

# Χημική οξείδωση

Πηγή: Μαρία Λοϊζίδου, ΕΜΠ, Αθήνα 2006

Σε πολλές περιπτώσεις, οι οργανικές ενώσεις (κυρίως αρωματικές) που περιέχονται σε υγρά απόβλητα είναι δύσκολο να υποστούν βιολογική επεξεργασία εξαιτίας της μεγάλης σταθερότητας ή τοξικότητας που παρουσιάζουν. Επιπρόσθετα, ορισμένα από τα οργανικά συστατικά των αποβλήτων παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους εγκλιματισμού με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη και χρονοβόρα η βιολογική αποδόμησή τους με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος. Μια αποτελεσματική μέθοδος αποδόμησης τέτοιων οργανικών συστατικών είναι η χημική οξείδωσή τους.

Τα οξειδωτικά μέσα που συνήθως χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αυτή είναι:

- i. μοριακό χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )
- ii. υποχλωριώδες ασβέστιο ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ )
- iii. υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ )
- iv. όζον ( $\text{O}_3$ )
- v. υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στη χρήση των κυριότερων οξειδωτικών μέσων.

## Χημική οξείδωση με όζον

Η διαλυτότητα του όζοντος ( $\text{O}_3$ ) στο νερό εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη μερική πίεση της αέριας φάσης και το pH. Είναι γενικά ασταθές και διασπάται σε υδροξυλιόντα ( $\text{OH}^\cdot$ ) ένα μέρος των οποίων αντιδρά περαιτέρω με τον εναπομένον όζον δίδοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Αποτέλεσμα των δράσεων αυτών είναι η παρουσία όζοντος, υδροξυλιόντων και υπεροξειδίου του υδρογόνου κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων διάσπασης. Η παρουσία των υδροξυλιόντων και του υπεροξειδίου του υδρογόνου βοηθά τη διάσπαση του όζοντος, η οποία επιπλέον εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία, τις συγκεντρώσεις των οργανικών συστατικών που είναι παρόντα στο διάλυμα καθώς και από την παρουσία άλλων συστατικών όπως αλκάλια, μέταλλα, οξείδια μετάλλων κ.λπ..

Οι κύριοι μηχανισμοί δράσης του όζοντος που λαμβάνουν χώρα σε διαλύματα που περιέχουν οργανικά συστατικά είναι οι εξής:

- Αντίδραση με οργανικές ενώσεις οι οποίες μπορούν να οξειδωθούν
- Αντίδραση με αρωματικές οργανικές ενώσεις (διάσπαση αρωματικού δακτυλίου)
- Αντίδραση με ακόρεστες οργανικές ενώσεις (σχάση διπλού δεσμού)

Κατά την οξείδωση πολλών οργανικών συστατικών με χρήση όζοντος, λαμβάνει χώρα αποδόμησή τους προς διοξείδιο του άνθρακα και μερική διάσπασή τους σε ενδιάμεσα οργανικά παράγωγα τα οποία είναι βιοαποδομήσιμα. Έτσι κατά την εξέλιξη της χημικής οξείδωσης ο ρυθμός μείωσης του COD είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό μείωσης του TOC. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το COD μειώνεται τόσο με την πλήρη όσο και με τη μερική οξείδωση των οργανικών συστατικών, ενώ ο TOC μειώνεται μόνο με την πλήρη οξείδωση τους. Επιπλέον παρατηρείται και αύξηση του λόγου BOD/COD λόγω της παρουσίας των ενδιάμεσων βιοαποδομήσιμων οργανικών παραγώγων.

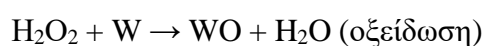
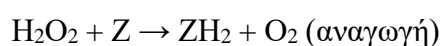
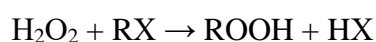
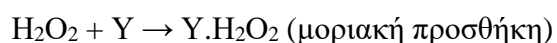
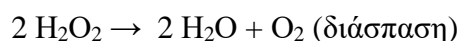
Σε αρκετές περιπτώσεις οξείδωσης οργανικών ενώσεων με χρήση όζοντος, η μείωση του COD είναι αρχικά μεγάλη (και ακολουθεί μοντέλο πρώτης τάξης), ενώ με την πάροδο του χρόνου εμφανίζεται μικρότερη. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι τα ενδιάμεσα οργανικά παράγωγα δεν επιδέχονται περαιτέρω οξείδωση.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, υπό συνήθεις συνθήκες η μεμονωμένη χρήση όζοντος οδηγεί σε μερική οξείδωση διαφόρων οργανικών ενώσεων αλλά όχι σε πλήρη αποδόμησή τους. Έρευνες απέδειξαν ότι η παράλληλη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (συνδυασμός όζοντος - ακτινοβολίας UV) ενεργοποιεί το μόριο του όζοντος καθώς και το οργανικό υπόστρωμα, οδηγώντας σε πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

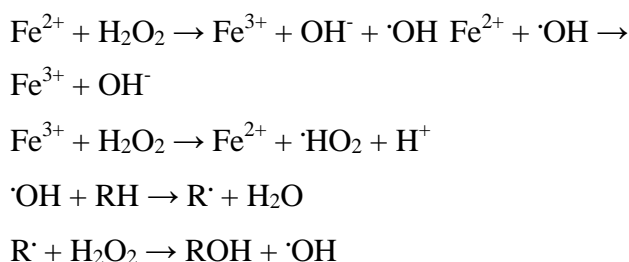
Τέλος, η οξείδωση ορισμένων αρωματικών ενώσεων σε αλκαλικό pH (>9) και παρουσία οξειδοαναγωγικών αλάτων (π.χ. σιδήρου, μαγγανίου, χαλκού) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υδροξυ-αρωματικών ενώσεων (φαινολικά παράγωγα) οι οποίες είναι τοξικές.

### **Χημική οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου**

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και η δράση του μπορεί να περιγραφεί μέσα από τις παρακάτω αντιδράσεις:

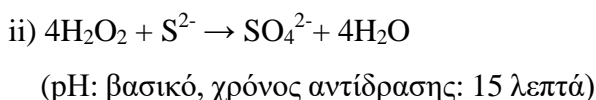
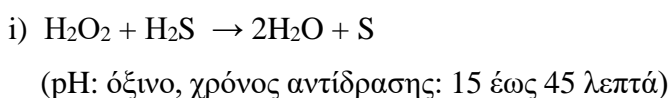


Σε πολλές περιπτώσεις, ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων είναι εξαιρετικά πολύπλοκος και μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τις συνθήκες της δράσης και τον τύπο του καταλύτη. Ο συνηθέστερος και πιο αποτελεσματικός καταλύτης που χρησιμοποιείται κατά την οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου, είναι ο δισθενής σίδηρος ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Παρουσία δισθενούς σιδήρου, η δράση ανάμεσα στο υπεροξείδιο του υδρογόνου και το οργανικό φορτίο καλείται Fenton Reaction, και αποτελείται από τις εξής επιμέρους αντιδράσεις.

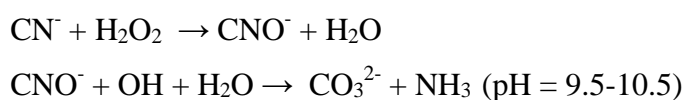


Η δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία καταλύτη δισθενούς σιδήρου είναι αποτελεσματικότερη για  $\text{pH} = 3-3.5$ , διότι στην περιοχή αυτή ευνοείται ο σχηματισμός των ελευθέρων ριζών ( $\text{OH}\cdot$  που είναι το ελέγχον στάδιο της συνολικής δράσης. Επιπλέον οι χαμηλές τιμές του  $\text{pH}$  εμποδίζουν το σχηματισμό και καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου τρισθενούς σιδήρου.

Ακόμη το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται για την οξείδωση θειούχων ενώσεων, σύμφωνα με τις παρακάτω δράσεις:



Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται και για την οξείδωση κυανιούχων ενώσεων ως εξής:



Η κατά μέσο όρο βαθμίδα οξείδωσης (OX) του οργανικού φορτίου μπορεί να υπολογισθεί ως εξής:

$$OX = 4 (TOC-COD) / TOC \quad \text{ή} \quad OX = 4 [1-(COD/TOC)]$$

όπου η τιμή του TOC προσδιορίζει την οριακή (πλήρη)οξείδωση, ενώ η τιμή του COD προσδιορίζει την επιτυγχανόμενη (εφικτή) οξείδωση. Όπως είναι φανερό, ο λόγος COD/TOC είναι η βασική παράμετρος για τον προσδιορισμό της έκτασης της οξείδωσης (OX).

Με βάση τα όσα έχουν προαναφερθεί, φαίνεται ότι η καταλυτική οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου, οδηγεί στο σχηματισμό ενδιάμεσων οργανικών παραγώγων των οποίων ένα μέρος μετατρέπεται, κατά την εξέλιξη της οξείδωσης, σε διοξείδιο του άνθρακα και το υπόλοιπο παραμένει στο επεξεργασμένο απόβλητο. Τα παραμένοντα αυτά ενδιάμεσα παράγωγα, παρουσιάζουν χαμηλότερη τοξικότητα και αυξημένη ικανότητα βιοαποδόμησης, σε σχέση με τα αρχικά οργανικά συστατικά.

Λόγω του γεγονότος ότι ορισμένα οργανικά συστατικά είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στη χημική οξείδωση με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (π.χ. αλογονωμένες αλειφατικές ενώσεις), μελετάται η δυνατότητα επεξεργασίας τους με συνδυασμό υπεροξειδίου του υδρογόνου και υπεριώδους ακτινοβολίας. Η παράλληλη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας ενεργοποιεί το μόριο του υπεροξειδίου του υδρογόνου καθώς και το οργανικό υπόστρωμα οδηγώντας σε ιδιαίτερα υψηλές απομακρύνσεις οργανικού φορτίου

### **Χημική οξείδωση με χλώριο**

Η οξειδωτική δράση του μοριακού χλωρίου ( $Cl_2$ ) οδηγεί στην αναγωγή του προς ανιόν χλωρίου ( $Cl^-$ ). Οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις του χλωρίου με τις οργανικές ενώσεις, που υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα, είναι οι εξής:

- Αντίδραση με χουμικές ενώσεις: Τα κύρια προϊόντα χλωρίωσης των χουμικών ενώσεων είναι χλωροφόρμιο, χλωράλη, δι- και τρι-χλωρο- ακετοξικό οξύ, διχλωρο-βουτανοδικό οξύ και α-χλωριωμένα αλκανικά οξέα. Σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται η παρουσία και μη χλωριωμένων αρωματικών καρβοξυλικών οξέων
- Αντίδραση με αμινοξέα: Τα αμινοξέα που αντιδρούν με χλώριο βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή ή σε μορφή πεπτιδίων, πουρινών, πυριμιδινών και πρωτεϊνών. Η πορεία της αντίδρασης περιλαμβάνει τη

γρήγορη δημιουργία μονο- και διχλωροαμινών οι οποίες αντιδρούν στη συνέχεια δίνοντας αλδεΐδες ή νιτρίλια

- Αντίδραση με άλλες οργανικές ενώσεις: Η αντίδραση του χλωρίου με άλλες οργανικές ενώσεις (αρωματικές και αλειφατικές) μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω δράσεις:

- i) Υποκατάσταση υδρογόνων σε κορεσμένες οργανικές ενώσεις
- ii) Προσθήκη χλωρίου σε ακόρεστες οργανικές ενώσεις
- iii) Χλωροφορμική αντίδραση με μεθυλο-κετόνες

Για τις παραπάνω αντιδράσεις επισημαίνεται ότι η δράση του χλωρίου οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Οι περισσότερες από τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις (π.χ. χλωροφόρμιο, χλωροβενζόλιο, χλωροφαινόλες) είναι ιδιαίτερα τοξικές. Με βάση το γεγονός αυτό συμπεραίνεται ότι δεν ενδείκνυται η χρήση του χλωρίου για την οξειδωση του οργανικού φορτίου που υπάρχει σε υδατικά διαλύματα.

Αντίθετα, το χλώριο και χημικές του ενώσεις, όπως το υποχλωριώδες ασβέστιο ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ) και το υποχλωριώδες νάτριο ( $\text{NaOCl}$ ), χρησιμοποιούνται ευρέως για την οξειδωση της αμμωνίας. Κατά την προσθήκη τους στα υδατικά διαλύματα αρχικά λαμβάνει χώρα υδρόλυσή τους και παράγεται υποχλωριώδες οξύ ( $\text{HOCl}$ ) το οποίο είναι ιδιαίτερα δραστικό οξειδωτικό μέσο και αντιδρά με την αμμωνία οδηγώντας στο σχηματισμό χλωραμινών. Οι αντιδράσεις εξαρτώνται από το pH, τη θερμοκρασία, το χρόνο της δράσης και τον αρχικό μοριακό λόγο: χλώριο/αμμωνία. (Για τιμές του λόγου μικρότερες από ένα σχηματίζονται μονοχλωραμίνες ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) και διχλωραμίνες ( $\text{NHCl}_2$ )). Παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υποχλωριώδους ασβεστίου, ένα μέρος των παραγομένων χλωραμινών οδηγεί στο σχηματισμό τριχλωριδίων του αζώτου ( $\text{NCl}_3$ ). Οι παραμένουσες χλωραμίνες οξειδώνονται περαιτέρω προς υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) και στοιχειακό άζωτο ( $\text{N}_2$ ).

Επιπλέον, με τη χρήση του χλωρίου επιτυγχάνεται παράλληλα και εξόντωση των μικροοργανισμών που τυχόν υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα μέσω βιοχημικών δράσεων. Παρόμοια μικροβιοκτόνο δράση παρουσιάζει το υποχλωριώδες οξύ (προϊόν υδρόλυσης του χλωρίου, του υποχλωριώδους ασβεστίου και του υποχλωριώδους νατρίου) καθώς και οι χλωραμίνες (προϊόντα οξειδωσης της αμμωνίας).

Τέλος, το χλώριο χρησιμοποιείται για την οξειδωση των κυανιούχων ενώσεων μέσω των εξής

μηχανισμών: Αρχικά, το χλώριο αντιδρά με τα κυανιούχα άλατα δίνοντας χλωροκυάνιο (CNCl). Στη συνέχεια, παρουσία αλκαλίων, το σχηματισθέν χλωροκυάνιο δίνει κυανικά άλατα. Τα κυανικά παράγωγα που σχηματίζονται είναι λιγότερο τοξικά σε σχέση με τα αρχικά κυανιούχα και μπορούν να υποστούν περαιτέρω υδρόλυση, σε όξινες συνθήκες, δίνοντας αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα.

### **Χημική οξείδωση με άλλα οξειδωτικά μέσα**

Εξίσου σημαντικά οξειδωτικά μέσα είναι το υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO<sub>4</sub>), το διχρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) και ο χρωμικός ανυδρίτης (CrO<sub>3</sub>). Το υπερμαγγανικό κάλιο χρησιμοποιείται σε ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον οπότε ανάγεται προς διοξείδιο του μαγγανίου (MnO<sub>2</sub>), είτε σε όξινο περιβάλλον οπότε ανάγεται προς δισθενές μαγγάνιο (Mn<sup>2+</sup>). Το διχρωμικό κάλιο χρησιμοποιείται σε όξινο περιβάλλον θεικού οξέος παρουσία καταλύτη θειικού αργύρου (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ενώ ο χρωμικός ανυδρίτης σε όξινο περιβάλλον οξικού οξέος. Και τα δύο αυτά αντιδραστήρια ανάγονται προς τρισθενές χρώμιο (Cr<sup>3+</sup>).

Οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις οξείδωσης των οργανικών ενώσεων που λαμβάνουν χώρα με τη χρήση των οξειδωτικών υπερμαγγανικό κάλιο, διχρωμικό κάλιο και χρωμικός ανυδρίτης είναι οι εξής:

- Αντίδραση με αλειφατικές οργανικές ενώσεις
- Αντίδραση με αρωματικές οργανικές ενώσεις (οξείδωση πλευρικής αλυσίδας)
- Αντίδραση με κετόνες (σχάση δεσμού C-C)
- Αντίδραση με ακόρεστες οργανικές ενώσεις (σχάση διπλού ή τριπλού δεσμού)

### **Χημική οξείδωση με υγρό αέρα**

Η μέθοδος της χημικής οξείδωσης με υγρό αέρα (wet-air oxidation) βασίζεται σε μια υγρής φάσης αντίδραση ανάμεσα στο οργανικό φορτίο και το οξυγόνο που παράγεται από πεπιεσμένο αέρα. Είναι η μοναδική μέθοδος οξείδωσης που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (175 μέχρι 325°C) και πολύ υψηλές πιέσεις (21 μέχρι 210 atm). Θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος αφού αφενός οδηγεί σε πολύ υψηλές απομακρύνσεις οργανικού φορτίου και αφετέρου το παραμένον οργανικό φορτίο αποτελείται από καρβοξυλικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους (κυρίως οξικό οξύ). Παρά το γεγονός αυτό, η μέθοδος δεν παρουσιάζει ευρεία εφαρμογή λόγω των εξειδικευμένων συνθηκών λειτουργίας της και του μεγάλου κόστους που παρουσιάζει (αυξημένες απαιτήσεις ενέργειας κ.λπ.).

Στον Πίνακα 5 γίνεται μια συγκεντρωτική παράθεση των διαφόρων οξειδωτικών μέσων καθώς και των κυριοτέρων εφαρμογών που αυτά παρουσιάζουν.

**Πίνακας 5: Κύριες εφαρμογές των διαφόρων οξειδωτικών μέσων**

<b>Οξειδωτικό</b>	<b>Εφαρμογές</b>
Χλώριο	οξείδωση ανοργάνων συστατικών (CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , Fe <sup>2+</sup> )
K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	οξείδωση τοξικών και δύσκολα αποδομήσιμων οργανικών
KMnO <sub>4</sub>	οξείδωση ανοργάνων συστατικών, χουμικών συστατικών
Όζον (O <sub>3</sub> )	οξείδωση ανοργάνων συστατικών, τοξικών και δύσκολα αποδομήσιμων οργανικών
Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	οξείδωση τοξικών και δύσκολα αποδομήσιμων οργανικών, θειούχων και κυανιούχων



**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

Αχαρνών 364 & Γλαράκι 10B, Αθήνα, 11145

Τηλ: 211 1820 163-4-5 Φαξ: 211 1820 166

e-mail: [enerchem@enerchem.gr](mailto:enerchem@enerchem.gr)

web site: [www.enerchem.gr](http://www.enerchem.gr)