

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ Τμημα Μηχανικών Περιβαλλοντός Μεταπτυχιακό Προγραμμα Σπούδων: Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική

Τριτοβάθμια Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με Ηλεκτρόλυση

Ελἑνη Χρυσαφοποὑλου

Επιβλέπων:

Καθηγητής Καλογεράκης Νικόλαος

Εξεταστική επιτροπή:

Αναπληρωτής Καθηγητής Μαντζαβίνος Διονύσιος Επίκουρη Καθηγήτρια Ψυλλάκη Ελευθερία

> Διατριβή για το Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης Ιανουάριος 2008

> > Xavià, 2008

Στην ιερή θύμηση του πατέρα μου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον καθηγητή μου κ. Νίκο Καλογεράκη για την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθειά του σε αυτή την μεταπτυχιακή διατριβή. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλο αυτό το διάστημα αλλά και τα κουράγιο που μου παρείχε ήταν ιδιαίτερα σημαντικά για την ολοκλήρωσή της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου, χωρίς την υποστήριξη της οποίας, δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου, και ιδιαίτερα τον Γιάννη Αικατερινίδη για την αμέριστη συμπαράστασή του.

Πρόλογος

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η μελέτη και βελτιστοποίηση νέων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Περιβαλλοντικής και Υγειονομικής Μηχανικής υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Καλογεράκη Νικόλαου.

Τα πειράματα τριτοβάθμιας επεξεργασίας αστικών αποβλήτων και οι απαραίτητες δειγματοληψίες διεξάχθηκαν στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων με την υποστήριξη του προσωπικού της εγκατάστασης.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής & Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας με υπεύθυνο τον Καθηγητή Καλογεράκη Νικόλαο. Κατά την διάρκεια των αναλύσεων, πολύτιμη ήταν η βοήθεια της κας Παντίδου Αριάδνης αλλά και της κας Χαραλαμπάκη Μάγδας.

Τέλος για την ολοκλήρωση των αναλύσεων σημαντική ήταν η συμβολή του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος με υπεύθυνο τον Καθηγητή Διαμαντόπουλο Ευάγγελο, του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας με υπεύθυνο τον Καθηγητή Περδικάτση Βασίλειο και του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού με υπεύθυνο τον Καθηγητή Σταμπολιάδη Ηλία.

Περίληψη

Ο τομέας της επεξεργασίας των αποβλήτων αποτελεί στις μέρες μας βασικό πεδίο έρευνας. Αυτό είναι φυσικό αφού κύριος στόχος της τεχνολογίας επεξεργασίας των αποβλήτων είναι η προστασία της δημόσιας υγείας αλλά και του περιβάλλοντος. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή θα ασχοληθούμε με την τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ηλεκτροχημικές μεθόδους, και ειδικότερα με ηλεκτροοξείδωση.

Για τα πειράματα ηλεκτρολυτικής οξείδωσης, για την τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων, κατασκευάσθηκε μία ηλεκτρολυτική μονάδα πιλοτικής κλίμακας. Η πιλοτική μονάδα αποτελείται από δύο διαμερίσματα, το ηλεκτρολυτικό κελί και το δοχείο έντονης ανάδευσης και τη μονάδα επίπλευσης και καθίζησης των κροκιδωμένων κολλοειδών σωματιδίων.

Τα αποτελέσματα από τη λειτουργία της μονάδας για τριτοβάθμια επεξεργασία τόσο βιομηχανικού όσο και αστικού υγρού απόβλητου είναι ενθαρρυντικά, αφού έδειξαν ότι επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός και απολύμανση του απόβλητου. Παράλληλα παρατηρείται δραστική μείωση των αιωρούμενων στερεών και μείωση της οργανικής ουσίας (COD) τόσο για τα βιομηχανικά όσο και για τα αστικά απόβλητα. Τέλος, σημαντική μείωση παρατηρείται και στις τιμές του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD).

Στοχεύοντας την καλύτερη κατανόηση και περιγραφή της ηλεκτρολυτικής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, προχωρήσαμε στην μοντελοποίηση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της. Για την μοντελοποίηση επιλέξαμε το ναφθαλένιο (C₁₀H₈) ως τον προς επεξεργασία ρύπο.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι με την αύξηση της έντασης του ρεύματος αυξάνεται το ποσοστό μείωσης του ρύπου. Επίσης η απόδοση της ανόδου μπορεί να φθάσει τα 550 g COD / A – h – m². Όσον αφορά την καθίζηση, υπολογίζεται ότι τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 25 μm καθιζάνουν και απομακρύνονται. Τέλος ερευνήθηκε κατά πόσο μπορεί το υδρογόνο που παράγεται στην ηλεκτρολυτική μονάδα θα μπορούσε να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις αυτής. Κατά την μοντελοποίηση εξετάστηκαν διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας της μονάδας, όπως διαφορετικές συγκεντρώσεις του ρύπου αλλά και διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων	1
1.1 Υγρά απόβλητα και επεξεργασία	1
1.2 Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων	6
Κεφάλαιο 2 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας	9
2.1 Ανἁκτηση μετἀλλων	10
2.2 Ηλεκτροσυσσωμάτωση	11
2.3 Ηλεκτροεπίπλευση	12
2.4 Ηλεκτροοξείδωση	13
2.4.1 Ἐμμεση ηλεκτροοξείδωση	13
2.4.2 Άμεση ανοδική οξείδωση	14
2.5 Απολύμανση	17
Κεφάλαιο 3 Περιγραφή εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων	19
3.1 Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Χανίων	19
3.1.1 Αντλιοστάσιο εισόδου εγκατάστασης	20
3.1.2 Εγκατάσταση υποδοχής βοθρολυμάτων	20
3.1.3 Εσχάρωση	20
3.1.4 Εξἁμμωση – αφαίρεση λιπών	20
3.1.5 Πρωτοβάθμια καθίζηση	21
3.1.6 Δεξαμενή επιλογής	21
3.1.7 Δεξαμενές αερισμού	21
3.1.8 Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης	21
3.1.9 Δεξαμενή χλωρίωσης	22
3.1.10 Μηχανική πἁχυνση της λἁσπης	22
3.1.11 Συγκρότημα απόσμησης	23
	xxi

3.1.12 Αυτοματισμός της εγκατάστασης	23
3.2 Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Βιομηχανικής Περιοχής Ηρακλείου	24
3.2.1 Προεπεξεργασία	24
3.2.2 Δεξαμενή Απονιτροποίησης	25
3.2.3 Δεξαμενή Νιτροποίησης (αερισμού)	25
3.2.4 Δευτεροβάθμια καθίζηση	25
3.2.5 Αντλιοστάσιο ανακυκλοφορίας	26
3.2.6 Δεξαμενή χλωρίωσης	26
3.2.7 Επεξεργασία ιλύος	26
3.2.8 Διάθεση αποβλήτων	26
3.2.9 Γενικά λειτουργικά χαρακτηριστικά	27
Κεφάλαιο 4 Περιγραφή μονάδας ηλεκτροχημικής επεξεργασίας	29
4.1 Πιλοτική μονάδα ηλεκτρόλυσης	29
4.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί	30
4.1.2 Μονάδα επίπλευσης και καθίζησης	32
4.2 Περιγραφή επεξεργασίας	32
4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης	33
4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα	33 35
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση 	33 35
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 	33 35 35
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας 	33 35 35
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων 	33 35 35 36
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων 5.3 Αγωγιμότητα 	 33 35 35 36 36
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων 5.3 Αγωγιμότητα	 33 35 35 36 36 37
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων	 33 35 35 36 36 37 38
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων 5.3 Αγωγιμότητα 5.4 Θερμοκρασία 5.5 Τιμές pH	 33 35 35 36 36 37 38 39
 4.3 Πειρἁματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων 5.3 Αγωγιμότητα 5.4 Θερμοκρασία 5.5 Τιμές pH 5.6 Ολικό και ελεύθερο χλώριο 	 33 35 35 36 36 37 38 39 40
 4.3 Πειρἁματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων 5.3 Αγωγιμότητα	 33 35 35 36 36 37 38 39 40 40
 4.3 Πειρἁματα ηλεκτρόλυσης Κεφἁλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμἀτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμἀτων Χανίων 5.3 Αγωγιμότητα 5.4 Θερμοκρασία	 33 35 35 36 36 37 38 39 40 40 41
 4.3 Πειρἁματα ηλεκτρόλυσης Κεφἁλαιο 5 Πειραματικἁ αποτελἑσματα 5.1 Ενδεικτικἁ αποτελἑσματα από την λειτουργία της μονἁδας στην Εγκατἁσταση Επεξεργασίας Λυμἁτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου 5.2 Αποτελἑσματα από την λειτουργία της μονἁδας στην Εγκατἁσταση Επεξεργασίας Λυμἁτων Χανίων 5.3 Αγωγιμότητα	 33 35 35 36 36 37 38 39 40 40 40 41 42
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα 5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου	 33 35 35 36 36 37 38 39 40 40 41 42 42 42
 4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα	 33 35 35 36 36 37 38 39 40 40 41 42 42 43

5.14 Ίζημα δεξαμενής καθίζησης και επίπλευσης45
Κεφάλαιο 6 Μοντελοποίηση μονάδας ηλεκτρόλυσης47
6.1 Θεωρητική προσἑγγιση ηλεκτροχημικής οξείδωσης
6.2 Διάγραμμα Ροής
6.3 Μαθηματικές Εξισώσεις51
6.3.1 Ανοδική οξείδωση51
6.3.2 Ισοζύγια μάζας
6.4 Καθίζηση
6.5 Παραγωγή υδρογόνου55
Κεφάλαιο 7 Εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου
7.1 Σταθερές των ρυθμών των αντιδράσεων οξείδωσης
7.2 Συγκἑντρωση κορεσμοὑ των ΜΟ _{x+1} στην επιφἀνεια της ανὀδου
7.3 Ρυθμός ανακυκλοφορίας 59
7.4 Σταθερά ρυθμού μεταφοράς μάζας60
7.5 Παροχή εισόδου
7.5 Παροχή εισόδου
 7.5 Παροχή εισόδου
7.5 Παροχή εισόδου 60 Κεφάλαιο 8 Αποτελέσματα μοντελοποίησης 61 8.1 Συγκέντρωση ναφθαλενίου και υποχλωριώδους 62 8.2 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής 62 συγκέντρωσης 65 8.3 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της παροχής εισόδου 68 8.4 Απόδοση της ανόδου 71 8.5 Απομάκρυνση στερεών 71
7.5 Παροχή εισόδου 60 Κεφάλαιο 8 Αποτελέσματα μοντελοποίησης 61 8.1 Συγκέντρωση ναφθαλενίου και υποχλωριώδους 62 8.2 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής 62 συγκέντρωσης 65 8.3 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της παροχής εισόδου 68 8.4 Απόδοση της ανόδου 71 8.5 Απομάκρυνση στερεών 71 8.6 Παραγωγή ενέργειας 72
7.5 Παροχή εισόδου 60 Κεφάλαιο 8 Αποτελέσματα μοντελοποίησης 61 8.1 Συγκέντρωση ναφθαλενίου και υποχλωριώδους 62 8.2 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής 62 συγκέντρωσης 65 8.3 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της παροχής εισόδου 68 8.4 Απόδοση της ανόδου 71 8.5 Απομάκρυνση στερεών 71 8.6 Παραγωγή ενέργειας 72 Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα 73
7.5 Παροχή εισόδου 60 Κεφάλαιο 8 Αποτελέσματα μοντελοποίησης 61 8.1 Συγκέντρωση ναφθαλενίου και υποχλωριώδους 62 8.2 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής 65 συγκέντρωσης 65 8.3 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της παροχής εισόδου 68 8.4 Απόδοση της ανόδου 71 8.5 Απομάκρυνση στερεών 71 8.6 Παραγωγή ενέργειας 72 Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα 73 9.1 Λειτουργία της πιλοτικής μονάδας ηλεκτρόλυσης 73
7.5 Παροχή εισόδου 60 Κεφάλαιο 8 Αποτελέσματα μοντελοποίησης 61 8.1 Συγκέντρωση ναφθαλενίου και υποχλωριώδους 62 8.2 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής 62 συγκέντρωσης 65 8.3 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της και της αρχικής 65 8.4 Απόδοση της ανόδου 68 8.4 Απόδοση της ανόδου 71 8.5 Απομάκρυνση στερεών 71 8.6 Παραγωγή ενέργειας 72 Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα 73 9.1 Λειτουργία της πιλοτικής μονάδας ηλεκτρόλυσης 74
7.5 Παροχή εισόδου 60 Κεφάλαιο 8 Αποτελέσματα μοντελοποίησης 61 8.1 Συγκέντρωση ναφθαλενίου και υποχλωριώδους 62 8.2 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής 62 συγκέντρωσης 65 8.3 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής 65 8.3 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της παροχής εισόδου 68 8.4 Απόδοση της ανόδου 71 8.5 Απομάκρυνση στερεών 71 8.6 Παραγωγή ενέργειας 72 Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα 73 9.1 Λειτουργία της πιλοτικής μονάδας ηλεκτρόλυσης 73 9.2 Μοντελοποίηση της πιλοτικής μονάδας ηλεκτρόλυσης 74 Βιβλιογραφία 77

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1. Μονοπάτι ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών σε άνοδο οξειδίων15
Σχήμα 2. Κάτοψη τη πιλοτικής ηλεκτρολυτικής μονάδας
Σχήμα 3. Πλάγια τομή τη πιλοτικής ηλεκτρολυτικής μονάδας
Σχήμα 4. Ηλεκτρολυτικό κελί
Σχήμα 5. Μονάδα επίπλευσης και καθίζησης
Σχήμα 6. Δείγματα αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία για τα πειράματα 3.1 και
5.1
Σχήμα 7. Φωτογραφία του ηλεκτρολυτικού κελιού κατά την απομάκρυνση των
ηλεκτροδίων με τις εναποθέσεις να φαίνονται καθαρά
Σχήμα 8. Φωτογραφίες της ανόδου και της καθόδου όπου παρατηρούνται εναποθέσεις.44
Σχήμα 9. Δείγμα ιζήματος από την μονάδα επίπλευσης και καθίζησης
Σχήμα 10. Διάγραμμα ροής ηλεκτρολυτικής μονάδας50
Σχήμα 11. Συγκέντρωση ναφθαλενίου στο ηλεκτρολυτικό κελί
Σχήμα 12. Συγκέντρωση ναφθαλενίου στην έξοδο63
Σχήμα 13. Συγκέντρωση υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί
Σχήμα 14. Συγκέντρωση υποχλωριώδους στην έξοδο64
Σχήμα 15. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο συναρτήσει της έντασης του
ρεύματος
Σχήμα 16. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο συναρτήσει της αρχικής
συγκέντρωσης
Σχήμα 17. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στο ηλεκτρολυτικό κελί συναρτήσει της
έντασης του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης
Σχήμα 18. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο συναρτήσει της έντασης του
ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης67
XXV

Σχήμα 19. Συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί συναρτήσει της	
έντασης του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης67	7
Σχήμα 20. Συγκέντρωση του υποχλωριώδους στην έξοδο συναρτήσει της έντασης του	
ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης68	3
Σχήμα 21. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο συναρτήσει της παροχής69)
Σχήμα 22. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στο ηλεκτρολυτικό κελί συναρτήσει της	
παροχής69)
Σχήμα 23. Συγκέντρωση του υποχλωριώδους στην έξοδο συναρτήσει της παροχής70)
Σχήμα 24. Συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί συναρτήσει της	
παροχής70)
Σχήμα 25. Απόδοση της ανόδου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής	
συγκἑντρωσης71	L
Σχήμα 26. Ποσοστό κάλυψης των ενεργειακών αναγκών της μονάδας συναρτήσει της	
ένταση του ρεύματος	2

Λίστα Πινἀκων

Πίνακας 1. Συστατικά που σχετίζονται με την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων3
Πίνακας 2. Τυπική σύσταση των ανεπεξέργαστων υγρών οικιακών αποβλήτων5
Πίνακας 3. Συνοπτική περιγραφή των προτεινομένων οδηγιών του Αμερικάνικου ΕΡΑ για
την επαναχρησιμοποίηση του νερού7
Πίνακας 4. Σύγκριση απόδοσης διαφορετικών ανόδων16
Πίνακας 5. Λειτουργικά χαρακτηριστικά της Μονάδας Καθαρισμού Αποβλήτων της ΒΙ.ΠΕ.
Ηρακλείου
Πίνακας 6. Διαστάσεις ηλεκτρολυτικού κελιού
Πίνακας 7. Λειτουργικά χαρακτηριστικά πιλοτικής μονάδας (βιομηχ. υγρά απόβλητα) 33
Πίνακας 8. Λειτουργικά χαρακτηριστικά πιλοτικής μονάδας (αστικά υγρά απόβλητα) 34
Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά εισόδου και εξόδου των δειγμάτων του αποβλήτου
Πίνακας 10. Μέση ηλεκτρική αγωγιμότητα αποβλήτου
Πίνακας 11. Μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας πιλοτικής μονάδας
Πίνακας 12. Μέσες τιμές pH του αποβλήτου
Πίνακας 13. Μέσες τιμές ολικού και ελεύθερου χλωρίου
Πίνακας 14. Ολικά και Κοπρανώδη Κολοβακτηρίδια
Πίνακας 15. Τιμές του COD στο απόβλητο
Πίνακας 16. Τιμἑς του BOD₅ στο απόβλητο
Πίνακας 17. Ολικά αιωρούμενα στερεά στο απόβλητο
Πίνακας 18. Μἑταλλα στο απόβλητο
Πίνακας 19. Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για τις σταθερές των ρυθμών των
αντιδράσεων ανοδικής και έμμεσης οξείδωσης και εξέλιξης του οξυγόνου
Πίνακας 20. Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για την συγκέντρωση κορεσμού
των MO _{x+1} (mol m ⁻²)
xxvii

Πίνακας 21 Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για τον ρυθμό ανακυκλοφορίας
Πίνακας 22. Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για την σταθερά του ρυθμού
μεταφοράς μάζας60
Πίνακας 23. Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για την παροχή εισόδου60

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων

1.1 Υγρά απόβλητα και επεξεργασία

Όταν το καθαρό νερό χρησιμοποιηθεί, τόσο για οικιακούς όσο και για βιομηχανικούς σκοπούς, απορρίπτεται ως απόβλητο. Ανάλογα με την πηγή προέλευσης, τα υγρά απόβλητα ορίζονται ως το σύνολο των υγρών απορροών ή των ρύπων που μεταφέρονται από την υγρή φάση και απομακρύνονται από κατοικίες, ιδρύματα, εμπορικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μαζί με τα υπόγεια ύδατα, επιφανειακά νερά και όμβρια ύδατα.

Ο κύριος στόχος της τεχνολογίας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι η προστασία της δημόσιας υγείας με τέτοιο τρόπο ώστε να λαμβάνονται υπόψη περιβαλλοντικές, οικονομικές, κοινωνικές και πολιτικές παράμετροι. Για την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος είναι απαραίτητο να είναι γνωστά τα εξής:

- Τα συστατικά των υγρών αποβλήτων.
- Η επίδραση των συστατικών αυτών όταν τα υγρά απόβλητα διατίθενται στο περιβάλλον.

- Η μετατροπή και η μακρόχρονη πορεία των συστατικών σε διεργασίες επεξεργασίας.
- Οι μέθοδοι επεξεργασίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση ή μεταβολή των συστατικών που περιέχονται στα απόβλητα.
- Οι μέθοδοι για αξιοποίηση ή διάθεση των στερεών που παράγονται από τα συστήματα επεξεργασίας [20].

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, το σύνολο των υγρών αποβλήτων μπορεί να περιλαμβάνει:

- Αστικά υγρά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα, που αποβάλλονται από κατοικίες
 και από καταστήματα, ιδρύματα και παρόμοιες εγκαταστάσεις.
- Βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα στα οποία κυριαρχούν τα βιομηχανικά απόβλητα.
- Νερά διήθησης και εισροής. Τα ύδατα που εισέρχονται στο αποχετευτικό δίκτυο με έμμεσους και άμεσους τρόπους. Τα νερά διήθησης είναι ύδατα εξωτερικής προέλευσης, που εισέρχονται στο αποχετευτικό δίκτυο διαμέσου διαρροών των συνδέσεων, ρωγμών και ανοιγμάτων, ή πορωδών τοιχίων. Τα νερά εισροής είναι όμβρια ύδατα, που εισέρχονται στο αποχετευτικό δίκτυο από τα φρεάτια συλλογής ομβρίων, τις υδρορροές, τα στραγγιστικά υπόγειων και θεμελίων ή διαμέσου των καλυμμάτων των θυρών εισόδου (ανθρωποθυρίδων).
- Όμβρια ύδατα. Οι απορροές που είναι αποτέλεσμα των βροχοπτώσεων και του λιώσιμου του χιονιού [20].

Τα σημαντικότερα συστατικά που εμφανίζουν ενδιαφέρον για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, παρουσιάζονται στον Πίνακας 1. Τα όρια των δευτεροβάθμιων εκροών των υγρών αποβλήτων ικανοποιούνται με την απομάκρυνση των βιοαποικοδομήσιμων οργανικών, των ολικών αιωρούμενων στερεών και των παθογόνων παραγόντων. Πολλά από τα αυστηρότερα όρια, τα οποία θεσπίσθηκαν πρόσφατα, σχετίζονται με την απομάκρυνση των θρεπτικών συστατικών, των βαρέων μετάλλων και των ρύπων προτεραιότητας. Όταν τα υγρά απόβλητα προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση, τα όρια κανονικά περιλαμβάνουν πρόσθετες απαιτήσεις για απομάκρυνση των δύσκολα αποικοδομήσιμων οργανισμών, των βαρέων μετάλλων και, σε μερικές περιπτώσεις, των διαλυμένων ανόργανων στερεών. Ο καθορισμός της παροχής των υγρών αποβλήτων και των συστατικών των φορτίων μάζας, είναι πολύ σημαντικός για τον σχεδιασμό των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Δεδομένα όπως τα υδραυλικά χαρακτηριστικά, το μέγεθος και οι λειτουργικές εκτιμήσεις για τα συστατικά ενός συστήματος επεξεργασίας, είναι βασικά. Το φορτίο μάζας, οι συγκεντρώσεις των παραγόμενων συστατικών και η παροχή, είναι απαραίτητα στοιχεία για τον καθορισμό της χωρητικότητας και των λειτουργικών χαρακτηριστικών των εγκαταστάσεων επεξεργασίας και των βοηθητικών εξοπλισμών, για να διασφαλισθεί ότι θα ικανοποιούνται οι αντικειμενικοί σκοποί της επεξεργασίας.

Συστατικό	Εξήγηση της σημασίας		
Αιωρούμενα στερεά	Τα αιωρούμενα στερεά μπορούν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη συσσωματωμάτων ιλύος, καθώς και στη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών, όταν τα ανεπεξέργαστα απόβλητα διατίθενται σε υδάτινο περιβάλλον.		
Βιοαποικοδομήσιμα οργανικά	Αποτελούμενα κυρίως από πρωτείνες, υδρογονάνθρακες και λίπη, τα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά συστατικά μετρώνται συνήθως με όρους BOD (βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο) και COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο). Εάν διατεθούν στο περιβάλλον χωρίς προηγούμενη επεξεργασία, η βιολογική αποικοδόμηση τους μπορεί να οδηγήσει στην ελάττωση των φυσικών πηγών οξυγόνου και στην ανάπτυξη σηπτικών συνθηκών.		
Παθογόνοι παράγοντες	Μεταδοτικές ασθένειες μπορούν να μεταδοθούν από παθογόνους οργανισμούς που μπορεί να υπάρχουν στα απόβλητα.		
Θρεπτικά συστατικά	Τόσο το άζωτο, όσο και ο φώσφορος, σε συνδυασμό με τον άνθρακα, είναι τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη. Όταν διατίθενται σε υδάτινο περιβάλλον, αυτά τα θρεπτικά μπορούν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη ανεπιθύμητης υδροχαρούς βλάστησης. Όταν διατίθενται σε μεγάλες ποσότητες στο έδαφος, μπορούν επίσης να οδηγήσουν στη ρύπανση των υπόγειων νερών.		
Ρύποι προτεραιότητας	Οργανικά και ανόργανα συστατικά, των οποίων είναι γνωστή ή πιθανολογούμενη η ικανότητα καρκινογένεσης, τερατογένεσης, η μεταλλαξιογόνος ικανότητα, καθώς και η υψηλή οξεία τοξικότητα. Πολλά από αυτά τα συστατικά βρίσκονται μέσα στα υγρά απόβλητα.		
Δύσκολα αποικοδομήσιμα οργανικά	Αυτά τα οργανικά συστατικά τείνουν να αντιστέκονται στις τυπικές μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Τυπικά παραδείγματα αποτελούν τα απορρυπαντικά, οι φαινόλες και τα φυτοφάρμακα.		
Βαρέα μέταλλα	Βαρέα μέταλλα προστίθενται συνήθως στα υγρά απόβλητα από εμπορικές ή βιομηχανικές δραστηριότητες και θα πρέπει να απομακρύνονται, εάν τα επεξεργασμένα απόβλητα θα επαναχρησιμοποιηθούν.		
Διαλυμένα ανόργανα συστατικά	Ανόργανα συστατικά, όπως το ασβέστιο, το νάτριο και οι θειικές ρίζες προστίθενται στο πόσιμο νερό και μπορεί να χρειάζεται να απομακρυνθούν, εάν τα επεξεργασμένα απόβλητα πρόκειται να επαναχρησιμοποιηθούν.		

Πίνακας 1. Συστατικά που σχετίζονται με την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων

Πηγή: Μήτρακας Μανασσής. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. Εκδόσεις

Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2001.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες και ζητήματα, που συναντώνται στα περισσότερα προβλήματα σχεδιασμού και διαχείρισης περιλαμβάνουν:

- Συστατικά των παροχών των υγρών αποβλήτων.
- Πηγές και παροχές των υγρών αποβλήτων.
- Ανάλυση των δεδομένων παροχής.
- Ανάλυση των δεδομένων του φορτίου μάζας των συστατικών.
- Στατιστική ανάλυση των παροχών, των συγκεντρώσεων των συστατικών και των φορτίων μάζας.
- Επιλογή των παροχών και των φορτίων μάζας για το σχεδιασμό [20].

Για πολλές οικιστικές περιοχές, ο ρυθμός ροής των υγρών αποβλήτων προσδιορίζεται συνήθως με βάση τον πληθυσμό και τη μέση κατά κεφαλή συνεισφορά σε υγρά απόβλητα. Η παροχή των υγρών αποβλήτων ποικίλλει με βάση την ποσότητα και την ποιότητα του παρεχόμενου νερού, το ρυθμό δόμησης και τα οικονομικά, τα κοινωνικά και τα άλλα χαρακτηριστικά της κοινωνίας. Κατά τα τελευταία χρόνια και έπειτα, δίνεται μεγαλύτερη προσοχή στην προστασία του νερού και την εγκατάσταση συσκευών και οργάνων, που εξοικονομούν το νερό. Η μείωση του νερού των νοικοκυριών στις διάφορες χρήσεις του, αλλάζει όχι μόνο την ποσότητα των υγρών αποβλήτων, αλλά και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Τυπικά χαρακτηριστικά ανεπεξέργαστων υγρών οικιακών αποβλήτων φαίνονται στον Πίνακας 2.

Ανάλογα με τις λειτουργίες και τις δραστηριότητες των εμπορικών εγκαταστάσεων. οι μονάδες παροχής ποικίλλουν ευρέως. Οι παροχές γενικά εκφράζονται σε όρους ποσότητας παροχής ανά μονάδα επιφάνειας (m³/ha d ή gal/ ac d). Τυπικές τιμές παροχών για εμπορικές δραστηριότητες, συνήθως κυμαίνονται από 7,5 σε 14 m³/ ha d (800 με1.500 gal/ ac d).

Οι παροχές των μη οικιακών υγρών αποβλήτων από τις βιομηχανικές πηγές ποικίλλουν με τον τύπο και το μέγεθος των εγκαταστάσεων, το βαθμό επαναχρησιμοποίησης του νερού, και των μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, που εφαρμόζουν. Εξαιρετικά υψηλές παροχές μπορούν να μειωθούν με τη χρήση δεξαμενών παρακράτησης και δεξαμενών εξισορρόπησης.

		Συγκέντρωση		
Ρυπαντές	Μονάδα	Χαμηλή	Μεσαία	Υψηλή
Στερεἁ, ολικἁ (fS)	mg/L	390	720	1230
Διαλυμένα, ολικά (fDS)	mg/L	270	500	860
Σταθερά	mg/L	160	300	520
Πτητικά	mg/L	110	200	340
Αιωρούμενα στερεά, ολικά (fSS)	mg/L	120	210	400
Σταθερά	mg/L	25	50	85
Πτητικά	mg/L	95	160	315
Καθιζάνοντα στερεά	mg/L	5	10	20
Βιοχημική απαίτηση οξυγόνου, 5-d, 20 C (BOD, 20°C)	mg/L	110	120	350
Ολικός οργανικός άνθρακας (fOC)	mg/L	80	140	260
Χημική απαίτηση οξυγόνου (COD)	mg/L	250	430	800
Άζωτο (ως ολικό Ν)	mg/L	20	40	70
Οργανικό	mg/L	8	15	25
Ελεύθερη αμμωνία	mg/L	12	25	45
Νιτρικά	mg/L	0	0	0
Νιτρώδη	mg/L	0	0	0
Φώσφορος (ως ολικός Ρ)	mg/L	4	7	12
Οργανικός	mg/L	1	2	4
Ανόργανος	mg/L	3	5	8
Χλωριόντα	mg/L	30	50	90
Θειικά	mg/L	20	30	50
Έλαια και λίπη	mg/L	50	90	100
Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC)	mg/L	<100	100-400	>400
Ολικά κολοβακτηρίδια	Αριθμός/ 100 mL	10 ⁶ -10 ⁸	10 ⁷ -10 ⁹	10 ⁷ -10 ¹⁰
Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια	Αριθμός/ 100 mL	10 ³ - 10 ⁵	10 ⁴ - 10 ⁶	10 ⁵ - 10 ⁸
<i>Cryprosporidum</i> ωοκύστεις	Αριθμὀς/ 100 mL	10 ⁻¹ - 10 ⁰	10 ⁻¹ - 10 ¹	10 ⁻¹ -10 ²
Giardia lamblia κὑστεις	Αριθμός/ 100 mL	10 ⁻¹ - 10 ¹	10 ⁻¹ - 10 ²	10 ⁻¹ -10 ²

Πίνακας 2. Τυπική σύσταση των ανεπεξέργαστων υγρών οικιακών αποβλήτων

Πηγή: Μήτρακας Μανασσής. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. Εκδόσεις Τζιόλα,

Θεσσαλονίκη, 2001.

1.2 Επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων

Παρόλο που οι μικρές κοινότητες μπορούν να βρουν το απαραίτητο νερό τοπικά, οι απαιτήσεις των μεγάλων πόλεων καλύπτονται από τις εκτενείς αντλήσεις σε περιοχές και υδροφόρους ορίζοντες που έχουν ήδη εξαντληθεί. Πολλές μεγάλες πόλεις πρέπει να αντλούν νερό από πηγές χαμηλότερης ποιότητας ή από μεγάλες αποστάσεις. Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα διατίθενται συνήθως σε επιφανειακές πηγές νερού ή στη θάλασσα. Επομένως, προκειμένου να αποτραπεί η υποβάθμιση της ποιότητας του νερού, τα υγρά απόβλητα πρέπει να αντιμετωπιστούν κατάλληλα πριν από τη διάθεση. Το νερό που παρέχεται στις πόλεις επεξεργάζεται για να συμμορφωθεί με τις απαιτήσεις της πόσιμης χρήσης. Εντούτοις, η πόσιμη χρήση είναι μόνο ένα μέρος της συνολικής καθημερινής απαίτησης νερού. Το υπόλοιπο μέρος μπορεί να είναι χαμηλότερης ποιότητας.

Συνήθως το μη πόσιμο νερό χρησιμοποιείται για λόγους όπως η άρδευση και προέρχεται από την ίδια πηγή με το πόσιμο. Εάν τα ανακτημένα υγρά απόβλητα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, η υπάρχουσες πηγές νερού θα μπορούσαν να εξυπηρετήσουν μεγαλύτερο πληθυσμό. Η επαναχρησιμοποίηση του νερού αφορά χρήσεις όπως η άρδευση αγροτικών εκτάσεων, η άρδευση κοινόχρηστων χώρων, η βιομηχανική ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση, ο εμπλουτισμός υπόγειου υδροφορέα, καθώς και ψυχαγωγικές, περιβαλλοντικές και αστικές μη πόσιμες χρήσεις.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει πάντα μια πιθανότητα μόλυνσης από την επαναχρησιμοποίηση του ανακτημένου νερού, γι' αυτό και έχουν θεσπισθεί όροι και κανονισμοί για την όσο το δυνατό ασφαλέστερη χρήση του. Στην συνέχεια, στον Πίνακας 3 παρουσιάζονται οδηγίες για την ποιότητα του ανακτημένου νερού για διάφορες χρήσεις που έχει προτείνει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (U.S. EPA).
Πίνακας 3. Συνοπτική περιγραφή των προτεινομένων οδηγιών του Αμερικάνικου ΕΡΑ για την επαναχρησιμοποίηση του νερού

Βαθμός επεξεργασίας	Τὑπος επαναχρησιμοποίησης	Ποιότητα ανακτημένου νερού	Έλεγχος ανακτημένου νερού	Αποστάσεις ασφαλείας
Τριτοβάθμια επεξεργασία και απολύμανση	-Αστική χρήση -Βρώσιμες καλλιέργειες -Τεχνητές λίμνες αναψυχής	pH = 6-9 BOD₅≤ 10 mg/L Θολότητα ≤2 NTU E. coli = απουσία Υπολειμματικό Cl₂ ≥1 mg/L	pH = εβδομαδιαίως BOD = εβδομαδιαίως Θολότητα = συνεχώς E. Coli = ημερησίως Υπολειμματικό Cl ₂ = συνεχώς	15 m (50 ft) από φρεάτια πόσιμου νερού
Δευτεροβάθμια επεξεργασία και απολύμανση	 -Άρδευση περιοχών περιορισμένης πρόσβασης -Άρδευση βρώσιμων καλλιεργειών (που επεξεργάζονται πριν τη διάθεσή τους) -Άρδευση μη βρώσιμων καλλιεργειών -Συλλογή σε επιφανειακές λεκάνες (με περιορισμένη πρόσβαση) -Κατασκευή -Εμπλουτισμός υγροβιοτόπων 	pH = 6-9 BOD₅= 30 mg/L TSS = 30 mg/L E. coli = 200/100 mL Υπολειμματικό Cl₂ ≥1 mg/L	pH = εβδομαδιαίως BOD = εβδομαδιαίως TSS = συνεχώς E. Coli = ημερησίως Υπολειμματικό Cl ₂ = συνεχώς	30 m (100 ft) από περιοχές δημόσιας πρόσβασης (για άρδευση με καταιωνισμό) 90 m (300 ft) από φρεάτια πόσιμου νερού

Πηγή: Μήτρακας Μανασσής. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2001.

Κεφάλαιο 2

Ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Ο κλάδος της ηλεκτροχημείας παίζει σημαντικό ρόλο στους περισσότερους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. Η αυξανόμενη αυστηρότητα των ορίων τόσο για το πόσιμο νερό όσο και για τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα έχουν εστιάσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας κοινότητας τα τελευταία χρόνια στην εφαρμογή τεχνολογιών ηλεκτροχημικής επεξεργασίας για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Οι τεχνολογίες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως [12][15]:

- Υψηλή ηλεκτροχημική απόδοση
- Αποδοτική λειτουργία κάτω από τις ίδιες συνθήκες για διαφορετικά απόβλητα και καταλληλότητα για πλήθος εφαρμογών και σε ποικιλία μέσων ανεξάρτητα του όγκου επεξεργασίας
- Λειτουργία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση έτσι ώστε να μειώνεται ο κίνδυνος για έκλυση μη επεξεργασμένων πτητικών ουσιών

- Καλή ενεργειακή απόδοση, λόγω χαμηλών θερμοκρασιακών απαιτήσεων, η οποία μπορεί να ενισχυθεί με τον κατάλληλο σχεδιασμό ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτικών κελιών
- Δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας μέσω του εύκολου ελέγχου των μεταβλητών και εύκολος τερματισμός της διαδικασίας με διακοπή παροχής ενέργειας στα ηλεκτρόδια
- Χαμηλό κόστος συγκριτικά με άλλες τεχνολογίες

Κάποιες από τις καθιερωμένες τεχνολογίες είναι οι ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες για ανάκτηση μετάλλων, ηλεκτροσυσσωμάτωση, ηλεκτροεπίπλευση, ηλεκτροοξείδωση και απολύμανση.

2.1 Ανἁκτηση μετἁλλων

Τους δυόμισι τελευταίους αιώνες οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί σε τομείς όπως η ενεργειακή αποθήκευση, η χημική σύνθεση, η παραγωγή μετάλλων, η επεξεργασία επιφανειών, κ.τ.λ. [18]. Ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός για την ανάκτηση των μετάλλων είναι πολύ απλός. Είναι βασικά η καθοδική απόθεση:

$$M^{n+}$$
 + ne \rightarrow M.

Η ηλεκτροχημική ανάκτηση μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία επιμετάλλωσης επιφανειών. Πρέπει να σημειώσει ότι δεν παρέχει μια πλήρη λύση στα προβλήματα διαχείρησης των αποβλήτων της βιομηχανίας επειδή δεν μπορεί να επεξεργαστεί όλα τα μέταλλα είτε τεχνικά είτε οικονομικά. Η ηλεκτρολυτική ανάκτηση των μετάλλων περιλαμβάνει δύο βήματα: συλλογή των βαριών μετάλλων και αναδιάλυση των ανακτημένων μετάλλων. Το βήμα συλλογής περιλαμβάνει την επίστρωση ενώ η αναδιάλυση μπορεί να ολοκληρωθεί χημικά ή ηλεκτροχημικά. Σήμερα, σκόνες μετάλλων μπορούν να σχηματισθούν στην επιφάνεια των καθόδων άνθρακα. Επομένως, ο φυσικός διαχωρισμός είναι ικανοποιητικός. Τα μέταλλα που ανακτώνται μπορούν να είναι αρκετά υψηλής καθαρότητας.

Μια άλλη εφαρμογή είναι στην βιομηχανία κατασκευής πινάκων κυκλωμάτων. Λόγω της σαφώς καθορισμένης διαδικασίας, η επεξεργασία μπορεί να ολοκληρωθεί σχετικά εύκολα για αυτήν την βιομηχανία. Για αραιά απόβλητα, μια μονάδα ιονανταλλαγής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συλλέξει τη συγκέντρωση των μετάλλων. Τα ρεύματα υψηλής συγκέντρωσης, μπορούν να επεξεργασθούν άμεσα χρησιμοποιώντας ένα σύστημα ανάκτησης όπως στην βιομηχανία επιμετάλλωσης. Η εφαρμογή της τεχνολογίας ανάκτησης μετάλλων μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη στη βιομηχανία μεταλλείας ειδικά στην παραγωγή πολύτιμων μετάλλων όπως ο χρυσός [4][11].

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις ανόδους μπορεί να είναι χάλυβας ή άνοδοι τύπου DSA (dimensionally stable anodes). Οι τελευταίες αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα οξειδίων ευγενών μετάλλων σε υπόστρωμα τιτανίου [2]. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις καθόδους μπορεί να είναι το μέταλλο που ανακτάται ή γραφίτης, ίνες άνθρακα, κ.α. [4].

2.2 Ηλεκτροσυσσωμάτωση

Η ηλεκτροσυσσωμάτωση περιλαμβάνει την παραγωγή των κροκιδωτικών in situ διαλύοντας ηλεκτρικά τα ιόντα αργιλίου ή σιδήρου από ηλεκτρόδια αργιλίου ή σιδήρου αντίστοιχα. Η παραγωγή ιόντων των μετάλλων πραγματοποιείται στην άνοδο ενώ αέριο υδρογόνου απελευθερώνεται στην κάθοδο. Το αέριο υδρογόνο θα μπορούσε επίσης να βοηθήσει να επιπλεύσουν τα κροκιδωμένα σωματίδια και να απομακρυνθούν από το νερό. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο είναι οι εξής [4]:

Για την άνοδο αργιλίου:

 $Al - 3e \rightarrow Al^{3+}$

σε αλκαλικές συνθήκες:

 $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$

σε όξινες συνθήκες:

 $Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$

Για την άνοδο σιδήρου:

 $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$ σε αλκαλικές συνθήκες: $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ σε όξινες συνθήκες: $4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-$

Τα ιόντα Al³⁺ ή Fe²⁺ εν τω γεννάσθαι είναι πολύ αποδοτικά κροκιδωτικά για το σχηματισμό κροκιδωμένων σωματιδίων. Το αργίλιο χρησιμοποιείται συνήθως για την επεξεργασία του νερού και ο σίδηρος για την επεξεργασία υγρών απόβλητων. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει μια καθορισμένη ποσότητα ιόντων μετάλλων που απαιτείται για να αφαιρέσει μία δεδομένη ποσότητα ρύπων και ο σίδηρος είναι σχετικά φτηνότερος.

Η ηλεκτροσυσσωμάτωση είναι αποδοτική στην αφαίρεση αιωρούμενων στερεών καθώς επίσης και ελαίων και λιπών. Έχει αποδειχθεί αποτελεσματικό στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων [19], αστικών λυμάτων [23], στην παροχή πόσιμου νερού, στη ναυτιλία και για την παροχή νερού λεβήτων για τις βιομηχανικές διαδικασίες όπου μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού δεν είναι οικονομικές ή απαραίτητες. Είναι πολύ αποτελεσματικό στην κροκίδωση των κολλοειδών που βρίσκονται στα φυσικό νερά έτσι ώστε μειώνεται η θολερότητα και το χρώμα [4]. Χρησιμοποιείται επίσης στην αφαίρεση ή καταστροφή φυκών και μικροοργανισμών [17].

2.3 Ηλεκτροεπίπλευση

Η ηλεκτροεπίπλευση είναι μια απλή διαδικασία που οδηγεί στην επίπλευση των ρύπων στην επιφάνεια του υδάτινου όγκου με μικροσκοπικές φυσαλίδες αέριου υδρογόνου και οξυγόνου που παράγονται από την ηλεκτρόλυση του νερού [25]. Επομένως οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην κάθοδο και την άνοδο είναι οι αντιδράσεις εξέλιξης του υδρογόνου και του οξυγόνου αντίστοιχα.

Η απόδοση ενός συστήματος ηλεκτροεπίπλευσης προσδιορίζεται από την απόδοση απομάκρυνσης των ρυπαντών και την κατανάλωση ισχύος ή/και χημικών. Η απόδοση απομάκρυνσης των ρυπαντών εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από το μέγεθος των 12 φυσαλίδων που διαμορφώνονται. Η κατανάλωση ισχύος σχετίζεται με το σχέδιασμό του κελιού, τα υλικά των ηλεκτροδίων καθώς επίσης και με τις συνθήκες λειτουργίας, όπως η πυκνότητα του ρεύματος, η αγωγιμότητα του νερού, κ.τ.λ. [4].

Η ηλεκτροεπίπλευση χρησιμοποιείται έντονα για την ανάκτηση ορυκτών [22]. Στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων, η επίπλευση είναι η αποτελεσματικότερη διαδικασία για το διαχωρισμό του πετρελαίου και των χαμηλής πυκνότητας αιωρούμενων στερεών [5][13][27]. Τέλος άλλες εφαρμογές της είναι η επεξεργασία αποβλήτων ορυχείων, μονάδων επεξεργασίας τροφίμων και εστιατορίων, υπόγειων υδάτων, αστικών αποβλήτων κ.τ.λ.

2.4 Ηλεκτροοξείδωση

Οι μελέτες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ηλεκτροοξείδωση ξεκινούν από τον 19° αιώνα, όμως η εκτενής έρευνα για αυτήν την τεχνολογία άρχισε από τα τέλη της δεκαετίας του 1970. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, οι έρευνες έχουν στραφεί στην απόδοση της οξείδωσης διάφορων ρύπων με διαφορετικά ηλεκτρόδια, στη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας και της ηλεκτροχημικής σταθερότητας των υλικών των ηλεκτροδίων, στην διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας, και στην εξερεύνηση των μηχανισμών και της κινητικής αποικοδόμησης των ρύπων. Οι πειραματικές μελέτες εστιάζουν συνήθως στην συμπεριφορά του υλικού της ανόδου και όχι τόσο εκτενώς στην επίδραση του υλικού της καθόδου.

2.4.1 Έμμεση ηλεκτροοξείδωση

Η ηλεκτροοξείδωση των ρύπων μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους. Είναι γνωστή η χρήση του χλωρίου και του υποχλωριώδους για την καταστροφή ρύπων στην άνοδο. Αυτή η τεχνική μπορεί να οδηγήσει σε αποδοτική οξείδωση πολλών ανόργανων και οργανικών ρύπων, σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου. Ο πιθανός σχηματισμός ενδιάμεσων χλωριωμένων οργανικών ενώσεων ή τελικών προϊόντων, εμποδίζει την ευρεία εφαρμογή της [21]. Αν το περιεχόμενο του αποβλήτου σε χλώριο είναι χαμηλό, πρέπει να προστεθεί μεγάλη ποσότητα χλωριούχου νατρίου ώστε να αυξηθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας [29]. Οι ρύποι μπορούν επίσης να αποδομηθούν από το ηλεκτροχημικώς παραγόμενο υπεροξείδιο του υδρογόνου. Σε ένα τέτοιο σύστημα, η κάθοδος φτιάχνεται από πορώδες καρβονο-πολυτετραφλουορεθυλένιο (PTFE) με παροχή οξυγόνου και η άνοδος είναι είτε Pb/PbO₂, Ti/PUPbO₂ ή Pt. Άλατα δισθενούς σιδήρου Fe²⁺ μπορούν να προστεθούν στο απόβλητο ή να σχηματισθούν in-situ από μια διαλυόμενη άνοδο σιδήρου, για να προκαλέσουν μια αντίδραση ηλεκτρο-Fenton [3]. Το ηλεκτρολυτικά παραγόμενο όζον μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία υγρών αποβλήτων [9].

Οι Farmer και άλλοι [10] πρότειναν ένα άλλο είδος ηλεκτροοξείδωσης, την μεσολαβητική ηλεκτροοξείδωση, για την επεξεργασία ανάμεικτων και επικινδύνων αποβλήτων. Σε αυτή τη διεργασία, μεταλλικά ιόντα με υψηλό δυναμικό οξείδωσης, που ονομάζονται συνήθως μεσολαβητές, οξειδώνονται πάνω σε μια άνοδο από μια σταθερή χαμηλόσθενη μορφή σε μια δραστική υψηλόσθενη μορφή, η οποία αντιδρά άμεσα με οργανικούς ρύπους, και μπορεί επίσης να παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, που εντείνουν την καταστροφή των οργανικών ρύπων. Οι μεσολαβητές επανασχηματίζονται στην άνοδο διαμορφώνοντας έναν κλειστό κύκλο.

Τυπικά ιόντα-μεσολαβητές είναι τα Ag²⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Ce⁴⁺, και Ni²⁺. Η μεσολαβητική ηλεκτροοξείδωση συνήθως απαιτεί ισχυρά όξινο μέσο για να λειτουργήσει. Τέλος η δευτερογενής ρύπανση που προκύπτει από την προσθήκη βαρέων μετάλλων περιορίζει τις δυνατότητες εφαρμογής της.

Ο ρυθμός της έμμεσης ηλεκτρο-οξείδωσης εξαρτάται από το ρυθμό διάχυσης των δευτερογενών οξειδωτικών στο διάλυμα, τη θερμοκρασία και το pH [28].

2.4.2 Άμεση ανοδική οξείδωση

Η ηλεκτροοξείδωση των ρύπων μπορεί να συμβεί απευθείας στην άνοδο, με παραγωγή φυσικά προσροφημένου «ενεργού οξυγόνου» (προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου [•]OH) ή του χημορροφημένου «ενεργού οξυγόνου» (οξυγόνο στο κρυσταλλικό πλέγμα, MO_{x+1}) [6]. Αυτή η διεργασία αποκαλείται συνήθως ανοδική ή άμεση οξείδωση. Το φυσικά προσροφημένο «ενεργό οξυγόνο» προκαλεί την πλήρη διάσπαση των οργανικών ενώσεων R και το χημορροφημένο «ενεργό οξυγόνο» (MO_{x+1}) λαμβάνει μέρος στο σχηματισμό επιλεγμένων προϊόντων οξείδωσης. Το μονοπάτι της ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών που περιγράφθηκε παραπάνω φαίνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Μονοπάτι ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών σε άνοδο οξειδίων.

Πηγή: Simond, O.,Scaller, V., Comninellis, Ch., (1997). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. Electrochemica Acta 42, 2009 – 2012.

Γενικά, η ρίζα ΌΗ είναι πιο αποτελεσματική στην οξείδωση των ρύπων σε σχέση με το Ο στο MO_{X+1}. Λόγω της αντίδρασης έκλυσης του οξυγόνου που μπορεί επίσης να λάβει χώρα στην άνοδο, απαιτείται υψηλή υπέρταση για την έκλυση του οξυγόνου, ώστε οι αντιδράσεις οξείδωσης να προχωρούν με υψηλή απόδοση ρεύματος. Διαφορετικά, το μεγαλύτερο μέρος του παρεχόμενου ρεύματος θα καταναλώνεται για τη διάσπαση του νερού [4].

Ο ρυθμός της άμεσης ηλεκτροοξείδωσης οργανικών ρύπων εξαρτάται από την καταλυτική δραστηριότητα της ανόδου, το ρυθμό διάχυσης των οργανικών ενώσεων στα ενεργά σημεία της ανόδου και στην εφαρμοσμένη πυκνότητα ρεύματος [1][24]. Στον Πίνακας 4 παρουσιάζονται στοιχεία για την απόδοση διαφόρων ανόδων για διαφορετικούς ρύπους.

Η ανοδική οξείδωση έχει πλεονεκτήματα που την καθιστούν περισσότερο ελκυστική από άλλες διεργασίες ηλεκτροοξείδωσης. Δεν απαιτεί την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων χημικών στο απόβλητο ή την παροχή Ο₂ στις καθόδους, δεν προκαλεί δευτερογενή ρύπανση και απαιτεί λιγότερα εξαρτήματα για την εφαρμογή της. Ο σημαντικότερος παράγοντας της διεργασίας ανοδικής οξείδωσης είναι το υλικό της ανόδου. Έχουν ερευνηθεί διάφορα υλικά, πολλά όμως από αυτά δεν έχουν να επιδείξουν ικανοποιητική δραστικότητα και συγχρόνως σταθερότητα. Εκτεταμένες έρευνες έχουν γίνει σε ανόδους γραφίτη, Pt, ανόδους οξειδίων (PbO₂, IrO₂, TiO₂, SnO₂) και φιλμ διαμαντιού.

	1	1	1	1	
Άνοδος	Ρύπος	Πυκνότητα ρεύματος (A/m²)	Απόδοση ρεύματος CE (%)	Απομἁκρυνση ρὑπου	Συνθήκες
Κοκκώδης γραφίτης	Φαινόλες	0,03-0,32	70	70, 50% ανοργανοποίηση	5-μηνη λειτουργία
Επίπεδος γραφίτης	Φαινόλες	10-100	24,6-63,5	6-17% COD	Ηλεκτρολύτης NaOH
Pt ή Ti/Pt	Φαινόλες	300		30% TOC	pH 12, αρχική C= 1.000 mg/l Ηλεκτρολύτης 0,25 M Na ₂ S0 ₄
	Αμμωνία	8,5	53	95%	ρΗ 8,2, ρυθμιστικό διάλυμα phosphate, χαμηλή απόδοση για οργανικά
	Γλυκόζη	100-900	15-20	30%	$1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
PbO ₂	Φαινόλες	I =1, 2, 3 A		46-80%	Άνοδος: αρχική C=14- 56 mM σε θειικό οξύ
		I =2 A	15-40	>90%	Архікή C=2,7 mM, pH 2
Ti/PbO ₂	Φαινόλες	300		40% TOC	pH 12, αρχική C=1.000 mg/I Ηλεκτρολύτης 0,25 M Na ₂ S04
	Στραγγίσματα	50-150	30% COD 10% NH ⁴⁺ -N	90% COD 100% NH ⁴⁺ -N	
	Γλυκόζη	100-900	30-40	100%	1 M H ₂ SO ₄
	2-χλωροφαινόλη	80-160	35-40	80-95% COD	Σχηματισμός Pb ²⁺ ,, αρχικό COD = 1.000 mg/l, 25°C
IrO ₂	Χλωριωμἑνες φαινόλες	0,6 50	54 1,8		Ηλεκτρολύτης 0,25 Μ Na ₂ S0 ₄
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	2-χλωροφαινόλη	80-160	35-40	80-95%	Οξαλικό οξύ σαν ενδιάμεσο
	Γλυκόζη	100-900	<20	30%	1 M H ₂ SO ₄
	Φαινόλες	300 500	58		pH 12, αρχική C=1.000 mg/I Ηλεκτρολύτης 0,25 M Na ₂ S0 ₄ , 70°C, 10 mM

Πίνακας 4. Σύγκριση απόδοσης διαφορετικών ανόδων

Πηγή: Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology 38, 11–41.

2.5 Απολύμανση

Απολύμανση του νερού ή του αποβλήτου μπορεί να επιτευχθεί με ηλεκτροχημικώς παραγόμενα είδη. Το χλώριο, το υποχλωρικό οξύ και το υποχλωριώδες που παράγονται ηλεκτρολυτικά έχουν μικροβιοκτόνο δράση. Έτσι το χλώριο μεταβάλλει τη χημική σύνθεση των ενζύμων και τα αδρανοποιεί, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ο κανονικός ρυθμός του μεταβολισμού. Τα απαραίτητα για το μεταβολισμό ένζυμα βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες, γεγονός που εξηγεί τη σημαντική μικροβιοκτόνο δράση του χλωρίου ακόμη και σε πολύ μικρή συγκέντρωση. Επίσης είναι δυνατό το χλώριο να αντικαταστήσει ένα από τα υδρογόνα των αμινοομάδων των πρωτεϊνών των κυττάρων , οπότε η χλωραμίνη που σχηματίζεται είναι τοξική και επιφέρει το θάνατο [20]. Επίσης το υπεροξείδιο του υδρογόνου, που συσσωρεύεται στην κάθοδο σαν ενδιάμεσο της εξέλιξης του οξυγόνου, μπορεί να αναστείλει την ανάπτυξη των βακτηριδίων στο νερό [12].

Κεφάλαιο 3

Περιγραφή εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων

Τα πειράματα της τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με ηλεκτρόλυση που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια, διεξήχθησαν στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων, ενώ παράλληλα παρουσιάζονται και κάποια αποτελέσματα από τη λειτουργία της πιλοτικής μονάδας ηλεκτρόλυσης στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Βιομηχανικής Περιοχής Ηρακλείου. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή των δύο εγκαταστάσεων που αναφέραμε παραπάνω.

3.1 Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Χανίων

Η εγκατάσταση που βρίσκεται σε λειτουργία από το 1995 προβλέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων που αντιστοιχούν σε 105.500 κατοίκους, βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 5.000 ισοδύναμους κατοίκους και βοθρολύματα που αντιστοιχούν σε 7.000 ισοδύναμους κατοίκους, δηλαδή συνολικά θα εξυπηρετεί 117.500 ισοδύναμους κατοίκους και 26.000 m³/d. Το καλοκαίρι του 2004 η μέση ημερήσια παροχή λυμάτων έφθασε τα 19.000 m³/d.

Η επεξεργασία των λυμάτων γίνεται με τη μέθοδο της ενεργοποιημένης λάσπης και η επεξεργασία της λάσπης με τη μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης με παράλληλη αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για την απομάκρυνση του BOD5 κατά 96% και των αιωρούμενων στέρεων κατά 95%.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βασικά τμήματα της εγκατάστασης [8].

3.1.1 Αντλιοστάσιο εισόδου εγκατάστασης

Τα λύματα αφού περάσουν μέσω δύο εσχάρων χονδρόκοκκων ανυψώνονται μέσω τεσσάρων αντλιών Αρχιμήδη (η μία είναι εφεδρική) κατά 5,60 μέτρα και από εκεί συνεχίζουν μέχρι την έξοδο με φυσική ροή. Η παροχή κάθε αντλίας είναι 830 m³/h.

3.1.2 Εγκατάσταση υποδοχής βοθρολυμάτων

Η δεξαμενή βοθρολυμάτων αποτελείται από 2 θαλάμους συνολικού όγκου 420 m³. Πριν από τις δεξαμενές έχει εγκατασταθεί συγκρότημα προεπεξεργασίας των βοθρολυμάτων (εσχαρισμός, εξάμμωση). Αυτό δέχεται μέσω τριών στεγανών υποδοχών τα βοθρολύματα των κατοίκων που δεν είναι συνδεδεμένοι με το δίκτυο αποχέτευσης της πόλεως καθώς και τα βοθρολύματα όλου του υπόλοιπου Νομού, τα οποία στη συνέχεια οδηγούνται προς τις δεξαμενές βοθρολυμάτων.

3.1.3 Εσχάρωση

Η εσχάρωση γίνεται με τρεις αυτόματες εσχάρες (η μία είναι εφεδρική) με διάκενο μεταξύ ράβδων 6mm. Η ενεργοποίηση του περιστρεφόμενου μηχανισμού απομάκρυνσης εσχαρωμάτων γίνεται με αισθητήρια διαφοράς πιέσεως αέρα οπότε τα εσχαρώματα αφού συμπιεστούν μεταφέρονται σε κάδο συλλογής μέσω μεταφορικής ταινίας.

3.1.4 Εξάμμωση – αφαίρεση λιπών

Λειτουργούν δύο δεξαμενές εξάμμωσης, αφαίρεσης λιπών. Ο συνολικός όγκος της κάθε δεξαμενής είναι 118 m³ από τα οποία τα 75 m³ είναι περιοχή εξάμμωσης και τα 43 m³ ο όγκος της περιοχής αφαίρεσης λιπών. Στα λύματα διοχετεύεται αέρας μέσω 11 κεραμικών διαχυτήρων. Με προβλεπόμενο χρόνο παραμονής των λυμάτων στην περιοχή εξάμμωσης

μεγαλύτερο από 7 min επιτυγχάνεται η αφαίρεση του 90% του αριθμού σωματιδίων που έχουν διάμετρο μεταξύ 0,16 και 0,20 mm. Τα επιπλέοντα υλικά απομακρύνονται μέσω ειδικού μηχανισμού και συγκεντρώνονται σε φρεάτιο συλλογής. Επίσης λειτουργεί ειδική διάταξη έκπλυσης οργανικών και απομάκρυνσης της υγρασίας από την άμμο.

3.1.5 Πρωτοβάθμια καθίζηση

Υπάρχουν δύο δεξαμενές, διαμέτρου 22 μέτρων η καθεμία. Τα λύματα εισέρχονται στο κέντρο της δεξαμενής και εξέρχονται ακτινικά μέσω υπερχειλιστών. Η κάθε δεξαμενή είναι εφοδιασμένη με περιστρεφόμενη γέφυρα και φέρει ξέστρο στον πυθμένα για να παρασύρει την λάσπη στο κεντρικό φρεάτιο. Η απόδοση στη πρωτοβάθμια καθίζηση είναι απομάκρυνση BOD₅ κατά 33% και αιωρούμενων στερεών κατά 60%.

3.1.6 Δεξαμενή επιλογής

Στην δεξαμενή που έχει όγκο 485 m³ αναμιγνύονται υπό ανοξικές συνθήκες τα πρωτοβάθμια λύματα με την ανακυκλοφορία από τις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης. Η δεξαμενή έχει κατασκευαστεί για να εμποδίσει την ανάπτυξη ανεπιθύμητων νηματοειδών βακτηριδίων στα επόμενα στάδια της εγκατάστασης.

3.1.7 Δεξαμενές αερισμού

Τα λύματα από τη δεξαμενή επιλογής οδηγούνται μέσω μεριστών ροής στις τέσσερις δεξαμενές αερισμού που κάθε μια έχει διαστάσεις 60 μέτρα μήκος 8,4 μέτρα πλάτος και 4,5 μέτρα ωφέλιμο βάθος. Σε κάθε δεξαμενή υπάρχει ανοξική και αερόβια ζώνη. Τα λύματα οξυγονώνονται μέσω διαχυτήρων μεμβράνης λεπτής φυσαλλίδος που βρίσκονται στον πυθμένα των δεξαμενών. Παράλληλα με την αφαίρεση του οργανικού φορτίου γίνεται και νιτρικοποίηση. Για την απομάκρυνση του αζώτου γίνεται μερική απονιτρικοποίηση στην ανοξική ζώνη μέσω ανακυκλοφορίας των νιτρικοποιημένων εκροών. Ο συνολικός όγκος των δεξαμενών είναι 9.072 m³.

3.1.8 Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης

Υπάρχουν τρεις δεξαμενές διαμέτρου 33 μέτρων και όγκου 2.130 m³ η μία. Η ροή εισόδου των λυμάτων έχει την ίδια μορφή με την πρωτοβάθμια ενώ για την εκροή οι δύο (παλαιότερες δεξαμενές) φέρουν περιμετρικούς επιφανειακούς υπερχειλιστές και η νεώτερη υποεπιφανειακούς ακτινικούς σωλήνες υπερχείλισης. Η πλεονάζουσα ιλύς αντλείται προς την μηχανική πάχυνση και η ιλύς ανακυκλφορίας αντλείται προς την δεξαμενή επιλογής.

3.1.9 Δεξαμενή χλωρίωσης

Η απολύμανση των λυμάτων επιτυγχάνεται μέσω τροφοδοσίας διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου με 15% ενεργό χλώριο. Η δεξαμενή χλωρίωσης έχει διαστάσεις 24 μέτρα μήκος, 10 μέτρα πλάτος και 2,5 μέτρα βάθος δίνοντας ωφέλιμο όγκο 600 m³. Ο χρόνος επαφής είναι 30 min με σχεδιαζόμενη συγκέντρωση κοπρανώδη κολοβακτηριδίων μετά την απολύμανση της τάξεως 176/100 ml. Στο τέλος της δεξαμενής χλωρίου γίνεται και αποχλωρίωση των λυμάτων. Ο υποθαλάσσιος αγωγός διάθεσης από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας διαμέτρου 710 mm έχει μήκος 110 m και καταλήγει σε βάθος 16 m.

3.1.10 Μηχανική πάχυνση της λάσπης

Η δευτεροβάθμια λάσηη υφίσταται πάχυνση με δύο φυγόκεντρους δυναμικότητας κάθε μίας 25 m³/h και 175 kg/h και ακολούθως οδηγείται στην προπάχυνση, ενώ υπάρχει δυνατότητα απ' ευθείας παροχέτευσης και στους χωνευτές ή στη μεταπάχυνση.

Προπάχυνση

Πρωτοβάμια & Δευτεροβάθμια λάστη τροφοδοτείται στο κέντρο δύο δεξαμενών διαμέτρου 8,5 μέτρα έκαστη. Η ιλύς κινούμενη ακτινικά προς την περιφέρεια της δεξαμενής καθιζάνει υποβοηθούμενη από μια περιστρεφόμενη γέφυρα που φέρει κάθετους ράβδους υπό μορφή κτένας. Ο κάθε προπαχυντής έχει όγκο 200 m³. Από τον πυθμένα των δεξαμενών η λάστη τροφοδοτείται προς τους χωνευτές.

Αναερόβιοι χωνευτές

Η παχυμένη ιλύς με δύο περιστροφικές ογκομετρικές αντλίες (Mohno) μέγιστης παροχής 22 m³ /h και μανομετρικού 40 m αντλείται προς τους δύο χωνευτές συνολικού όγκου 3100 m³ αφού θερμανθεί μέσω δύο εναλλακτών σε θερμοκρασία 35 °C (Μεσοφιλική ζώνη). Με την αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της λάσπης με την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων απουσία αέρος. Παράλληλα το παραγόμενο αέριο (βιοαέριο) που περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό 70% αφού υποστεί αποθείωση μεταφέρεται στο αεριοφυλάκιο μεταβλητού διαμέτρου 12,80 m και όγκου 650 m³. Το βιοαέριο χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των χωνευτών και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που επαναχρησιμοποιείται για τις ανάγκες του έργου.

Μεταπάχυνση

Η σταθεροποιημένη ιλύς οδηγείται από τους χωνευτές σε δύο κυκλικές δεξαμενές διαμέτρου 11 m οι οποίες λειτουργούν όπως οι δεξαμενές προπάχυνσης. Η λάσπη παχύνεται και στη συνέχεια οδηγείται προς αφυδάτωση. Η κάθε δεξαμενή έχει όγκο 300 m³.

Αφυδάτωση

Λάσπη από την μεταπάχυνση τροφοδοτείται προς την αφυδάτωση. Η αφυδάτωση επιτυγχάνεται με δύο ταινιοφιλτροπρέσσες με πλάτος ιμάντα 2 m και μέγιστο ωριαίο φορτίο 848 kgss/h μετά από κροκίδωση της λάσπης με πολυηλετρόλυση. Η συγκέντρωση στερεών της αφυδατωμένης λάσπης είναι περίπου 20%.

3.1.11 Συγκρότημα απόσμησης

Η μονάδα απόσμησης έχει δυναμικότητα 45.000 m³/h με σκοπό την μείωση των οσμών που παράγονται από το έργο σε ποσοστό 99%. Η απόσμηση γίνεται με πλυντηρίδα τριών σταδίων με τη χρήση χημικών. Η αμμωνία και το υδρόθειο απομακρύνονται από τον αέρα με τη χρήση υδατικών διαλυμάτων θειικού οξέος, καυστικού νατρίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η απόσμηση εξυπηρετεί τα έργα εισόδου, τα φρεάτια, τις δεξαμενές λάσπης και τη μονάδα αφυδάτωσης.

3.1.12 Αυτοματισμός της εγκατάστασης

Το σύστημα Εποπτικού Ελέγχου και Συλλογής Πληροφοριών (SCADA) με πρόσθετα όργανα on-line μετρήσεων παρακολουθεί σε πραγματικό χρόνο, υποστηρίζει και βελτιώνει τη λειτουργία της εγκατάστασης. Μέσω του συστήματος αυτού γίνεται ο τηλε-έλεγχος και τηλεχειρισμός όλου του Η/Μ εξοπλισμού της εγκατάστασης.

3.2 Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Βιομηχανικής Περιοχής Ηρακλείου

Η Μονάδα Καθαρισμού Αποβλήτων (Μ.Κ.Α.) της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου κατασκευάσθηκε τη δεκαετία του 1980. Η Μ.Κ.Α. περιλαμβάνει τα στάδια και μονάδες που παρουσιάζονται στη συνέχεια [16].

3.2.1 Προεπεξεργασία

Τα απόβλητα οδηγούνται στην εγκατάσταση κατά το μεγαλύτερο μέρος τους με βαρύτητα. Ένα μικρό μέρος του δικτύου ακαθάρτων της ΒΙ.ΠΕ. ευρίσκεται σε μικρότερο υψόμετρο από αυτό της Μ.Κ.Α. Στην απόληξη του τμήματος αυτού του δικτύου έχει κατασκευαστεί αντλιοστάσιο, το οποίο πρέπει να ανακατασκευαστεί (περιλαμβανομένου και του καταθλιπτικού αγωγού), έτσι ώστε όλα τα απόβλητα να οδηγούνται στη Μ.Κ.Α. Το αντλιοστάσιο αυτό θα χρησιμοποιηθεί ως αντλιοστάσιο στραγγιδίων της εγκατάστασης.

Τα απόβλητα εισέρχονται στα έργα προεπεξεργασίας, όπου υφίστανται εσχάρωση των ευμεγέθων αντικειμένων.

Μετά τον εσχαρισμό, τα απόβλητα εισέρχονται σε δεξαμενή με βάθος 2,70 m και συνολικό όγκο 762 m³, στην οποία:

- Γίνεται κατακράτηση λυκίων, δηλαδή μικρών στερεών ξυλώδους μορφής που προέρχονται από τα απόβλητα σταφιδεργοστασίων. Το τμήμα αυτό έχει όγκο περίπου 70 m³.
- Γίνεται διόρθωση του pH. Η δυνατότητα αυτή δεν χρησιμοποιείται.
- Το μεγαλύτερο μέρος του διατιθέμενου όγκου στην αρχική δεξαμενή αξιοποιείται ως μονάδα προ-αερισμού. Ο αερισμός γίνεται με στατικούς διαχύτες.

Η δεξαμενή αυτή λειτουργεί επιτυχώς ως επιλογέας μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται εξαιρετική καθιζησιμότητα της βιολογικής ιλύος, παρ' όλο που ο βιολογικός αντιδραστήρας λειτουργεί με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά του μικτού υγρού (MLSS 10.000-15.000 mg/lit).

Η επανακυκλοφορία της ιλύος γίνεται στον προαερισμό και στον επιλογέα, με χειρισμό δικλείδων που βρίσκονται πάνω στη πασαρέλα της δεξαμενής. 24

3.2.2 Δεξαμενή Απονιτροποίησης

Τα απόβλητα από τη δεξαμενή προαερισμού οδηγούνται στη δεξαμενή απονιτροποίησης διαστάσεων 22,00 x 8,80 x 5,00 m, εντός της οποίας ακολουθούν κυκλική ροή. Η ροή των αποβλήτων και η αιώρηση της βιομάζας γίνεται με υποβρύχιους αναδευτήρες. Η εσωτερική ανακυκλοφορία μικτού υγρού από τη δεξαμενή νιτροποίησης γίνεται με αεραντλίες.

3.2.3 Δεξαμενή Νιτροποίησης (αερισμού)

Η δεξαμενή νιτροποίησης (αερισμού) έχει όγκο 4400 m³, με διαστάσεις 40 x 22 m και ωφέλιμο βάθος 5,0m.

Για την οξυγόνωση και ανάδευση των λυμάτων έχουν εγκατασταθεί 180 στατικοί διαχύτες παροχής της τάξεως των 50 m³/h ο καθένας και με απόδοση οξυγόνωσης της τάξεως του 13%.

Ο παρεχόμενος αέρας φθάνει στη δεξαμενή αερισμού με χαλυβοσωλήνες διαμέτρου 350 mm και διανέμεται με χαλυβοσωλήνες μαύρους άνευ ραφής διαμέτρου 300 m έως το επίπεδο του υγρού στη δεξαμενή αερισμού και με πλαστικούς σωλήνες PVC διαμέτρου 140 mm – 10 atm μέσα στο υγρό.

Η τροφοδοσία του μικτού υγρού κατάντι (δηλαδή προς τη καθίζηση) γίνεται μ αεραντλίες, με αποτέλεσμα η ροή να είναι σε μεγάλο βαθμό εξισορροπημένη. Η εξισορρόπηση της ροής συντείνει στην αποτελεσματική λειτουργία της δευτεροβάθμιας καθίζησης.

3.2.4 Δευτεροβάθμια καθίζηση

Η εγκατάσταση έχει δύο καθιζήσεις διαμέτρου 16 m και 20 m. Εξ αυτών μόνο η μεγαλύτερης διαμέτρου (δηλαδή 20 m) χρησιμοποιείται ως δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, καθ' όσον έχει αποδειχθεί επαρκής. Η δεύτερη καθίζηση θα χρησιμοποιηθεί για την τριτοβάθμια επεξεργασία των αποβλήτων.

Τα βρεχόμενα μέρη των δεξαμενών, οι υπερχειλιστές και τα φράγματα επιπλεόντων έχουν κατασκευασθεί από ανοξείδωτο χάλυβα.

3.2.5 Αντλιοστάσιο ανακυκλοφορίας

Η καθιζάνουσα ιλύς ανακυκλοφορείται στην είσοδο της δεξαμενής προαερισμού και η περίσσεια ιλύος προς τη γραμμή επεξεργασίας ιλύος. Οι αντλίες ανακυκλοφορίας και περίσσειας ιλύος είναι φυγοκεντρικές ξηρού τύπου και κάθε δεξαμενή καθίζησης έχει ξεχωριστό υγρό θάλαμο αναρρόφησης.

3.2.6 Δεξαμενή χλωρίωσης

Τα δευτεριβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα με βαρύτητα οδηγούνται στη δεξαμενή καθαρού νερού, όγκου 45 m³, από την οποία υπάρχει η δυνατότητα άντλησης τους προς τη δεξαμενή προαερισμού, με στόχο την ύπαρξη ροής στην εγκατάσταση, ακόμα και όταν δεν παρατηρείται είσοδος αποβλήτων.

Με την δεξαμενή αυτή τα απόβλητα με υπερχείλιση εισέρχονται σε μαιανδρική δεξαμενή όγκου 55 m³, στην οποία απολυμαίνονται με διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου.

3.2.7 Επεξεργασία ιλύος

Η περίσσεια ιλύος με άντληση οδηγείται από το αντλιοστάσιο ανακυκλοφορίας σε παχυντή βαρύτητας διαμέτρου 10,50 m. Κατόπιν η ιλύς αφυδατώνεται με τη βοήθεια φυγοκέντρου (decanter).

Η περίσσεια ιλύος μπορεί να οδηγηθεί για αερόβια χώνευση σε υφισταμένη δίδυμη δεξαμενή συνολικού όγκου 1.260 m³. Η δυνατότητα αυτή δεν χρησιμποιείται γιατί η ιλύς είναι πλήρως σταθεροποιημένη.

3.2.8 Διάθεση αποβλήτων

Τα επεξεργασμένα απόβλητα με τη βοήθεια αγωγού βαρύτητας διατίθενται στην θαλάσσια περιοχή της Αλικαρνασσού, κοντά στο αεροδρόμιο Ηρακλείου. Λόγω της εξαιρετικής απόδοσης της Μ.Κ.Α. δεν δημιουργούνται οχλήσεις από την διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων ούτε στην περιοχή ούτε σε παρακείμενες ακτές που χρησιμοποιούνται για κολύμβηση.

3.2.9 Γενικά λειτουργικά χαρακτηριστικά

Σύμφωνα με τις αναλυτικές μετρήσεις που έχουν γίνει από το Ε.Μ.Π. και Π.Κ. τα κύρια λειτουργικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης (μέσες τιμές) είναι τα εξής:

Πίνακας 5. Λειτουργικά χαρακτηριστικά της Μονάδας Καθαρισμού Αποβλήτων της ΒΙ.ΠΕ.
Ηρακλείου

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ		TIMH (mg/lt)
Οργανικό φορτίο COD	Είσοδος	4.350
	Έξοδος	67
Αιωρούμενα στερεά SS	Είσοδος	1.200
	Έξοδος	35
Αιωρούμενα στερεά μικτού υγρού	Είσοδος	15.650
	Έξοδος	9.350

Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι, επειδή μεγάλο μέρος του νερού που χρησιμοποιείται για αμιγώς βιομηχανική χρήση προέρχεται από γεωτρήσεις με υφάλμυρο νερό, αυτά έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε χλωρίοντα και υψηλή αγωγιμότητα.

Έχει παρατηρηθεί ότι σε περιόδους που τα εισερχόμενα απόβλητα περιέχουν και απόβλητα σταφιδεργοστασίων, που περιέχουν μεγάλο ποσοστό διαλελυμένου και εύκολα διασπάσιμου οργανικού φορτίου (σάκχαρα) τα χαρακτηριστικά των εξερχόμενων αποβλήτων είναι COD ≈ 25 mg/lt και SS ≈ 6 mg/lt. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι γίνεται αποτελεσματικότερη η επιλογή μικροοργανισμών και βελτιώνεται η καθιζησιμότητα της ιλύος.

Από όλα τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ότι εξερχόμενο οργανικό φορτίο είναι κυρίως σε σωματιδιακή μορφή, και επομένως κάθε μέθοδος κατακράτησης αιωρούμενων στερεών και κολλοειδών θα βελτιώσει δραστικά την ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων.

Κεφάλαιο 4

Περιγραφή μονάδας ηλεκτροχημικής επεξεργασίας

Για τα πειράματα ηλεκτρολυτικής οξείδωσης, για την τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων, κατασκευάσθηκε μία ηλεκτρολυτική μονάδα πειραματικής κλίμακας.

Η μονάδα λειτούργησε αρχικά στην Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων της Βιομηχανικής Περιοχής Ηρακλείου και στην συνέχεια μεταφέρθηκε στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων. Η μονάδα λειτούργησε για την τριτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Έτσι η είσοδος της ηλεκτρολυτικής μονάδας ήταν η έξοδος της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης.

4.1 Πιλοτική μονάδα ηλεκτρόλυσης

Η πιλοτική μονάδα αποτελείται από δύο διαμερίσματα, το ηλεκτρολυτικό κελί και το δοχείο έντονης ανάδευσης και τη μονάδα επίπλευσης και καθίζησης των κροκιδωμένων κολλοειδών σωματιδίων (Σχήμα 2 και Σχήμα 3).



Σχήμα 2. Κάτοψη τη πιλοτικής ηλεκτρολυτικής μονάδας.



Σχήμα 3. Πλάγια τομή τη πιλοτικής ηλεκτρολυτικής μονάδας.

4.1.1 Ηλεκτρολυτικό κελί

Η κάθοδος του κελιού είναι ένας κύλινδρος κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα 316. Η άνοδος είναι ένα κυλινδρικό ηλεκτρόδιο επικαλυμμένο με οξείδια Τιτανίου και Ιριδίου και βρίσκεται στο κέντρο της καθόδου. Η διάμετρος και επιφάνεια της ανόδου είναι 8 mm και 4398 mm² αντίστοιχα και η διάμετρος της καθόδου είναι 35 mm. Το μήκος, ο όγκος και η 30 διατομή του αντιδραστήρα είναι 175 mm, 1,6X10⁻⁴ m³ και 9,12X10⁻⁴ m² αντίστοιχα (Πίνακας 6).

Διαστάσεις ηλεκτρολυτικοὑ κελιοὑ				
Διἁμετρος ανόδου	8	mm		
Διἁμετρος καθόδου	35	mm		
Μήκος αντιδραστήρα	175	mm		
Όγκος αντιδραστήρα	1,60E-04	m³		
Διατομή αντιδραστήρα	912	mm ²		
Διἁμετρος ανόδου	8	mm		

Πίνακας 6. Διαστάσεις ηλεκτρολυτικού κελιού

Το σημείο εισόδου και εξόδου του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι στο δοχείο έντονης ανάδευσης όπου με τη βοήθεια αντλίας το απόβλητο ανακυκλοφορεί στο κελί πριν περάσει στη μονάδα επίπλευσης και καθίζησης. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται φωτογραφίες του ηλεκτρολυτικού κελιού.



Σχήμα 4. Ηλεκτρολυτικό κελί.

4.1.2 Μονάδα επίπλευσης και καθίζησης

Η μονάδα επίπλευσης και καθίζησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5, διαθέτει συλλέκτες (ξύστρες) για τα κροκιδωμένα και κατακρημνισμένα σωματίδια. Ο όγκος της μονάδας είναι 0,52 m³.



Σχήμα 5. Μονάδα επίπλευσης και καθίζησης.

4.2 Περιγραφή επεξεργασίας

Η επεξεργασία του νερού επιτυγχάνεται με την οξείδωση των ρυπαντών από τα ισχυρά οξειδωτικά που παράγονται στο ηλεκτρολυτικό κελί. Κατά την διαδικασία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης παράγονται ρίζες OH, O και ClOH οι οποίες έχουν μικρό χρόνο ζωής εξαιτίας του υψηλού οξειδωτικού δυναμικού τους και είτε διασπώνται σε άλλα οξειδωτικά (Cl₂, O₂, ClO₂, O₃, H₂O₂) είτε οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις του διαλύματος (άμεση οξείδωση - direct oxidation). Τα κύρια (Cl₂, O₂) και δευτερεύοντα (ClO₂, O₃, H₂O₂) οξειδωτικά που παράγονται από την καταστροφή των ριζών έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής, διαχέονται στις περιοχές μακριά από τα ηλεκτρόδια και συνεχίζουν την οξειδωτική διαδικασία(έμμεση οξείδωση – indirect oxidation) [14]. Παράλληλα η διέλευση του νερού μέσα από το ηλεκτρικό πεδίο συνοδεύεται από ηλεκτρική αποφόρτιση των κολλοειδών και συσσωμάτωσή τους ενώ το παραγόμενο σε λεπτές φυσαλίδες υδρογόνο τα οδηγεί σε επίπλευση και τελικά απομάκρυνσή τους στην επόμενη δεξαμενή επίπλευσης και καθίζησης.

4.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης

Στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων η μονάδα βρισκόταν σε συνεχή λειτουργία κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Ο συνολικός χρόνος παραμονής στην μονάδα, λαμβάνοντας υπόψη την μεγαλύτερη παροχή εισόδου, ήταν μία ώρα και 15 λεπτά περίπου. Το κάθε πείραμα διαρκούσε δυόμισι ώρες και η ποσότητα του δείγματος ήταν 1,5 Lt. Η συλλογή του δείγματος για κάθε πείραμα γινόταν ανά 250 mL κάθε 30 λεπτά, έτσι ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό.

Θα πρέπει να σημειωθεί, όπως θα παρατηρηθεί και στην συνέχεια, ότι τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου στην είσοδο της μονάδας δεν ήταν απόλυτα σταθερά. Εφόσον η είσοδος της ηλεκτρολυτικής μονάδας ήταν η έξοδος της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης ήταν φυσικό να υπάρχει μια διακύμανση αυτών των χαρακτηριστικών.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της μονάδας κατά τη διάρκεια λειτουργίας της για την τριτοβάθμια επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων φαίνονται στον Πίνακας 7.

Λειτουργικά χαρακτηριστικά πιλοτικής μονάδας				
Παροχή εισόδου	1,00	m³/h		
Ρυθμός ανακυκλοφορίας	7,5			
Ένταση ρεύματος	15	А		
Ταχὑτητα ροἡς	2,59	m/s		
Χρόνος παραμονής	5,74E-01	sec		
Πυκνότητα ρεύματος	3,41E+03	A/m ²		
Φορτίο ανά όγκο	15	Ah/m ³		

Πίνακας 7. Λειτουργικά χαρακτηριστικά πιλοτικής μονάδας (βιομηχ. υγρά απόβλητα)

Ο Πίνακας 8 παρουσιάζει τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της μονάδας κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων. Σε αυτή την

περίπτωση ήταν απαραίτητη η αύξηση της αγωγιμότητας του αποβλήτου, η οποία επιτεύχθηκε με την προσθήκη NaCl.

Πειράματα	1 ^η Σειρά	2 ^η Σειρά	3 ^η Σειρά	4 ^η Σειρά	5 ^η Σειρά	
Παροχή εισόδου	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25	m³/h
Ρυθμός ανακυκλοφ.	12	6	12	12	12	
Ένταση ρεύματος	10	10	16,7	10	10	А
Ταχύτητα ροής	1,98	1,07	1,98	1,98	0,99	m/s
Χρόνος παραμονής	1,152	1,152	1,152	1,152	2,304	sec
Πυκνότητα ρεύματος	2,27E+03	2,27E+03	3,80E+03	2,27E+03	2,27E+03	A/m ²
Φορτίο ανἁ ὀγκο	20	20	33,4	20	40	Ah/m ³
NaCl (προστιθἑμενο)	1,5	1,5	1,5	1	1,5	g/L

Πίνακας 8. Λειτουργικά χαρακτηριστικά πιλοτικής μονάδας (αστικά υγρά απόβλητα)

Οι αρχικές συνθήκες λειτουργίας είναι εκείνες της σειράς πειραμάτων 1. Στην σειρά πειραμάτων 2 μειώσαμε τον ρυθμό ανακυκλοφορίας κατά 50 %, ενώ στην σειρά 3 αυξήσαμε την ένταση του ρεύματος από 10 σε 16,7 Ampere. Στην συνέχεια διεξάχθηκαν πειράματα με προσθήκη μικρότερης ποσότητας αλατιού (σειρά 4), και τέλος στη σειρά πειραμάτων 5 μειώσαμε κατά 50 % την παροχή εισόδου του αποβλήτου στην μονάδα.

Κεφάλαιο 5

Πειραματικά αποτελέσματα

5.1 Ενδεικτικά αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου

Αποτελέσματα από την ηλεκτρολυτική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του Βιομηχανικού Πάρκου του Ηρακλείου φαίνονται στον Πίνακας 9. Την εποπτεία της λειτουργίας της μονάδας εκεί είχε ο κύριος Αντώνης Χουρδάκης, ο οποίος είναι υπεύθυνος της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου. Οι αναλύσεις, τα αποτελέσματα των οποίων βλέπουμε στον παρακάτω πίνακα, έγιναν από τα Βιοερευνητικά Εργαστήρια Α.Ε. στο Ηράκλειο Κρήτης.

Παρατηρούμε ότι κατά την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, επιτεύχθηκε πλήρης αποχρωματισμός και απολύμανση αυτών. Η επεξεργασία ήταν επίσης αποδοτική στην μείωση των αιωρούμενων στερεών, του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD₅). Η μείωση των αιωρούμενων στερεών, του COD και του BOD₅ φθάνει το 66,7 %, 82,1 % και 61,5 % αντιστοίχως.

ΠΔΡΔΜΕΤΡΩΣ	06-1	06-10-04		07-10-04		08-10-04	
	Είσοδος	Έξοδος	Είσοδος	Έξοδος	Είσοδος	Έξοδος	
рН	7,89	7,91	7,83	7,84	7,83	7,87	
Αγωγιμότητα (μS/cm)	10.430	10.550	10.230	10.280	10.030	10.040	
Ολικἡ Σκληρὀτητα (fH)	68	67	66	70	64	66	
Μερική Σκληρότητα (fH)	30,46	29,34	33,04	41,44	30,24	29,68	
Χλωρανιὀν (mg/L Cl ⁻)	3.119	3.261	2.836	2.836	2.765	2.765	
Υπολειμματικό χλώριο (mg/L)	-	0,70	-	0,65	-	1,10	
Ολικὀ χλώριο (mg/L)	-	0,90	-	0,90	-	1,60	
Ολικά Κολοβακτ. (CFU /100 mL)	600	80	1.500	0	1.000	0	
Κοπραν. Κολοβακτ. (CFU /100 mL)	450	40	1.000	0	500	0	
C.O.D. (mg O ₂ /L)	21	15	28	5	24	18	
B.O.D. 5 (mg O ₂ /L)	10	6	13	<5	11	<5	
S.S. (mg/L)	6	<2	5	<2	6	<2	

Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά εισόδου και εξόδου των δειγμάτων του αποβλήτου

5.2 Αποτελέσματα από την λειτουργία της μονάδας στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων

Τα αποτελέσματα από την ηλεκτρολυτική επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων παρουσιάζονται παρακάτω.

5.3 Αγωγιμότητα

Επειδή η ηλεκτρική αγωγιμότητα του αποβλήτου ήταν χαμηλή για τις απαιτήσεις λειτουργίας της ηλεκτρολυτικής μονάδας, κρίθηκε απαραίτητη η προσθήκη χλωριούχου varpiou (NaCl). Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, στις σειρές πειραμάτων 1, 2, 3, 5 προσθέταμε 1,5 g/L NaCl, ενώ στην σειρά 4 προσθέταμε 1 g/L NaCl. Στον Πίνακας 10 οι τιμές που αναφέρονται στην Είσοδο 1 είναι οι τιμές της μέσης αγωγιμότητας πριν την προσθήκη αλατιού, ενώ στην Είσοδο 2 μετά την προσθήκη αλατιού. Η προσθήκη του αλατιού στο απόβλητο γινόταν με δοσομετρική αντλία συνδεδεμένη με την είσοδο της μονάδας.

Αγωγιμότητα (μS/cm)						
	Είσοδος 1	Είσοδος 2	Έξοδος			
Πείραμα 1.1	0,79	3,45	3,74			
Πείραμα 1.2	0,74	3,91	3,94			
Πείραμα 1.3	0,84	3,93	4,02			
Πείραμα 2.1	0,74	4,03	4,06			
Πείραμα 2.2	0,69	3,82	3,83			
Πείραμα 2.3	0,85	3,86	4,11			
Πείραμα 3.1	0,74	3,66	3,83			
Πείραμα 3.2	0,74	3,61	3,57			
Πείραμα 3.3	0,78	3,66	3,82			
Πείραμα 3.4	0,85	3,91	3,84			
Πείραμα 4.1	0,79	3,02	3,07			
Πείραμα 4.2	0,77	2,84	2,90			
Πείραμα 5.1	0,85	3,67	3,63			
Πείραμα 5.2	0,84	3,77	3,39			

Πίνακας 10. Μέση ηλεκτρική αγωγιμότητα αποβλήτου

5.4 Θερμοκρασία

Όπως ἑχουμε αναφέρει, κάποια χαρακτηριστικά του αποβλήτου στην είσοδο της μονάδας δεν ήταν απόλυτα σταθερά, αφού η είσοδος της ηλεκτρολυτικής μονάδας ήταν η ἑξοδος της δεξαμενής δευτεροβάθμιας καθίζησης. Είναι ἑτσι φυσικό να υπάρχει μια διακύμανση αυτών των χαρακτηριστικών. Αυτό ισχύει και στην περίπτωση της θερμοκρασίας. Οι μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας της μονάδας για όλες τις σειρές πειραμάτων τόσο στην είσοδο όσο και στην ἑξοδο παρουσιάζονται στον Πίνακας 11. Το εύρος της μέσης θερμοκρασίας για όλα τα πειράματα ήταν 26,9 – 34,2 ° C. Η θερμοκρασία αυξάνεται μετά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία του αποβλήτου.

Θερμοκρασία (° C)						
	Είσοδος	Έξοδος		Είσοδος	Έξοδος	
Πείραμα 1.1	27,7	29,0	Πείραμα 3.1	27,9	30,6	
Πείραμα 1.2	27,5	29,2	Πείραμα 3.2	28,7	31,0	
Πείραμα 1.3	29,4	32,1	Πείραμα 3.3	28,9	31,4	
Πείραμα 2.1	26,9	28,7	Πείραμα 3.4	28,4	30,7	
Πείραμα 2.2	28,4	30,4	Πείραμα 4.1	29,3	31,8	
Πείραμα 2.3	29,4	32,1	Πείραμα 4.2	28,5	31,0	
			Πείραμα 5.1	30,4	34,2	
			Πείραμα 5.2	29,0	31,6	

Πίνακας 11. Μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας πιλοτικής μονάδας

5.5 Τιμές pH

Οι μέσες τιμές του pH πριν και μετά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία του υγρού αποβλήτου παρουσιάζονται στον Πίνακας 12. Η τιμή του pH παραμένει πρακτικά σταθερή, γεγονός που εξηγείται αφού ακόμα και αν υπήρχε μία μικρή αύξηση του pH μετά την ηλεκτρόλυση, αυτή ίσως εξισορροπείται με την παραμονή στο δοχείο έντονης ανάδευσης.

рН							
	Είσοδος	Έξοδος		Είσοδος	Έξοδος		
Πείραμα 1.1	7,1	6,8	Πείραμα 3.1	7,4	7,4		
Πείραμα 1.2	7,2	7,3	Πείραμα 3.2	7,3	7,3		
Πείραμα 1.3	7,3	7,4	Πείραμα 3.3	7,3	7,2		
Πείραμα 2.1	7,2	7,4	Πείραμα 3.4	7,3	7,2		
Πείραμα 2.2	7,3	7,4	Πείραμα 4.1	7,3	7		
Πείραμα 2.3	7,2	7,2	Πείραμα 4.2	7,3	7,2		
			Πείραμα 5.1	7,3	7,3		
			Πείραμα 5.2	7,2	7,3		

Πίνακας 12. Μέσες τιμές pH του αποβλήτου

5.6 Ολικό και ελεύθερο χλώριο

Οι τιμές ολικού και ελεύθερου χλωρίου πριν και μετά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία φαίνονται στον Πίνακας 13. Το ελεύθερο υπολειμματικό χλώριο περιλαμβάνει το διαλυμένο αέριο χλώριο(Cl₂), το υποχλωριώδες οξύ (HOCl) και/ή τα υποχλωριώδη ιόντα (OCl⁻). Το ολικό χλώριο εκτός από τα παραπάνω περιλαμβάνει και το χλώριο που έχει ενωθεί με την αμμωνία, το άζωτο ή άλλα συστατικά. Το όριο για την διάθεση και την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων για άρδευση και άλλες δραστηριότητες είναι 1 mg/L. Παρατηρούμε σε αρκετά πειράματα να έχει ξεπεραστεί αυτή η τιμή, αλλά το γεγονός ότι τα περισσότερα αποτελέσματα είναι κοντά στην τιμή του ορίου είναι ενθαρρυντικό για περαιτέρω μείωση του χλωρίου.

	Ελεὑθερο			
	(mg/	′L)	Ολικό χλώρι	io (mg/L)
	Είσοδος	Έξοδος	Είσοδος	Έξοδος
Πείραμα 1.1	0,07	0,15	0,11	1,02
Πείραμα 1.2	0,06	0,33	0,08	1,01
Πείραμα 1.3	0,03	0,16	0,04	2,8
Πείραμα 2.1	0	0,44	0,03	4,9
Πείραμα 2.2	0,02	0,04	0,06	0,8
Πείραμα 2.3	0	0,06	0,01	1,56
Πείραμα 3.1	0,03	0,18	0,03	1,16
Πείραμα 3.2	0,09	0,24	0,08	3,6
Πείραμα 3.3	0,05	0,15	0,08	0,92
Πείραμα 3.4	0,01	0,15	0	1,83
Πείραμα 4.1	0,05	0,23	0,08	3,1
Πείραμα 4.2	0	0,17	0,05	1,35
Πείραμα 5.1	0,05	0,24	0,07	1,19
Πείραμα 5.2	0	0,52	0,05	5,3

Πίνακας 13. Μέσες τιμές ολικού και ελεύθερου χλωρίου

5.7 Απολύμανση

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που παρουσιάζονται στον Πίνακας 14, δείχνουν ότι σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν, οι τιμές τόσο για τα ολικά όσο και για τα κοπρανώδη κολοβακτηρίδια στην έξοδο της πιλοτικής μονάδας είναι μηδενικές. Μπορούμε έτσι να πούμε ότι μέσω της τριτοβάθμιας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων με ηλεκτρόλυση επιτυγχάνεται πλήρης απολύμανση αυτών. Η απολύμανση γίνεται με το χλώριο που παράγεται ηλεκτρολυτικά και έχει μικροβιοκτόνο δράση.

	Ολικά Κολοβακτηρίδια		Κοπρανώδη Κολοβακτηρίδια (CFU /100 mL)			
	(CFU /100 mL)					
	Είσοδος	Έξοδος	% Μείωση	Είσοδος	Έξοδος	% Μείωση
Πείραμα 1.3	162.000	0	100	22.000	0	100
Πείραμα 2.3	178.000	0	100	38.000	0	100
Πείραμα 3.2	120.000	0	100	36.000	0	100
Πείραμα 3.3	76.000	0	100	10.000	0	100
Πείραμα 3.4	66.000	0	100	30.000	0	100
Πείραμα 4.1	94.000	0	100	34.000	0	100
Πείραμα 5.1	420.000	0	100	152.000	0	100
Πείραμα 5.2	616.000	0	100	372.000	0	100

Πίνακας 14. Ολικά και Κοπρανώδη Κολοβακτηρίδια

5.8 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Σε ορισμένα πειράματα, όπως τα πειράματα 2.3, 3.4, 4.1 και 5.2 που φαίνονται στον Πίνακας 15, έχουμε μείωση του COD που φθάνει και το 59,3 %. Βέβαια το γεγονός ότι οι τιμές στην είσοδο της μονάδας τριτοβάθμιας επεξεργασίας ήταν μικρές δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων. Παρόλα αυτά η μεγαλύτερη μείωση στην τιμή του COD παρατηρείται στην σειρά πειραμάτων 5, όπου η παροχή εισόδου έχει μειωθεί κατά 50 % σε σχέση με τη σειρά πειραμάτων 1.

	C.O.D. (mg O ₂ /L)			
	Είσοδος	Έξοδος	% Μείωση	
Πείραμα 1.3	34,32	33,73	1,7	
Πείραμα 2.3	14,03	9,91	29,3	
Πείραμα 3.2	50,75	48,04	5,3	
Πείραμα 3.3	17,26	17,26	0,0	
Πείραμα 3.4	20,21	14,91	26,2	
Πείραμα 4.1	38,11	22,76	40,3	
Πείραμα 5.1	34,03	29,62	13	
Πείραμα 5.2	17,85	7,26	59,3	

Πίνακας 15. Τιμές του COD στο απόβλητο

5.9 Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD₅)

Σε όλα τα πειράματα τα αποτελέσματα έδειξαν (Πίνακας 16) μείωση του BOD₅, με την μεγαλύτερη να φθάνει το 77,8 % στο πείραμα 5.2 όπως και με τη μείωση του COD.

	B.O.D. ₅ (mg O ₂ /L)			
	Είσοδος	Έξοδος	% Μείωση	
Πείραμα 1.2	15	10	33,3	
Πείραμα 1.3	14	9	35,7	
Πείραμα 2.1	13	7	46,1	
Πείραμα 2.3	12	7	41,7	
Πείραμα 3.1	11	9	18,2	
Πείραμα 3.2	14	5	64,3	
Πείραμα 3.3	10	8	20,0	
Πείραμα 4.2	10	6	40,0	
Πείραμα 5.1	22	8	63,6	
Πείραμα 5.2	27	6	77,8	

Πίνακας 16. Τιμἑς του ΒΟD₅ στο απόβλητο

5.10 Ολικά αιωρούμενα στερεά

Με την ηλεκτρολυτική επεξεργασία και την παραμονή στην δεξαμενή καθίζησης της μονάδας επιτυγχάνεται σημαντική μείωση των ολικών αιωρούμενων στερεών η οποία φθάνει το 80 %. Αν θεωρήσουμε μέση τιμή απομάκρυνσης για κάθε σειρά πειραμάτων, η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρατηρείται στη σειρά 5 και είναι 61 % περίπου, όπως φαίνεται στον Πίνακας 17. Να σημειωθεί ότι σε αυτή τη σειρά πειραμάτων η παροχή εισόδου της μονάδας έχει μειωθεί κατά 50 %.

	T.S.S. (mg/L)			
	Είσοδος	Έξοδος	% Μείωση	
Πείραμα 1.1	6	3	50	
Πείραμα 1.2	18	13	27,8	
Πείραμα 1.3	24	15	37,5	
Πείραμα 2.1	16	15	6,2	
Πείραμα 2.2	10	2	80	
Πείραμα 2.3	14	11	21,4	
Πείραμα 3.1	6	2	66,7	
Πείραμα 3.3	8	6	25	
Πείραμα 3.4	6	2	66,7	
Πείραμα 4.1	2	1	50	
Πείραμα 4.2	8	3	62,5	
Πείραμα 5.1	40	16	60	
Πείραμα 5.2	27	10	63	

Πίνακας 17. Ολικά αιωρούμενα στερεά στο απόβλητο

5.11 Μἑταλλα

Στον Πίνακας 18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις των δειγμάτων για μέταλλα. Οι τιμές που αναφέρονται στην Είσοδο 1 είναι πριν την προσθήκη αλατιού, ενώ στην Είσοδο 2 μετά την προσθήκη αλατιού γι' αυτό και προκύπτει μεγάλη αύξηση του Να.
	Г	Ιε ίραμα 1.1		Πείραμα 2.1		
ΜΕΤΑΛΛΑ	Είσοδος 1	Είσοδος 2	Έξοδος	Είσοδος 1	Είσοδος 2	Έξοδος
Cd (ppb)	<1	<1	<1	<1	<1	1
Pb (ppb)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni (ppb)	3,13	3,84	3,04	1,8	3,7	4,41
Cr (ppb)	20,49	20,86	22,91	7,42	7,94	7,38
Na (ppm)	48	260,73	260,1	49,93	264,6	266,01
Cu (ppb)	0,06	0,26	0,09	0,20	0,16	0,24

Πίνακας 18. Μέταλλα στο απόβλητο

5.12 Χρώμα

Τα αποτελέσματα της τριτοβάθμιας επεξεργασίας με ηλεκτρόλυση δείχνουν ότι επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός του αποβλήτου, όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες που ακολουθούν για διαφορετικά πειράματα.



Σχήμα 6. Δείγματα αποβλήτου πριν και μετά την επεξεργασία για τα πειράματα 3.1 και 5.1.

5.13 Επικαθήσεις αλάτων

Η εναπόθεση αλάτων στην άκρη της ανόδου πλησίον της καθόδου αποτελεί σημαντικό πρόβλημα (Σχήμα 7 και Σχήμα 8). Η εναπόθεση γίνεται σε σημεία που ευνοούνται υδροδυναμικά κατά την έντονη ανακυκλοφορία των λυμάτων μέσα από την κυλινδρική κάθοδο.



Σχήμα 7. Φωτογραφία του ηλεκτρολυτικού κελιού κατά την απομάκρυνση των ηλεκτροδίων με τις εναποθέσεις να φαίνονται καθαρά.





Δείγμα των επικαθήσεων από τα ηλεκτρόδια αναλύθηκε με αυτόματο φασματόμετρο ακτίνων-Χ, τύπου διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDS), (XRF). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι επικαθήσεις αυτές περιείχαν κυρίως οξείδια του ασβεστίου, του νατρίου και του καλίου.

5.14 Ίζημα δεξαμενής καθίζησης και επίπλευσης

Στο Σχήμα 9 που ακολουθεί φαίνεται ποσότητα ιζήματος που έχει συλλεχθεί από τον πυθμένα της μονάδας επίπλευσης και καθίζησης.



Σχήμα 9. Δείγμα ιζήματος από την μονάδα επίπλευσης και καθίζησης.

Στο δείγμα του ιζήματος έγινε κοκκομετρική ανάλυση σε Αναλυτή κοκκομετρίας Laser, τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στο Παράρτημα. Έγιναν τρεις αναλύσεις δείγματος από το ίζημα, οι οποίες έδειξαν για τις διαμέτρους των σωματιδίων:

- 1^η Ανάλυση: D(v, 0,1)=12,94μm, D(v, 0,5)=44,62μm, D(v, 0,9)=158,61μm
- 2^η Ανάλυση: D(v, 0,1)=13,49μm, D(v, 0,5)=46,47μm, D(v, 0,9)=161,80μm
- 3^η Ανάλυση: D(v, 0,1)=11,08μm, D(v, 0,5)=38,74μm, D(v, 0,9)=129,56μm

Κεφάλαιο 6

Μοντελοποίηση μονάδας ηλεκτρόλυσης

Στοχεύοντας την καλύτερη κατανόηση και περιγραφή της ηλεκτρολυτικής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που μελετήσαμε παραπάνω, προχωρήσαμε στην μοντελοποίηση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της. Για την μοντελοποίηση επιλέξαμε το ναφθαλένιο (C₁₀H₈) ως τον προς επεξεργασία ρύπο. Το ναφθαλένιο ανήκει στην οικογένεια των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH), οι οποίοι αποτελούν μια από τις πιο επικίνδυνες κατηγορίες ρύπων επειδή έχουν μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες.

6.1 Θεωρητική προσέγγιση ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Για να περιγράψουμε την διαδικασία ηλεκτρολυτικής οξείδωσης του ναφθαλενίου, με τη χρήση ανόδου με οξείδια μετάλλων παρουσία NaCl, θεωρούμε ότι συμβαίνει τόσο ανοδική οξείδωση όσο και οξείδωση του ρύπου μέσω του υποχλωριώδους (ClO⁻).

Οι Simond και άλλοι [26] πρότειναν τον παρακάτω μηχανισμό για την ανοδική οξείδωση οργανικών ενώσεων, τον οποίο θα χρησιμοποιήσουμε για την οξείδωση του ναφθαλενίου. Για αυτή την προσέγγιση γίνονται οι παρακάτω υποθέσεις:

- Τα ίδια ενεργά είδη της ανόδου (MO_{x+1}) εμπλέκονται τόσο στην οξείδωση του ρύπου όσο και στην εξέλιξη του οξυγόνου.
- Δεν έχουμε χημική προσρόφηση του ρύπου στην άνοδο.
- Η αντίδραση οξείδωσης του ρύπου είναι πρώτης τάξης σε σχέση με τον ρύπο και τα ενεργά είδη.
- Η αντίδραση της εξέλιξης του οξυγόνου είναι πρώτης τάξης σε σχέση με τα ενεργά είδη.

Αρχικά έχουμε την ηλεκτροχημική αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό των ενεργών ειδών (MO_{x+1}) με την εκφόρτιση του νερού.

$$MO_x + H_2O \xrightarrow{r} MO_{x+1} + 2H^+ + 2e^-$$
 (1)

Τα είδη (MO_{x+1}) θεωρούνται ενεργά τόσο για την οξείδωση του ρύπου όσο και για την αντίδραση της εξέλιξης του οξυγόνου. Έτσι υπάρχει ανταγωνισμός της αντίδρασης του ρύπου και της παράπλευρης αντίδρασης εξέλιξης του οξυγόνου. Μετά την οξείδωση των MO_x σε MO_{x+1} ακολουθούν οι παρακάτω αντιδράσεις:

$$MO_{x+1} + R \xrightarrow{r} MO_x + RO$$
(2)
$$MO_{x+1} \xrightarrow{r} MO_x + \frac{1}{2}O_2$$
(3)

Ο ρυθμός σχηματισμού των ενεργών ειδών μπορεί να εκφρασθεί με την παρακάτω σχέση:

$$r_0 = \frac{i}{z \cdot F} \qquad (4)$$

Όπου: i: Πυκνότητα ρεύματος (A m⁻²)

z : Αριθμός εμπλεκομένων ηλεκτρονίων

F : Σταθερά Faraday (C mol⁻¹)

Ο ρυθμός οξείδωσης του ρύπου (mol m⁻² s⁻¹) περιγράφεται με τη σχέση:

$$r_1 = k_1 \cdot \theta \cdot \Gamma_s \cdot C_R^E$$
 (5)

48

Όπου: k₁ : Σταθερά ρυθμού της αντίδρασης για οξείδωση του ρύπου (m³ mol⁻¹ s⁻¹)

θ : Συντελεστής κάλυψης της επιφάνειας με MO_{x+1}

 Γ_s : Συγκέντρωση κορεσμού των MO_{x+1} (mol m⁻²)

 C_{R}^{E} : Συγκέντρωση του ρύπου στο ηλεκτρόδιο (mol m⁻³)

Η αντίδραση εξέλιξης του οξυγόνου ακολουθεί την κινητική που αντιπροσωπεύει η εξίσωση:

$$r_{1s} = k_{1s} \cdot \theta \cdot \Gamma_s \tag{6}$$

Όπου k_{1s} είναι η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης για την εξέλιξη του οξυγόνου (s⁻¹).

Εάν θεωρήσουμε σταθερή κατάσταση μπορούμε να γράψουμε:

$$r_0 = r_1 + r_{1s}$$
 (7)

Σε σταθερή κατάσταση ο ρυθμός της μεταφοράς μάζας είναι ίσος με τον ρυθμό οξείδωσης του ρύπου.

$$k_m (C_R^S - C_R^E) = k_1 \cdot C_R^E$$
 (8)

Όπου C^S_R είναι η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα.

Εκτός από τις χημικές αντιδράσεις που περιγράψαμε παραπάνω, στην άνοδο συμβαίνουν και οι παρακάτω [7]:

Σχηματισμός του υποχλωριώδους

$$Cl^{-} + 2OH^{-} \rightarrow OCl^{-} + H_2O + 2e^{-}$$
 (9)

Σχηματισμός των χλωρικών

$$6OCl^{-} + 3H_2O \rightarrow \frac{3}{2}O_2 + 6H^{+} + 4Cl^{-} + 2ClO_3^{-} + 6e^{-}$$
(10)

Εξέλιξη του οξυγόνου

$$4OH^{-} \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^{-}$$
 (11)

Στην κάθοδο έχουμε την εξέλιξη του υδρογόνου

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
 (12)

Στο διάλυμα συμβαίνει έμμεση οξείδωση του ρύπου με το υποχλωριώδες (CIO⁻).

 $R \xrightarrow{Clo^-} RO \xrightarrow{Clo^-} Tελικό Προϊόν$ (13)

6.2 Διάγραμμα Ροής

Για τις ανάγκες διαμόρφωσης του μοντέλου ο όγκος ελέγχου για την μοντελοποίηση της ηλεκτρόλυσης διαιρείται σε δύο τμήματα όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα :



Σχήμα 10. Διάγραμμα ροής ηλεκτρολυτικής μονάδας.

Ορίζουμε ως τμήμα 1 το ηλεκτρολυτικό κελί, με όγκο V₁ και ως τμήμα 2 το δοχείο έντονης ανάδευσης με όγκο V₂.

Αρχικά το απόβλητο με συγκέντρωση ναφθαλενίου C_{0,N} εισέρχεται στο δοχείο έντονης ανάδευσης με παροχή F. Στη συνέχεια περνά στο ηλεκτρολυτικό κελί με παροχή RF - όπου R είναι ο ρυθμός ανακυκλοφορίας - όπου συμβαίνει τόσο ανοδική οξείδωση του ναφθαλενίου όσο και έμμεση οξείδωση με το παραγόμενο υποχλωριώδες (CIO⁻). Η συγκέντρωση C_{1,C} για το ναφθαλένιο που διαμορφώνεται στο τμήμα 1 περνά με παροχή RF στο τμήμα 2 όπου συνεχίζεται η δράση του υποχλωριώδους. Έτσι, αφού το σύστημα ισορροπήσει, κάθε χρονική στιγμή εισέρχεται στο τμήμα 1 από το τμήμα 2 συγκέντρωση ναφθαλενίου C_{2,C}. Αντίστοιχα εξέρχεται από το τμήμα 1 προς το τμήμα 2 συγκέντρωση ναφθαλενίου C_{1,C}. Στην έξοδο του τμήματος 2 που είναι και η έξοδος του όγκου ελέγχου έχουμε την τελική συγκέντρωση του ναφθαλενίου C_{out,C} = C_{2,C} και παροχή εξόδου ίση με την παροχή εισόδου F. Για το τμήμα 1 (ηλεκτρολυτικό κελί) η παροχή εισόδου και εξόδου είναι ίδιες.

Για το υποχλωριώδες θεωρούμε ότι η συγκέντρωση στην είσοδο είναι μηδέν. Αρχικά έχουμε παραγωγή υποχλωριώδους στο τμήμα 1 ένα μέρος του οποίου αντιδρά με τον ρύπο και ένα άλλο μέρος περνά στο τμήμα 2 όπου συνεχίζει τη δράση του. Αφού το σύστημα ισορροπήσει, κάθε χρονική στιγμή εισέρχεται στο τμήμα 1 από το τμήμα 2 συγκέντρωση υποχλωριώδους C_{2,N}. Αντίστοιχα εξέρχεται από το τμήμα 1 προς το τμήμα 2 συγκέντρωση ναφθαλενίου C_{1,N}. Στην έξοδο του τμήματος 2 έχουμε την τελική συγκέντρωση του υποχλωριώδους C_{out,N} = C_{2,N}.

6.3 Μαθηματικές Εξισώσεις

6.3.1 Ανοδική οξείδωση

Ο ρυθμός σχηματισμού των ενεργών ειδών στην άνοδο είναι:

$$r_0 = \frac{i}{2 \cdot F} \qquad (14)$$

Όπου i είναι η πυκνότητα ρεύματος (A m⁻²), z είναι ο αριθμός εμπλεκομένων ηλεκτρονίων, στην περίπτωσή μας 2 και F είναι η σταθερά Faraday (C mol⁻¹).

Ο ρυθμός οξείδωσης του ναφθαλενίου (mol m⁻² s⁻¹) περιγράφεται με τη σχέση:

$$r_1 = k_1 \cdot \theta \cdot G_s \cdot C_R^E \qquad (15)$$

Όπου k₁ είναι η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης (m³ mol⁻¹ s⁻¹), θ είναι ο συντελεστής κάλυψης της επιφάνειας με MO_{x+1}, G_s (ή Γ_s) είναι η συγκέντρωση κορεσμού των MO_{x+1} (mol m⁻²) και C_{R}^{E} είναι η συγκέντρωση του ρύπου στο ηλεκτρόδιο (mol m⁻³).

Λαμβάνοντας υπόψη τον ρυθμό μεταφοράς μάζας από τη σχέση (8), η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$r_{1} = k_{1} \cdot \theta \cdot G_{s} \cdot \left(\frac{C_{R}^{s}}{1 + \left(\frac{k_{1} \cdot \theta \cdot G_{s}}{k_{m}}\right)}\right) \quad (16)$$

Όπου C_R^s είναι η συγκέντρωση του ναφθαλενίου στο διάλυμα και ίση με τη συγκέντρωση $C_{2,C}$

6.3.2 Ισοζύγια μάζας

Οι διαφορικές εξισώσεις που εκφράζουν τα ισοζυγία μάζας για το ναφθαλένιο και το υποχλωριώδες για κάθε τμήμα περιγράφονται παρακάτω.

Ναφθαλένιο

Τμήμα 1 : Ηλεκτρολυτικό κελί

Ισοζύγιο μάζας:

$$V_{1}\frac{dC_{1,C}}{dt} = C_{2,C} \cdot R \cdot F - r_{1} \cdot A - C_{1,C} \cdot R \cdot F - k_{2} \cdot C_{1,C} \cdot C_{1,N} \cdot V_{1}$$

Όπου: V₁: όγκος του ηλεκτρολυτικού κελιού (m³)

C_{1.C}: συγκέντρωση του ναφθαλενίου στο ηλεκτρολυτικό κελί (mol / m³)

 $C_{2,C}$: συγκέντρωση του ναφθαλενίου στο δοχείο έντονης ανάδευσης (mol/m³)

- *R* : ρυθμός ανακυκλοφορίας
- *F* : парохή (m³ / s)
- r_1 : ρυθμός οξείδωσης του ναφθαλενίου (mol m⁻² s⁻¹)

Α : επιφάνεια ανόδου (m²)

 k_2 : σταθερά ρυθμού της έμμεσης οξείδωσης του ναφθαλενίου με το υποχλωριώδες (ClO⁻) (m³ mol⁻¹ s⁻¹)

C_{1.N}: συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί (mol / m³)

Τμήμα 2 : Δοχείο έντονης ανάδευσης

Ισοζύγιο μάζας:

$$V_2 \frac{dC_{2,C}}{dt} = C_0 \cdot F - k_2 \cdot C_{2,C} \cdot C_{2,N} \cdot V_2 - C_{2,C} \cdot R \cdot F + C_{1,C} \cdot R \cdot F - C_{2,C} \cdot F$$

Όπου: V₂: όγκος του δοχείου έντονης ανάδευσης (m³)

C_{2,C}: συγκέντρωση του ναφθαλενίου στο δοχείο έντονης ανάδευσης (mol / m³)

C₀ : αρχική συγκέντρωση του ναφθαλενίου (mol / m³)

 $C_{_{2,N}}$: συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο δοχείο έντονης ανάδευσης (mol / m³)

Υποχλωριώδες (ClO⁻)

Τμήμα 1 : Ηλεκτρολυτικό κελί

Ισοζύγιο μάζας:

$$V_{1}\frac{dC_{1,N}}{dt} = -C_{1,N} \cdot R \cdot F + \frac{I}{2 \cdot Far} - k_{2} \cdot C_{1,C} \cdot C_{1,N} \cdot V_{1} + C_{2,N} \cdot R \cdot F$$

Όπου: C_{1.N}: συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί (mol / m³)

Far : σταθερά Faraday (C mol⁻¹)

Τμήμα 2 : Δοχείο έντονης ανάδευσης

Ισοζύγιο μάζας:

$$V_2 \frac{dC_{2,N}}{dt} = C_{1,N} \cdot R \cdot F - C_{2,N} \cdot R \cdot F - k_2 \cdot C_{2,C} \cdot C_{2,N} \cdot V_2 - C_{2,N} \cdot F$$

Όπου: C_{2,N} : συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο δοχείο έντονης ανάδευσης

(mol / m³)

6.4 Καθίζηση

Οι διαστάσεις της δεξαμενής καθίζησης, καθώς και η ταχύτητα εισόδου σε αυτή είναι σταθερές. Κατά την μοντελοποίηση υπολογίζουμε την διάμετρο σωματιδίου που απαιτείται ώστε αυτό να καθιζάνει.

Ο αριθμός Reynold δίνεται από τη σχέση:

$$N_R = \frac{u_s \cdot d \cdot \rho_w}{\mu}$$

Αν θεωρήσουμε σφαιρικά σωματίδια και για αριθμούς Reynolds μικρότερους του 1 βρισκόμαστε στη γραμμική περιοχή και ισχύει ο νόμος του Stokes:

$$u_s = \frac{g \cdot (\rho_s - \rho_w) \cdot d^2}{18 \cdot \mu}$$

Η οριζόντια ταχύτητα ροής των σωματιδίων θα είναι:

$$u = \frac{Q}{W \cdot H}$$

54

Όπου: *u* : οριζόντια ταχύτητα ροής

Q : парохή

W : πλάτος μονάδας

Η : βάθος μονάδας

Ισχύει:

$$\frac{u}{u_s} = \frac{L}{H} \Leftrightarrow u = u_s \cdot \frac{L}{H}$$

Όπου: u_s : ταχύτητα καθίζησης

L : μήκος μονάδας

Οπότε γνωρίζοντας την ταχύτητα καθίζησης, υπολογίζουμε την διάμετρο των σωματιδίων που απαιτείται για καθίζηση στην μονάδα.

6.5 Παραγωγή υδρογόνου

Κατά την μοντελοποίηση ερευνούμε κατά πόσο μπορεί το υδρογόνο που παράγεται στην ηλεκτρολυτική μονάδα να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις αυτής. Στην κάθοδο έχουμε παραγωγή υδρογόνου η οποία περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Η θεωρητική ποσότητα υδρογόνου που παράγεται υπολογίζεται από τον δεύτερο νόμο του Faraday:

$$w = \frac{ItM}{FNe}$$

Όπου: w : βάρος παραγόμενου υδρογόνου (g)

- *Ι* : ένταση ρεύματος (A)
- *t* : χρόνος (s)
- *M* : μοριακό βάρος υδρογόνου (g mol⁻¹)
- *F* : σταθερά Faraday (96.485,3 C mol⁻¹)

Ne : αριθμός εμπλεκομένων στην αντίδραση ηλεκτρονίων

Κεφάλαιο 7

Εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου

Η δομή του μοντέλου είναι βασισμένη στον μηχανισμό για την ανοδική οξείδωση οργανικών ενώσεων. Κάποιες παράμετροι έχουν αντληθεί από την βιβλιογραφία αν και υπάρχουν αρκετές για τις οποίες δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα. Οι τελευταίες είναι αποτέλεσμα της μελέτης της συμπεριφοράς του μοντέλου και της ανάλυσης ευαισθησίας κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων. Η ανάλυση ευαισθησίας είναι ιδιαίτερα σημαντική για την επιβεβαίωση των υποθέσεων που έγιναν σχετικά με τους μηχανισμούς της ανοδικής οξείδωσης.

7.1 Σταθερές των ρυθμών των αντιδράσεων οξείδωσης

Στις εξισώσεις του μοντέλου που περιγράφει την οξείδωση του ναφθαλενίου περιλαμβάνονται οι παρακάτω σταθερές:

- k₁ = 1 m³mol⁻¹s⁻¹ : Σταθερά ρυθμού της αντίδρασης για την οξείδωση του ρύπου
- k_{1s} = 1 s⁻¹: Σταθερά ρυθμού της αντίδρασης για την εξέλιξη του οξυγόνου

k₂ = 0,005 m³ mol⁻¹ s⁻¹ : Σταθερά ρυθμού της έμμεσης οξείδωσης του ναφθαλενίου με το υποχλωριώδες (ClO⁻).

Στον Πίνακας 19 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Παρατηρήσαμε ότι μείωση της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης για την ανοδική οξείδωση του ναφθαλενίου (k₁) κατά 50% δεν προκαλεί μεταβολή στην ποσοστιαία μείωση του ρύπου στο ηλεκτρολυτικό κελί, ούτε στο δοχείο έντονης ανάδευσης. Επίσης παρατηρούμε ότι καμία μεταβολή δεν προκαλείται στην συγκέντρωση του υποχλωριώδους τόσο στο ηλεκτρολυτικό κελί, όσο και στο δοχείο έντονης ανάδευσης όπως ήταν αναμενόμενο. Καμία μεταβολή δεν παρατηρείται ούτε κατά την αύξηση της σταθεράς κατά 50% τόσο στην μείωση του ρύπου όσο και στη συγκέντρωση του υποχλωριώδους, στο ηλεκτρολυτικό κελί και στο δοχείο έντονης ανάδευσης στο ηλεκτρολυτικό κελί και στο δοχείο έντονης ανάδευσης όπως ήταν αναμενόμενο. Καμία μεταβολή δεν παρατηρείται ούτε κατά την αύξηση της σταθεράς κατά 50% τόσο στην μείωση του ρύπου ήσο και στη συγκέντρωση του υποχλωριώδους, στο ηλεκτρολυτικό κελί και στο δοχείο έντονης ανάδευσης όπως ήταν αναμενόμενο. Καμία μεταβολή δεν παρατηρείται ούτε κατά την αύξηση της σταθεράς κατά 50% τόσο στην μείωση του ρύπου όσο και στη συγκέντρωση του υποχλωριώδους, στο ηλεκτρολυτικό κελί και στο δοχείο έντονης ανάδευσης ανάδευσης αντίστοιχα. Καμία αλλαγή στα αποτελέσματα δεν προκαλεί και η αύξηση ή η μείωση της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης για την εξέλιξη του οξυγόνου (k_{1s}) κατά 50%. Τέλος παρατηρούμε ότι η μεταβολή του λόγου k_{1s}/k₁ δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα του μοντέλου.

Πίνακας 19. Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για τις σταθερές των ρυθμών των αντιδράσεων ανοδικής και έμμεσης οξείδωσης και εξέλιξης του οξυγόνου

Δ(Παρἁμετρος) %		Δ(% Red. C _{PAH,cell}) %	Δ(% Red. C _{PAH,out}) %	Δ(_{CCI,cell})%	Δ(_{CCl,out})%
k1	-50%	0,0	0,0	0,0	0,0
	+50%	0,0	0,0	0,0	0,0
k _{1s}	-50%	+0,008	+0,008	0,0	0,0
	+50%	0,0	0,0	0,0	0,0
k _{1s} / k ₁	10	-0,008	0,0	0,0	0,0
	1	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,1	-0,008	0,0	0,0	0,0
k ₂	-50%	-32,48	-32,48	+10,06	+11,18
	+50%	+20,52	+20,52	-6,35	-7,06

Αντίθετα η μεταβολή της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης για την έμμεση οξείδωση του ναφθαλενίου (k₂) επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα του μοντέλου. Έτσι μείωση της σταθεράς κατά 50% προκαλεί σημαντική ελάττωση στην απομάκρυνση του ρύπου τόσο στο ηλεκτρολυτικό κελί, όσο και στο δοχείο έντονης 58 ανάδευσης. Ταυτόχρονα παρατηρούμε αύξηση της συγκέντρωσης του υποχλωριώδους και στα δύο τμήματα της μονάδας. Αντίθετα αύξηση της σταθεράς κατά 50% έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση της απομάκρυνσης του ρύπου και την ελλάτωση της συγκέντρωσης του υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί και στο δοχείο έντονης ανάδευσης αντίστοιχα.

7.2 Συγκέντρωση κορεσμού των MO_{x+1} στην επιφάνεια της ανόδου

Τα ενεργά είδη (MO_{x+1}) που σχηματίζονται στην άνοδο, συμμετέχουν τόσο στην οξείδωση του ρύπου όσο και στην αντίδραση εξέλιξης του οξυγόνου. Βλέπουμε στον Πίνακας 20 τα αποτελέσματα από την ανάλυση ευαισθησίας που οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση κορεσμού των ενεργών ειδών δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα του μοντέλου.

Πίνακας 20. Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για την συγκέντρωση κορεσμού των MO_{x+1} (mol m⁻²)

Δ(Παρἁμετρος) %		Δ(% Red. C _{PAH,cell}) %	Δ(% Red. C _{PAH,out}) %	Δ(C _{Cl,cell})%	Δ(C _{Cl,out})%
Gs = 0,3 molm⁻² -50%		+0,008	+0,008	0,0	0,0
	+50%	0,0	0,0	0,0	0,0

7.3 Ρυθμός ανακυκλοφορίας

Όπως παρατηρούμε στον Πίνακας 21 η μεταβολή του ρυθμού ανακυκλοφορίας δεν επηρεάζει την ποσοστιαία μείωση του ρύπου. Πρέπει όμως να σημειώσουμε ότι η μείωση και η αύξηση του ρυθμού ανακυκλοφορίας κατά 50% προκαλεί αντίστοιχα αύξηση και μείωση στην συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Πίνακας 21 Αποτελέσματα της	ς ανάλυσης ευαια	σθησίας για τον	ρυθμό ανακυκλ	οφορίας
-----------------------------	------------------	-----------------	---------------	---------

Δ(Παρἁμετρος) %		Δ(% Red. C _{PAH,cell}) %	Δ(% Red. C _{PAH,out}) %	Δ(C _{Cl,cell})%	Δ(C _{Cl,out})%
R = 12	-50%	+0,041	+0,016	+10,064	-0,007
	+50%	-0,008	0,0	-3,353	0,0

7.4 Σταθερά ρυθμού μεταφοράς μάζας

Παρατηρώντας τον Πίνακας 22 βλέπουμε ότι η μεταβολή στην σταθερά του ρυθμού μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα του μοντέλου.

Πίνακας 22. Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για την σταθερά του ρυθμού μεταφοράς μάζας

Δ(Παρἁμετρος) %		Δ(% Red. C _{PAH,cell}) %	Δ(% Red. C _{PAH,out}) %	Δ(C _{Cl,cell})%	Δ(C _{Cl,out})%
k _m =	-50%	0,0	0,0	0,0	0,0
6,23x10 ⁻⁵ ms ⁻¹	+50%	+0,008	+0,008	0,0	0,0

7.5 Παροχή εισόδου

Η παροχή εισόδου αποτελεί ένα από τα βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά της μονάδας ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Έτσι όπως φαίνεται στον Πίνακας 23, μείωση της παροχής κατά 50% προκαλεί ιδιαίτερα σημαντική ενίσχυση τόσο στην απομάκρυνση του ναφθαλενίου, όσο και στην συγκέντρωση του υποχλωριώδους. Αύξηση της παροχής προκαλεί σημαντική μείωση στην τιμή της απομάκρυνσης του ρύπου και της συγκέντρωσης του υποχλωριώδους.

Πίνακας 23. Αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για την παροχή εισόδου

Δ(Παρἁμετρος) %		Δ(% Red. C _{PAH,cell}) %	Δ(% Red. C _{PAH,out}) %	Δ(C _{Cl,cell})%	Δ(C _{Cl,out})%
$F = 0,5m^3/h$	-50%	+83,8	+83,8	+105	+105,6
	+50%	-41,2	-41,2	-30,9	-30,6

Κεφάλαιο 8

Αποτελέσματα μοντελοποίησης

Κατά την μοντελοποίηση, εκτός από τις διαστάσεις των διαφόρων τμημάτων της μονάδας που χρησιμοποιήθηκαν, οι παράμετροι λειτουργίας αυτής ορίσθηκαν σε τιμές ίδιες με εκείνες που ίσχυαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Έτσι η παροχή εισόδου ήταν 0,5 m³/h, ο ρυθμός ανακυκλοφορίας 12 και η ένταση του ρεύματος 10 Α. Ως αρχική συγκέντρωση του ναφθαλενίου ορίστηκε η τιμή 0,24 mol/m³ (30,76 ppm), που είναι ίση με τη μέγιστη διαλυτότητά του στο νερό. Η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιλαμβάνονται στο μοντέλο έγινε με τη χρήση του λογισμικού πακέτου MATLAB (ἑκδοση 7.0.1).

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του μοντέλου παρουσιάζονται με τη βοήθεια των γραφικών παραστάσεων που ακολουθούν. Παρατηρούμε ότι απαιτείται ένα χρονικό διάστημα μέχρι οι τελικές συγκεντρώσεις να φθάσουν σε μία σταθερή τιμή, δηλαδή μέχρι το σύστημά μας να φθάσει σε σταθερή κατάσταση. Σημειώνουμε ότι τα αποτελέσματα που μας ενδιαφέρουν και θα σχολιάσουμε, είναι εκείνα που λαμβάνονται όταν θεωρούμε ότι το σύστημα λειτουργεί σε σταθερή κατάσταση.

8.1 Συγκέντρωση ναφθαλενίου και υποχλωριώδους

Στο Σχήμα 11 μπορούμε να δούμε την συγκέντρωση του ναφθαλενίου στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η αρχική τιμή του ρύπου στο απόβλητο είναι όπως είπαμε παραπάνω 30,76 ppm και σύμφωνα με το μοντέλο μπορεί να μειωθεί στα 18,52 ppm. Η ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου για το ηλεκτρολυτικό κελί για αυτές τις συνθήκες λειτουργίας είναι 39,78.



Σχήμα 11. Συγκέντρωση ναφθαλενίου στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Στο Σχήμα 12 βλέπουμε την συγκέντρωση του ναφθαλενίου στην έξοδο (δοχείο έντονης ανάδευσης). Για το δοχείο έντονης ανάδευσης (έξοδος) η αρχική τιμή του ρύπου είναι 30,76 ppm όπως και στο ηλεκτρολυτικό κελί. Στην έξοδο, μετά την ηλεκτροχημική επεξεργασία, η τιμή του ναφθαλενίου πέφτει στα 18,53 ppm. Δηλαδή έχουμε μείωση του ρύπου κατά 39,8 %. Οι διαφορές στις τιμές της συγκέντρωσης ανάμεσα στο ηλεκτρολυτικό κελί και στο δοχείο έντονης ανάδευσης έναι πάρα πολύ μικρές, και αυτό είναι αναμενόμενο, αφού μέσω της ανακυκλοφορίας έχουμε ανάμειξη των όγκων των δύο τμημάτων.



Σχήμα 12. Συγκέντρωση ναφθαλενίου στην έξοδο.

Στις εξισώσεις του μοντέλου, εκτός από τα ισοζύγια μάζας για το ναφθαλένιο περιλαμβάνονται και τα ισοζύγια μάζας για το υποχλωριώδες, το οποίο αποτελεί το κύριο οξειδωτικό του ρύπου, μέσω της διεργασίας της έμμεσης οξείδωσης. Στις γραφικές παραστάσεις που ακολουθούν (Σχήμα 13 και Σχήμα 14) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου για την συγκέντρωση του υποχλωριώδους στα δύο τμήματα του όγκου ελέγχου. Έτσι στο ηλεκτρολυτικό κελί, όπου και παράγεται το υποχλωριώδες, η συγκέντρωσή του φθάνει τα 15,87 ppm, ενώ στο δοχείο έντονής ανάδευσης τα 14,27ppm.



Σχήμα 13. Συγκέντρωση υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί.



Σχήμα 14. Συγκέντρωση υποχλωριώδους στην έξοδο.

64

8.2 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης

Στο Σχήμα 15 βλέπουμε την καμπύλη που περιγράφει την ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο συναρτήσει της έντασης του ρεύματος. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει η ένταση του ρεύματος, τόσο αυξάνει και η ποσοστιαία μείωση του ρύπου. Αυτό είναι φυσικό, αφού η ένταση του ρεύματος είναι ανάλογη με την παραγωγή του υποχλωριώδους που αποτελεί τα κύριο οξειδωτικό του ρύπου.

Αντίθετα παρατηρούμε στο Σχήμα 16 ότι όσο μεγαλώνει η αρχική συγκέντρωση του ναφθαλενίου τόσο μικραίνει η τιμή της ποσοστιαίας μείωση του ρύπου.

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι καμπύλες που περιγράφουν την ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου και την συγκέντρωση του υποχλωριώδους, τόσο στο ηλεκτρολυτικό κελί όσο και στην έξοδο. Η μορφή της καμπύλης για την μείωση του ρύπου στο κελί (Σχήμα 17), μοιάζει με εκείνη για την μείωση στην έξοδο (Σχήμα 18). Αντίστοιχα και η μορφή της καμπύλης για την συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο κελί (Σχήμα 19), μοιάζει με εκείνη για την συγκέντρωση στην έξοδο (Σχήμα 20).







% Reduction CPAH,out vs Co



Σχήμα 16. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης.



% Reduction CPAH,cell vs I vs Co

Σχήμα 17. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στο ηλεκτρολυτικό κελί συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης.



Σχήμα 18. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης.



Σχήμα 19. Συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης.



Σχήμα 20. Συγκέντρωση του υποχλωριώδους στην έξοδο συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης.

8.3 Αποτελέσματα μοντέλου συναρτήσει της παροχής εισόδου

Η παροχή εισόδου του υγρού αποβλήτου στην μονάδα ηλεκτροχημικής οξείδωσης αποτελεί σημαντικό λειτουργικό χαρακτηριστικό, αφού επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα του μοντέλου. Στο Σχήμα 21 μπορούμε να δούμε ότι με παροχή εισόδου ίση με 0,1 m³/h η ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο φθάνει το 95, ενώ με παροχή ίση με 1 m³/h η ποσοστιαία μείωση φθάνει το 15. Οι ίδιες σχεδόν τιμές προκύπτουν και για τα ηλεκτρολυτικό κελί, όπως φαίνεται στο Σχήμα 22.

Η επίδραση της τιμής της παροχής εισόδου είναι εξίσου σημαντική και για την συγκέντρωση του υποχλωριώδους. Έτσι, όπως μπορούμε να δούμε στο Σχήμα 23, η τιμή της συγκέντρωσης στην έξοδο για παροχή ίση με 0,1 m³/h είναι 83,38 ppm, ενώ για παροχή ίση με 1 m³/h είναι 7,72 ppm. Για τα ηλεκτρολυτικό κελί οι τιμές που προκύπτουν είναι 91,31 ppm και 8,52 ppm αντίστοιχα (Σχήμα 24).

% Reduction CPAH,out vs F



Σχήμα 21. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στην έξοδο συναρτήσει της παροχής.



Σχήμα 22. Ποσοστιαία μείωση του ναφθαλενίου στο ηλεκτρολυτικό κελί συναρτήσει της παροχής.



Σχήμα 23. Συγκέντρωση του υποχλωριώδους στην έξοδο συναρτήσει της παροχής.



Σχήμα 24. Συγκέντρωση του υποχλωριώδους στο ηλεκτρολυτικό κελί συναρτήσει της παροχής.

CCI,cell VS F

8.4 Απόδοση της ανόδου

Στο Σχήμα 25 μπορούμε να δούμε την απόδοση της ανόδου σε gr COD/h-A-m². Παρατηρούμε ότι η τιμή της απόδοσης αυξάνεται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, και μειώνεται όσο αυξάνεται η ένταση του ρεύματος.



Σχήμα 25. Απόδοση της ανόδου συναρτήσει της έντασης του ρεύματος και της αρχικής συγκέντρωσης.

8.5 Απομάκρυνση στερεών

Όσον αφορά την απομάκρυνση των στερεών στην δεξαμενή καθίζησης της μονάδας, υπολογίζεται ότι τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 25 μm καθιζάνουν και απομακρύνονται.

8.6 Παραγωγή ενέργειας

Τέλος ερευνήθηκε κατά πόσο μπορεί το υδρογόνο που παράγεται στην ηλεκτρολυτική μονάδα θα μπορούσε να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις αυτής. Η προσομοίωση έδειξε ότι σε σχέση με την κατανάλωση ενέργειας της μονάδας, η παραγόμενη ενέργεια από το υδρογόνο μπορεί να καλύψει μόνο το 1% των αναγκών, για ένταση ρεύματος ίση με 10 Α. Στο Σχήμα 26 φαίνεται το ποσοστό κάλυψης των ενεργειακών απαιτήσεων σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος.



% Ποσοστό κάλυψης ενεργειακών αναγκών σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος

Σχήμα 26. Ποσοστό κάλυψης των ενεργειακών αναγκών της μονάδας συναρτήσει της ένταση του ρεύματος.

Κεφάλαιο 9

Συμπεράσματα

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών έχει στραφεί σε νέες τεχνολογίες επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής κατασκευάσθηκε μια πιλοτική ηλεκτρολυτική μονάδα τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

9.1 Λειτουργία της πιλοτικής μονάδας ηλεκτρόλυσης

Τα αποτελέσματα από τη λειτουργία της μονάδας είναι ενθαρρυντικά σχετικά με την δυνατότητα ευρύτερης εφαρμογής της τεχνολογίας. Με την ηλεκτροχημική επεξεργασία των αποβλήτων επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός και απολύμανση του απόβλητου. Παράλληλα παρατηρείται δραστική μείωση των αιωρούμενων στερεών και μείωση της οργανικής ουσίας (COD) και του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) τόσο για τα βιομηχανικά όσο και για τα αστικά υγρά απόβλητα.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρατηρήσαμε σημαντικές εναποθέσεις αλάτων, κυρίως του ασβεστίου, στην άκρη της ανόδου πλησίον της καθόδου, λόγω της υψηλής σκληρότητας των επεξεργασμένων λυμάτων. Αυτό αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, καθώς βραχυκύκλωμα μεταξύ ανόδου και καθόδου μέσω των εναποθέσεων, οδηγεί στην γρήγορη και πλήρη καταστροφή της ανόδου που έχει ένα εξαιρετικά υψηλό κόστος (Ti/Ir). Το πρόβλημα εναπόθεσης αλάτων πιθανόν να αντιμετωπισθεί με δύο τρόπους:

- Προσθήκη συστήματος έκπλυσης των ηλεκτροδίων με κάποιο ελαφρύ οξύ σε τακτά χρονικά διαστήματα με απομάκρυνση των εναποθέσεων.
- Αλλαγή της γεωμετρίας της καθόδου ώστε τα μην υπάρχουν «στάσιμα σημεία ροής»
 στην άκρη της καθόδου με κίνδυνο βραχυκυκλώματος των ηλεκτροδίων.

Βελτιστοποίηση της λειτουργίας της μονάδας μπορούμε να επιτύχουμε αυξάνοντας τον ρυθμό ανακυκλοφορίας με αποτέλεσμα:

- Αυξημένη κινητικότητα ιόντων και συνεπώς μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης του υγρού
- Αύξηση της απόδοσης του αντιδραστήρα λόγω της επιτυγχανόμενης, λόγω υψηλών ταχυτήτων ροής, διασποράς των δραστικών οξειδωτικών συστατικών.

Επίσης εκτιμάται ότι με τις υψηλές ταχύτητες ροής ελαχιστοποιείται η εναπόθεση αλάτων στα ηλεκτρόδια.

Η συνέχιση της λειτουργίας της ηλεκτρολυτικής μονάδας είναι σημαντική για την διεξαγωγή ασφαλέστερων αποτελεσμάτων. Επίσης η συγκεκριμένη πιλοτική μονάδα μπορεί να αποτελέσει τη βάση για δοκιμή και αξιολόγηση διαφόρων τύπων ανοδικών ηλεκτροδίων.

9.2 Μοντελοποίηση της πιλοτικής μονάδας ηλεκτρόλυσης

Παράλληλα με την διεξαγωγή των πειραμάτων στην πιλοτική μονάδα, προχωρήσαμε και στην μοντελοποίηση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της. Για την μοντελοποίηση επιλέξαμε το ναφθαλένιο (C₁₀H₈) ως τον προς επεξεργασία ρύπο. Κατά την μοντελοποίηση εξετάστηκαν διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας της μονάδας, όπως διαφορετικές συγκεντρώσεις του ρύπου αλλά και διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι η απομάκρυνση του ρύπου γίνεται κυρίως μέσω της έμμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης αυτού, παρουσία NaCl στο απόβλητο. Αύξηση της έντασης του ρεύματος αυξάνει το ποσοστό μείωσης του ρύπου το οποίο μπορεί 74 να φθάσει το 60 %. Επίσης η απόδοση της ανόδου μπορεί να φθάσει τα 550 g COD / A – h – m2. Όσον αφορά την καθίζηση, υπολογίζεται ότι τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 25 μm καθιζάνουν και απομακρύνονται. Τέλος ερευνήθηκε κατά πόσο μπορεί το υδρογόνο που παράγεται στην ηλεκτρολυτική μονάδα θα μπορούσε να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις αυτής. Η προσομοίωση έδειξε ότι η παραγόμενη ενέργεια από το υδρογόνο μπορεί να καλύψει περίπου το 1 % των απαιτήσεων της μονάδας, ποσότητα αμελητέα.

Το μοντέλο εκτός από τις δυνατότητες πρόβλεψης και σχεδιασμού συστημάτων ηλεκτροχημικής οξείδωσης που μας παρέχει, αποτελεί και ένα χρήσιμο εκπαιδευτικό εργαλείο για την κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Ακόμη το μοντέλο αυτό με τις απαραίτητες τροποποιήσεις μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την μελέτη και προσομοίωση άλλων συστημάτων ηλεκτροχημικής οξείδωσης διαφόρων ρύπων.

Η συνέχιση της έρευνας και της συγκέντρωσης περισσότερων πληροφοριών σχετικών με την ηλεκτροχημική οξείδωση και την μοντελοποίηση της είναι απαραίτητη για την περαιτέρω ανάπτυξη της μεθόδου. Μόνο έτσι θα δοθούν απαντήσεις σε ερωτήσεις κλειδιά που αφορούν την αποδοτική εφαρμογή της τεχνολογίας και θα επαληθευτούν οι υποθέσεις που έγιναν τόσο για ορισμένες παραμέτρους του μοντέλου όσο και για τους εμπλεκόμενους μηχανισμούς.

Βιβλιογραφία

- [1] Antropov, L. (1977) Theoretical Electrochemistry, 1st edn. Mir, Moscow.
- [2] Beer, H.B. (1972). Electrode and coating therefore. US Patent 3,632,498.
- [3] Brillas, E., Sauleda, R., Casado, J. (1997). Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode, J. Electrochem. Soc. 144, 2374–2379.
- [4] Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology 38, 11–41.
- [5] Chen, W., Horan, N.J. (1998). The treatment of a high strength pulp and paper mill effluent for wastewater re-use. III. Tertiary treatment options for pulp and paper mill wastewater to achieve effluent recycle, Environ. Technol. 19, 173–182.
- [6] Comninellis, Ch., (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion /combustion of organic pollutants for waste water treatment. Electrochim. Acta 39, 1857 - 1862.
- [7] Comninellis, Ch., Nerini, A. (1995). Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry 25, 23 – 28.
- [8] Δ.Ε.Υ.Α.Χ. (2004). Εγκατάσταση Επεξεργασία Λυμάτων Χανίων, Χανιά.
- [9] El-Shal, W., Khordagui, H., El-Sebaie, O., El-Sharkawi, F., Sedahmed, G.H. (1991).
 Electrochemical generation of ozone for water treatment using a cell operating under natural convection, Desalination 99, 149–157.

- [10] Farmer, J.C., Wang, F.T., Hawley-Fedder, R.A., Lewis, P.R., Summers, L.J., Foiles, L. (1992). Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver(II), J. Electrochem. Soc. 139, 654 662.
- [11] Fleet, B. (1989). Evolution of electrochemical reactor systems for metal recovery and pollution control, in: J.T. Stock, M.V. Orna (Eds.), Electrochemistry, Past and Present, America Chemical Society, Washington, DC.
- [12] Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R. (1998). Review of Electro-assisted methods for water purification. Desalination 115, 285–294.
- [13] Huang, C.J., Liu, J.C. (1999). Precipitate flotation of fluoride containing wastewater from a semiconductor manufacturer, Water Res. 33, 3403–3412.
- [14] Israilides, C. J., Vlyssides, A. G., Mourafeti, V. N. and Karvouni, G. (1997). Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. Bioresource Technology 61, 163-170.
- [15] Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. Electrochimica Acta 45, 2575–2594.
- [16] Καλογεράκης, Ν., Αγγελόπουλός, Μ. (2005). Μελέτη στα πλαίσια του έργου: «Προστασία υπόγειων υδροφορέων από υφαλμύρωση μέσω εμπλουτισμού με επεξεργασμένα βιομηχανικά απόβλητα και ανάπτυξη εργαλείων και τεχνολογιών για τη βιώσιμη διαχείριση των ιλύων από μονάδες καθαρισμού βιομηχανικών αποβλήτων».
- [17] Kul'skii, L.A., Strokach, P.P., Slipchenko, V.A., Saigak, E.I. (1978). Water Purification by Electrocoagulation. Kiev, Budivel'nik.
- [18] Leddy, J.J. (1989). Industrial electrochemistry, in: J.T. Stock, M.V. Orna (Eds.), Electrochemistry, Past and Present, America Chemical Society, Washington, DC, p. 478.
- [19] Matveevich, V.A. (2000). Electrochemical methods of natural and waste water purifying. Elektronnaya Obrabotka Materialov 5, 1030114.
- [20] Μήτρακας Μανασσής. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2001.
- [21] Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., Grandi, F.Z. (1996). Electrochemical treatment of textile wastewater, Water Sci. Technol. 34 (11), 17–24.
- [22] Nenno, V.E., Zelentsov, V.I., Mel'nichuk, E.V., Romanov, A.M., Datsko, T.Ya., Radzilevich, T.M. (1988). Experience in operating a device for concentration of mineral raw material combining electroflotation and separation in a froth layer, Electronnaya Obrabotka Materialov 6, 77–79
- [23] Pouet, M.F., Grasmick, A. (1995). Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. Water Sci. Technol. 31, 275–283
- [24] Prentice, G. (1991) Electrochemical Engineering Principles, 1st edn. Prentice Hall, NJ.
- [25] Raju, G.B., Khangaonkar (1984). Electroflotation—A Critical Review, Trans. Indian Inst. Met. 37 (1), 59–66.
- [26] Simond, O.,Scaller, V., Comninellis, Ch., (1997). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. Electrochemica Acta 42, 2009 – 2012.
- [27] Vaughan, R.L., Reed, B.E., Roark, G.W., Masciola, D.A. (2000). Pilot-scale investigation of chemical addition-dissolved air flotation for the treatment of an oily wastewater, Environ. Eng. Sci. 17, 267–277.
- [28] Vlyssides, A.G., Israilides, C.J. (1997). Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. Environmental Pollution 97, No. 1 - 2, 147 152.
- [29] Vlyssides, A.G., Israilides, C.J. (1998). Electrochemical oxidation of a textile dye and finishing wastewater using a Pt/Ti electrode, J. Environ. Sci. Health A 33, 847–862.

Παράρτημα

Αποτελέσματα Κοκκομετρικής Ανάλυσης

Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης στο δείγμα του ιζήματος, που έγινε σε Αναλυτή κοκκομετρίας Laser.

TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE Department of Mineral Resources Engineering Mineral Processing Laboratory

			Samp	le Details			
Sample ID: IZHMA Sample File: LENA Sample Path: CASIZERS/DATA\ Sample Notes:		Run Number: 1 Record Number: 1			Measured: Thu, Nov 03, 2005 12:37PM Analysed: Thu, Nov 03, 2005 12:37PM Result Source: Analysed		
			Syster	m Details			
Range Lens: 300RF mm Presentation: 30JD Anelysis Model: Polydisperse Modifications: None		Beam Length: 2.40 mm Sampler: None [Particle R.I. = (1.5295, 1.0000); Dispersant R.I. = 1.3300]			Obscuration: 24.3 Residual: 0.195		
			Result	Statistics			
Distribution Type: Volume Mean Diameters: D [4, 3] = 73.48 um		Concentration = 0.0790 %Vol D (v, 0.1) = 12.94 um D [3, 2] = 21.92 um		Density = 1.000 g / cub. cm D (v, 0.5) = 44.62 um Spen = 3.265E+00		Specific S.A. = 0.2738 sq. m D (v, 0.9) = 158.61 um Uniformity = 1.108E+00	
Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	0.91	7.72	4.47
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	1.18	9.00	5.64
0.07	0.00	80.0	0.00	9.00	1.52	10.49	7.17
0.08	0,00	0.09	0.00	10.48	1.96	12.21	9.12
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	2.48	14.22	11.60
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	3.08	16.57	14.69
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	3.75	19.31	18.44
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	4.46	22.49	22.90
0.17	0.00	0.20	0.01	22.49	5.15	26.20	28.04
0.20	0.01	0.23	0.01	20.20	5.78	30.53	33.82
0.27	0.01	0.27	0.02	30,53	6.28	35.55	40.10
0.31	0.02	0.36	0.04	41.43	6.62	41.43	46./2
0.36	0.02	0.42	0.08	48.27	6.75	66.27	53.47 60.13
0.42	0.03	0.49	0.11	58.23	6.00	85.51	60.13
0.49	0.04	0.58	0.15	65.51	5.08	76.32	72.48
0.58	0.05	0.67	0.20	76.32	5.17	88.01	77.65
0.67	0.05	0.78	0.25	88.91	4.31	103.58	81.97
0.78	0.06	0.91	0.32	103.58	3.49	120.67	85.46
0.91	0.07	1.06	0.39	120.67	2.77	140.58	88.23
1.06	0.08	1.24	0.48	140.58	2.19	163.77	90.42
1.24	0.10	1.44	0.57	163.77	1.78	190.80	92.20
1.44	0.11	1.68	0.68	190.80	1.51	222.28	93.71
1.68	0.12	1.95	0.81	222.28	1.34	258.95	95,04
1.95	0.15	2.28	0.95	258.95	1.20	301.68	96.25
2.28	0.17	2.65	1.13	301.68	1.05	351.46	97.30
2.05	0.21	3.09	1.33	351.46	0.88	409.45	98.18
3.09	0.26	3.60	1.69	409.45	0.71	477.01	98.90
4.19	0.32	4.19	1.91	4/7.01	0.54	555.71	99.44
4.88	0.41	4.00	2.33	555./1	0.37	647.41	99.80
5.69	0.54	5.69	2.80	547.41	0.20	/54.23	100.00
0.00	0.70	0.03	3.30	/04.23	0.00	878.67	100.00



1

TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE Department of Mineral Resources Engineering Mineral Processing Laboratory

Laser Diffraction Size Analysis Report

			Same	la Dataile	riopon		
Sample ID: IZHMA2 Sample File: LENA Sample Path: C:/SIZERS/DATA\ Sample Notes:		Samp Run Number: Record Number:		3 : 2	Measured: Thu, Nov 03, 2005 12:40PM Analysed: Thu, Nov 03, 2005 12:40PM Rosult Source: Analysed		
			Syste	m Details			
Range Lens: 300RF mm Presentation: 3OJD Analysis Model: Polydisperse Modifications: None		Beam Length: 2.40 mm [Particle R.I. = (1.5295, 1.0000);		Sampler: None Dispersant R.I. = 1.3300]		Obscuration: 22.4 Residual: 0.201	
Distribution Type: Volume Mean Diameters: D [4, 3] = 72.70 um		Result Concentration = 0.0752 %Vol D (v, 0.1) = 13.49 um D (3, 2) = 22.90 um		Statistics Density = 1.000 g / cub. cm D (v, 0.5) = 46.47 um Span = 3.192E+00		Specific S.A. = 0.2620 sq. m D (v, 0.9) = 161.80 um Uniformity = 1.028E+00	
Size Low (um)	in %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In 56	Size High (um)	Lindor%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	0.85	7.72	4,13
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	1.11	9.00	5.24
0.07	0.00	80.0	0.00	9.00	1.44	10.48	6.68
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	1.85	12.21	8.53
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	2.35	16.57	13.82
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	3.59	19.31	17.41
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	4.29	22.49	21.70
0.17	0.00	0.20	0.01	22.49	4.98	26.20	26.68
0.23	0.01	0.23	0.02	26.20	5.62	30.53	32.30
0.27	0.01	0.31	0.03	30,53	6.15	35.56	38.45
0.31	0.02	0.36	0.06	41.43	6.70	48.27	5167
0.36	0.02	0.42	0.08	48.27	6.65	58.23	58.32
0.42	0.03	0.49	0.11	56.23	6.43	65.51	64.75
0.49	0.03	0.58	0.14	65.51	6.09	76.32	70.85
0.67	0.04	0.07	0.18	/6.32	5.35	88.91	76.20
0.78	0.06	0.91	0.29	103.58	4.50	103.55	84.55
0.91	0.07	1.06	0.36	120.67	3.10	140.58	87.65
1.06	0.08	1.24	0.44	140.58	2.53	163.77	90.18
1.24	0.09	1.44	0.53	163.77	2.10	190.80	92.28
1.68	0.10	1.08	0.63	190.80	1.79	222.28	94.07
1.95	0.13	2.28	0.74	258.05	1.55	208.95	95.62
2.28	0.16	2.65	1.03	301.68	1.11	351.48	96.90
2.65	0.19	3.09	1.22	351.46	0.86	409.45	98.94
3.09	0.23	3.60	1.45	409.45	0.61	477.01	99.54
3.60	0.30	4.19	1.75	477.01	0.35	555.71	99.90
4.88	0.50	9.00	2.13	555./1	0.10	647.41	100.00
5.69	0.65	6.63	3.28	754.23	0.00	878.67	100.00
10			Volu	ime %			40
-			1 4/14				10
+							-00
+					Statement of the local division in which the local division in the		60
+					and the second second		40
-					And a second sec		20
0				and the second se		and the second se	0
0.01	0.1		1.0	10.0	100.	0 1	0.000

Mastersizer S Ver. 2.14 Serial Number: 32913-113

Malvern Instruments Ltd. Malvern, UK Tel:01684 892456 Fax:01684 892789

83

TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE Department of Mineral Resources Engineering Mineral Processing Laboratory

			Samp	ple Details			
Sample ID: IZHMA3 Sample File: LENA Sample Path: C::SIZERS\DATA\ Sample Notes:		Run Number: 4 Messu Record Number: 3 Analys Result			red: Thu, Nov 03, 2005 12:46PM ied: Thu, Nov 03, 2005 12:46PM Source: Analysed		
Range Lens: 300RF mm Presentation: 3CJD Analysis Model: Polydisperse Modifications: Noce		System Details Beam Length: 2.40 mm Sampler; None [Particle R.I. = (1.5295, 1.0000); Dispersant R.I. = 1.3300]				Obscuration: 21.3 Residual: 0.16	
Distribution Type: Volume Mean Diameters: D [4, 3] = 61.15 um		Result Concentration = 0.0581 55Vol D (v, 0.1) = 11.08 um D [3, 2] = 18.97 um		: Statistics Density = 1.000 g / cub. cm D (v, 0.5) = 38.74 um Span = 3.058E+00		Specific S.A. = 0.3163 sq. m D (v, 0.9) = 129.56 um Uniformity = 1.042E+00	
Size Low (um)	in %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	in %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	1.17	7.72	5.77
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	1.50	9.00	7.27
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	1.92	10.48	9.18
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	2.42	12.21	11.60
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	3.01	14.22	14.61
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	3.67	16.57	18.29
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	4.37	19.31	22.66
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	5.07	22.49	27.73
0.17	0.00	0.20	0.01	22.49	5.70	26.20	33.43
0.20	0.01	0.23	0.02	26.20	6.22	30.53	39.65
0.23	0.01	0.27	0.03	30.53	6.57	35.56	46.23
0.27	0.02	0.31	0.04	35.56	6.73	41.43	52.96
0.31	0.02	0.36	0.06	41.43	6.69	48.27	59.65
0.36	0.03	0.42	0.09	48.27	6.46	56.23	66.11
0.42	0.04	0.49	0.13	56.23	6.13	65.51	72.25
0.49	0.04	0.58	0.17	65.51	5.38	76.32	77.63
0.58	0.05	0.67	0.23	76.32	4.54	88.91	82.18
0.67	0.06	0.78	0.29	88.91	3.71	103.58	85.89
0.78	0.08	0.91	0.37	103.58	2.96	120.67	88.85
0.91	0.09	1.06	0.46	120.67	2.33	140.58	91.18
1.06	0.11	1.24	0.57	140.58	1.83	163.77	93.01
1.24	0.12	1.44	0.69	163.77	1.48	190.80	94.49
1.44	0.14	1.68	0.83	190.80	1.25	222.28	95.74
1.00	0.16	1.95	0.99	222.28	1.09	258.95	96.83
2.28	0.18	2.28	1.18	258.95	0.95	301.68	97.78
2.20	0.23	2.00	1.41	301.68	0.80	351.46	98.58
3.09	0.24	3.08	1.69	351.46	0.62	409.45	99.20
3.60	0.42	4.19	2.02	409.45	0.44	477.01	99.64
4 19	0.42	4.19	2.95	9/7.01	0.27	555.71	99,91
4.88	0.70	5.60	2.00	847.44	0.09	047.41	100.00
5.69	0.91	6.63	4.60	754.22	0.00	/54.23	100,00
5.09	0.91	6.63	4.60	754.23	0.00	878.67	100.00

