οC έως 200 οC).

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ορισμένες κατηγορίες βιομηχανικών αποβλήτων δεν υπόκεινται σε βιολογική επεξεργασία διότι ο λόγος COD/BOD είναι μεγάλος (>2). Τα βιομηχανικά αυτά απόβλητα, ανάλογα με τη φύση τους, είναι δυνατόν να επεξεργαστούν με διάφορα χημικά οξειδωτικά μέσα και οι ποικίλες τοξικές οργανικές ενώσεις οξειδώνονται ή μετατρέπονται σε μη τοξικές ενώσεις. Η χημική αυτή επεξεργασία σε αρκετές περιπτώσεις δεν είναι επιλεκτική και συνεπώς και άλλες μη τοξικές ενώσεις είναι δυνατόν να οξειδωθούν.

ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΥΝΑΝΤΑΙ ΝΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΟΥΝ

Επειδή ο ρυθμός των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος κατά την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων είναι ισχυρά συνάρτηση των ουσιών που υφίστανται οξείδωση, είναι αναγκαίος ο σχεδιασμός μιας ολοκληρωμένης φυσικοχημικής διεργασίας και χημικού αντιδραστήρα ανάλογα με τη ποιότητα των αποβλήτων. Ο βαθμός απόδοσης για αρκετές ουσίες ξεπερνά το 90%, και απόβλητα που περιέχουν τις εξής κατηγορίες ενώσεων είναι δυνατόν να επεξεργαστούν: Φαινόλες, αλδεύδες, κετόνες, αμίνες, αλκοόλες, οργανικά οξέα, εστέρες, υδατάνθρακες, αρωματικές ενώσεις, κορεσμένες αλιφατικές ενώσεις και βενζόλιο. Επίσης με τη προσθήκη ειδικών αντιδραστηρίων επιτυγχάνεται η αποχλωρίωση και η εξουδετέρωση αλογονούχων οργανικών ενώσεων. Η χημική επεξεργασία για την εξουδετέρωση των παραπάνω ενώσεων δύναται να εφαρμοστεί και για την επεξεργασία λασπών και εδαφών (μετά από εκχύλιση ή προσθήκη νερού και δημιουργία λάσπης) που περιέχουν τις παραπάνω ενώσεις, με σκοπό να εμποδιστεί η μεταφορά των ουσιών αυτών στους υδάτινους πόρους.

ΣΥΝΕΧΕΙΑ:

ΒΑΣΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Η βασική διεργασία συνίσταται στην προσθήκη του οξειδωτικού μέσου ή οξειδωτικών μέσων σ' ένα κατάλληλα διαμορφωμένο αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η επεξεργασία των αποβλήτων. Η θερμοκρασία (από 25°C έως 200°C), η πίεση και το pH στον αντιδραστήρα ρυθμίζονται, και τα παραγόμενα αέρια διέρχονται από ένα πύργο απορρόφησης διαφόρων αερίων παραπροϊόντων πριν την απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα. Τα οξειδωτικά μέσα είναι κυρίως το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου, αλλά επίσης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και διάφορα υποχλωριώδη άλατα και διοξείδιο του χλωρίου. Οι ενώσεις που περιέχουν χλώριο μειονεκτούν ως οξειδωτικά μέσα διότι είναι δυνατόν να σχηματιστούν ως αποτέλεσμα της διεργασίας επικίνδυνες χλωριωμένες ενώσεις. Ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων οξειδωτικών μέσων αυξάνει σημαντικά το βαθμό απόδοσης της επεξεργασίας.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Ο αντιδραστήρας δύναται να είναι ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, ή συνεχούς ροής (πλήρους ανάδευσης ή εμβόλιμης ροής). Ο όγκος των αντιδραστήρων συνεχούς ροής εξαρτάται από τη παροχή των αποβλήτων, τη φύση της ουσίας ή ουσιών προς οξείδωση και τη συγκέντρωσή τους καθώς και από τη θερμοκρασία του συστήματος και το συνδυασμό των οξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιούνται.

ΣΥΝΕΧΕΙΑ:

ΒΑΣΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Η βασική διεργασία συνίσταται στην προσθήκη του οξειδωτικού μέσου ή οξειδωτικών μέσων σ' ένα κατάλληλα διαμορφωμένο αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η επεξεργασία των αποβλήτων. Η θερμοκρασία (από 25°C έως 200°C), η πίεση και το pH στον αντιδραστήρα ρυθμίζονται, και τα παραγόμενα αέρια διέρχονται από ένα πύργο απορρόφησης διαφόρων αερίων παραπροϊόντων πριν την απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα. Τα οξειδωτικά μέσα είναι κυρίως το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου, αλλά επίσης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και διάφορα υποχλωριώδη άλατα και διοξείδιο του χλωρίου. Οι ενώσεις που περιέχουν χλώριο μειονεκτούν ως οξειδωτικά μέσα διότι είναι δυνατόν να σχηματιστούν ως αποτέλεσμα της διεργασίας επικίνδυνες χλωριωμένες ενώσεις. Ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων οξειδωτικών μέσων αυξάνει σημαντικά το βαθμό απόδοσης της επεξεργασίας.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Ο αντιδραστήρας δύναται να είναι ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, ή συνεχούς ροής (πλήρους ανάδευσης ή εμβόλιμης ροής). Ο όγκος των αντιδραστήρων συνεχούς ροής εξαρτάται από τη παροχή των αποβλήτων, τη φύση της ουσίας ή ουσιών προς οξείδωση και τη συγκέντρωσή τους καθώς και από τη θερμοκρασία του συστήματος και το συνδυασμό των οξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιούνται.

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΔΙΑ ΥΓΡΟΥ ΑΕΡΑ (WET AIR OXIDATION)

Οξείδωση δι' υγρού αέρα

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

1. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ αποτελεσματική και χρήσιμη. Χρησιμοποιεί το οξυγόνο ως το οξειδωτικό μέσο, όμως υπό υψηλές πιέσεις (άνω των 70ατμοσφαιρών) πράγμα που αυξάνει τη διαλυτότητα του οξυγόνου στο διάλυμα και υπό υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 200 °C), πράγμα που επιταχύνει τη κινητική της οξείδωσης (δηλαδή τη ταχύτητα της αντίδρασης).

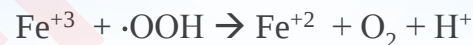
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν οργανικές ενώσεις και που είναι πολύ αραιά, συνήθως κάτω των 50 mg/l.
2. Επίσης, χρησιμοποιείται για την αναγέννηση ενεργού άνθρακα στην επιφάνεια του οποίου βρίσκονται προσροφημένες διάφορες οργανικές ενώσεις.
3. Χρησιμοποιείται για την προ-επεξεργασία δύστηκτα απόβλητα σε μία μορφή που θα είναι ποιο εύκολα βιοαποικοδομήσιμη.
4. Οργανικές ενώσεις κυανίου, θείου, αλογονομένες αρωματικές οργανικές ενώσεις και ετεροκυκλικές ενώσεις οξειδώνονται πολύ εύκολα.
5. Η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για απόβλητα που περιέχουν κυρίως ανόργανους ρύπους.

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ FENTON

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ αποτελεσματική για την επεξεργασία ορισμένων κατηγοριών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις.
2. Η κινητική της οξείδωσης στα πρώτα στάδια είναι πάρα πολύ γρήγορη όμως, κατόπιν γίνεται πάρα πολύ αργή. Συνεπώς διαφαίνεται ότι η μέθοδος δεν μπορεί από μόνη της να επεξεργαστεί πλήρως βιομηχανικά απόβλητα και ότι θα πρέπει να συνδυαστεί ή α) με τη χρήση ακτινοβολίας, ή-και β) με τη χρήση μιας εναλλακτικής τεχνολογίας όπως βιολογική οξείδωση
3. Κατά τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται δισθενή ή τρισθενή ιόντα σιδήρου και υπεροξείδιο του υδρογόνου τα οποία παράγουν ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (ισχυρό οξειδωτικό μέσο) σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων:



4. Οι κυριότερες εφαρμογές της μεθόδου βρίσκονται σήμερα σε πιλοτική κλίμακα και αφορούν επεξεργασία και προ-επεξεργασία κυρίως αποβλήτων βαφείων και ελαιοτριβείων.

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Εισαγωγή

Η μέθοδος της φωτοχημικής οξειδωσης είναι μία πολύ αποτελεσματική μέθοδος επεξεργασίας για μία μεγάλη ποικιλία αποβλήτων. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου μπορεί να επεξεργαστούν απόβλητα που περιέχουν αλκοόλες, αλδεΐδες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αμίνες, αλογόνο - ενώσεις, κετόνες, εστέρες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις, αρκεί η συγκέντρωση των ρύπων να είναι χαμηλή της τάξης των ολίγων ppm. Η μέθοδος χρησιμοποιεί συνδυασμό υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου για να παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου οι οποίες είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο.

Οι αντιδράσεις συνοψίζονται ως ακολούθως:



Χαρακτηριστικά της μεθόδου

1. Η συγκέντρωση των ρύπων δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα 50 mg/l. Αυτό αποτελεί ένα βασικό περιορισμό στην εφαρμογή της μεθόδου,
2. Η ταχύτητα οξειδωσης αυξάνεται καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των ρύπων. Έτσι η μέθοδος αυτή αποτελεί τη καλύτερη λύση σε περιπτώσεις όπου τα απόβλητα είναι αραιά και οι άλλες προηγμένες μέθοδοι είναι αναποτελεσματικές,
3. Ο δεύτερος περιορισμός είναι ότι τα απόβλητα δεν θα πρέπει να είναι θολά διότι μειώνεται η απορρόφηση των φωτονίων,
4. Η πρώτη αντίδραση παραπάνω είναι πολύ πιο αποτελεσματική σε μήκη κύματος μικρότερα των 254 nm που συνήθως χρησιμοποιείται. Όμως αυτό δεν συμφέρει οικονομικά.
5. Η διαστασιολόγηση των υπεριωδών ακτίνων είναι συχνά προβληματική,
6. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε όξινο pH αλλά και σε αλκαλικό pH αρκεί η συγκέντρωση του υπεροξειδίου να κυμαίνεται μεταξύ 0,05% και 0,5% κατά βάρος όπου η ταχύτητα οξειδωσης είναι μεγίστη. Έτσι μπορεί να αποφευχθεί η τροποποίηση του pH,
7. Όπως και με τις άλλες προηγμένες μεθόδους η οξειδωση προχωρά σταδιακά όμως, επειδή οι αρχικές συγκεντρώσεις των ρύπων είναι χαμηλές η μέθοδος μπορεί να αποτελέσει και τη κύρια επεξεργασία.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης ή φωτοκαταλυτικής οξειδωσης είναι μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους επεξεργασίας αραιών αποβλήτων. Είναι συνδυασμός ακτινοβολίας, ενός τουλάχιστον οξειδωτικού μέσου και ημιαγώγιμων σωματιδίων. Παράγονται ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου οι οποίες έχουν ισχυρό οξειδωτικό δυναμικό.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

1. Στα απόβλητα προστίθενται ημιαγώγιμα σωματίδια σε συγκεντρώσεις από 0,1 gr/l έως 0,5 gr/l. Τα ημιαγώγιμα σωματίδια είναι κυρίως σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) αλλά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα ημιαγώγιμα σωματίδια όπως οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO).
2. Με μία κατάλληλη λάμπα διοχετεύονται φωτόνια στο διάλυμα. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ηλιακό φως. Το διάλυμα είναι υπό συνεχή ανάδευση. Απορροφούνται από τα σωματίδια του ημιαγωγού εκείνα τα φωτόνια με ενέργεια που αντιστοιχεί στη ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού.
3. Δημιουργούνται ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων που κινούνται σε διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του ημιαγωγού.
4. Τα ηλεκτρόνια ανάγουν το οξυγόνο σε O_2^- ενώ, οι οπές μετατρέπουν το νερό σε ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου οι οποίες και οξειδώνουν τους προσροφημένους ρύπους.

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Υπάρχουν αρκετές διαμορφώσεις αντιδραστήρων που όλες έχουν ως στόχο να κάνουν όσο γίνεται ποιο αποτελεσματική την απορρόφηση φωτονίων και να αυξήσουν όσο το δυνατό περισσότερο την επιφάνεια των σωματιδίων. Οι κυριότερες διαμορφώσεις είναι οι ακόλουθες:

1. Αντιδραστήρας κεκλιμένου επιπέδου. Τα σωματίδια βρίσκονται ακινητοποιημένα στην επιφάνεια πλάκας που φέρει κλίση. Η επιφάνεια εκτίθεται απευθείας σε ηλιακό φως ή σε λάμπα και τα απόβλητα ρέουν στην επιφάνειά της σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο. Πλεονεκτήματα είναι η μεγάλη αναλογία επιφάνειας σωματιδίων προς όγκο αποβλήτων και η ακινητοποίηση των ημιαγώγιμων σωματιδίων (δεν υπάρχει ανάγκη ανάκτησής).
2. Αντιδραστήρας σωληνοειδούς ροής διαπερατός από τα ηλιακό φως. Τα σωματίδια είναι διασκορπισμένα στα απόβλητα. Πλεονεκτήματα είναι ότι ο μέσος χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα μπορεί να είναι αρκετά υψηλός και εύκολα να τροποποιηθεί όμως, υπάρχει ανάγκη ανάκτησης των σωματιδίων ενώ, η απορρόφηση φωτονίων δεν είναι βέλτιστη.
3. Αντιδραστήρας υπό κλίση με παραβολικούς συλλέκτες. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι σχεδιασμένος να κάνει βέλτιστη απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (ηλιακή).

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Οι εφαρμογές της μεθόδου φωτοκατάλυσης είναι αρκετές. Η μέθοδος βρίσκεται και στο στάδιο της έρευνας και στο στάδιο της ανάπτυξης. Έχουν κατασκευαστεί πρότυποι αντιδραστήρες σε πιλοτική κλίμακα. Οι σπουδαιότερες εφαρμογές είναι οι ακόλουθες:

1. Επεξεργασία ή προεπεξεργασία αποβλήτων βαφείων,
2. Επεξεργασία ή προεπεξεργασία αποβλήτων φυτοφαρμάκων
3. Επεξεργασία αραιών αποβλήτων που περιέχουν άλλες μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις

*

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Θερμοχημική Οξείδωση είναι γνωστή με το όνομα Οξείδωση σε Συνθήκες Πέραν του Κρισίμου Σημείου του Νερού (Super Critical Water Oxidation ή SCWO). Είναι η πλέον αποτελεσματική μέθοδος τόσο όσο αφορά το βαθμό απόδοσης όσο και όσο αφορά το εύρος των ενώσεων που δύναται να οξειδώσει σε διοξείδιο του άνθρακα και σε ανόργανα άλατα. Το κρίσιμο σημείο του νερού είναι σε πίεση 220 ατμοσφαιρών και θερμοκρασία 374 οC. Στο κρίσιμο σημείο του νερού και πέραν του κρισίμου του νερού το νερό συμπεριφέρεται ως πολικός διαλύτης και:

1. Η διαλυτότητα οργανικών ενώσεων και αλογονομένων οργανικών είναι άπειρη,
2. Η διαλυτότητα του οξυγόνου είναι επίσης άπειρη,
3. Η μεταφορά μάζας είναι πάρα πολύ γρήγορη,
4. Η μεταφορά θερμότητας είναι επίσης πάρα πολύ γρήγορη,
5. Η κινητική των αντιδράσεων οξείδωσης είναι ταχύτατη και οι περισσότερες αντιδράσεις ολοκληρώνονται από 1 έως 4 λεπτά.

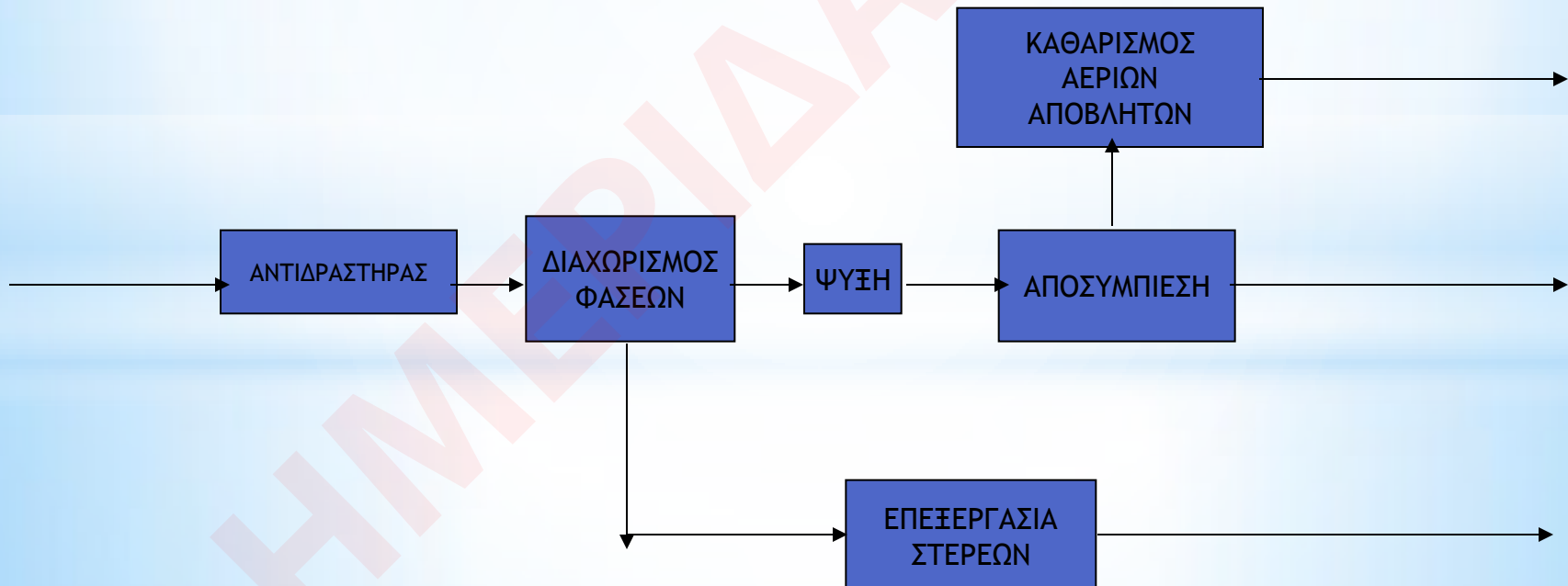
Η Οξείδωση σε Συνθήκες Πέραν του Κρισίμου είναι μία αποτελεσματική τεχνολογία για την εξουδετέρωση λίαν επικίνδυνων αποβλήτων. Οι αντιδράσεις είναι πολύ εξώθερμες και συντηρούν τις υψηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400 οC έως 600 οC. Οι αντιδράσεις οξείδωσης αυτοσυντηρούνται στη θερμοκρασία του αντιδραστήρα όταν τα απόβλητα έχουν τιμή COD πάνω από 15.000 mg/l. Εάν τα απόβλητα είναι αραιά, τότε δύνανται να εφαρμοστούν δύο εναλλακτικές λύσεις:

- 1) Ένα κατάλληλο καύσιμο όπως π.χ. καμένα ορυκτέλαια προστίθεται στα απόβλητα για να αυξηθεί το COD στα 15.000 mg/l, ή
- 2) τα απόβλητα αφυδατώνονται μερικώς έως ότου το COD ανέλθει στα 15.000 mg/l. Αντιστρόφως εάν τα απόβλητα χαρακτηρίζονται από μεγάλο COD και ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας είναι πολύ μεγάλος, προστίθεται νερό στα απόβλητα για να μειωθεί το COD

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Το σχήμα απεικονίζει ένα διάγραμμα της διάταξης οξείδωσης σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Τα απόβλητα προωθούνται σε ένα κατάλληλο αντιδραστήρα, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις της οξείδωσης. Τα απόβλητα προθερμαίνονται με εναλλαγή θερμότητας με το ρεύμα προϊόντων που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα. Η χρήση οξειδωτικού μέσου είναι αναγκαία και η συνήθης επιλογή είναι το οξυγόνο. Η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου αυξάνει σημαντικά τον ρυθμό των αντιδράσεων. Ανάλογη επίδραση στον ρυθμό των αντιδράσεων έχει η αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αύξηση της πίεσης επιφέρει μικρή μόνο μεταβολή.



ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ... ΣΥΝΕΧΕΙΑ

Τα ανόργανα άλατα καθιζάνουν στον πυθμένα και διαχωρίζονται από τα υγρά. Η διάθεσή τους γίνεται με τους ισχύοντες κανονισμούς περί διαχείρισης στερεών αποβλήτων, και ανάλογα με τη σύνθεσή τους, μπορεί να χρειάζεται κατάλληλη επεξεργασία πριν την απόρριψή τους. Η ψύξη επιτυγχάνεται μερικώς με εναλλαγή θερμότητας με τα εισερχόμενα στον αντιδραστήρα απόβλητα. Κατά τη διάρκεια της ψύξης και αποσυμπίεσης η διαλυτότητα αερίων όπως των CO₂, O₂ και NO_x μειώνεται δραστικά και τα αέρια αυτά εκροφούνται. Τα αέρια συμπαρασύρουν και σταγονίδια υγρού, με αποτέλεσμα να απαιτείται επί πλέον επεξεργασία τους πριν απελευθερωθούν στο περιβάλλον.

Το CO₂ προέρχεται από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Ενώσεις που περιέχουν άζωτο παράγουν NH₃ και μικρά ποσά NO_x. Οι αλογονούχες οργανικές ενώσεις παράγουν τα αντίστοιχα υδραλογόνα οξέα, ενώ οι ενώσεις που περιέχουν φώσφορο και θείο παράγουν φωσφορικό και θειικό οξύ αντίστοιχα. Συνεπώς το υγρό προϊόν, εάν περιέχει σημαντικές ποσότητες των ανωτέρω οξέων, πρέπει να υποστεί τελική επεξεργασία με την προσθήκη κατάλληλης βάσης, συνήθως Ca(OH)₂.

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΔΥΝΑΝΤΑΙ ΝΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΟΥΝ

Οι κατηγορίες ενώσεων που δύνανται να εξουδετερωθούν με τη χρήση της μεθόδου είναι οι ακόλουθες: αλογονούχες και μη αλογονούχες αλειφατικές οργανικές ενώσεις, αλογονούχες και μη αλογονούχες αρωματικές ενώσεις, εστέρες, κετόνες, αλδεύδες, υδατάνθρακες, οργανικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο και φώσφορο, διάφορες οργανικές ενώσεις θείου, αλκοόλες, φαινόλες, βενζόλιο και ενώσεις βενζολίου, διάφοροι διαλύτες, απόβλητα προωθητικών καυσίμων και άκρως τοξικές ενώσεις όπως πολυχλωριωμένα διφενύλια, διοξίνες και φουράνια. Επίσης διάφορα μέταλλα (π.χ βαρέα μέταλλα) είναι δυνατόν να απομακρυνθούν με το σχηματισμό και καθίζηση των αλάτων τους. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε πιλοτική κλίμακα για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, αποβλήτων καυσίμων για πυραύλους, εκρηκτικών, αποβλήτων από στρατιωτικές εγκαταστάσεις και διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων.

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ 2^{ας} ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Η ηλεκτροχημική οξείδωση ρύπων σε βιομηχανικά απόβλητα είναι μία ανερχόμενη και υποσχόμενη μέθοδος επεξεργασίας ειδικών κατηγοριών αποβλήτων. Η μέθοδος χρησιμοποιεί δύο ηλεκτρόδια σε ένα από τα οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης των ρύπων (στην άνοδο).
2. Έχουν χρησιμοποιηθεί ηλεκτρόδια γραφίτη στην άνοδο. Όμως ηλεκτρόδια λευκόχρυσου είναι πιο αποτελεσματικά. Για να μειωθεί το κόστος χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια τιτανίου επικαλυμμένα με λευκόχρυσο. Επίσης αντί του λευκόχρυσου έχουν χρησιμοποιηθεί και ηλεκτρόδια επικαλυμμένα με ρόδιο, ιρίδιο και ρουθίνιο.
3. Με τη προσθήκη κυρίως ιόντων χλωρίου (ηλεκτρολύτης) σχηματίζονται διάφορες ισχυρά οξειδωτικές ενώσεις και ελεύθερες ρίζες (Cl_2 , ClO_2 , $\text{O}_\cdot$, $\text{ClOH}_\cdot$, H_2O_2 , O_2 , O_3) που οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις-ρύπους. Αυτή η άμεση οξείδωση λαμβάνει χώρα στην άνοδο ενώ, οξειδωτικές ενώσεις που έχουν σημαντικό χρόνο ζωής (ClO_2 , O_3 , H_2O_2) μπορούν να οξειδώσουν και ρύπους στο διάλυμα μακριά από το ηλεκτρόδιο. Αυτή αναφέρεται ως έμμεση οξείδωση.
4. Η όλη διαδικασία είναι πολύ πολύπλοκη διότι εκτός της κινητικής της οξείδωσης σημαντικό ρόλο παίζουν και φαινόμενα μεταφοράς μάζας (διάχυση), αλληλεπιδράσεις διαφόρων ενώσεων καθώς, το pH και η θερμοκρασία του διαλύματος.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1. Απόβλητα βαφείων,
2. Απόβλητα ελαιοτριβείων,
3. Απόβλητα βυρσοδεψείων
4. Λύματα

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΩΝ ΚΑΤΗΓΟΡΙΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καλύτερη ταξινόμηση βιομηχανικών υγρών αποβλήτων γίνεται με κριτήριο τη φύση και την τοξικότητα των ρύπων που περιέχουν. Η λέξη τοξικότητα αναφέρεται στην επικινδυνότητα των ρύπων για ζωικούς κυρίως οργανισμούς και μάλιστα στην ικανότητά τους να προκαλούν μεταλλάξεις. Μία δευτερεύουσα ταξινόμηση βιομηχανικών αποβλήτων είναι ως προς το λόγο του COD προς το BOD. Λόγοι COD/BOD κοντά στη μονάδα σημαίνουν ότι οι ρύποι που περιέχονται στα απόβλητα είναι βιοαποικοδομήσιμοι και συνεπώς μπορεί να επεξεργαστούν σε μία μονάδα βιολογικού καθαρισμού. Ο λόγος αυτός λοιπόν προσδιορίζει:

1. Εάν τα απόβλητα μπορούν να επεξεργαστούν σε μονάδα βιολογικού καθαρισμού,
2. Εάν τα απόβλητα θα πρέπει να επεξεργαστούν με μία προηγμένη μέθοδο οξείδωσης,
3. Εάν θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας κατάλληλος συνδυασμός των παραπάνω δύο, ή
4. Εάν τα απόβλητα θα πρέπει να προεπεξεργαστούν (είτε με μία φυσική επεξεργασία ή με μία προηγμένη μέθοδο οξείδωσης) ούτως ώστε να μειωθεί ο λόγος του COD προς το BOD και να καταστούν συμβατά για επεξεργασία σε μονάδα βιολογικού καθαρισμού.

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Υπάρχουν πάνω από 50 κατηγορίες βιομηχανικών αποβλήτων αλλά για τη χώρα μας οι σπουδαιότερες είναι οι ακόλουθες:

1. Απόβλητα από την επεξεργασία γεωργικών προϊόντων,
2. Απόβλητα φυτοφαρμάκων,
3. Απόβλητα ελαιοτριβείων και επεξεργασίας ελιάς,
4. Απόβλητα σφαγείων,
5. Απόβλητα βαφείων,
6. Απόβλητα βυρσοδεψείων,
7. Απόβλητα επεξεργασίας χαρτοπολτού,
8. Απόβλητα βιομηχανιών επεξεργασίας ορυκτών και μετάλλων,
9. Απόβλητα βιομηχανιών που περιέχουν βαρέα μέταλλα (από επιμεταλλώσεις, ανοδιώσεις, κ.α.) και
10. Απόβλητα που περιέχουν τοξικές οργανικές ενώσεις (πετροχημικές βιομηχανίες, ΔΕΗ, κ.α.)