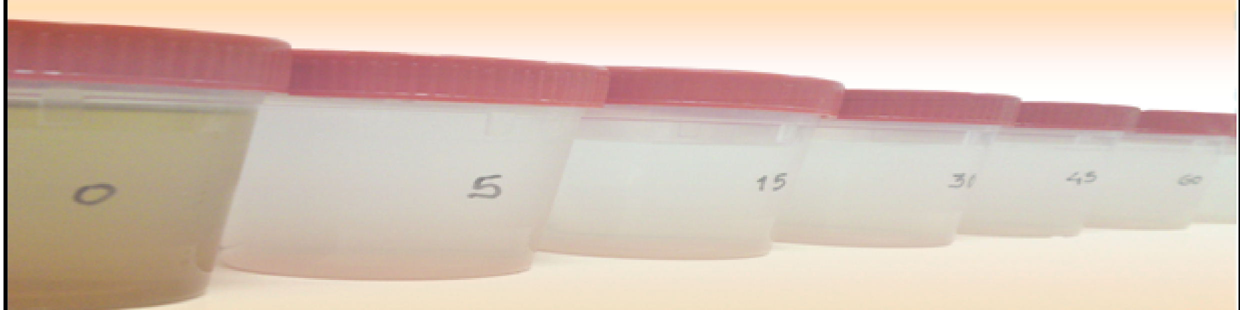
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Αποχρωματισμός και μείωση οργανικού φορτίου υγρών αποβλήτων χυμοποιείου με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Επιβλέπων Καθηγητής: Νικόλαος Καλογεράκης



Μανωλόπουλος Παναγιώτης

Χανιά, Ιούνιος 2009

Στους γονείς μου

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

Πρόλογος……………………………………………………………………….. 6

Περίληψη……………………………………………………………………… 7

Κεφάλαιο 1ο Εισαγωγή – Οξειδωτικές Μέθοδοι

1.1 Εισαγωγή……………………………………………………………….. 8

1.2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)….. 9

1.3 Εφαρμογές Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης 11

Κεφάλαιο 2ο Χυμοποιείο Λακωνία

2.1 Λειτουργία χυμοποιείου «Λακωνία»…………………………………… 12

2.2 Διεργασίες βιολογικού καθαρισμού……………………………………. 12

Κεφάλαιο 3ο Ηλεκτροχημική οξείδωση

3.1 Ηλεκτρόλυση - Βασικές αρχές της μεθόδου ………………………….. 16

3.2 Άμεση – έμμεση οξείδωση………………………………………………. 17

3.3 Παράμετροι Ηλεκτρόλυσης……………………………………………… 18

3.4 Μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ουσιών ……….. 18

3.5 Επίδραση των Cl^- στον μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης……………….. 21

Κεφάλαιο 4ο Πειραματική Διάταξη – Αναλυτικοί Μέθοδοι Μέτρησης

4.1 Πειραματική Διάταξη ……………………………………………………. 23

4.2 Απόβλητα εισόδου δεξαμενής αερισμού και εξόδου βιολογικού…….. 26

4.2.1 Απόβλητο εισόδου…………………………………………………..… 26

4.2.2 Απόβλητο εξόδου………………………………………………………….. 26
4.3 Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης…………………………………………….. 27
4.3.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)……………………………… 27
4.3.2 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)……………………….. 28
4.3.3 Μέτρηση Χρώματος…………………………………………………… 28
4.3.4 Μέτρηση pH …………………………………………………………… 29

Κεφάλαιο 5^{o} Αποτελέσματα και συζήτηση
5.1 Πειραματικός Σχεδιασμός…………………………………………… 30
5.2 Απόβλητο Εξόδου…………………………………………………… 32
5.2.1 Επίδραση της Έντασης Ρεύματος………………………………… 32
5.2.1.1 pH………………………………………………………………... 32
5.2.1.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)…………………………. 33
5.2.1.3 Χρώμα……………………………………………………………. 35
5.2.1.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας………………… 37
5.2.1.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)…………………………….. 39
5.2.2 Επίδραση της Αλατότητας…………………………………………….. 39
5.2.2.1 pH………………………………………………………………... 40
5.2.2.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)………………………… 41
5.2.2.3 Χρώμα……………………………………………………………. 42
5.2.2.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας………………… 44
5.2.2.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)…………………………….. 46
5.2.3 Επίδραση της ροής (παροχής)…………………………………….. 48
5.2.3.1 pH………………………………………………………………... 48
5.2.3.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)…………………………. 49
5.2.3.3 Χρώμα……………………………………………………………. 50
5.2.3.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας…………………. 52
5.2.3.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)…………………………….. 53

5.2.4 Επίδραση ηλεκτρολυτικής Διάταξης……………………………… 54
5.2.4.1 pH…………………………………………………………………... 54
5.2.4.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)……………………….. 55
5.2.4.3 Χρώμα……………………………………………………………. 56
5.2.4.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας…………………. 58
5.2.4.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)…………………………….. 59
5.2.5 Πείραμα μεγάλης διάρκειας………………………………………… 60
5.2.5.1 pH…………………………………………………………………... 61
5.2.5.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)………………………… 61
5.2.5.3 Χρώμα……………………………………………………………. 63
5.2.5.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας…………………. 64
5.2.5.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)…………………………….. 66
5.3 Απόβλητο Εισόδου…………………………………………………….. 67
5.3.1 Επίδραση της Αλατότητας…………………………………………….. 67
5.3.1.1 pH…………………………………………………………………... 67
5.3.1.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)………………………… 68
5.3.1.3 Χρώμα……………………………………………………………. 70
5.3.1.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας…………………. 72
5.3.1.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)…………………………….. 74
5.3.2 Επίδραση ηλεκτρολύτη……………………………………………… 75
5.3.2.1 pH…………………………………………………………………... 75
5.3.2.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)………………………… 75
5.3.2.3 Χρώμα……………………………………………………………. 76
5.3.2.4 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)…………………………….. 77
5.3.3 Πείραμα μεγάλης διάρκειας………………………………………… 77
5.3.3.1 pH…………………………………………………………………... 78
5.3.3.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)………………………… 79
5.3.3.3 Χρώμα……………………………………………………………. 80

5.3.3.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας…………………. 82
5.3.3.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)…………………………….. 83

Κεφάλαιο 6^{ο} Συμπεράσματα………………………………………………... 85
Κεφάλαιο 7^{ο} Αναγωγή σε πραγματικές συνθήκες………………………. 88
Βιβλιογραφία……………………………………………………………… 90

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής & Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η διατριβή αυτή έχει ωφεληθεί σε μεγάλο βαθμό από τις γνώσεις και την εμπειρία του Καθηγητή Νικόλαου Καλογεράκη -υπό την επίβλεψη του οποίου έλαβε χώρα η εργασία- τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για τις πολύτιμες συμβουλές και τις εποικοδομητικές υποδείξεις του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω για την αμέριστη συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Διονύση Μαντζαβίνο αλλά και τον Δρ. Χημικό Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη.

Τέλος ευχαριστώ όλο το προσωπικό του εργαστηρίου και τους συμφοιτητές μου για την βοήθειά τους σε όλα τα επίπεδα των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Στους ανθρώπους που με αγκάλιασαν από την πρώτη στιγμή στην Κρήτη- Στους φίλους μου:

Στην Κρήτη με αγαπήσανε σαν να' μουνα παιδί τους,
με βάλανε στο σπίτι τους, μου δώσαν' την ψυχή τους
Φίλοι κι αν φύγω μακριά την σκέψη μου θ' αφήσω,
κι απ' όσα ζήσαμε μαζί ούτ' ένα δεν θα σβήσω.

Παναγιώτης Γ. Μανωλόπουλος

- **Περίληψη**

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων χυμοποιείου.

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir και κάθοδο SS 316, σε συνθήκες ανακυκλοφορίας. Μελετήθηκε η μείωση του οργανικού φορτίου(COD/TOC) και ο αποχρωματισμός του υγρού αποβλήτου.

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων. Η πρώτη σειρά πειραμάτων αφορά στην μελέτη αποβλήτου της εισόδου του βιολογικού καθαρισμού της μονάδος και η δεύτερη σειρά αφορά στην μελέτη αποβλήτου της εξόδου του βιολογικού καθαρισμού.

Οι ρυθμιστικές παράμετροι οι οποίες μελετήθηκαν ως προς την απόδοση της μεθόδου είναι: η ένταση του ρεύματος, το ποσοστό της κατά βάρος αλατότητας του αποβλήτου τόσο σε NaCl όσο και σε Na_2SO_4, και η παροχή του αποβλήτου. Επίσης, πραγματοποιήθηκε συγκριτικό πείραμα σε ηλεκτρολυτικό κελί boron-doped diamond (BDD).

Παρατηρήθηκε ότι η μείωση του οργανικού φορτίου στο απόβλητο της εισόδου του βιολογικού καθαρισμού άγγιξε το 37%. Στο απόβλητο της εξόδου αντίστοιχα, η μείωση του COD άγγιξε το 60%. Τόσο στο απόβλητο εισόδου, όσο και στο απόβλητο εξόδου το TOC παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο. Ο αποχρωματισμός του αποβλήτου της εισόδου του βιολογικού καθαρισμού αποχρωματίστηκε ικανοποιητικά στα 30 λεπτά (67%), ενώ αντίστοιχα ο αποχρωματισμός του αποβλήτου της εξόδου του βιολογικού καθαρισμού πραγματοποιήθηκε στα πρώτα 5 λεπτά (96%) της ηλεκτρόλυσης.

Συμπερασματικά, η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι μια αποδοτική μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων χυμοποιείου, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε παραγωγικό επίπεδο.

Κεφάλαιο 1^{ο}

Εισαγωγή – Οξειδωτικές Μέθοδοι

1.1 Εισαγωγή

Το νερό αποτελεί βασικό στοιχείο ανάπτυξης και διατήρησης της ζωής στον πλανήτη. Η επιδείνωση της κατάστασής του τις τελευταίες δεκαετίες με ρύπους ανόργανους και οργανικούς, κάνουν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σώφρονα διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, για την εύρεση μεθόδων ικανών να επιλύουν τα προβλήματα της ρύπανσης και μόλυνσής του.

Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των υδάτων και των υγρών αποβλήτων, όπως η καθίζηση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και άλλες, δεν κρίνονται πλέον ικανοποιητικές από μόνες τους, επειδή κατά το μεγαλύτερο μέρος προκαλούν τη μεταφορά των ρύπων από τη μία φάση στην άλλη, χωρίς όμως την πλήρη καταστροφή τους.

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων, όπως ο υπερτροφισμός, η ρύπανση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Μανιός, 2003).

1.2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)

Τα τελευταία χρόνια, οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης έχουν αναπτυχθεί ως επείγουσα τεχνολογία για την επεξεργασία επικίνδυνων οργανικών ενώσεων στα υγρά απόβλητα και στα υπόγεια νερά. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία.

Σε αυτές τις μεθόδους συμπεριλαμβάνεται ο οζονισμός (O_3), η ακτινοβολία UV, η φωτοκατάλυση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η οζονόλυση και οι συνδυασμοί όζοντος με ακτινοβολία UV (O_3/UV), όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου (O_3/H_2O_2), ακτινοβολία UV με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H_2O_2), ακτινοβολία UV με όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/O_3/H_2O_2) και τέλος το αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ανεξάρτητο ή σε συνδυασμούς με όζον και ακτινοβολία UV.

Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$), οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, **Πίνακας 1.1**) και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου ως ισχυρά οξειδωτικά σώματα αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου Η (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 και H_2O. (Πούλιος Ι.)

Πίνακας 1.1 Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών

Οξειδωτικό	(V)	Οξειδωτικό	(V)
F_2	3.03	MnO_4	1.68
•OH	2.80	ClO_2	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O_3	2.07	Cl_2	1.36
H_2O_2	1.78	Br_2	1.09

Αντιδραστήρια με υψηλό δυναμικό οξείδωσης, όπως το $OH^{\cdot}$, το O^{-}, το O_3 και το H_2O_2, είναι τα πιο αποτελεσματικά οξειδωτικά στην οξείδωση οργανικών ενώσεων από τα οποία το πιο ισχυρό οξειδωτικό στην πράξη είναι οι ρίζες υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$) ακολουθούμενες από το ατομικό οξυγόνο και το όζον. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι γνωστό ότι παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον καθαρισμό των υδατικών διαλυμάτων τα οποία είναι ρυπασμένα με οργανικούς ρύπους αφού έχουν υψηλή οξειδωτική δράση συγκρινόμενες με άλλα οξειδωτικά (δυναμικό οξειδοαναγωγής 2,8V). Οι ρίζες υδροξυλίου επιτίθενται ($OH^{\cdot}$) στα οργανικά μόρια με σταθερές ταχυτήτων που κυμαίνονται στα 10^6 – 10^9 $M^{-1} \cdot s^{-1}$. Επίσης έχουν μικρή εκλεκτικότητα στα μόρια τα οποία οξειδώνουν και για ένα οξειδωτικό σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων αυτή η ιδιότητα αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα. Οι πιο αποτελεσματικές προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι είναι αυτές που παράγουν την ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$).

Η πλήρης χημική καύση των ρύπων δεν είναι πάντα απαραίτητη. Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασσική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

1.3 Εφαρμογές Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης

Οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α) βρίσκουν ιδιαίτερη εφαρμογή στις παρακάτω περιπτώσεις :

- Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων μικρού όγκου και μεγάλης ρύπανσης, τα οποία κατόπιν πρόκειται να υποβληθούν σε βιολογική επεξεργασία
- Επεξεργασία υπογείων νερών τα οποία περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
- Επεξεργασία υγρών αποβλήτων που δεν είναι δυνατό να υποστούν βιολογική επεξεργασία διότι περιέχουν τοξικά συστατικά όπως το CN^-
- Τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων για περαιτέρω ελάττωση της τοξικότητάς τους
- Επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών

Κεφάλαιο 2^{o}

Χυμοποιείο Λακωνία

2.1 Λειτουργία χυμοποιείου «Λακωνία»

Το βιομηχανικό συγκρότημα «Λακωνία» βρίσκεται στην περιοχή των Αμυκλών, στους πρόποδες του Ταϋγέτου. Το συγκρότημα περιλαμβάνει:

- ✓ Εκχυμωτήριο εσπεριδοειδών
- ✓ Μονάδα ασηπτικής συσκευασίας χυμών
- ✓ Μονάδα παραγωγής ζωοτροφών «ξηράς πούλπας» πορτοκαλιών και αιθέριων ελαίων

Το χυμοποιείο «Λακωνία» παράγει υγρά απόβλητα τα οποία διαθέτουν υψηλό οργανικό φορτίο και υποκίτρινο χρώμα. Το pH των αποβλήτων είναι ελαφρώς αλκαλικό (7,5-8) και η αγωγιμότητα κυμαίνεται σε μικρά επίπεδα–παρόμοια με αυτά του πόσιμου νερού. Τα απόβλητα του χυμοποιείου αρχικά προέρχονται από διάφορες διεργασίες όπως :

- ✓ Έκπλυση
- ✓ Τεμαχισμός
- ✓ Επεξεργασία

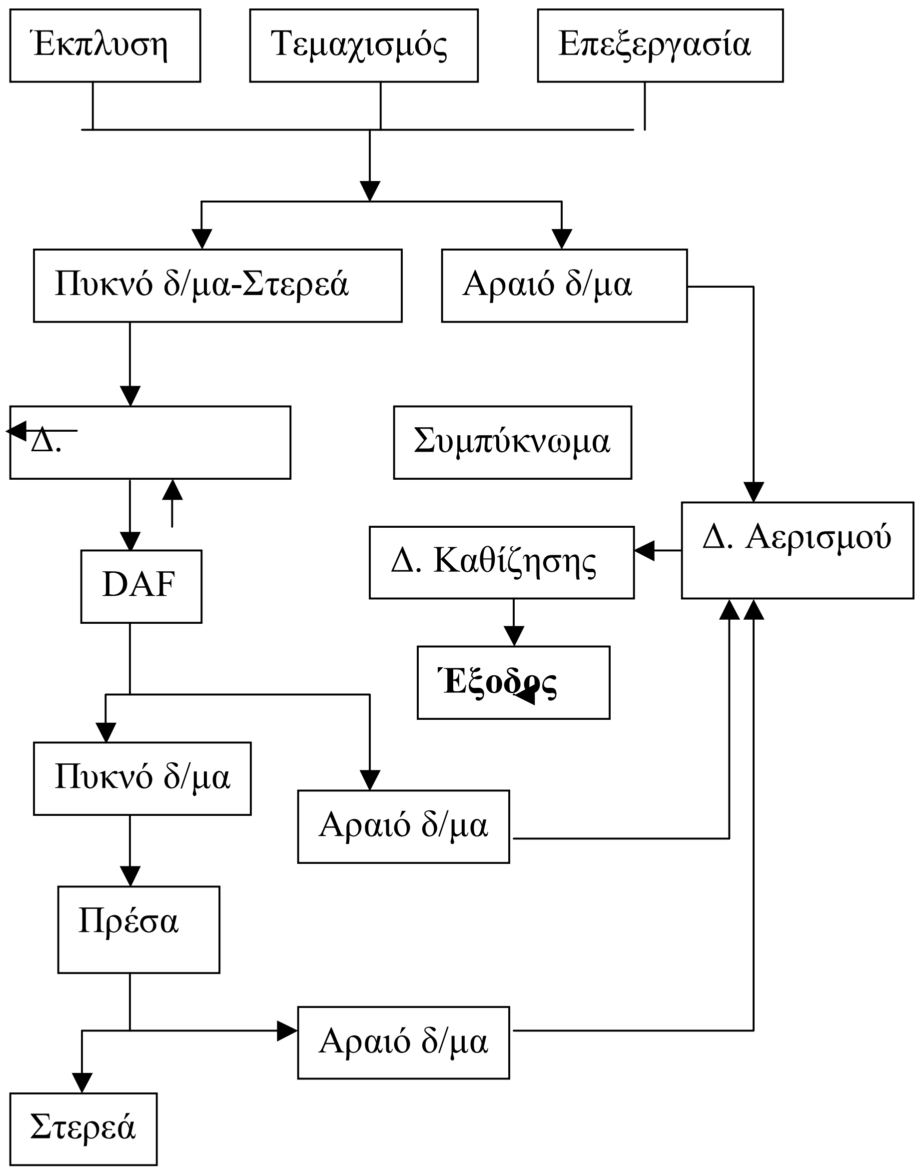
2.2 Διεργασίες βιολογικού καθαρισμού

Τα απόβλητα των τριών διεργασιών μέσω κεντρικού αγωγού διοχετεύονται στον βιολογικό καθαρισμό, ο οποίος απαρτίζεται από τις παρακάτω επιμέρους διεργασίες:

- ✓ Δεξαμενή ομογενοποίησης
- ✓ Δεξαμενή DAF/προσθήκη ηλεκτρολύτη
- ✓ Πρέσα
- ✓ Δεξαμενή αερισμού

- ✓ Δεξαμενή καθίζησης

Συνολικά το διάγραμμα ροής της επεξεργασίας των αποβλήτων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1 Διάγραμμα ροής χυμοποιείου «Λακωνίας»

Η δεξαμενή ομογενοποίησης όπου διοχετεύεται το απόβλητο αφού αφαιρεθούν τα στερεά φαίνεται στην **Εικόνα 2.1.**

Εικόνα 2.1 Δεξαμενή Ομογενοποίησης

Τα κρίσιμα σημεία για την ομαλή επεξεργασία των αποβλήτων είναι ο αρχικός διαχωρισμός στην δεξαμενή DAF και ο δευτερογενής διαχωρισμός στην πρέσα. Στην δεξαμενή DAF διαχωρίζεται το απόβλητο σε ένα παχύρευστο και ένα αραιό διάλυμα. Στην συνέχεια προστίθεται ηλεκτρολύτης ο οποίος προκαλεί κροκίδωση και αυξάνει το ποσοστό διαχωρισμού ο οποίος έλαβε χώρα στην δεξαμενή DAF. Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η δεξαμενή DAF.

Εικόνες 2.2, 2.3 Δεξαμενή DAF

Η δεύτερη κρίσιμη διεργασία πραγματοποιείται στην πρέσα, όπου ο διαχωρισμός φθάνει σε μεγάλα ποσοστά. Σαν τελικά προϊόντα έχουμε τα στερεά και το αραιό διάλυμα το οποίο διοχετεύεται στην δεξαμενή αερισμού. Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η πρέσα.

Εικόνες 2.4, 2.5 Φιλτροπρέσα

Στην συνέχεια το απόβλητο διοχετεύεται στην δεξαμενή αερισμού και κατόπιν στην δεξαμενή καθίζησης. Από την δεξαμενή καθίζησης το υπερκείμενο απόβλητο οδηγείται στην έξοδο, ενώ το συμπύκνωμα διοχετεύεται στην δεξαμενή ομογενοποίησης. Η δεξαμενή καθίζησης και ομογενοποίησης φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.

Εικόνα 2.6 Δεξαμενή Αερισμού

Εικόνα 2.7 Δεξαμενή Καθίζησης

Κεφάλαιο 3^o

Ηλεκτροχημική Οξείδωση

3.1 Ηλεκτρόλυση - Βασικές αρχές της μεθόδου

Ως ηλεκτροχημική διεργασία ορίζεται το χημικό εκείνο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται μέσα σε μια ηλεκτροχημική κυψέλη ή ηλεκτρολυτικό κελί. Μια απλή ηλεκτροχημική κυψέλη αποτελείται από:

- Δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), κατασκευασμένα από ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, άνθρακα ή αγώγιμα πολυμερή) ή ημιαγωγούς.
- Δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη ουσιών (Ox_1/Red_1 και Ox_2/Red_2) όπου μια ουσία για κάθε ηλεκτρόδιο μεταπίπτει από την οξειδωμένη (Ox) στην ανηγμένη (Red) μορφή της με ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή θετικά φορτισμένων οπών. Το κάθε ηλεκτρόδιο μαζί με το οξειδοαναγωγικό του ζεύγος αποτελεί το ένα από τα δύο ημιστοιχεία της κυψέλης.
- Ένα ηλεκτρολυτικό μέσο (ή δύο αλλά πάντα σε ηλεκτρολυτική-ιονική επαφή μεταξύ τους) όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιονική μεταφορά των ευκίνητων ιόντων του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρολυτικό μέσο μπορεί να είναι είτε υγρό (π.χ. διάλυμα οξέος, βάσης ή άλατος ή τήγμα άλατος) είτε ιονικά αγώγιμο στερεό πολυμερές. Ο ηλεκτρολύτης δεν συμμετέχει στις οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις άμεσα και απλά άγει το ρεύμα μέσω ιονικής αγωγής («φέροντας ηλεκτρολύτης»).
- Κάποιο πορώδες διαχωριστικό ή ιονικά αγώγιμη μεμβράνη (πορώδες γυαλί ή πλαστικό, διάφραγμα ασβέστου, μεμβράνη πολυμερούς Nafion® ή Gortex, κλπ.) που χρησιμοποιείται στις περισσότερες

ηλεκτροχημικές εφαρμογές και παρεμποδίζει την ανάμιξη των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και των προϊόντων/αντιδρώντων γύρω από τα δύο ηλεκτρόδια.

- Εξωτερικό κύκλωμα, απαρτιζόμενο από μεταλλικούς συλλέκτες ρεύματος, όπως επίσης και πηγή συνεχούς ρεύματος ή ηλεκτρική συσκευή/συσσωρευτή.

Στα ηλεκτρολυτικά κελιά οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται επί των ηλεκτροδίων αυτών δεν είναι αυθόρμητες, απαιτούν δηλαδή την εφαρμογή εξωτερικής τάσης για να επιτευχθεί η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος οπότε και η πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

3.2 Άμεση – έμμεση οξείδωση

Κατά την ηλεκτροχημική μέθοδο οι ρύποι καταστρέφονται είτε με άμεση είτε με έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση. Στη μέθοδο της άμεσης ανοδικής οξείδωσης οι ρύποι απορροφούνται πρώτα στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια καταστρέφονται από την αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται στην άνοδο. Στην έμμεση μέθοδο οξείδωσης, ισχυρά οξειδωτικά όπως υποχλωρίτες, χλώριο, όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγονται ηλεκτροχημικά. Οι ρύποι τότε καταστρέφονται στο κυρίως διάλυμα με αντίδραση οξείδωσης εξαιτίας των παραγόμενων οξειδωτικών. Όλα τα οξειδωτικά παράγονται in-situ και χρησιμοποιούνται αμέσως (Σωτηρόπουλος, 2005). Η απομάκρυνση των ρύπων είναι πιο αποδοτική κατά την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση γιατί τα δευτερεύοντα οξειδωτικά δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό (Vlyssides, 2000).

3.3 Παράμετροι Ηλεκτρόλυσης

Η συμπεριφορά ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής οξείδωσης εξαρτάται από μια σειρά πειραματικών μεταβλητών. Η γενική απόδοση του συστήματος εξαρτάται άμεσα από την περίπλοκη αλληλεπίδραση των παραγόντων αυτών. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν στο μεγαλύτερο βαθμό τον πειραματικό σχεδιασμό ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής οξείδωσης είναι οι εξής: (Βλυσίδης, 2004).

- Εφαρμοζόμενη τάση
- Υλικά χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων
- Χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης
- pH
- Θερμοκρασία
- Συγκέντρωση της προς οξείδωσης ουσίας
- Υποβοηθητικές δράσεις (Fe^{+2})

3.4 Μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ουσιών

Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει οργανικά συστατικά με χρήση των παραδοσιακών ανόδων (Ti/Pt, Ti/PbO_2, Ti/IrO_2 κλπ.) λαμβάνει χώρα κατά τα παρακάτω στάδια.

Η πρώτη αντίδραση είναι η ανοδική αποφόρτιση του νερού που οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$), οι οποίες και απορροφούνται από τις ενεργές επιφάνειες της ανόδου:

$$H_2O + M[\ ] \rightarrow M[OH^{\cdot}] + H^+ + e^-$$

Στο δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα οξείδωση των οργανικών συστατικών από τις παραπάνω απορροφημένες ρίζες υδροξυλίου πάνω στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου:

$$R + M[OH^{\cdot}] \rightarrow M[\ ] + RO + H^+ + e^-$$

Όπου με RO συμβολίζεται το προϊόν της ανοδικής οξείδωσης της οργανικής ουσίας από τις συνεχώς παραγόμενες και απορροφημένες στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου ρίζες υδροξυλίου.

Στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου λαμβάνει χώρα και μια παράπλευρη ανοδική ανταγωνιστική αντίδραση, η οποία οδηγεί στην παραγωγή οξυγόνου:

$$H_2O + M[OH^{\cdot}] \rightarrow M[\ ] + O_2 + 3H^+ + 3e^-$$

Η αντίδραση αυτή αποτελεί περιοριστικό παράγοντα της απόδοσης της ηλεκτροχημικής διεργασίας οξείδωσης. Στα ανοδικά ηλεκτρόδια, που χρησιμοποιούνται όμως στην πράξη, η θερμοδυναμική δυναμική της έκλυσης αυτής του οξυγόνου είναι σχετικά μικρή, ώστε να εξελιχθεί σε κύρια ανοδική δράση της ηλεκτροχημικής διεργασίας.

Παραγωγή οξυγόνου μπορεί να λάβει χώρα και κατά την παρακάτω αντίδραση:

$$2OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2$$

Η αντίδραση αυτή εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη η άνοδος που χρησιμοποιείται. Το O_2 που παράγεται ανοδικά μπορεί να συμμετάσχει και αυτό σε ένα μηχανισμό οξείδωσης των οργανικών συστατικών. Οι υδροξυλικές ρίζες που παράγονται ανοδικά αντιδρούν με τα οργανικά συστατικά και ακολουθεί η δημιουργία ελεύθερων αλκαλικών ριζών:

$$RH + OH^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$$

Το οξυγόνο που παράγεται ανοδικά αντιδρά με τις ελεύθερες αλκαλικές ρίζες ως εξής:

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$$

Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα νέα δημιουργία αλκαλικής ρίζας κατά την αντίδραση:

$$ROO^{\cdot} + R'H \rightarrow ROOH + R'^{\cdot}$$

Τα οργανικά οξέα που παράγονται κατά αυτόν τον τρόπο οξειδώνονται πιο εύκολα ανοδικά. Οι ουσίες αυτές είναι επίσης συνήθως ασταθείς και αποδομούνται σε απλούστερες ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους. Οι ενώσεις αυτές οξειδώνονται πιο εύκολα ανοδικά. Κατά αυτόν τον τρόπο η ανοδική οξείδωση των οργανικών ουσιών συνολικά γίνεται πιο αποτελεσματική, καθώς απλούστερες και πιο εύκολα οξειδούμενες ενώσεις υπόκεινται σε ηλεκτροχημική οξείδωση.

Όσον αφορά το μηχανισμό της ανοδικής ηλεκτροχημικής οξείδωσης πρέπει να τονιστεί ότι θεωρείται ότι οι ίδιες ενεργές επιφάνειες της ανόδου συμμετέχουν στην οξείδωση των οργανικών ουσιών και στην παραγωγή οξυγόνου. Ακόμη θεωρείται ότι δεν λαμβάνει χώρα καμία άλλη αλληλεπίδραση μεταξύ ανόδου και οργανικών ουσιών.

Στην κάθοδο η κύρια ηλεκτροχημική δράση που λαμβάνει χώρα είναι η έκλυση υδρογόνου. Σε όξινες περιοχές η καθοδική έκλυση υδρογόνου λαμβάνει χώρα κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση:

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$$

Κατά τον παραπάνω ανοδικό μηχανισμό λαμβάνει χώρα μια απ’ ευθείας οξείδωση των οργανικών συστατικών πάνω στις ενεργές επιφάνειες τις ανόδου. Η οξείδωση αυτή θεωρείται ως “άμεση” ηλεκτροχημική οξείδωση των οργανικών συστατικών.

Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ουσιών είναι το άλας του NaCl. Η παρουσία χλωριόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει αναφερθεί ότι διαδραματίζει εξαιρετικά υποβοηθητικό ρόλο στην ηλεκτροχημική οξείδωση. Κατά την παρουσία των ιόντων αυτών λαμβάνει χώρα ηλεκτροχημική παραγωγή οξειδωτικών συστατικών, που αντιδρούν μέσα στο προς επεξεργασία διάλυμα με τις διάφορες ουσίες που περιέχονται σε αυτό.

3.5 Επίδραση των Cl^- στον μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης

Στην περίπτωση ύπαρξης χλωριόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα λαμβάνουν χώρα διάφορες ακόμα παράπλευρες ανοδικές αντιδράσεις όπως:

- Παραγωγή υποχλωρικών ιόντων σε αλκαλικές και όξινες περιοχές κατά την αντίδραση:

$$Cl^- + 2OH^- \rightarrow OCl^- + H_2O + 2e^-$$

- Παραγωγή χλωρικών ιόντων σε αλκαλικές περιοχές με ανοδική οξείδωση των χλωρικών ιόντων, σε υψηλές θερμοκρασίες, κατά την αντίδραση:

$$6ClO^- + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + 3/2O_2 + 6e^-$$

- Παραγωγή ελευθέρου χλωρίου σε όξινες περιοχές με οξείδωση των χλωριόντων στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου, κατά την αντίδραση:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

- Η παραγωγή χλωρίου συνοδεύεται από την εξής δευτερογενή αντίδραση υδρόλυσης αυτού μέσα στο προς επεξεργασία διάλυμα:

$$Cl_{2(aq)} + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+$$

- Το υποχλωριώδες οξύ μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υποχλωρικών ιόντων:

$$HOCl \rightarrow OCl^- + H^+$$

Το υποχλωριώδες οξύ και τα διάφορα χλωρικά ιόντα που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος που περιέχει χλωριόντα, οξειδώνουν τα οργανικά συστατικά που περιέχονται στο προς επεξεργασία διάλυμα. Κατά αυτόν τον τρόπο λαμβάνει χώρα μια δευτερογενής οξείδωση των οργανικών ουσιών μακριά από τις ενεργές επιφάνειες της ανόδου, με γενικότερη αύξηση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου. Η αντίδραση αυτή θεωρείται ως “έμμεση” ηλεκτροχημική αντίδραση των οργανικών συστατικών.

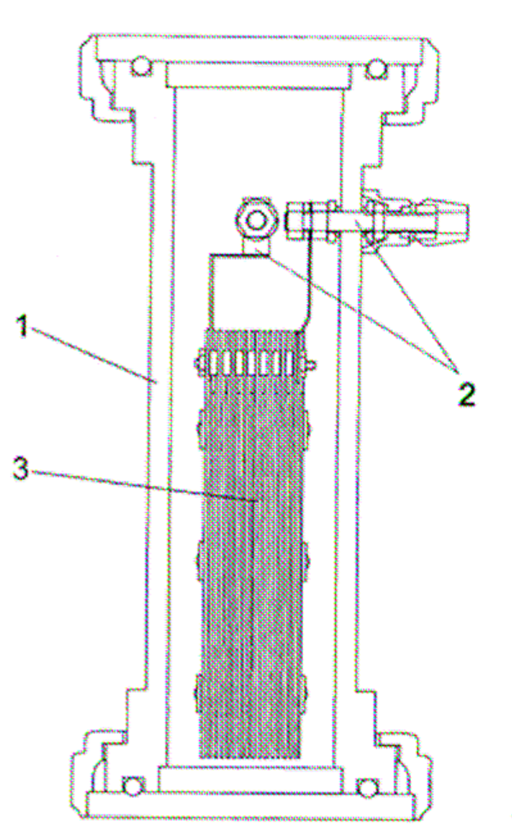
Είναι φανερό ότι η συνολική οξειδωτική ικανότητα ενός ηλεκτροχημικού συστήματος αυξάνεται σημαντικά παρουσία χλωριόντων. Κατά αυτόν τον τρόπο η χρήση NaCl ως ηλεκτρολύτη ενδείκνυται για περιπτώσεις εφαρμογής ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Βασικά στοιχεία που σχετίζονται με τον ηλεκτρολύτη είναι η ποσότητα αυτού που χρησιμοποιείται και το pH στο οποίο αυτός χρησιμοποιείται. (Βλυσίδης, 2004).

Κεφάλαιο 4^{ο}

Πειραματικό μέρος

4.1 Πειραματική Διάταξη

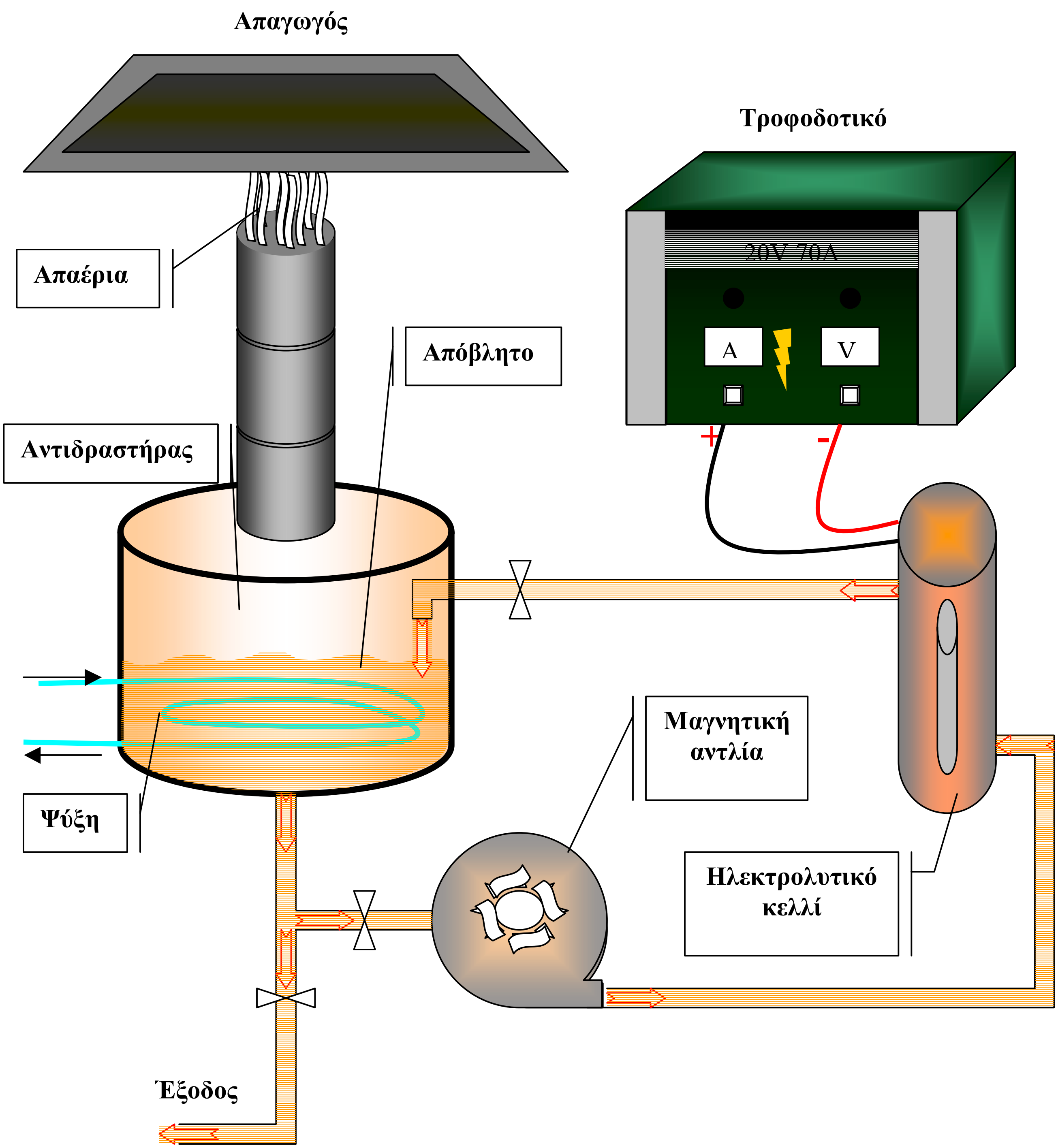
Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ηλεκτρολυτικό κελί με ανακυκλοφορία. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι κατασκευασμένο από τιτάνιο (grade II/VII), επικαλυμμένο με στρώμα ταντάλου και πλατίνας-ιριδίου (Ti/Ta/Pt/Ir) ενώ το υλικό της καθόδου είναι ανοξείδωτος χάλυβας SS316L. Η κάθοδος είναι κυλινδρικός σωλήνας στο κέντρο του οποίου είναι τοποθετημένη η άνοδος (σχήμα 1). Η επιφάνεια της ανόδου είναι 64cm^{2}.



Σχήμα 4.1 Τομή του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα: (1) κυλινδρικός σωλήνας αντιδραστήρα – κάθοδος, (2) παροχές ρεύματος, (3) άνοδος

Το ηλεκτρολυτικό κελί είναι συνδεδεμένο με τροφοδοτικό μηχάνημα για την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος (μέγιστες τιμές Τάσης V=20V και Έντασης ρεύματος I=70A). Η διάταξη περιλαμβάνει επίσης δοχείο για την ανακυκλοφορία του υγρού αποβλήτου, μαγνητική αντλία, σωλήνες και βάνες για τη ρύθμιση της παροχής. Μέσα στο δοχείο τοποθετείται σπειρωτός μεταλλικός σωλήνας για την ψύξη, που γίνεται με κυκλοφορία νερού βρύσης. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων φαίνεται στην εικόνα 4.2 και σαν σκαρίφημα στο σχήμα 4.2.

Εικόνα 4.1 Πειραματική διάταξη



Σχήμα 4.2 Σκαρίφημα της Πειραματικής Διάταξης

4.2 Απόβλητα εισόδου δεξαμενής αερισμού και εξόδου βιολογικού

4.2.1 Απόβλητο εισόδου

Το απόβλητο στην είσοδο της δεξαμενής αερισμού το οποίο στο εξής θα ονομάζουμε ***«απόβλητο εισόδου»*** παρουσιάζει μεγάλες τιμές COD>10.000mg/L, όξινο pH (pH=4), αγωγιμότητα ίση με 2mS/cm και είναι πλούσιο σε κίτρινο/πορτοκαλί χρώμα. Πριν την χρήση του δείγματος, αυτό διηθείται για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών.

4.2.2 Απόβλητο εξόδου

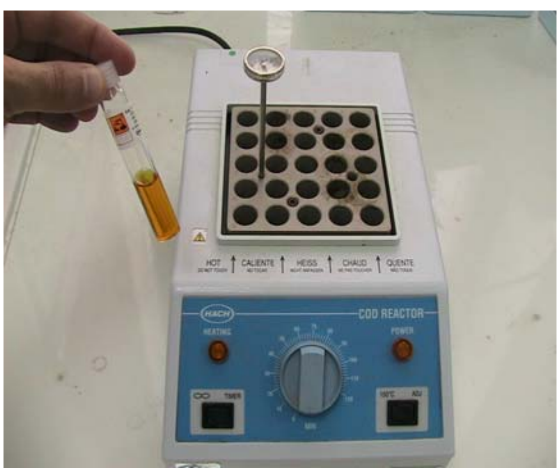
Το απόβλητο της εξόδου του βιολογικού καθαρισμού το οποίο στο εξής θα ονομάζουμε ***«απόβλητο εξόδου»*** παρουσιάζει τιμές COD<1.000mg/L, ουδέτερο έως ελαφρώς αλκαλικό pH (7>pH>7,5) αγωγιμότητα ίση με 2,5 mS/cm και παρουσιάζει υποκίτρινο χρώμα.

Η ηλεκτροχημική επεξεργασία του αποβλήτων έχει ως παρακάτω. Τοποθετείται στο δοχείο ανακυκλοφορίας αρχικός όγκος υγρού αποβλήτου ίσος με 7 λίτρα. Το απόβλητο ηλεκτρολύεται για 2 ώρες, υπό σταθερές συνθήκες. Ένα αρχικό δείγμα λαμβάνεται πριν την έναρξη της ηλεκτρόλυσης και κατόπιν δείγματα των 30 ml λαμβάνονται στα 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 ,90 και 120 λεπτά του πειράματος. Πραγματοποιούνται όλες οι απαραίτητες μετρήσεις και αναλύσεις ως προς: το COD, το TOC, το χρώμα, το pH και τη θερμοκρασία. Προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες τιμές, όπου η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης παρουσιάζει τη μέγιστη απόδοσή της, μεταβάλλεται κάθε φορά κάποια από τις παραμέτρους λειτουργίας του συστήματος. Αυτές είναι η ένταση του ρεύματος, η κατά βάρος συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη (NaCl), η παροχή της αντλίας ανακυκλοφορίας, το είδος του ηλεκτρολύτη και το εναλλακτικό κελί ηλεκτρόλυσης BDD.

4.3 Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης

4.3.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Οι τιμές του COD των δειγμάτων προσδιορίζονται με τη χρωματομετρική μέθοδο. Κάθε δείγμα αφού αραιωθεί κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην περιοχή COD=0-1500mg/L, προστίθεται σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH, το οποίο περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Κατόπιν, τοποθετείται στον αντιδραστήρα COD (COD Reactor HACH, Model 45600) και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150^{o}C. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο (Portable Datalogging spectrophotometer της HACH, DR/2010), σε μήκος κύματος 620 nm. Ο θειικός υδράργυρος που περιέχει κάθε φιαλίδιο εξαλείφει την επίδραση των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωριόντων, ώστε να μην υπάρχει καμία παρεμβολή, είναι για τα συγκεκριμένα φιαλίδια 2000mg/L. Οι συσκευές μέτρησης COD φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 4.2 Χωνευτήρας COD

Εικόνα 4.3 Φασματοφωτόμετρο

4.3.2 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκε στην συσκευή TOC Shimadzu 5050A. Το δείγμα εισέρχεται στον θάλαμο καύσης στους 680^0C ο οποίος περιέχει οξειδωτικό καταλύτη, μετατρέποντας τον άνθρακα σε CO_2 το οποίο ανιχνεύεται (gas analyzer NDIR) και καταγράφεται. Η συσκευή φαίνεται στην παρακάτω **Εικόνα 4.4.**

Εικόνα 4.4 TOC Shimadzu

4.3.3 Μέτρηση Χρώματος

Το χρώμα του νερού αναφέρεται στο «πραγματικό χρώμα», δηλαδή σε αυτό από το οποίο έχει απομακρυνθεί η θολότητα. Μπορεί να αναφερθεί επίσης το φαινόμενο χρώμα για το οποίο οφείλονται διαλυμένες ή αιωρούμενες ουσίες. Για τον λόγο αυτό τα δείγματα φιλτραρίστηκαν πριν την μέτρησή τους. Το χρώμα των δειγμάτων -πορτοκαλί/κίτρινο- μας παραπέμπει στην μέτρηση στα 400-500nm, όμως λόγω του ότι μπορεί να περιέχονται και χρώματα τα οποία εκπέμπουν και σε άλλα μήκη κύματος, προτιμήθηκε να μετρήσουμε το φάσμα του χρώματος από τα 600 έως τα 400nm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονται σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό. Το φασματοφωτόμετρο φαίνεται στην παρακάτω **Εικόνα 4.5.**

Εικόνα 4.5 Φασματοφωτόμετρο UVmini 1240

4.3.4 Μέτρηση pH

Το pH των δειγμάτων μετράται σε ψηφιακό πεχάμετρο, pH Meter Crison GLP21, το οποίο φαίνεται στην παρακάτω **Εικόνα 4.6.**

Εικόνα 4.6 Πεχάμετρο Crison GLP21

Κεφάλαιο 5^{ο}

Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Θα εξεταστεί κάθε πειραματική ακολουθία χωριστά, ώστε τελικά να αποφανθούμε για τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που οδηγούν σε ικανοποιητική μείωση του οργανικού φορτίου αλλά και του χρώματος τόσο για το απόβλητο εισόδου, όσο και για το απόβλητο εξόδου. Η πρώτη πειραματική ακολουθία έχει ως μεταβλητή την ένταση του ρεύματος ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν σταθερές. Εν συνεχεία, αφού βρεθεί η βέλτιστη τιμή της έντασης του ρεύματος, θα πραγματοποιηθούν πειράματα με μεταβλητή την αλατότητα. Αφού βρεθεί η βέλτιστη αλατότητα σε τιμή έντασης ρεύματος ίση με την βέλτιστη η οποία βρέθηκε από την προηγούμενη σειρά πειραμάτων, θα βρεθούν με την ίδια διαδικασία όλες οι βέλτιστες τιμές για τις μεταβλητές που έχουμε ορίσει. Οι παράμετροι – μεταβλητές οι οποίες θα ερευνηθούν είναι οι παρακάτω:

- Ένταση ρεύματος
- Αλατότητα – Συγκέντρωση σε άλας NaCl
- Ηλεκτρολύτης – Συγκέντρωση σε άλας Na_2SO_4
- Ροή – Παροχή αποβλήτου
- Εναλλακτική πειραματική διάταξη – Κελί BDD

Στον παρακάτω **πίνακα 5.1** παρουσιάζονται συνοπτικά τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν για τα Απόβλητα Εισόδου και Εξόδου.

Πίνακας 5.1 Σχεδιασμός πειραμάτων

Μεταβλητές Πειράματος		Αλατότητα σε NaCl						Αλατότητα σε Na_2SO_4	
		0,5%	1%	2%	3%	4%	6%	1%	6%
Ένταση Ρεύματος	10A	✅				✅		☑️	
	20A		✅ ☑️	✅		✅			
	40A				☑️	✅	☑️		☑️
Ροή	0,9L/sec	✅	✅ ☑️	✅	☑️	✅	☑️	☑️	☑️
	0,6L/sec			✅					
Ηλεκτρο-λυτικό κελί	Pt/Ir	✅	✅ ☑️	✅	☑️	✅	☑️	☑️	☑️
	BDD			✅					
120 min		✅	✅ ☑️	✅	☑️	✅	☑️	☑️	☑️
>450 min				✅	☑️				

✅ : Απόβλητο Εξόδου
☑️ : Απόβλητο Εισόδου

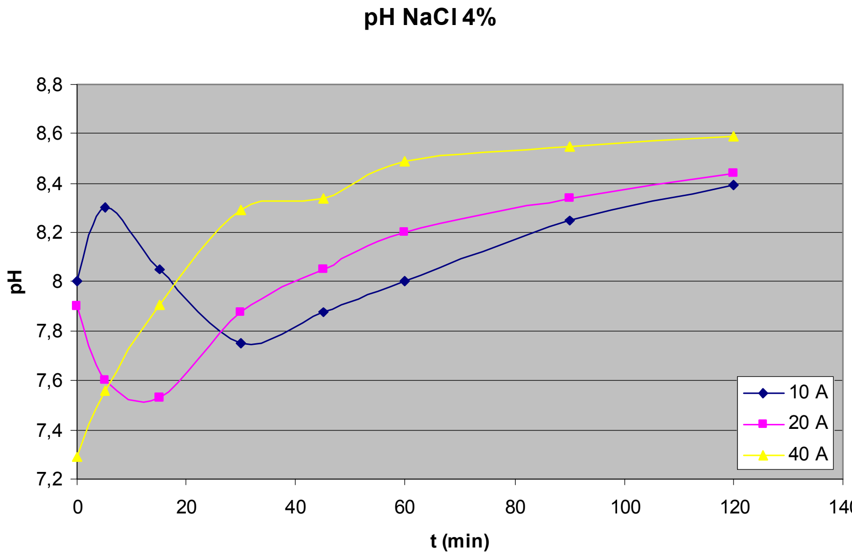
5.2 Απόβλητο Εξόδου

5.2.1 Επίδραση της Έντασης Ρεύματος

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος: 10, 20 και 40Α. Όλες οι άλλες παράμετροι ήταν σταθερές και στα τρία πειράματα. Η αλατότητα ρυθμίστηκε στο 4% (w/v) σε NaCl, η ροή παρέμεινε σταθερή στα 0,9L/sec και η θερμοκρασία παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη στους 25^0C. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται παρακάτω.

5.2.1.1 pH

Με σταθερές τις παραμέτρους του πειράματος εκτός της έντασης ρεύματος έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα για το pH.



Γράφημα 5.1 pH αποβλήτου σε τρεις διαφορετικές τιμές Έντασης ρεύματος

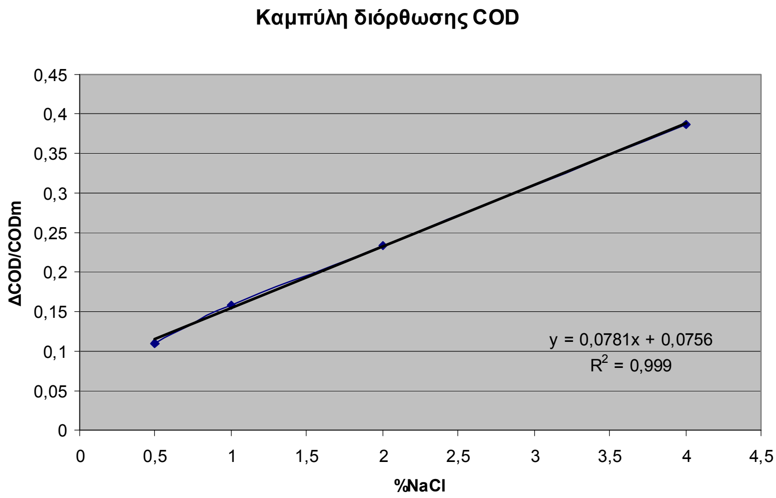
Παρατηρούμε ότι αυξανομένης της έντασης ρεύματος, αυξάνονται αντίστοιχα και οι τιμές του pH. Επίσης και στα τρία πειράματα, η τιμή του pH μετά από 120 λεπτά επεξεργασίας, αυξάνεται και τείνει σε αλκαλικές τιμές(pH=8,5). Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH^- απ' ότι H^+, με αποτέλεσμα την μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες. Η τιμή του pH δεν επηρεάζει την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος για τιμές από 4 έως 10. Γι' αυτόν τον λόγο δεν πραγματοποιήθηκε διόρθωση του pH στην αρχή των πειραμάτων. (Rajkumar)

5.2.1.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Παρατηρείται γενικά ότι οι τιμές του COD είναι φαινομενικά υψηλότερες όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος σε NaCl. Αυτό οφείλεται στην παρεμβολή των ιόντων χλωρίου στη μέθοδο μέτρησης του COD. Τα Cl^- που ελευθερώνονται κατά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου αυξάνουν το οργανικό του φορτίο επομένως αυξάνεται και το COD του διαλύματος. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του COD των αρχικών διαλυμάτων, πριν και μετά την προσθήκη NaCl. Διαπιστώθηκε ότι η απόκλιση της μετρούμενης τιμής COD σε σχέση με την τιμή χωρίς NaCl, εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του NaCl. Για τη διόρθωση των τιμών COD συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αλάτι, κατασκευάσθηκε το ακόλουθο διάγραμμα, όπου ΔCOD είναι η απόκλιση της πραγματικής από τη μετρούμενη τιμή και COD_m η μετρούμενη τιμή.

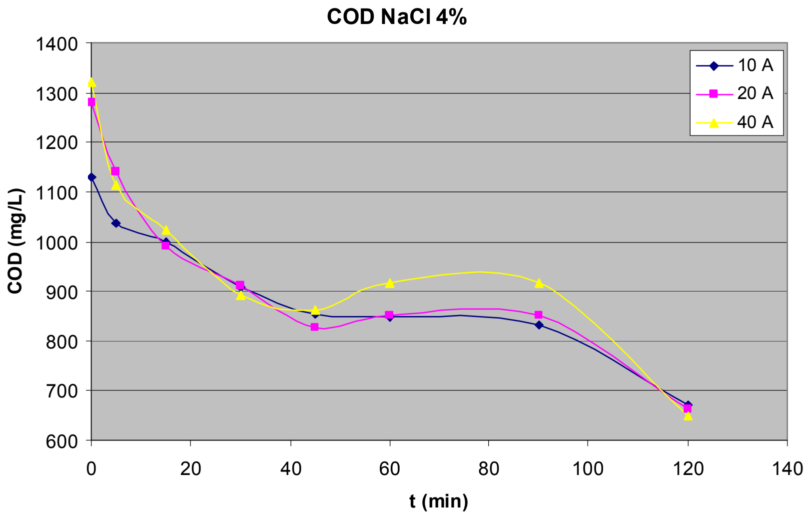
Η ποσότητα θειικού υδραργύρου, που περιέχει κάθε πρότυπο φιαλίδιο μέτρησης COD, εξαλείφει την επίδραση των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωροϊόντων, ώστε να μην υπάρχει καμία παρεμβολή, είναι για τα συγκεκριμένα φιαλίδια 2000mg/L (0,2% NaCl).

Όλα τα παρακάτω γραφήματα τα οποία αφορούν μετρήσεις COD είναι διορθωμένα ως προς την εξίσωση: ΔCOD/CODm = 0,078*(%NaCl) + 0,0756, της καμπύλης του γραφήματος 5.2.



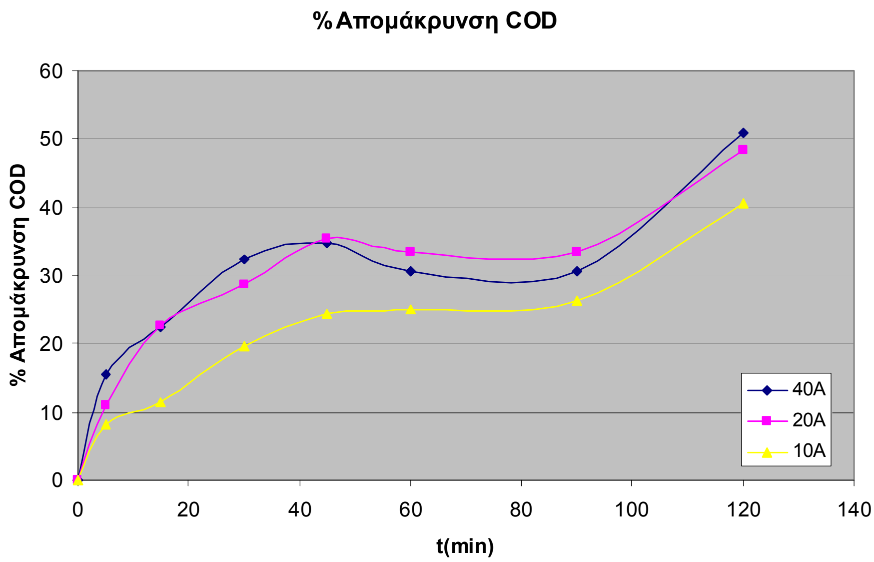
Γράφημα 5.2 Καμπύλη-Εξίσωση διόρθωσης COD

Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα σταθερών συνθηκών ως προς την αλατότητα, την ροή και τον ηλεκτρολύτη. Η μεταβλητή των πειραμάτων είναι η ένταση του ρεύματος με τιμές: 10, 20 και 40Α. Τα διορθωμένα αποτελέσματα του COD φαίνονται στο παρακάτω γράφημα.



Γράφημα 5.3 COD Αποβλήτου Εξόδου σε τρεις διαφορετικές τιμές Έντασης ρεύματος

Μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης του COD φαίνεται να παρουσιάζουν τα πειράματα των 20 και 40Α. Επιπροσθέτως για να αποφανθούμε με ακρίβεια είναι αναγκαίο να σχεδιάσουμε τις καμπύλες απομάκρυνσης COD, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 5.4.

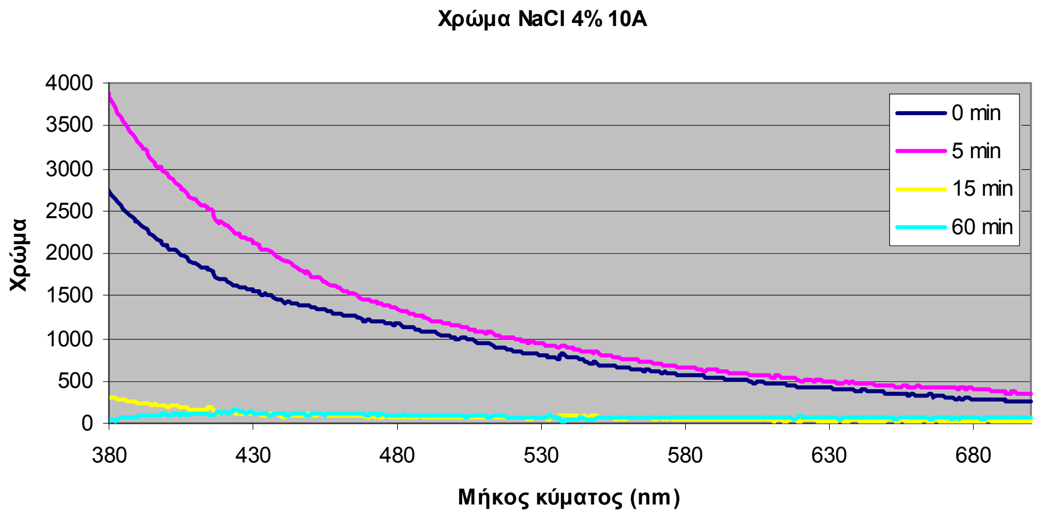


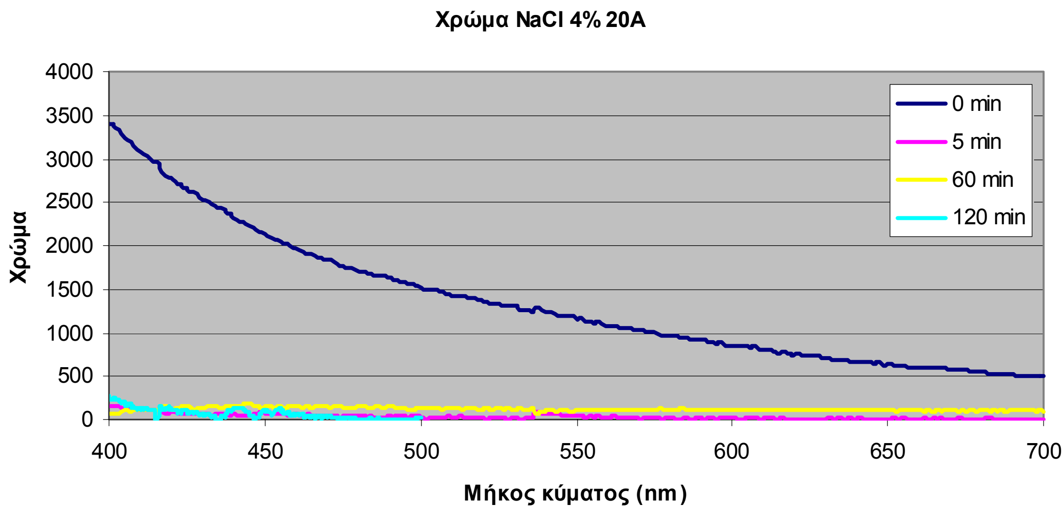
Γράφημα 5.4 %Απομάκρυνση COD

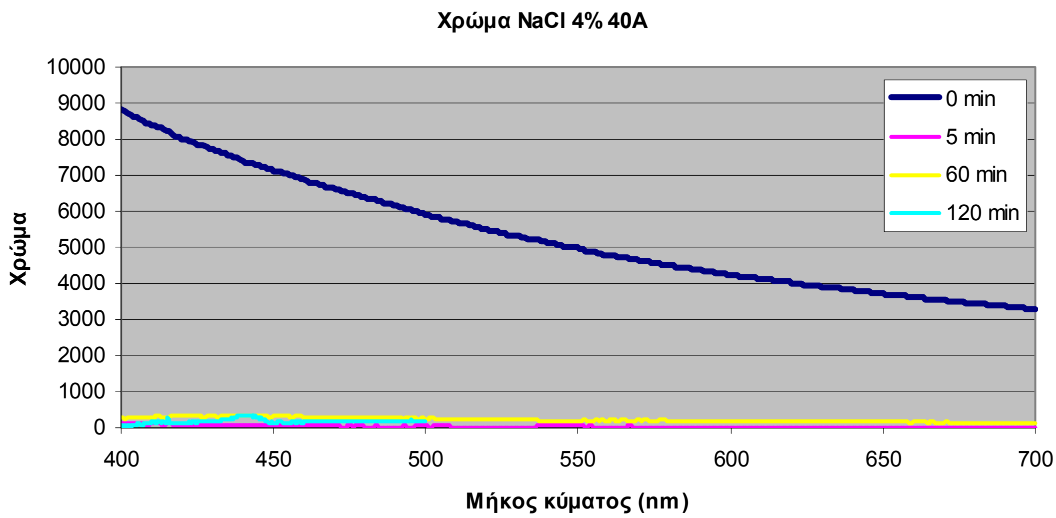
Παρατηρούμε ότι στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε ένταση ρεύματος 20 και 40A, είχαμε **50% απομάκρυνση του COD**, ενώ στο πείραμα των 10A η απομάκρυνση έφτασε το 40%. Στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτροχημικής οξείδωσης η καμπύλη των 40A παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση από την καμπύλη των 20A και αυτή με την σειρά της παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση από την καμπύλη των 10A. Στην συνέχεια, από τα 40 λεπτά της αντίδρασης έως και τα 90 δεν υφίσταται απομάκρυνση το COD για καμία από τις τρείς εντάσεις ρεύματος. Συμπεραίνουμε ότι αυτό προφανώς είναι και το αργό στάδιο της αντίδρασης.

5.2.1.3 Χρώμα

Όπως είναι φανερό από τα τρία παρακάτω διαγράμματα χρώματος **Γραφήματα 5.5**, στα πειράματα των 20 και 40A ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης ενώ για το πείραμα των 10A ικανοποιητικός αποχρωματισμός πραγματοποιείται στα δεκαπέντε λεπτά ηλεκτρόλυσης.







Γραφήματα 5.5 α,β,γ. Απορρόφηση χρώματος σε τρεις διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος

Θα μελετήσουμε πιο συγκεκριμένα τις τιμές του χρώματος για τα 440nm στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης. Η περιοχή αυτή είναι αντιπροσωπευτική για τα δείγματά μας λόγω του κίτρινο-πορτοκαλί χρώματός τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω **πίνακα 5.2.**

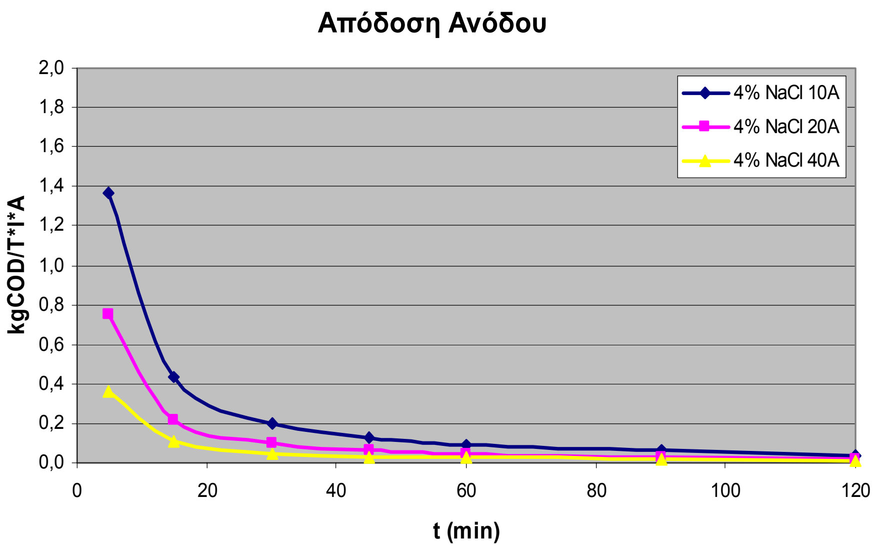
Πίνακας 5.2 Απορρόφηση και απομάκρυνση χρώματος στα πέντε πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης στα 10, 20 και 40A

Πειράματα 4% (w/v) NaCl	**T(min)**	**10A**	**20A**	**40A**
Απομάκρυνση Χρώματος	5	-32%	96%	96%

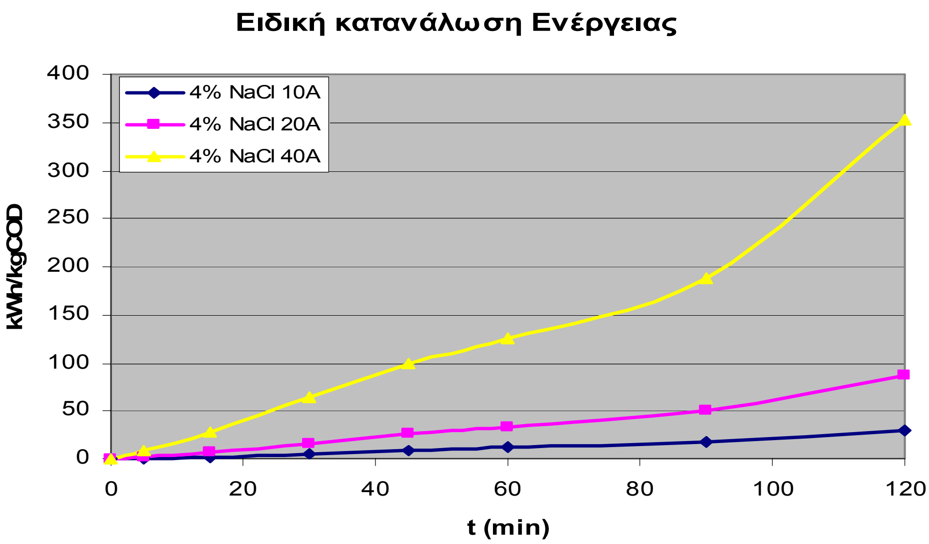
Τα δείγματα των πειραμάτων σε 20 και 40A αποχρωματίστηκαν ικανοποιητικά σε ποσοστό 96%, ενώ το δείγμα των 10A παρουσιάζει αύξηση στην απορρόφηση χρώματος η οποία οφείλεται σε πολυμερείς ενώσεις οι οποίες προκύπτουν στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης λόγω των ιόντων Cl^-. Στα επόμενα λεπτά οι ενώσεις αυτές αποδομούνται και το απόβλητο αποχρωματίζεται. Παρόμοια συμπεριφορά του αποβλήτου εξόδου θα συναντήσουμε και στο απόβλητο εισόδου.

5.2.1.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της ανόδου και η ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος θα υπολογιστεί συναρτήσει της ποσότητας του COD που απομακρύνεται από το απόβλητο. Όπου Τ είναι ο χρόνος σε ώρες, A είναι η επιφάνεια ανόδου σε m^2 και I η ένταση ρεύματος σε Ampere.



Γράφημα 5.6 Απόδοση ανόδου σε ένταση ρεύματος 10, 20 και 40A



Γράφημα 5.7 Ειδική κατανάλωση ενέργειας σε ένταση ρεύματος 10, 20 και 40Α

Η απόδοση της ανόδου μειώνεται όσο αυξάνει η ένταση ρεύματος. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, που δεν ευνοεί την απόδοση της ανόδου. Είναι μέγιστη στα πρώτα 5min της ηλεκτρόλυσης, όπου εκεί γίνεται κυρίως η απομάκρυνση του χρώματος. Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο. Η μείωση της απόδοσης της οξείδωσης οφείλεται στις παράπλευρες αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου. Οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας που ισχύουν όταν οι οργανικές ενώσεις βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, τις εμποδίζουν να φτάσουν στην περιοχή της ανόδου και να αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου, που παράγονται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ + e^-$$

Έτσι οι ρίζες υδροξυλίου, λόγω της μεγάλης δραστικότητάς τους υφίστανται άλλες αντιδράσεις, προς το σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο οξειδώνεται περαιτέρω προς οξυγόνο:

$$2OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$$

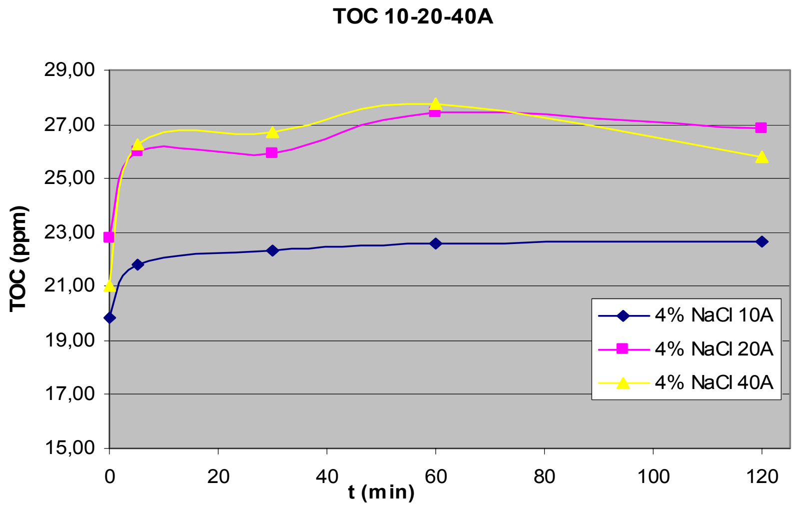
$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι μεγαλύτερη σε μεγαλύτερα επίπεδα αλατότητας και κατά την πάροδο του χρόνου αυξάνεται λόγω της

δυσκολίας της διάσπασης ενώσεων οι οποίες παραμένουν έως το πέρας του πειράματος.
(Rao , 2001)

5.2.1.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ενώ η απομάκρυνση του COD αγγίζει το 50% στα 120 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 5.4**, αντίθετα οι μετρήσεις του TOC παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.8**. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το απόβλητο υφίσταται οξείδωση σε μεγάλο βαθμό, όμως δεν πραγματοποιείται ανοργανοποίηση, δηλαδή η οξείδωση δεν φτάνει στο τελευταίο στάδιο της απομάκρυνσης του άνθρακα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα CO_2.



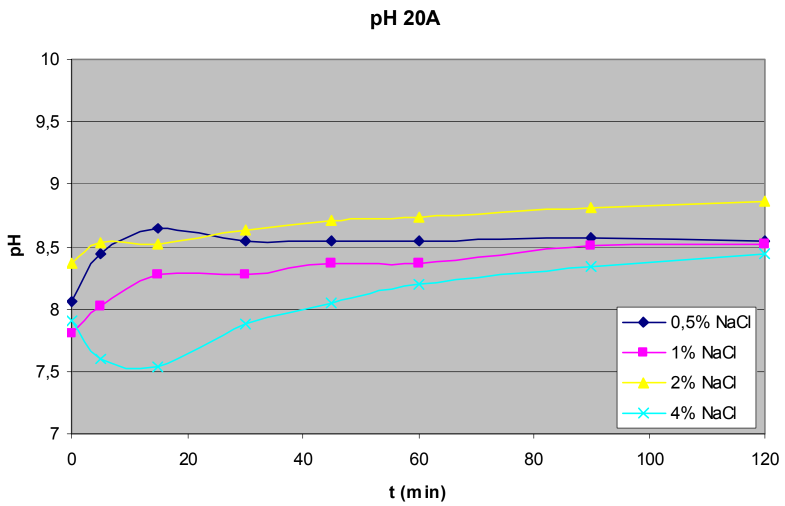
Γράφημα 5.8 TOC αποβλήτου εξόδου για τρεις διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος

5.2.2 Επίδραση της Αλατότητας

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε τέσσερις διαφορετικές τιμές αλατότητας σε NaCl – 0.5, 1, 2 και 4% (w/v). Όλες οι άλλες παράμετροι ήταν σταθεροί και στα τρία πειράματα. Από την προηγούμενη σειρά πειραμάτων διαπιστώνουμε ότι η ένταση ρεύματος των 20A είναι ιδανική διότι αφ ενός αποχρωματίζει σε 5 λεπτά το απόβλητο, αφ ετέρου παρουσιάζει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης COD. Στο πείραμα των 40A έντασης ρεύματος είχαμε παρόμοια απομάκρυνση COD αλλά βρέθηκε ασύμφορη σχετικά με των 20A. Ακολούθως η ένταση του ρεύματος ρυθμίστηκε στα 20A. Η ροή παρέμεινε σταθερή στα 0,9L/sec και η θερμοκρασία παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη στους 25^0C. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται παρακάτω.

5.2.2.1 pH

Με σταθερές τις παραμέτρους του πειράματος εκτός της αλατότητας έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα για το pH.

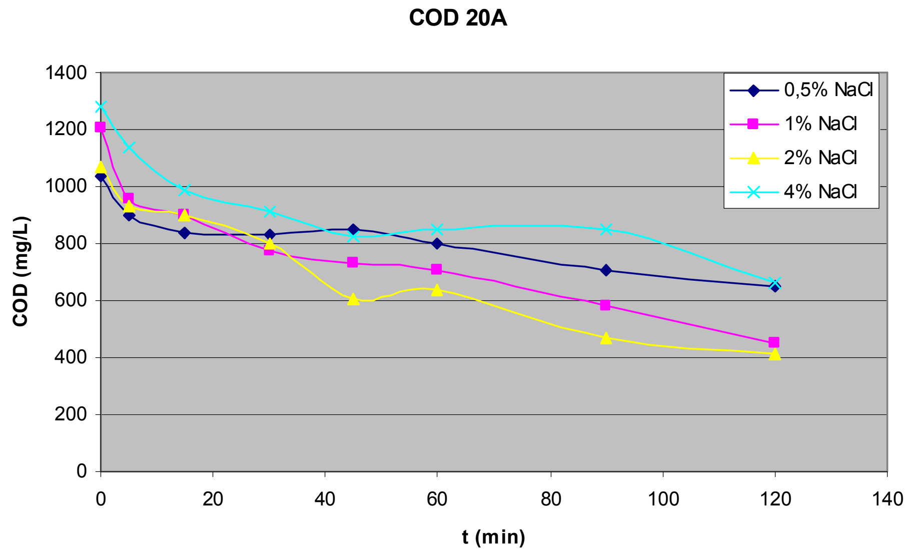


Γράφημα 5.9 pH αποβλήτου εξόδου σε τέσσερις διαφορετικές τιμές Αλατότητας

Παρατηρούμε ότι και στα τέσσερα πειράματα, η τιμή του pH μετά από 120 λεπτά επεξεργασίας, αυξάνεται και τείνει σε αλκαλικές τιμές(pH=8,5). Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH^- απ' ότι H^+, με αποτέλεσμα την μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες. Η τιμή του pH δεν επηρεάζει την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος για τιμές από 4 έως 10. Γι' αυτόν τον λόγο δεν πραγματοποιήθηκε διόρθωση του pH στην αρχή των πειραμάτων.

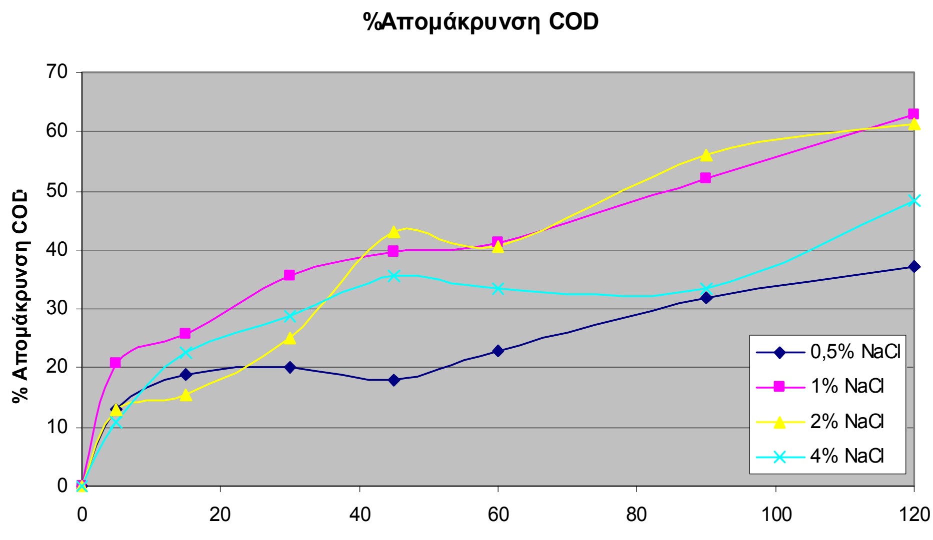
5.2.2.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα σταθερών συνθηκών ως προς την ένταση του ρεύματος, την ροή και τον ηλεκτρολύτη. Η μεταβλητή των πειραμάτων είναι η αλατότητα με τιμές: 0.5, 1, 2 και 4% σε NaCl (w/v). Τα διορθωμένα αποτελέσματα του COD φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 5.10.**



Γράφημα 5.10 COD Αποβλήτου Εξόδου σε 0,5, 1, 2 και 4% (w/v) NaCl

Μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης του COD φαίνεται να παρουσιάζουν τα πειράματα των 2 και 1% σε NaCl (w/v). Επιπροσθέτως για να αποφανθούμε με ακρίβεια είναι αναγκαίο να σχεδιάσουμε τις καμπύλες απομάκρυνσης COD, όπως φαίνεται στο παρακάτω **Γράφημα 5.11.**

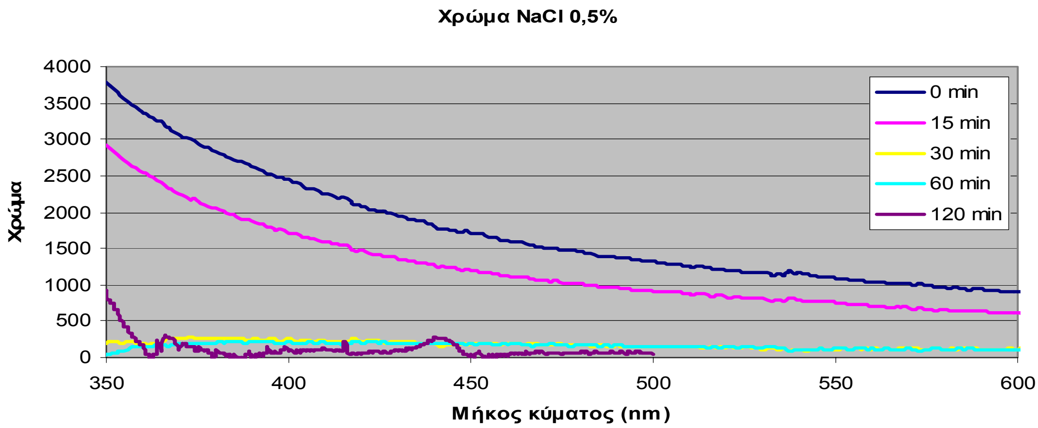


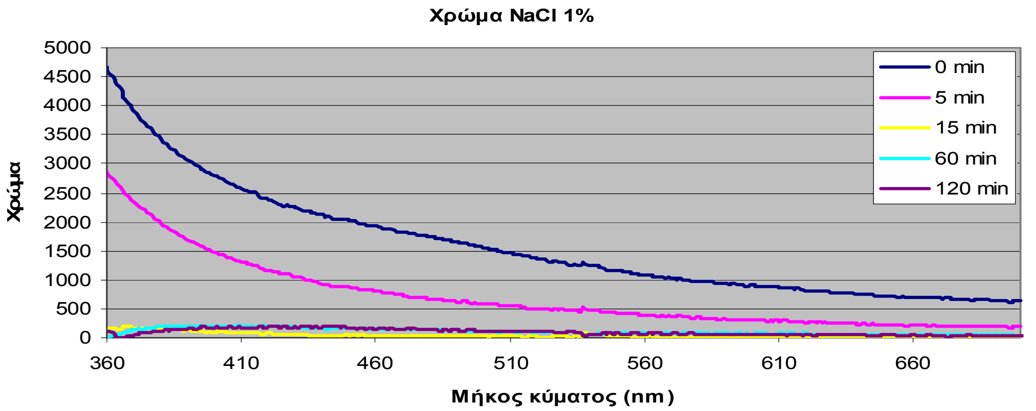
Γράφημα 5.11 %Απομάκρυνση COD

Παρατηρούμε ότι στα πειράματα των 1 και 2% σε NaCl πραγματοποιείται **απομάκρυνση COD που ξεπερνάει το 60%**. Το πείραμα του 4% σε NaCl άγγιξε το 50% και το πείραμα του 0,5% σε NaCl το 37%.

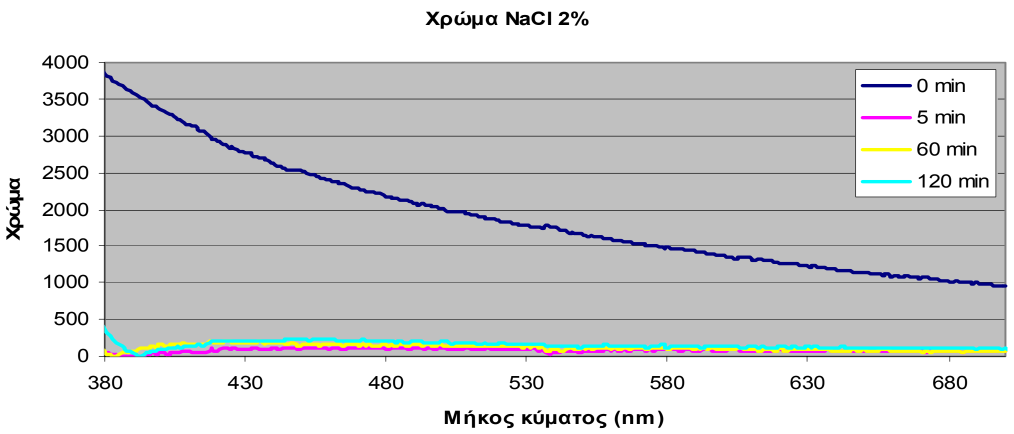
5.2.2.3 Χρώμα

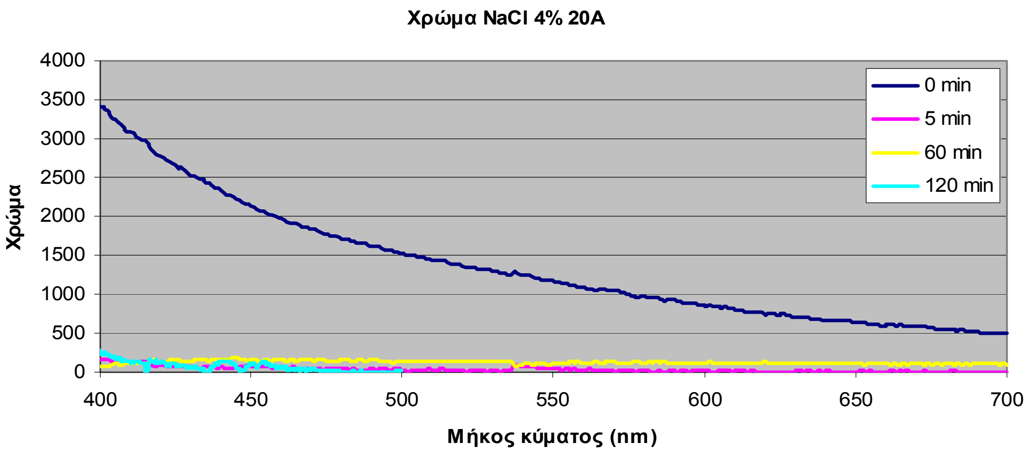
Όπως είναι φανερό από τα τρία παρακάτω γραφήματα χρώματος - **Γραφήματα 5.12**, στα πειράματα των 2 και 4% (w/v) NaCl ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης ενώ για το πείραμα των 0,5 και 1% (w/v) NaCl ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται μετά τα δεκαπέντε λεπτά ηλεκτρόλυσης.





Γραφήματα 5.12 (α,β) Απορρόφηση χρώματος σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος





Γραφήματα 5.12 (γ,δ) Απορρόφηση χρώματος σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος

Θα μελετήσουμε πιο συγκεκριμένα τις τιμές του χρώματος για τα 440nm στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης. Η περιοχή αυτή είναι αντιπροσωπευτική για τα δείγματά μας λόγω του κίτρινο-πορτοκαλί χρώματός τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω **πίνακα 5.3.**

Πίνακας 5.3 Απορρόφηση και απομάκρυνση χρώματος στα πέντε πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης σε 0.5, 1, 2 και 4% (w/v) NaCl

Πειράματα 20A	**T (min)**	**0.5% NaCl**	**1% NaCl**	**2% NaCl**	**4% NaCl**
Απομάκρυνση Χρώματος	5	30%	56%	*96%*	*96%*

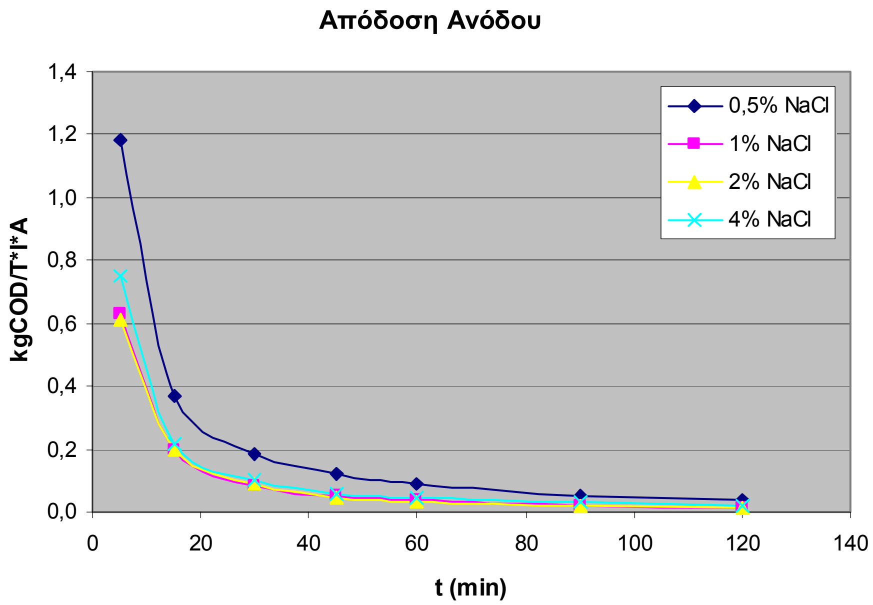
Τα δείγματα των πειραμάτων 2 και 4% (w/v) σε NaCl αποχρωματίστηκαν ικανοποιητικά σε ποσοστό **96%**, ενώ τα δείγματα των 0,5 και 1% (w/v) σε NaCl αποχρωματίστηκαν σε ποσοστά 30 και 56% αντίστοιχα.

Συμπεραίνουμε ότι το πείραμα με 2% αλατότητα, απομακρύνει το COD ικανοποιητικά και το χρώμα σε ποσοστά άνω των 96%. Πρέπει να σημειώσουμε ότι λόγω θορύβου του μηχανήματος ή πιθανών άλλων παραγόντων η πραγματική απομάκρυνση χρώματος στο διάλυμα θα έπρεπε να ήταν άνω του ποσοστού 96%. Οπτικά αντιστοιχεί σε απομάκρυνση χρώματος σε ποσοστό 100% διότι τα διαλύματα μετά την επεξεργασία ήταν τελείως διαυγή και άχρωμα. Στην **Εικόνα 5.1** φαίνεται ο αποχρωματισμός των δειγμάτων αναφοράς του αποβλήτου εξόδου.

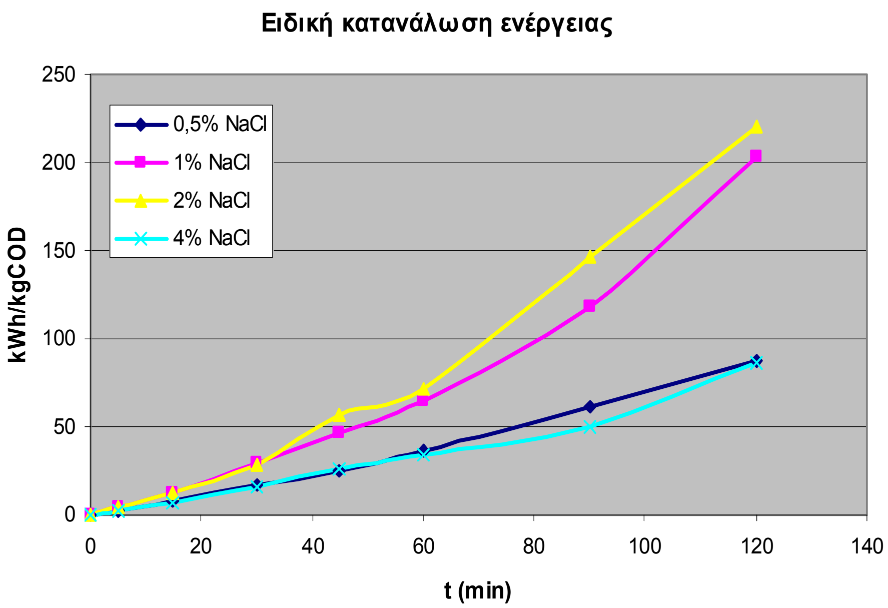
Εικόνα 5.1 Αποχρωματισμός δειγμάτων εξόδου

5.2.2.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της ανόδου και η ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος θα υπολογιστεί συναρτήσει της ποσότητας του COD που απομακρύνεται από το απόβλητο. Όπου Τ είναι ο χρόνος σε ώρες, Α είναι η επιφάνεια ανόδου σε m^2 και Ι η ένταση ρεύματος σε ampere.



Γράφημα 5.13 Απόδοση Ανόδου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος



Γράφημα 5.14 Ειδική κατανάλωση ενέργειας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος

Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο. Η μείωση της απόδοσης της οξείδωσης οφείλεται στις παράπλευρες αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου.

Για τα πειράματα των 0,5 και 1% σε NaCl παρουσιάζεται μετά τα 30 λεπτά μεγάλη απόκλιση σε σχέση με τα άλλα πειράματα. Αυτό οφείλεται στην ανάγκη αύξησης τάσης ρεύματος ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ένταση.

Αυτό έχει επίδραση στην κατανάλωση ενέργειας του πειράματος και ακολούθως στην ειδική κατανάλωση ενέργειας. Η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι μεγαλύτερη σε μεγαλύτερα επίπεδα αλατότητας και κατά την πάροδο του χρόνου αυξάνεται λόγω της δυσκολίας της διάσπασης ενώσεων οι οποίες παραμένουν έως το πέρας του πειράματος.

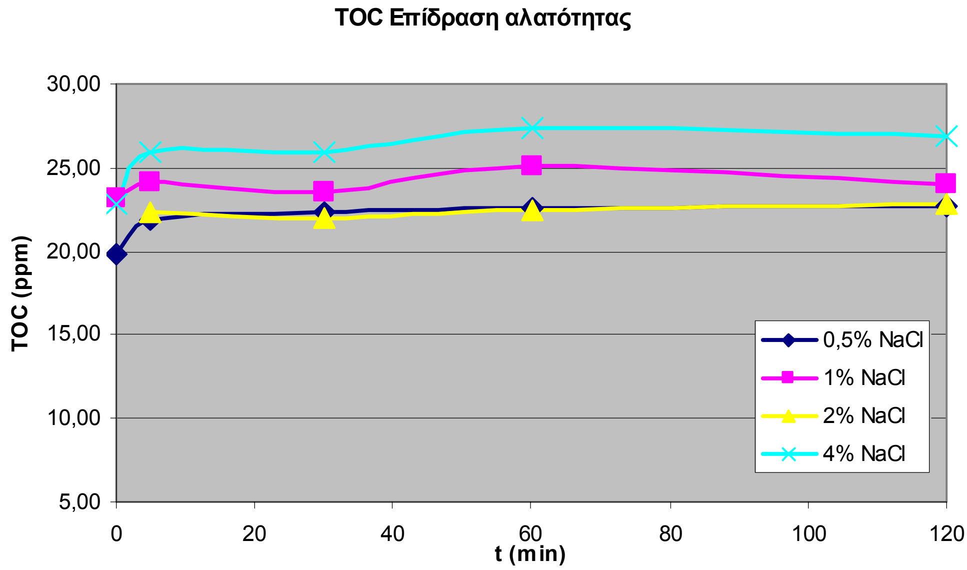
Η κατανάλωση ενέργειας στα πρώτα πέντε λεπτά της επεξεργασίας καθώς και στα 120 φαίνεται στον παρακάτω **Πίνακα 5.4.**

Πίνακας 5.4 Κατανάλωση ενέργειας

	T (min)	0,5% NaCl	1% NaCl	2% NaCl	4% NaCl
Κατανάλωση ενέργειας(kWh)	5	0.017	0.027	0.027	0.017
	120	0.2	0.32	0.32	0.2

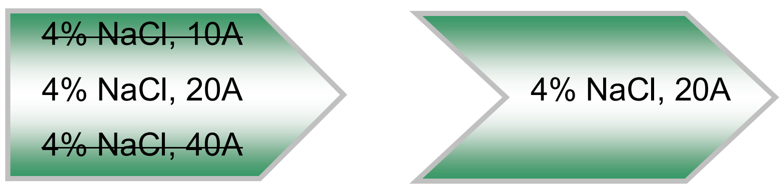
5.2.2.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ενώ η απομάκρυνση του COD ξεπερνάει το 60% στα 120 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 5.11**, αντίθετα οι μετρήσεις του TOC παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.15**. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το απόβλητο υφίσταται οξείδωση σε μεγάλο βαθμό, όμως δεν πραγματοποιείται ανοργανοποίηση, δηλαδή η οξείδωση δεν φτάνει στο τελευταίο στάδιο της απομάκρυνσης του άνθρακα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα CO_2.

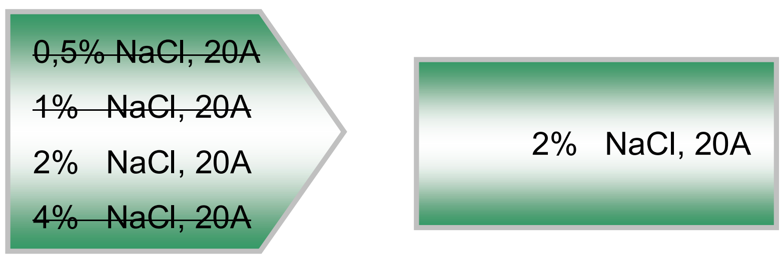


Γράφημα 5.15 TOC αποβλήτου εξόδου για τέσσερις διαφορετικές αλατότητες

Συμπερασματικά, μπορούμε να αποφανθούμε για τις βέλτιστες συνθήκες του πειράματος. Από την πρώτη πειραματική ακολουθία συνολικά καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει το πείραμα με μεταβλητές: 4% (w/v) NaCl και 20A.



Από την δεύτερη ακολουθία πειραμάτων συνολικά καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει το πείραμα με μεταβλητές: 2% NaCl και 20A.



Σε αυτές τις συνθήκες θα πραγματοποιηθούν τα επόμενα πειράματα ώστε να διαπιστωθεί αν χρήζει μεταβολής η ροή, το ηλεκτρολυτικού κελί ή αν χρήζει αλλαγή ηλεκτρολύτη. Το πείραμα με αυτές τις συνθήκες στο εξής ονομάζουμε ως πείραμα αναφοράς.

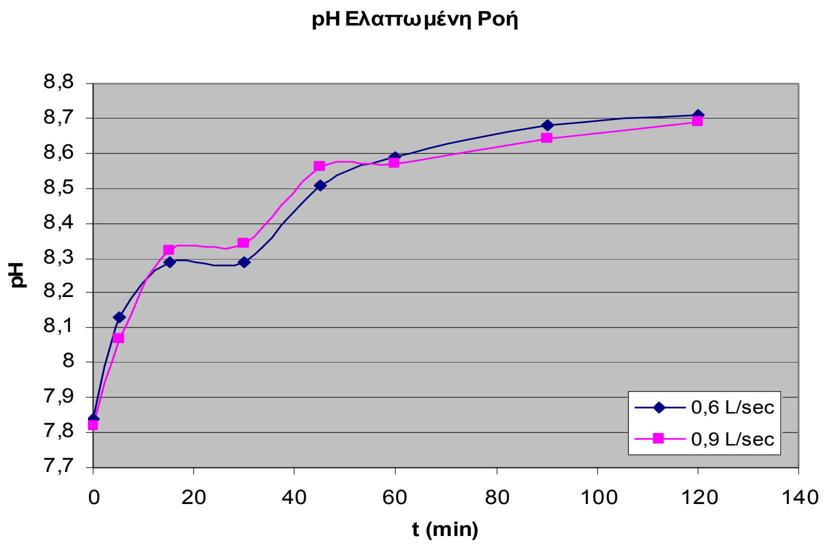
5.2.3 Επίδραση της ροής (παροχής)

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε ελαττωμένη ροή 0,6L/sec αντί της κανονικής ροής 0.9L/sec. Όλες οι άλλες παράμετροι ήταν σταθερές. Η ένταση του ρεύματος ρυθμίστηκε στα 20A. Η αλατότητα ρυθμίστηκε σε 2% σε NaCl και η θερμοκρασία παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη στους $25^{0}C$. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων συγκρίνονται με τα αποτελέσματα του πειράματος αναφοράς που παρουσίασε τις βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες είναι:

- Ένταση ρεύματος: 20A
- Αλατότητα σε NaCl: 2%
- Ροή: 0,9 L/sec

5.2.3.1 pH

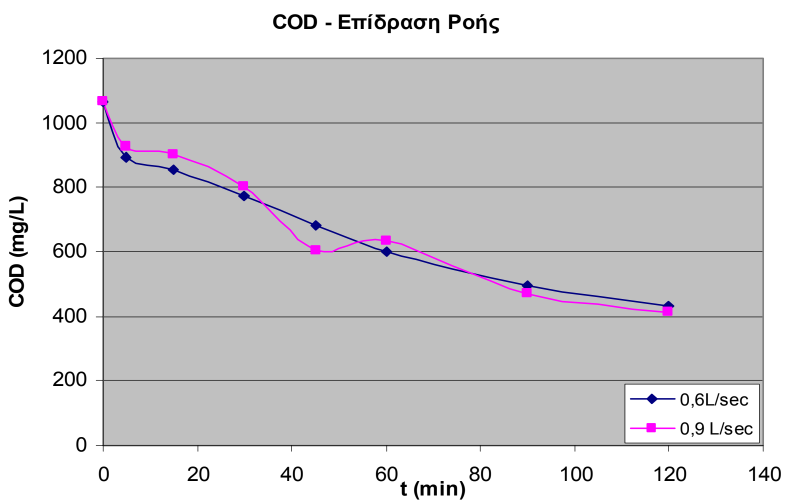
Με σταθερές τις παραμέτρους του πειράματος εκτός της παρατηρούμε ότι και στα δύο πειράματα, η τιμή του pH μετά από 120 λεπτά επεξεργασίας, αυξάνεται και τείνει σε αλκαλικές τιμές(pH=8,7). Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH^- απ’ ότι H^+, με αποτέλεσμα την μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες. Η τιμή του pH δεν επηρεάζει την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος για τιμές από 4 έως 10. Γι’ αυτόν τον λόγο δεν πραγματοποιήθηκε διόρθωση του pH στην αρχή των πειραμάτων.



Γράφημα 5.16 pH αποβλήτου ελαττωμένης ροής

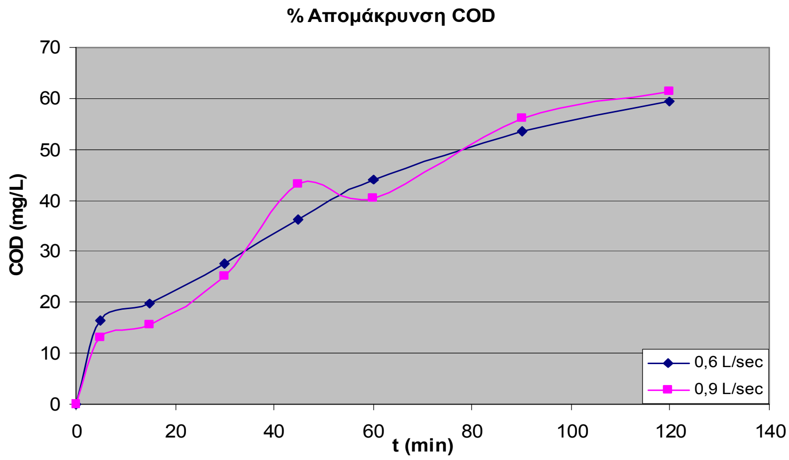
5.2.3.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Πραγματοποιήθηκε πείραμα σταθερών συνθηκών ως προς την ένταση του ρεύματος, αλατότητα και τον ηλεκτρολύτη. Η μεταβλητή των πειραμάτων είναι η ροή με τιμή 0,6L/sec. Τα διορθωμένα αποτελέσματα του COD φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 5.17.**



Γράφημα 5.17 COD Αποβλήτου Εξόδου Ελαττωμένης ροής

Μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης του COD φαίνεται να παρουσιάζει το πείραμα με ροή 0,9L/sec. Επιπροσθέτως για να αποφανθούμε με ακρίβεια είναι αναγκαίο να σχεδιάσουμε τις καμπύλες απομάκρυνσης COD, όπως φαίνεται στο παρακάτω **Γράφημα 5.18.**

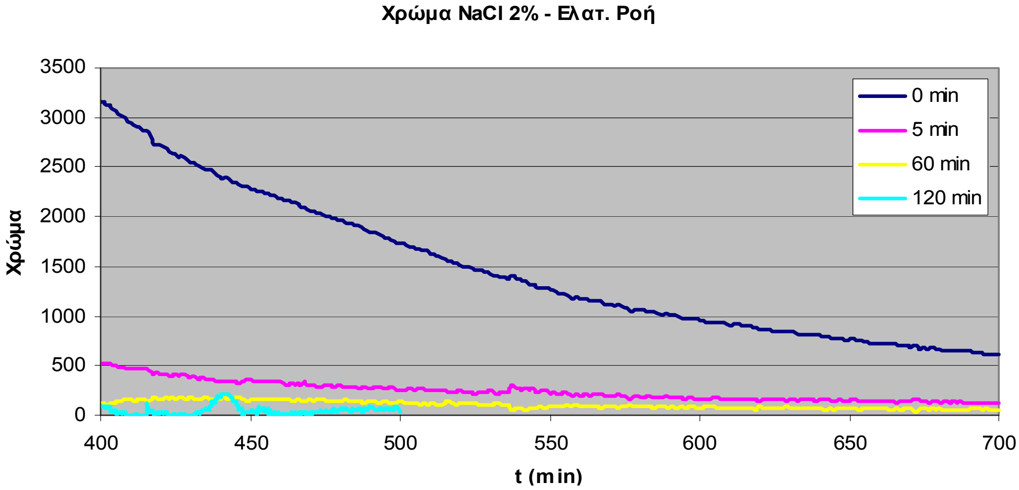


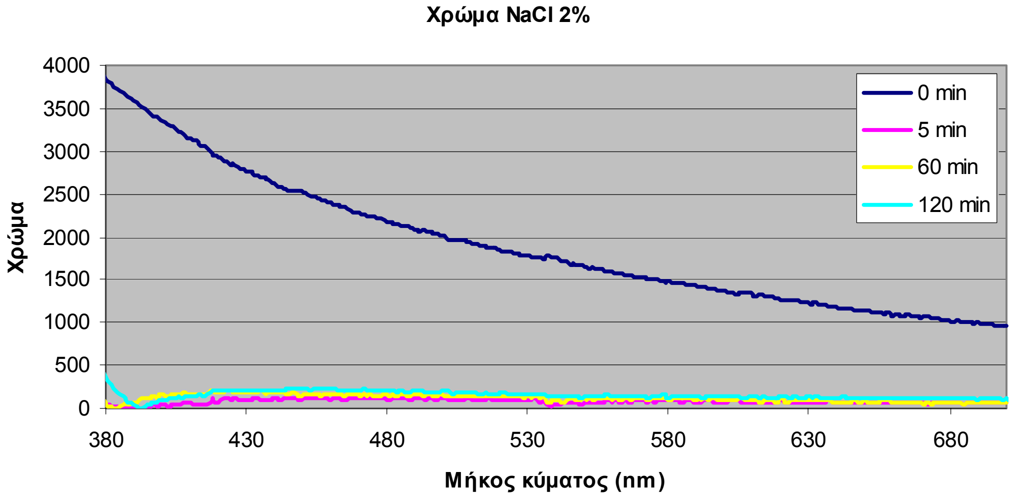
Γράφημα 5.18 %Απομάκρυνση COD Αποβλήτου ελαττωμένης ροής

Παρατηρούμε ότι στα πειράματα πραγματοποιείται **απομάκρυνση COD που ξεπερνάει το 60%**. Τα απόβλητα των πειραμάτων ελαττωμένης ροής και μη, φαίνεται να παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα. Στα 120 λεπτά ηλεκτρόλυσης φθάνουν στο ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης.

5.2.3.3 Χρώμα

Όπως είναι φανερό από τα δύο παρακάτω γραφήματα χρώματος - **Γραφήματα 5.19**, ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης- σε μικρότερα ποσοστά βέβαια για το απόβλητο του πειράματος της ελαττωμένης ροής.





Γραφήματα 5.19 (α,β) Απορρόφηση χρώματος σε 0,6 και 0,9L/sec

Θα μελετήσουμε πιο συγκεκριμένα τις τιμές του χρώματος για τα 440nm στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης. Η περιοχή αυτή είναι αντιπροσωπευτική για τα δείγματά μας λόγω του κίτρινο-πορτοκαλί χρώματός τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω **πίνακα 5.5.**

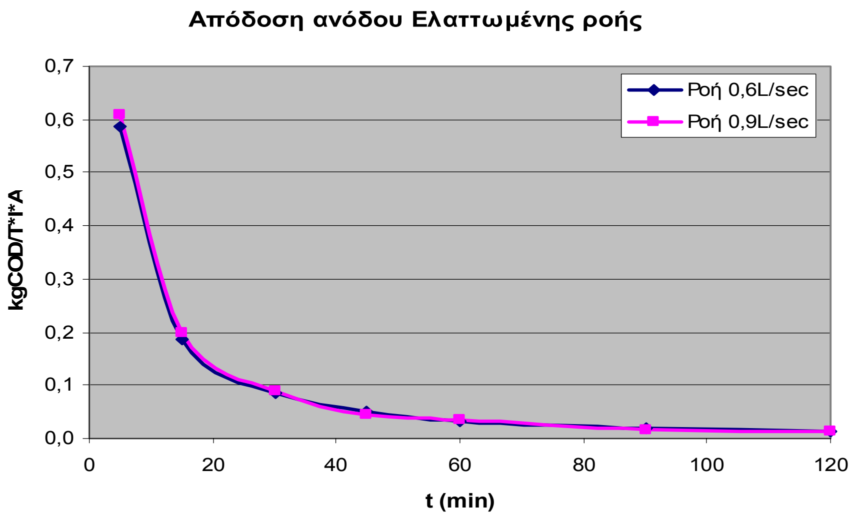
Πίνακας 5.5 Απορρόφηση και απομάκρυνση χρώματος στα πέντε πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης σε 0,6 και 0,9L/sec

Πειράματα 20A	**T (min)**	**Ροή 0,6 L/sec**	**Ροή 0,9 L/sec**
Απομάκρυνση Χρώματος	5	86%	96%

Τα δείγματα των πειραμάτων αποχρωματίστηκαν ικανοποιητικά. Το απόβλητο του πειράματος ελαττωμένης ροής στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης φθάνει το 86%, ενώ το απόβλητο του πειράματος αναφοράς σε ποσοστό **96%.** Συμπερασματικά η μείωση της παροχής δεν ωφελεί την αποδοτικότητα του πειράματος αναφοράς.

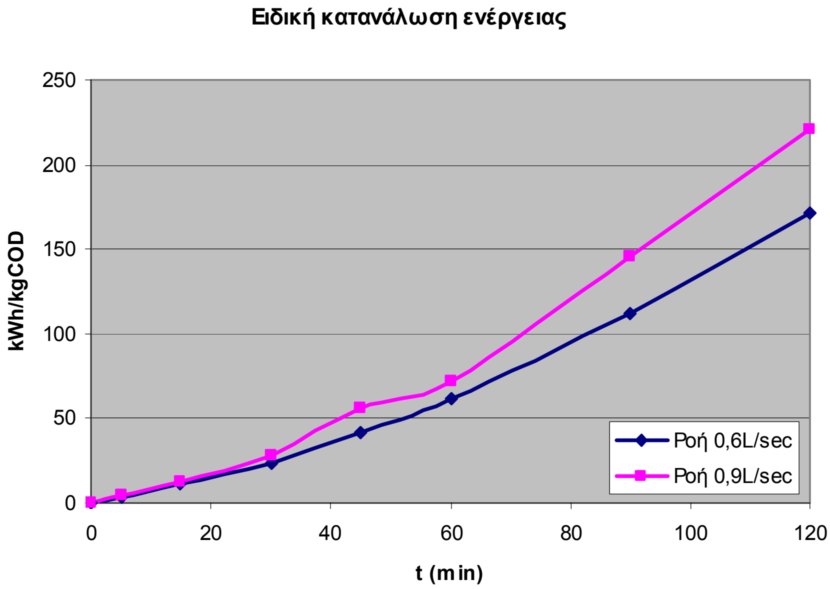
5.2.3.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της ανόδου και η ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος θα υπολογιστεί συναρτήσει της ποσότητας του COD που απομακρύνεται από το απόβλητο. Όπου T είναι ο χρόνος σε ώρες, A είναι η επιφάνεια ανόδου σε m^2 και I η ένταση ρεύματος σε ampere.



Γράφημα 5.20 Απόδοση Ανόδου σε διαφορετικές παροχές

Παρατηρούμε ότι η αλλαγή της παροχής ουσιαστικά δεν επιφέρει κάποια διαφορά στην απόδοση της ανόδου. Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο. Η μείωση της απόδοσης της οξείδωσης οφείλεται στις παράπλευρες αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου.

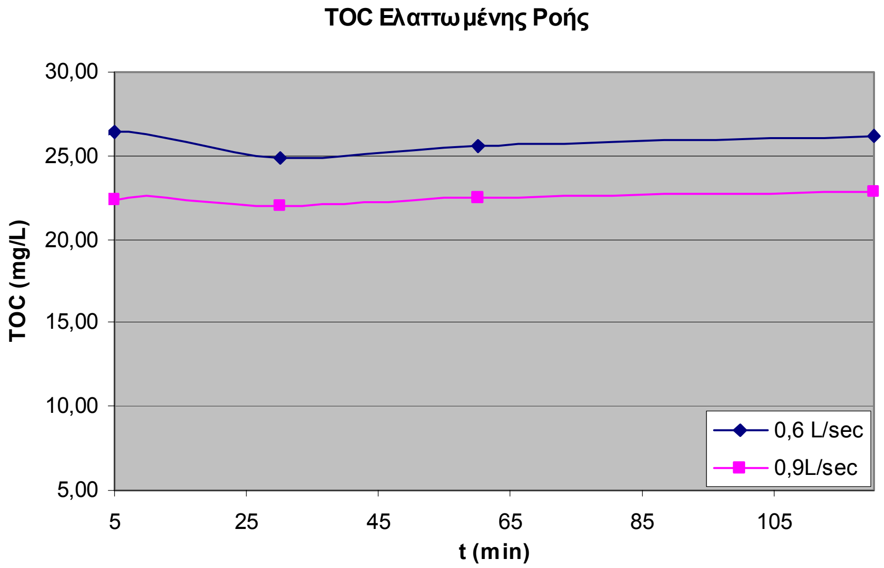


Γράφημα 5.21 Ειδική κατανάλωση ενέργειας σε διαφορετικές παροχές

Η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι όμοια για τις δύο παροχές έως το χρονικό διάστημα των 30 λεπτών, στην συνέχεια η παροχή των 0,9L/sec αυξάνεται έως και 20% στα 120 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας.

5.2.3.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ενώ η απομάκρυνση του COD ξεπερνάει το 60% στα 120 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 5.18**, αντίθετα οι μετρήσεις του TOC παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.22**. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το απόβλητο υφίσταται οξείδωση σε μεγάλο βαθμό, όμως δεν πραγματοποιείται ανοργανοποίηση, δηλαδή δεν φτάνει στο τελευταίο στάδιο της απομάκρυνσης του άνθρακα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα CO_2.



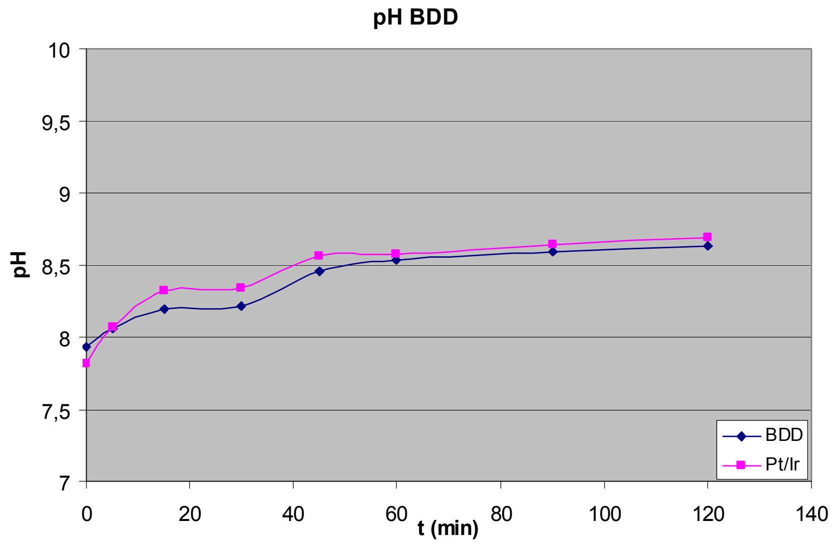
Γράφημα 5.22 TOC αποβλήτου εξόδου σε διαφορετικές παροχές

5.2.4 Επίδραση ηλεκτρολυτικής Διάταξης

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί BDD (boron-doped diamond) αντί του ηλεκτρολυτικού κελιού Pt/Ir που χρησιμοποιήθηκε για τα υπόλοιπα πειράματα. Όλες οι άλλες παράμετροι ήταν σταθεροί σύμφωνα με τις παραμέτρους του πειράματος αναφοράς. Η ένταση του ρεύματος ρυθμίστηκε στα 20A. Η αλατότητα ρυθμίστηκε σε 2% (w/v) σε NaCl, η ροή στα 0,9L/sec και η θερμοκρασία παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη στους 25^0C. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων συγκρίνονται με τα αποτελέσματα του πειράματος αναφοράς που παρουσίασε τις βέλτιστες συνθήκες.

5.2.4.1 pH

Η μεταβολή του pH με τον χρόνο για το πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε εναλλακτικό ηλεκτρολυτικό κελί συγκριτικά με την μεταβολή του pH στο πείραμα αναφοράς φαίνεται στο Γράφημα 5.23.

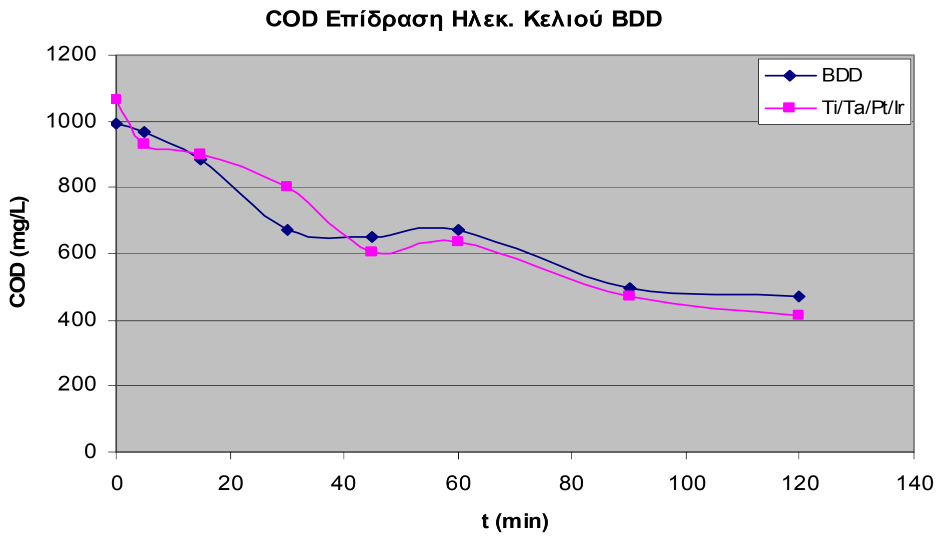


Γράφημα 5.23 pH αποβλήτου εξόδου σε BDD

Παρατηρούμε ότι και στα δύο πειράματα, η τιμή του pH μετά από 120 λεπτά επεξεργασίας, αυξάνεται και τείνει σε αλκαλικές τιμές(pH=8,7). Η μεταβολή του pH στις δύο περιπτώσεις σχεδόν ταυτίζεται.

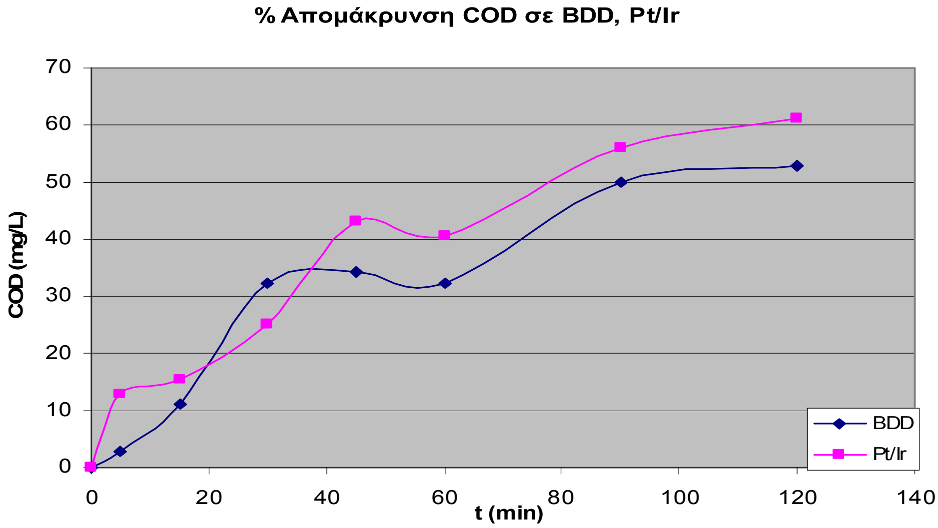
5.2.4.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Πραγματοποιήθηκε πείραμα σε απόβλητο εξόδου σε εναλλακτικό ηλεκτρολυτικό κελί BDD. Τα διορθωμένα αποτελέσματα του COD φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 5.24.**



Γράφημα 5.24 COD Αποβλήτου Εξόδου Ελαττωμένης ροής

Μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης του COD φαίνεται να παρουσιάζει το πείραμα με ηλεκτρολυτικό κελί Pt/Ir. Επιπροσθέτως για να αποφανθούμε με ακρίβεια είναι αναγκαίο να σχεδιάσουμε τις καμπύλες απομάκρυνσης COD, όπως φαίνεται στο παρακάτω **Γράφημα 5.25.**

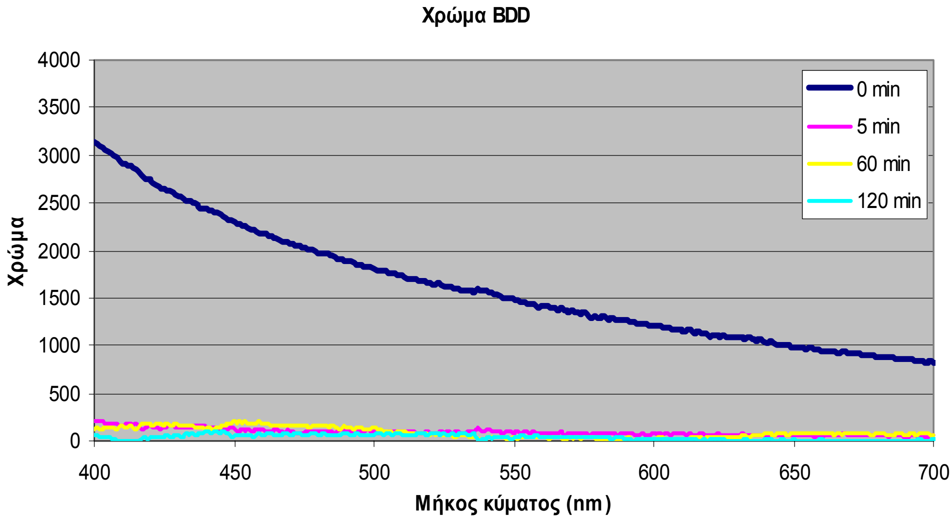


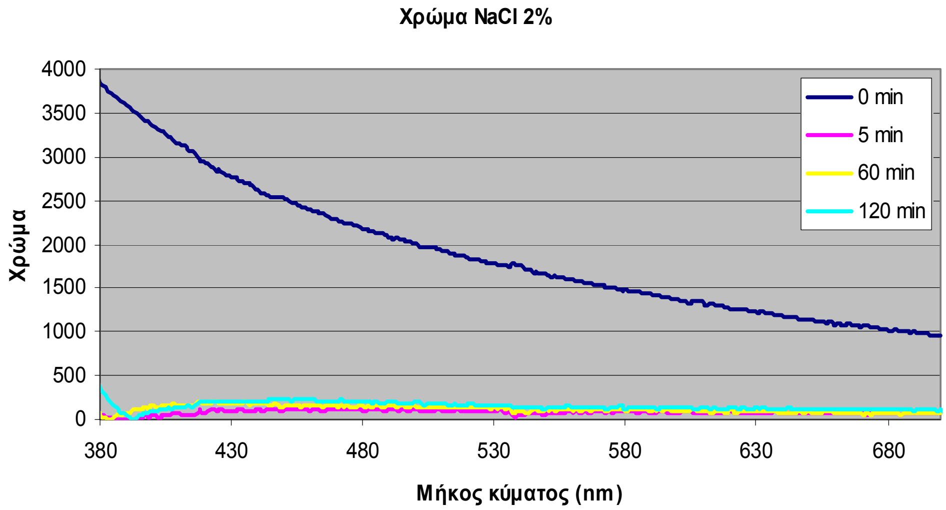
Γράφημα 5.25 %Απομάκρυνση COD Αποβλήτου BDD, Pt/Ir

Τα απόβλητα των πειραμάτων του ηλεκτρολυτικού κελιού Pt/Ir παρουσιάζουν μείωση του COD κατά **61%** ενώ του ηλεκτρολυτικού κελιού BDD **53%** στα 120 λεπτά επεξεργασίας. Εντούτοις στα πρώτα λεπτά της ηλεκτροχημικής οξείδωσης το ηλεκτρολυτικό κελί Pt/Ir έχει μεγαλύτερη απόδοση.

5.2.4.3 Χρώμα

Όπως είναι φανερό από τα δύο παρακάτω γραφήματα χρώματος - **Γραφήματα 5.26**, ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης.





Γραφήματα 5.26 (α,β) Απορρόφηση χρώματος σε απόβλητο από BDD, Pt/Ir

Φαινομενικά τα δύο γραφήματα ομοιάζουν. Γι' αυτόν το λόγο θα μελετήσουμε πιο συγκεκριμένα τις τιμές του χρώματος για τα 440nm στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης. Η περιοχή αυτή είναι αντιπροσωπευτική για τα δείγματά μας λόγω του κίτρινο-πορτοκαλί χρώματός τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω **πίνακα 5.6.**

Πίνακας 5.6 Απορρόφηση και απομάκρυνση χρώματος στα πέντε πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης σε απόβλητο από BDD, Pt/Ir

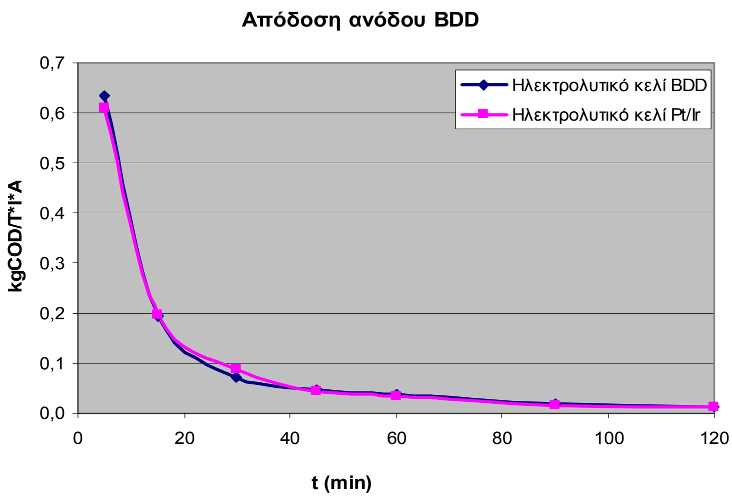
Πειράματα 20A	**T (min)**	**BDD**	**Pt/Ir**
Απομάκρυνση Χρώματος	5	91%	96%

Τα δείγματα των πειραμάτων αποχρωματίστηκαν ικανοποιητικά. Το απόβλητο του πειράματος Pt/Ir (πειράματος αναφοράς) στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης φθάνει το **96%**, ενώ το απόβλητο του πειράματος σε ηλεκτρολυτικό κελί BDD **91%.**

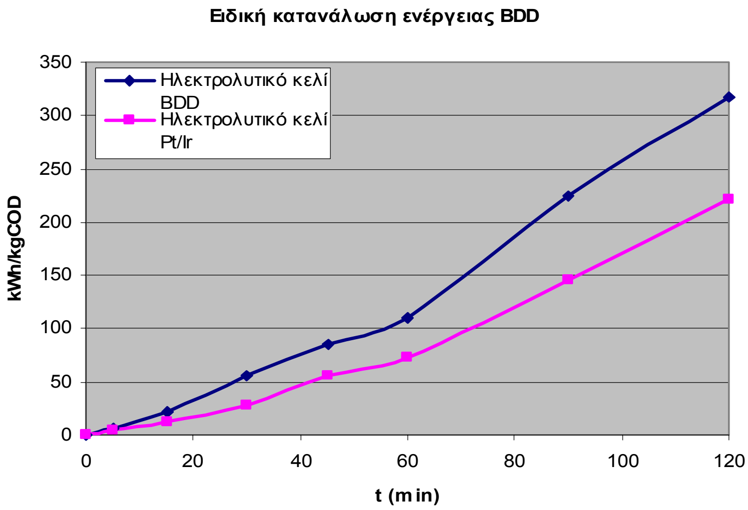
5.2.4.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της ανόδου και η ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος θα υπολογιστεί συναρτήσει της ποσότητας του COD που απομακρύνεται από το απόβλητο. Όπου T είναι ο χρόνος σε ώρες, A είναι η επιφάνεια ανόδου σε m^2 και I η ένταση ρεύματος σε Ampere.

Παρατηρούμε ότι η αλλαγή της πειραματικής διάταξης (ηλεκτρολυτικού κελιού) ουσιαστικά δεν επιφέρει κάποια διαφορά στην απόδοση της ανόδου. Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο.



Γράφημα 5.27 Απόδοση Ανόδου σε BDD και Pt/Ir

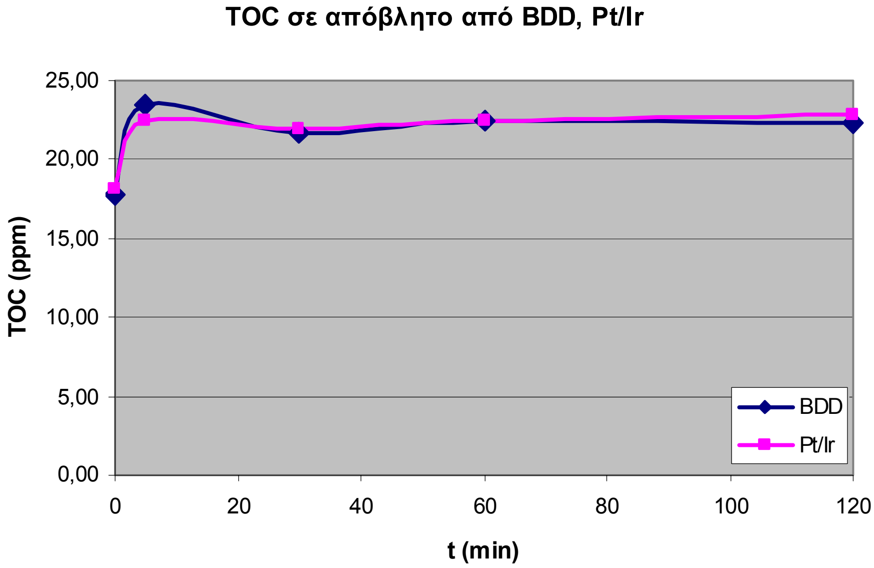


Γράφημα 5.28 Ειδική κατανάλωση ενέργειας σε BDD και Pt/Ir

Η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι μεγαλύτερη στο ηλεκτρολυτικό κελί BDD για τον λόγο ότι αυτή η πειραματική διάταξη για τιμή έντασης ρεύματος 20A χρειάζεται μεγαλύτερη τάση. Έτσι η ειδική κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται σε σχέση με το κελί Pt/Ir έως και 30% στα 120 λεπτά ηλεκτροχημικής οξείδωσης.

5.2.4.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ενώ η απομάκρυνση του COD ξεπερνάει το 60% στα 120 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 5.25**, αντίθετα οι μετρήσεις του TOC παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.29**. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το απόβλητο υφίσταται οξείδωση σε μεγάλο βαθμό, όμως δεν πραγματοποιείται ανοργανοποίηση, δηλαδή δεν φτάνει στο τελευταίο στάδιο της απομάκρυνσης του άνθρακα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα CO_2. Η μεταβολή του TOC στα δύο πειράματα σχεδόν ταυτίζεται.



Γράφημα 5.29 TOC αποβλήτου εξόδου σε ηλεκτρολυτικό κελί BDD, Pt/Ir

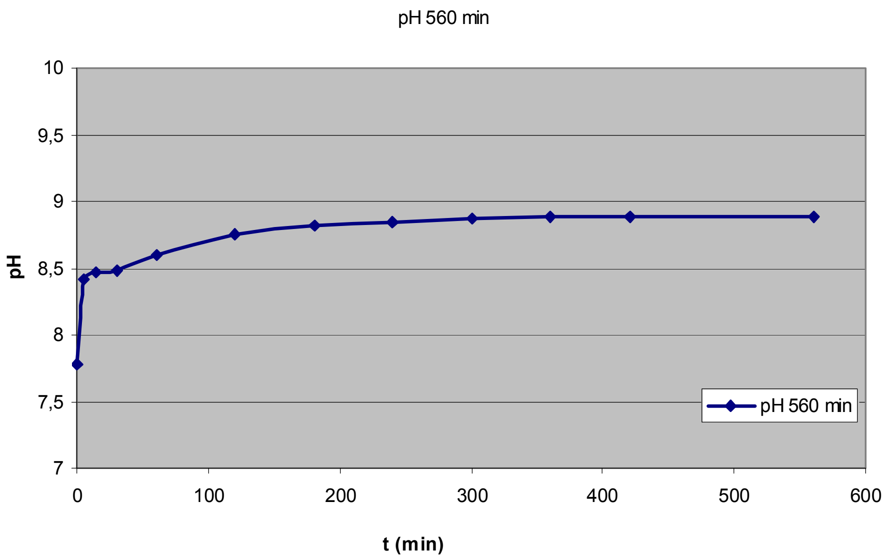
5.2.5 Πείραμα μεγάλης διάρκειας

Αφού εξετάστηκε κάθε πειραματική ακολουθία χωριστά, ώστε τελικά να αποφανθούμε για τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που οδηγούν σε ικανοποιητική μείωση του οργανικού φορτίου αλλά και του χρώματος για το απόβλητο εξόδου, θεωρήθηκε αναγκαίο να πραγματοποιήσουμε ένα πείραμα με τις βέλτιστες συνθήκες για 560 λεπτά, ώστε να παρατηρήσουμε τις συμπεριφορές των διάφορων παραμέτρων σε βάθος χρόνου.

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί Pt/Ir που χρησιμοποιήθηκε για τα υπόλοιπα πειράματα. Όλες οι άλλες παράμετροι ήταν σταθεροί σύμφωνα με τις παραμέτρους του πειράματος αναφοράς. Η ένταση του ρεύματος ρυθμίστηκε στα 20A. Η αλατότητα ρυθμίστηκε σε 2% (w/v) σε NaCl, η ροή στα 0,9L/sec και η θερμοκρασία παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη στους 25^0C. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας.

5.2.5.1 pH

Η μεταβολή του pH με τον χρόνο για 560 λεπτά φαίνεται στο **Γράφημα 5.30.**

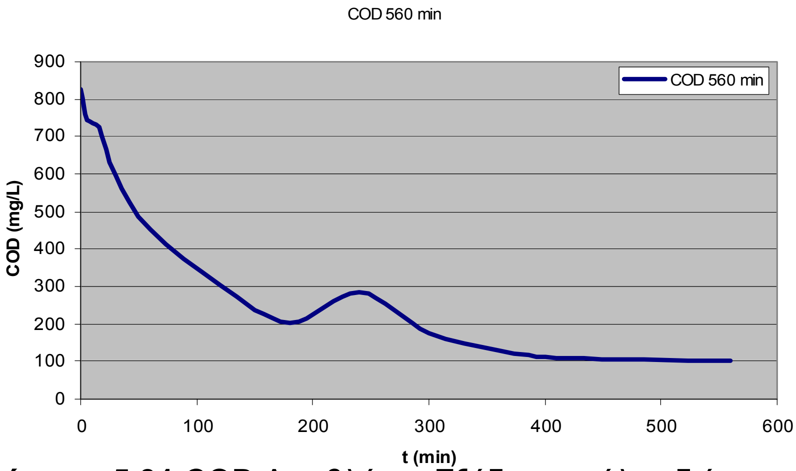


Γράφημα 5.30 pH πειράματος μεγάλης διάρκειας

Παρατηρούμε ότι η τιμή του pH μετά από 560 λεπτά επεξεργασίας, αυξάνεται και τείνει σε αλκαλικές τιμές(pH=8,85). Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH^- απ' ότι H^+, με αποτέλεσμα την μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες. Η τιμή του pH δεν επηρεάζει την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος για τιμές από 4 έως 10. Γι' αυτόν τον λόγο δεν πραγματοποιήθηκε διόρθωση του pH στην αρχή των πειραμάτων.

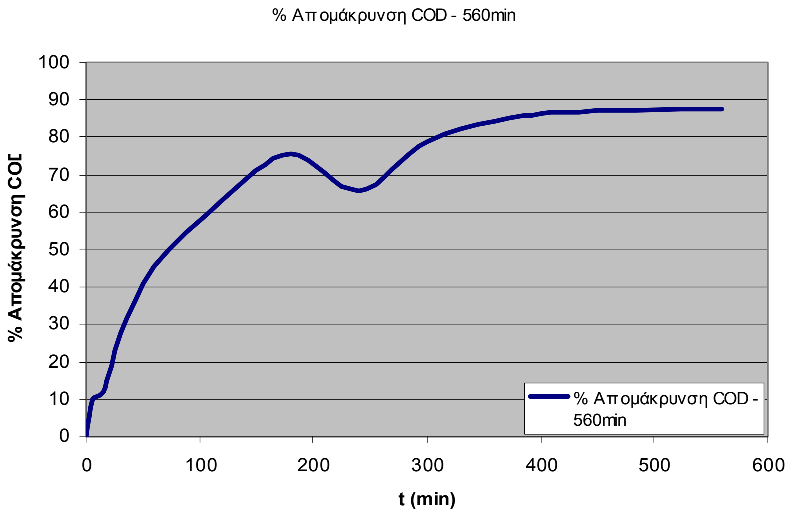
5.2.5.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Πραγματοποιήθηκε πείραμα αναφοράς μεγάλης διάρκειας σταθερών συνθηκών ως προς την ένταση του ρεύματος, αλατότητα και τον ηλεκτρολύτη και την ροή. Τα διορθωμένα αποτελέσματα του COD φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 5.31.**



Γράφημα 5.31 COD Αποβλήτου Εξόδου μεγάλης διάρκειας

Μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης του COD φαίνεται να παρουσιάζει το πείραμα μεγάλης διάρκειας. Επιπροσθέτως για να αποφανθούμε με ακρίβεια είναι αναγκαίο να σχεδιάσουμε την καμπύλη απομάκρυνσης COD, όπως φαίνεται στο παρακάτω **Γράφημα 5.32.**

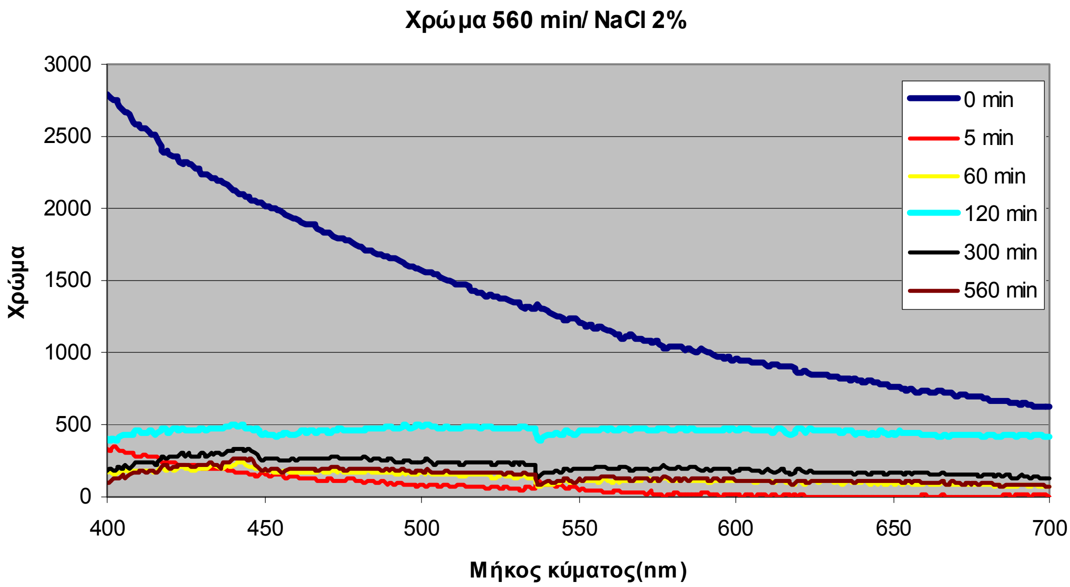


Γράφημα 5.32 %Απομάκρυνση COD Αποβλήτου μεγάλης διάρκειας

Παρατηρούμε ότι στο πείραμα στα 300 λεπτά πραγματοποιείται απομάκρυνση COD που αγγίζει το 80% και στα 560 λεπτά πραγματοποιείται απομάκρυνση COD που αγγίζει το 90%.

5.2.5.3 Χρώμα

Οι μεταβλητές του πειράματος είναι οι μεταβλητές αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Η μέτρηση της απορρόφησης χρώματος είναι όμοια με αυτή του **γραφήματος 5.19**. Στα επιπλέον λεπτά της ηλεκτροχημικής οξείδωσης η απορρόφηση χρώματος παραμένει περίπου στα ίδια επίπεδα με αυτά των πέντε λεπτών, δηλαδή απορρόφηση χρώματος άνω του 91%. Στα 120 λεπτά καταγράφηκε αύξηση στην απορρόφηση, αλλά στην συνέχεια μειώθηκε σταδιακά η απορρόφηση σε επίπεδα άνω του 90%.



Γράφημα 5.33 Απορρόφηση χρώματος αποβλήτου εξόδου μεγάλης διάρκειας

Θα μελετήσουμε πιο συγκεκριμένα τις τιμές του χρώματος για τα 440nm στα πρώτα πέντε, στα 120 και στα 560 λεπτά της ηλεκτρόλυσης. Η περιοχή αυτή είναι αντιπροσωπευτική για τα δείγματά μας λόγω του κίτρινο-πορτοκαλί χρώματός τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω **πίνακα 5.7.**

Πίνακας 5.7 Απορρόφηση και απομάκρυνση χρώματος σε πείραμα μεγάλης διάρκειας

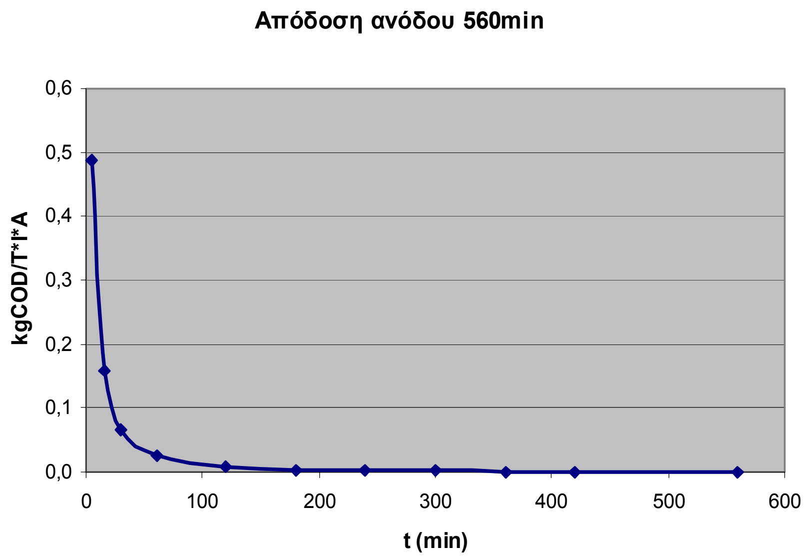
Πείραμα αναφοράς	**t (min)**		
	5	**120**	**560**
Απομάκρυνση Χρώματος	91%	77%	93%

Τα δείγματα των πειραμάτων αποχρωματίστηκαν ικανοποιητικά. Το απόβλητο του πειράματος Pt/Ir (πειράματος αναφοράς) στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτρόλυσης φθάνει το 96%. Σε συνδυασμό με την σημαντική μείωση του COD συμπεραίνουμε πως η ηλεκτροχημική οξείδωση στις βέλτιστες συνθήκες μπορεί να θεωρηθεί ως μια αποδοτική μέθοδος απορρύπανσης.

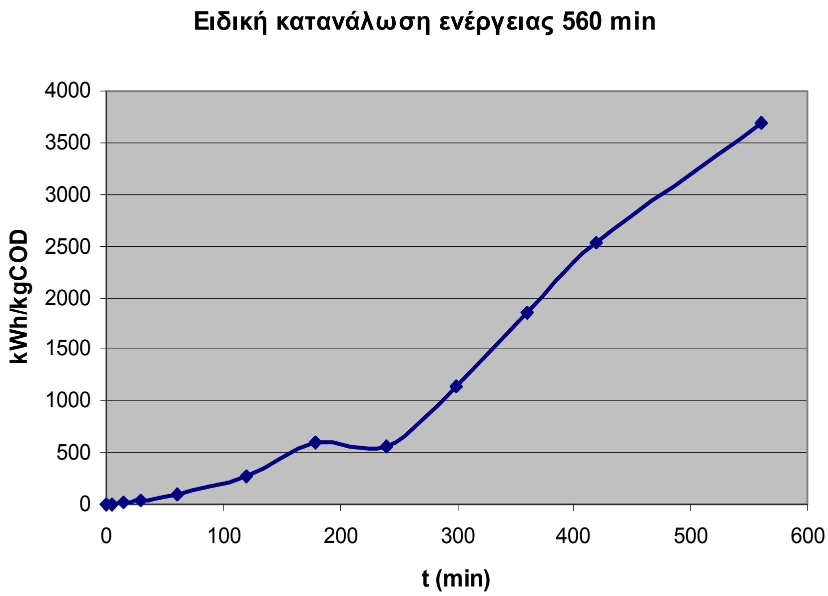
5.2.5.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της ανόδου και η ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος θα υπολογιστεί συναρτήσει της ποσότητας του COD που απομακρύνεται από το απόβλητο. Όπου T είναι ο χρόνος σε ώρες, A είναι η επιφάνεια ανόδου σε m^2 και I η ένταση ρεύματος σε Ampere.

Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο. Η μείωση της απόδοσης της οξείδωσης η οποία μπορεί να οφείλεται στις παράπλευρες αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου, μετά το πέρας των 120 λεπτών παίρνει σχεδόν μηδενικές τιμές.



Γράφημα 5.34 Απόδοση Ανόδου σε 560 min

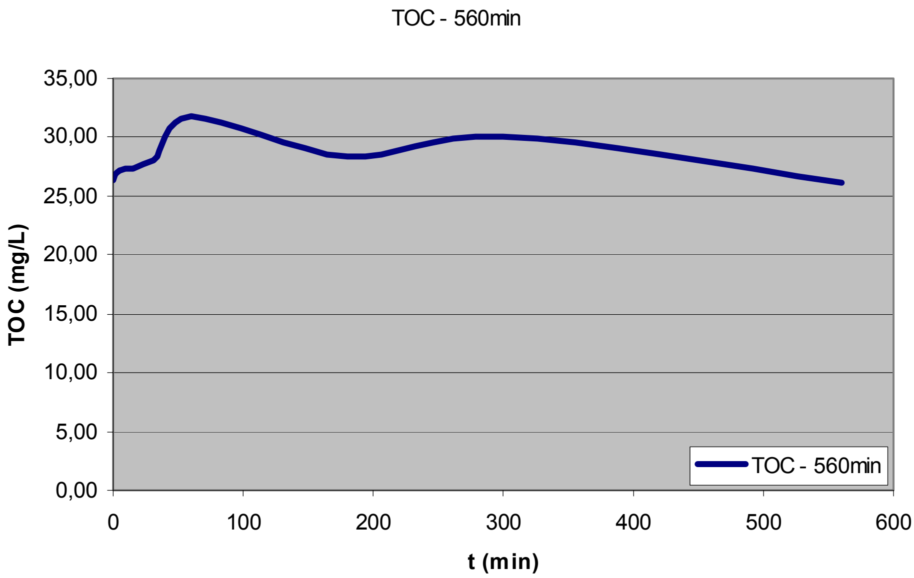


Γράφημα 5.35 Ειδική κατανάλωση ενέργειας σε 560min

Η ειδική κατανάλωση ενέργειας παρουσιάζει φυσιολογικές τιμές έως τα 120 πρώτα λεπτά της επεξεργασίας. Στην συνέχεια αυξάνεται απότομα έως και κατά 14 φορές στα 560 λεπτά σε σχέση με την κατανάλωση ενέργειας στα 120 λεπτά, καθιστώντας την διεργασία ασύμφορη για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

5.2.5.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ενώ η απομάκρυνση του COD ξεπερνάει το 88% στα 560 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 5.32**, αντίθετα οι μετρήσεις του TOC παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.36**. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το απόβλητο υφίσταται οξείδωση σε μεγάλο βαθμό, όμως δεν πραγματοποιείται ανοργανοποίηση, δηλαδή οξείδωση δεν φτάνει στο τελευταίο στάδιο της απομάκρυνσης του άνθρακα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα CO_2.



Γράφημα 5.36 TOC αποβλήτου εξόδου από ηλεκτρόλυση μεγάλης διάρκειας

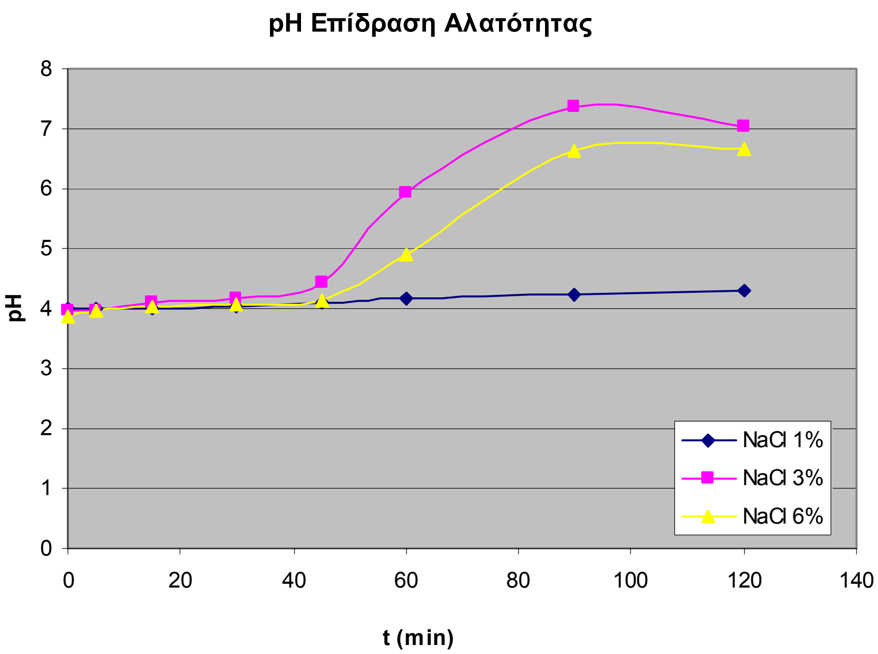
5.3 Απόβλητο Εισόδου

5.3.1 Επίδραση της Αλατότητας

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε τρείς διαφορετικές τιμές αλατότητας 1, 3 και 6% (w/v) σε NaCl. Όλες οι άλλες παράμετροι ήταν σταθεροί και στα τρία πειράματα. Η ένταση του ρεύματος ρυθμίστηκε στα 20A. Η ροή παρέμεινε σταθερή στα 0,9L/sec και η θερμοκρασία παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη στους 31^0C. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται παρακάτω.

5.3.1.1 pH

Με σταθερές τις παραμέτρους του πειράματος εκτός της αλατότητας έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα για το pH.



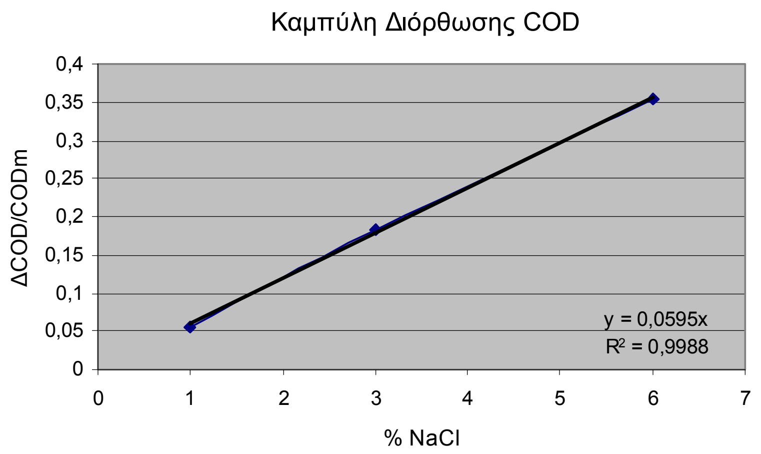
Γράφημα 5.37 pH αποβλήτου εισόδου σε τρείς διαφορετικές τιμές αλατότητας

Παρατηρούμε ότι και στα πειράματα 3 και 6%(w/v) σε NaCl, η τιμή του pH μετά από 120 λεπτά επεξεργασίας, αυξάνεται και τείνει σε ουδέτερες τιμές. Στο πείραμα 1% σε NaCl τα επίπεδα του pH παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα. Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH^- απ' ότι H^+, με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του pH. Η τιμή του pH δεν επηρεάζει την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος για τιμές από 4 έως 10. Γι' αυτόν τον λόγο δεν πραγματοποιήθηκε διόρθωση του pH στην αρχή των πειραμάτων.

5.3.1.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

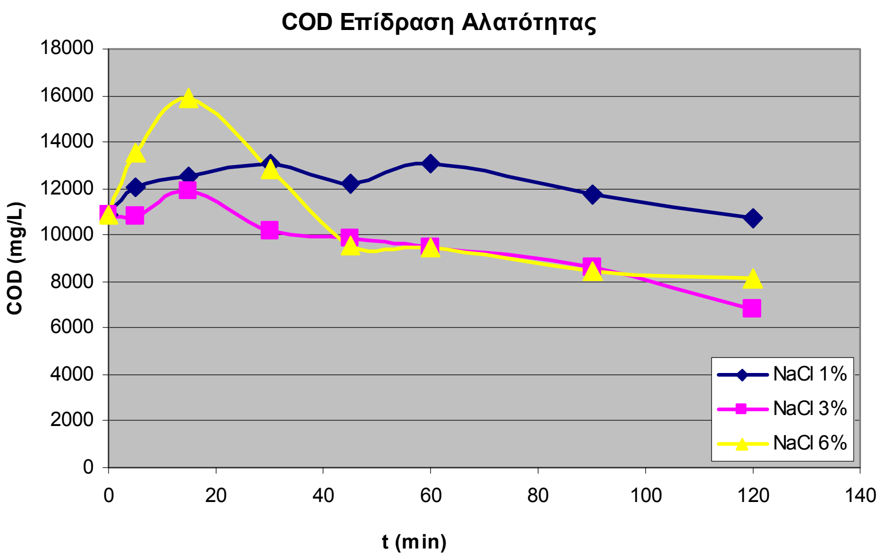
Παρατηρείται γενικά ότι οι τιμές του COD είναι φαινομενικά υψηλότερες όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος σε NaCl. Αυτό οφείλεται στην παρεμβολή των ιόντων χλωρίου στη μέθοδο μέτρησης του COD. Τα Cl^- που ελευθερώνονται κατά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου αυξάνουν το οργανικό του φορτίο επομένως αυξάνεται και το COD του διαλύματος. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του COD των αρχικών διαλυμάτων, πριν και μετά την προσθήκη NaCl. Διαπιστώθηκε ότι η απόκλιση της μετρούμενης τιμής COD σε σχέση με την τιμή χωρίς NaCl, εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του NaCl. Για τη διόρθωση των τιμών COD συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αλάτι, κατασκευάσθηκε το ακόλουθο διάγραμμα, όπου ΔCOD είναι η απόκλιση της πραγματικής από τη μετρούμενη τιμή και COD_m η μετρούμενη τιμή.

Όλα τα παρακάτω γραφήματα τα οποία αφορούν μετρήσεις COD είναι διορθωμένα ως προς την εξίσωση: ΔCOD/CODm = 0,0595*(%NaCl), της καμπύλης του γραφήματος 5.38.



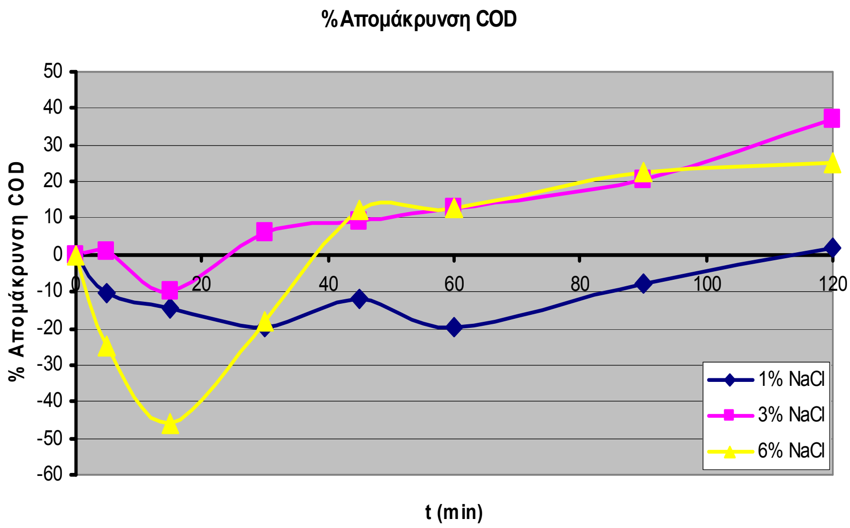
Γράφημα 5.38 Καμπύλη-Εξίσωση διόρθωσης COD

Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα σταθερών συνθηκών ως προς την ένταση του ρεύματος, την ροή και τον ηλεκτρολύτη. Η μεταβλητή των πειραμάτων είναι η αλατότητα με τιμές: 1, 3 και 6% (w/v) σε NaCl. Τα διορθωμένα αποτελέσματα του COD φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 5.39.**



Γράφημα 5.39 COD Αποβλήτου Εισόδου σε 1, 3 και 6% NaCl

Μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης του COD φαίνεται να παρουσιάζουν τα πειράματα των 3 και 6% (w/v) σε NaCl. Επιπροσθέτως για να αποφανθούμε με ακρίβεια είναι αναγκαίο να σχεδιάσουμε τις καμπύλες απομάκρυνσης COD, όπως φαίνεται στο παρακάτω **Γράφημα 5.40.**



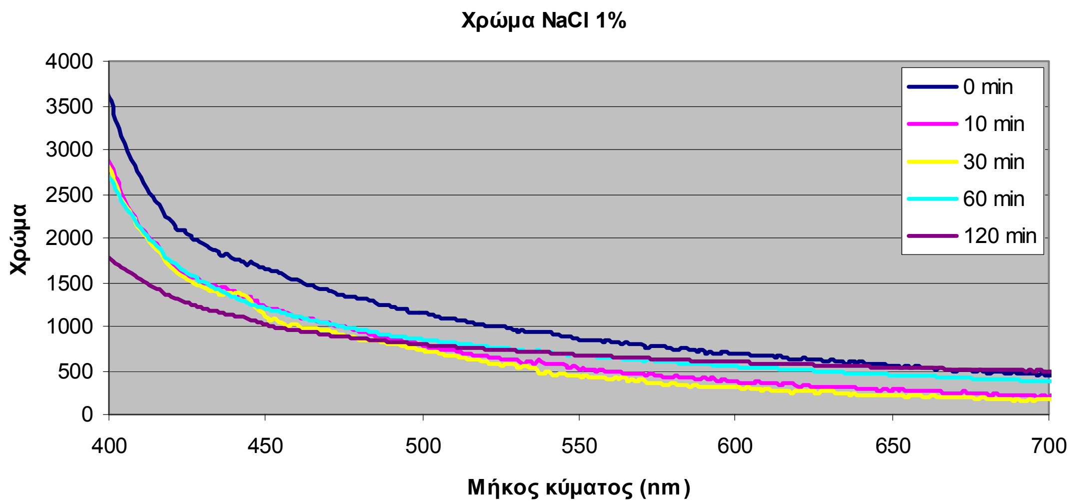
Γράφημα 5.40 %Απομάκρυνση COD

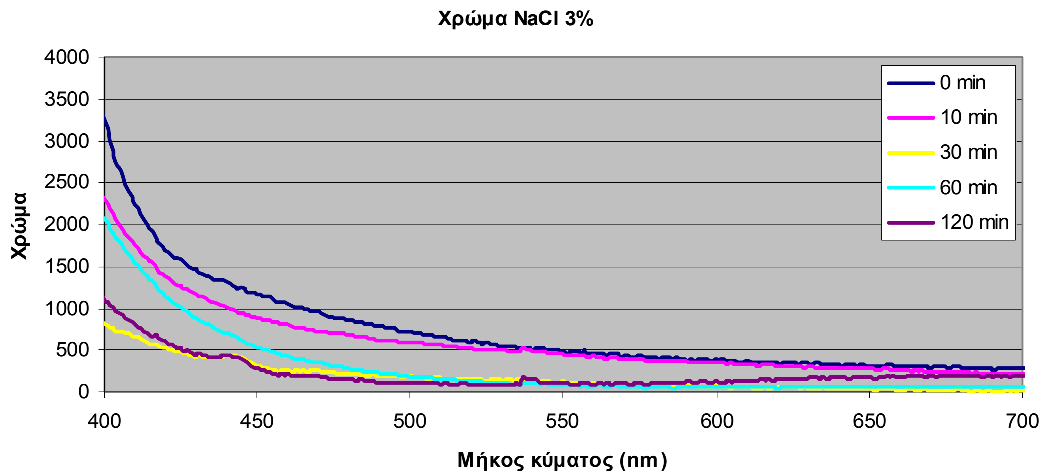
Παρατηρούμε ότι στο πείραμα του 6% σε NaCl η απομάκρυνση του COD στα 120 λεπτά επεξεργασίας άγγιξε το 25% και το πείραμα του 3% σε NaCl το 37%. Η απομάκρυνση του COD στο πείραμα του 1% σε NaCl ήταν σχεδόν μηδενική.

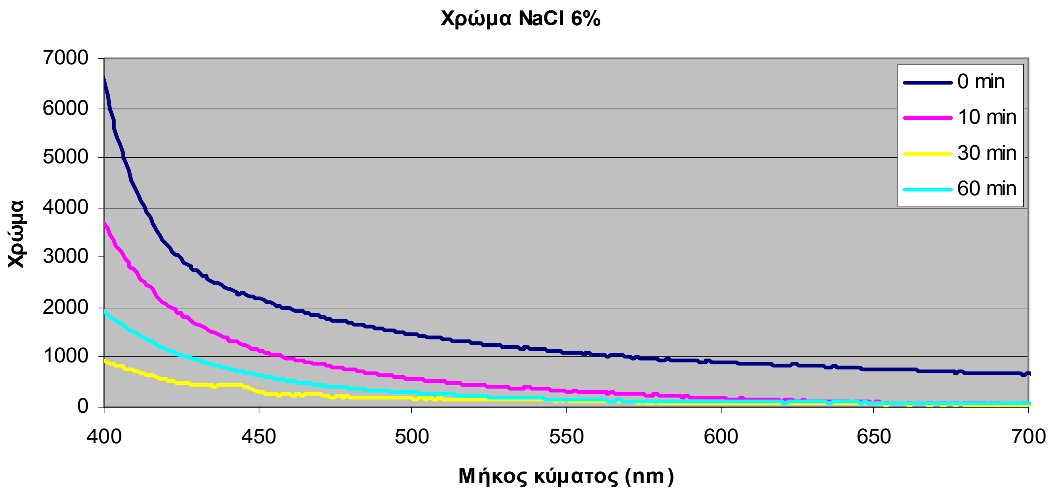
Γενικά, παρατηρώντας τα τρία πειράματα διαπιστώνουμε ότι από την αρχή της επεξεργασίας έως τα 15 λεπτά αυξάνεται το COD (αρνητικές τιμές στο γράφημα), γεγονός που οφείλεται στην δημιουργία πολυμερών ενώσεων λόγω της επίδρασης των Cl^-. Στην συνέχεια τα πολυμερή αυτά οξειδώνονται με αποτέλεσμα την μείωση του COD.

5.3.1.3 Χρώμα

Όπως είναι φανερό από τα τρία παρακάτω γραφήματα χρώματος - **Γραφήματα 5.41**, στα πειράματα των 3 και 6% (w/v) NaCl πραγματοποιείται μερικός αποχρωματισμός, ο οποίος κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, ιδιαίτερα για τα πρώτα λεπτά της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Ο αποχρωματισμός στο πείραμα του 1% σε NaCl βρίσκεται σε ακόμη χαμηλότερα επίπεδα.







Γραφήματα 5.41 (α,β,γ) Απορρόφηση χρώματος σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος

Θα μελετήσουμε πιο συγκεκριμένα τις τιμές του χρώματος για τα 440nm στα πρώτα δέκα λεπτά της ηλεκτρόλυσης. Η περιοχή αυτή είναι αντιπροσωπευτική για τα δείγματά μας λόγω του κίτρινο-πορτοκαλί χρώματός τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω **πίνακα 5.8.**

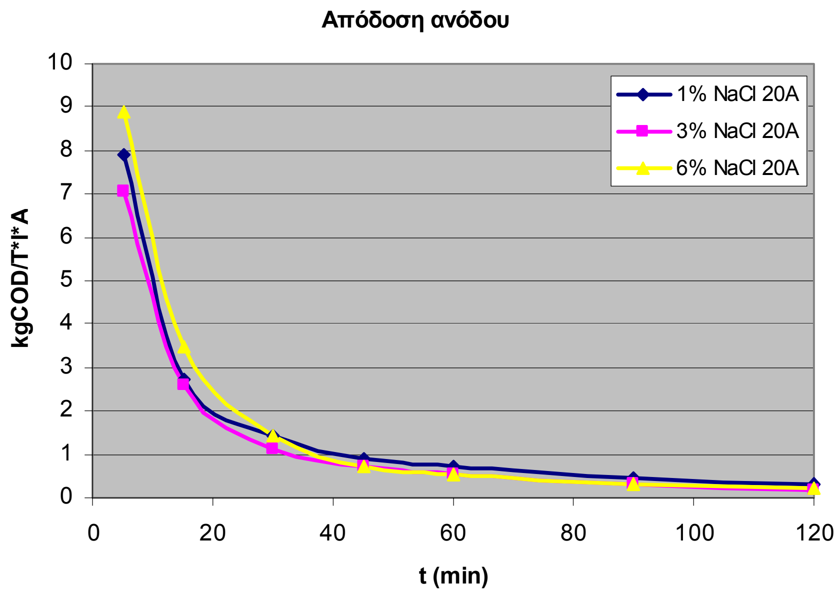
Τα δείγματα των πειραμάτων 3 και 6% (w/v) σε NaCl αποχρωματίστηκαν σε μεγάλο βαθμό, μετά το πέρας των 120 λεπτών. Εντούτοις, το πείραμα του 1% σε NaCl παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα της τάξης του 36% μετά από 120 λεπτά επεξεργασίας.

Πίνακας 5.8 Απορρόφηση και απομάκρυνση χρώματος στα πέντε πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης σε 1, 3 και 6% NaCl

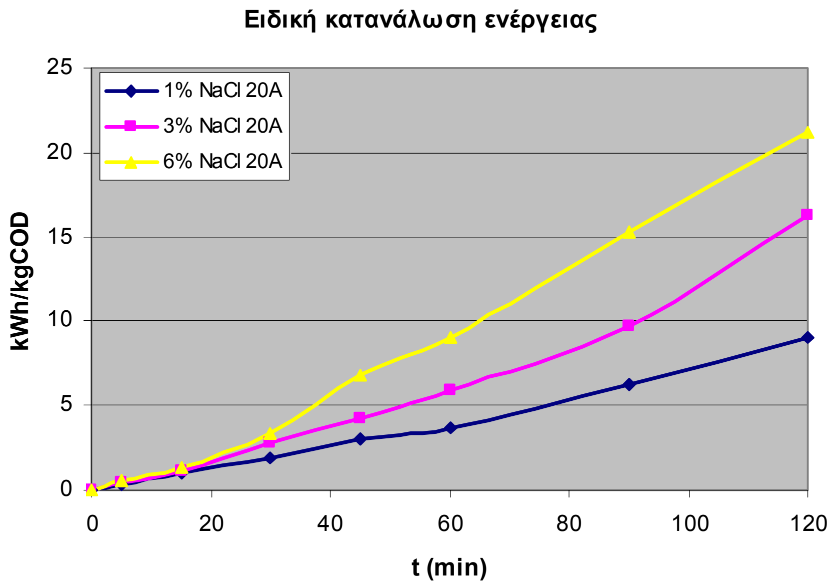
Πειράματα 20A	**T (min)**	**1% NaCl**	**3% NaCl**	**6% NaCl**
Απομάκρυνση Χρώματος	10	21%	23%	42%
Απομάκρυνση Χρώματος	120	36%	68%	68%

5.3.1.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της ανόδου και η ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος θα υπολογιστεί συναρτήσει της ποσότητας του COD που απομακρύνεται από το απόβλητο. Όπου T είναι ο χρόνος σε ώρες, A είναι η επιφάνεια ανόδου σε m^2 και I η ένταση ρεύματος σε Ampere.



Γράφημα 5.42 Απόδοση Ανόδου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος



Γράφημα 5.43 Ειδική κατανάλωση ενέργειας σε διάφορες συγκεντρώσεις άλατος

Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο. Η μείωση της απόδοσης της οξείδωσης είναι πιθανό να οφείλεται στις παράπλευρες αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου

Η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι μεγαλύτερη σε μεγαλύτερα επίπεδα αλατότητας και κατά την πάροδο του χρόνου αυξάνεται λόγω της δυσκολίας της διάσπασης ενώσεων οι οποίες παραμένουν έως το πέρας του πειράματος. Όπως παρατηρήσαμε και σε προηγούμενα διαγράμματα η ειδική κατανάλωση ενέργειας έως τα 15 λεπτά σχεδόν ταυτίζεται για τα τρία πειράματα. Στην συνέχεια και μέχρι τα 120 λεπτά επεξεργασίας οι τιμές της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας αποκλίνουν σημαντικά.

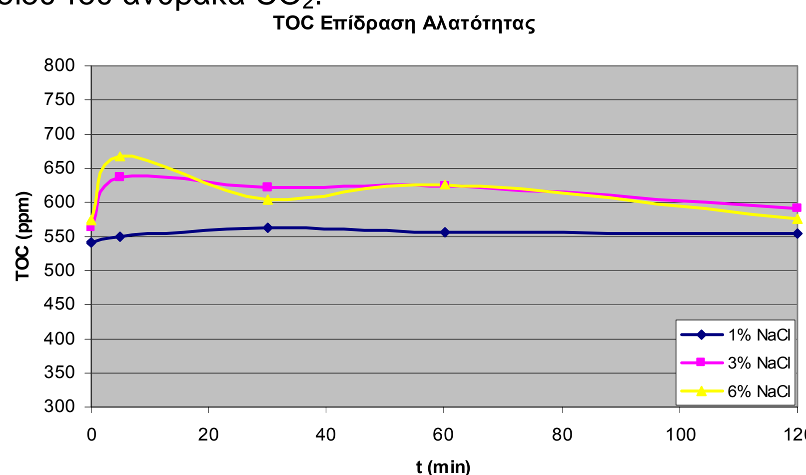
Η κατανάλωση ενέργειας στα πρώτα πέντε λεπτά της επεξεργασίας καθώς και στα 120 φαίνεται στον παρακάτω **Πίνακα 5.9.**

Πίνακας 5.9 Κατανάλωση ενέργειας

	T (min)	1% NaCl	3% NaCl	6% NaCl
Κατανάλωση ενέργειας(kWh)	5	0.028	0.022	0.018
	120	0.34	0.26	0.22

5.3.1.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ενώ η απομάκρυνση του COD ξεπερνάει το 35% στα 120 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 5.40**, αντίθετα οι μετρήσεις του TOC παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.44**. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το απόβλητο υφίσταται οξείδωση, όμως δεν πραγματοποιείται ανοργανοποίηση, δηλαδή δεν φτάνει στο τελευταίο στάδιο της απομάκρυνσης του άνθρακα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα CO_2.



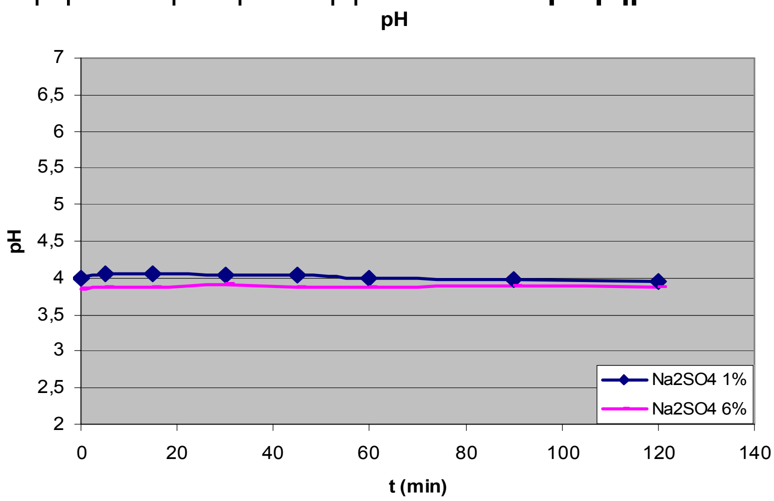
Γράφημα 5.44 TOC αποβλήτου εισόδου σε τρεις διαφορετικές αλατότητας

5.3.2 Επίδραση ηλεκτρολύτη

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία το απόβλητο επεξεργάστηκε χρησιμοποιώντας εναλλακτικά ως ηλεκτρολύτη το θειικό νάτριο (Na_2SO_4) αντί του χλωριούχου νατρίου που χρησιμοποιήθηκε στα υπόλοιπα πειράματα. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε το πείραμα ήταν σε 1 και 6% κατά βάρος αλατότητα σε θειικό νάτριο, σε ηλεκτρολυτικό κελί Pt/Ir, με 10A και 40A ένταση ρεύματος και ροή στα 0,9L/sec. Παρακάτω φαίνονται τα επιμέρους αποτελέσματα.

5.3.2.1 pH

Η μεταβολή του pH με τον χρόνο για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό ηλεκτρολύτη φαίνεται στο **Γράφημα 5.45**

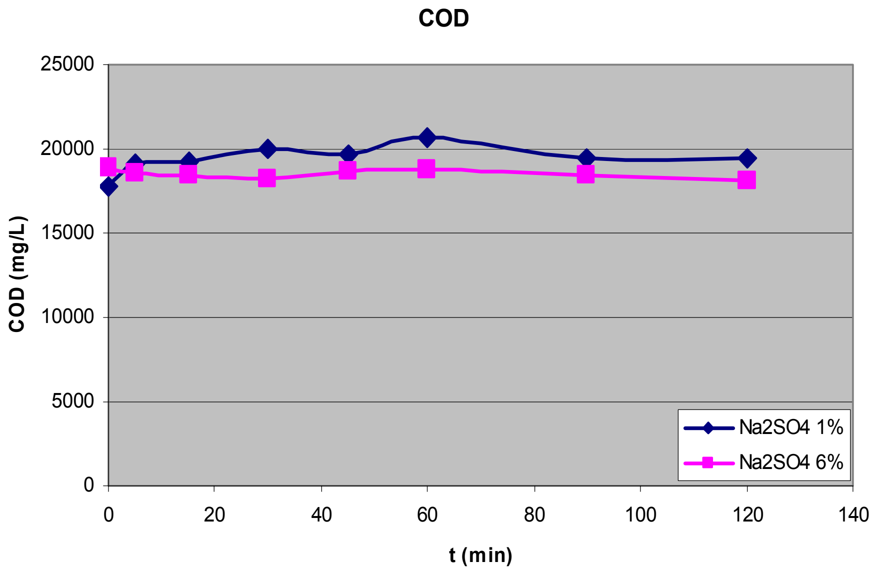


Γράφημα 5.45 Μεταβολή pH αποβλήτου εισόδου με Na_2SO_4

Παρατηρούμε ότι και στα δύο πειράματα, η τιμή του pH μετά από 120 λεπτά επεξεργασίας, παραμένει αμετάβλητη σε τιμές όξινες (pH=4).

5.3.2.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε απόβλητο εισόδου με εναλλακτικό ηλεκτρολύτη σε δύο συγκεντρώσεις. Τα διορθωμένα αποτελέσματα του COD φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 5.46.**

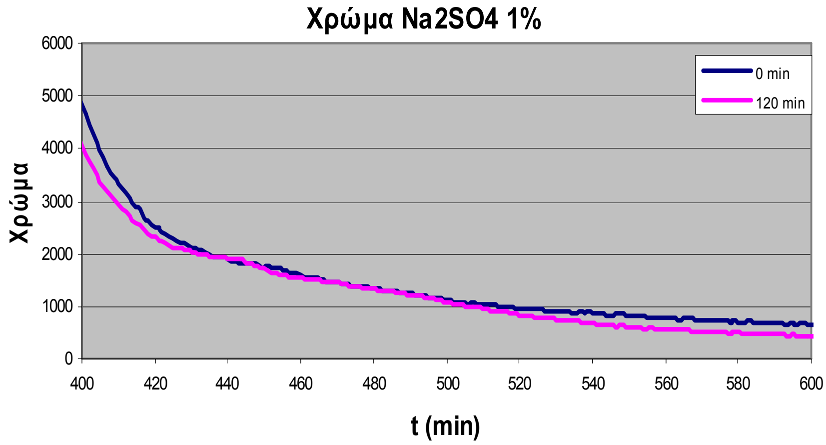


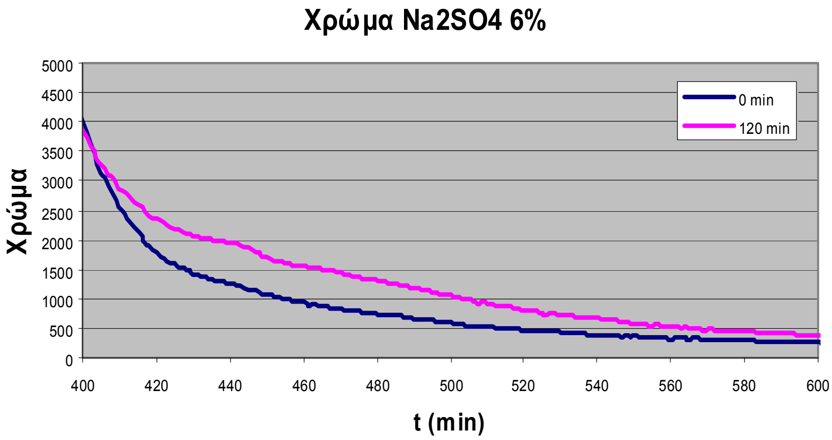
Γράφημα 5.46 COD Αποβλήτου Εξόδου Ελαττωμένης ροής

Το COD δεν μειώθηκε σε καμία από τις δύο περιπτώσεις. Η τιμή του παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη, συμπεραίνοντας ότι το θειικό νάτριο δεν είναι αποτελεσματικό στην χρήση του ως ηλεκτρολύτη σε ηλεκτροχημική οξείδωση. Όπως φαίνεται και στις επόμενες ενότητες ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης δεν απέδωσε.

5.3.2.3 Χρώμα

Όπως είναι φανερό από τα δύο παρακάτω γραφήματα χρώματος - **Γραφήματα 5.47**, δεν πραγματοποιείται αποχρωματισμός σε καμία από τις δύο περιπτώσεις, αντιθέτως στην περίπτωση του πειράματος 6% σε θειικό νάτριο, η απορρόφηση του χρώματος αυξάνεται.

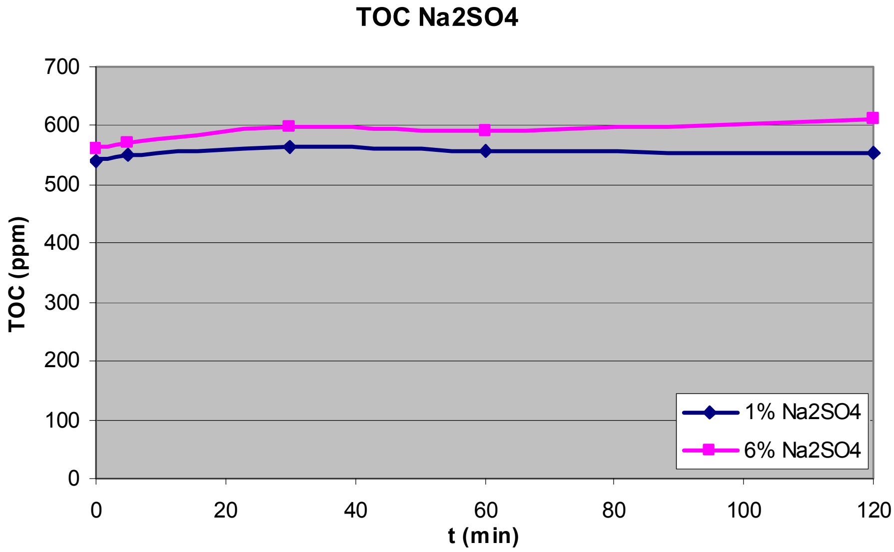




Γραφήματα 5.47 (α,β) Απορρόφηση χρώματος σε απόβλητο εισόδου σε 1 και 6% (w/v) Na_2SO_4

5.3.2.4 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Όμοια με το COD και την απορρόφηση χρώματος, οι μετρήσεις του TOC δείχνουν μηδενική μεταβολή, όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.48.**



Γράφημα 5.48 TOC 1%, 6% σε Na_2SO_4

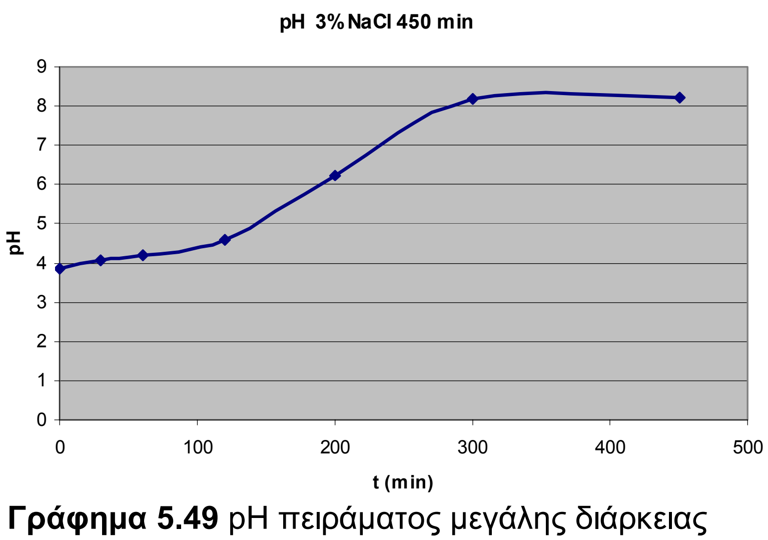
5.3.3 Πείραμα μεγάλης διάρκειας

Αφού εξετάστηκε κάθε πειραματική ακολουθία χωριστά, ώστε τελικά να αποφανθούμε για τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που οδηγούν σε ικανοποιητική μείωση του οργανικού φορτίου αλλά και του χρώματος για το απόβλητο εξόδου, θεωρήθηκε αναγκαίο να πραγματοποιήσουμε ένα πείραμα με τις βέλτιστες συνθήκες για 450 λεπτά, ώστε να παρατηρήσουμε τις συμπεριφορές των διάφορων παραμέτρων σε βάθος χρόνου.

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί Pt/Ir που χρησιμοποιήθηκε για τα υπόλοιπα πειράματα. Όλες οι άλλες παράμετροι ήταν σταθεροί σύμφωνα με τις παραμέτρους του πειράματος αναφοράς. Η ένταση του ρεύματος ρυθμίστηκε στα 20A. Η αλατότητα ρυθμίστηκε σε 3% (w/v) σε NaCl, η ροή στα 0,9L/sec και η θερμοκρασία παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη στους 31^0C. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας.

5.3.3.1 pH

Η μεταβολή του pH με τον χρόνο για 450 λεπτά φαίνεται στο **Γράφημα 5.49.**

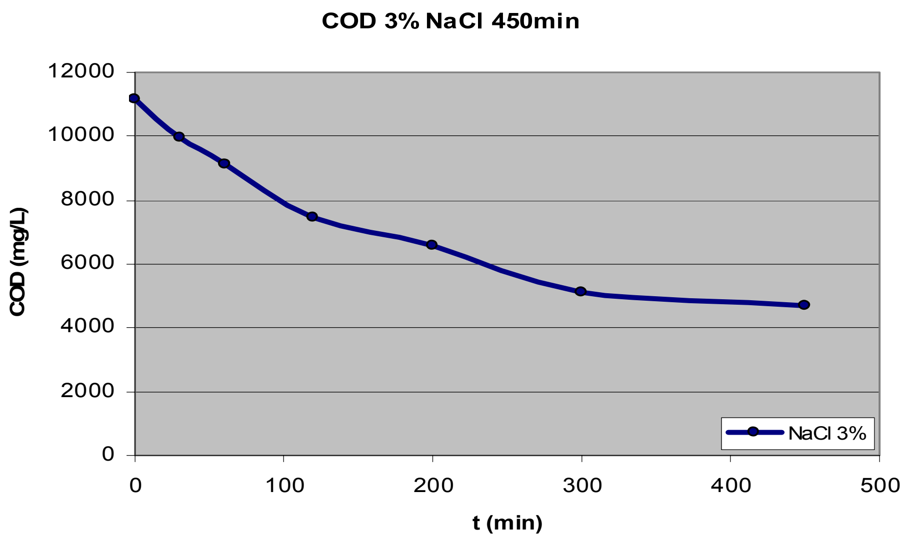


Γράφημα 5.49 pH πειράματος μεγάλης διάρκειας

Παρατηρούμε ότι η τιμή του pH μετά από 450 λεπτά επεξεργασίας, αυξάνεται και τείνει σε αλκαλικές τιμές(pH=8,3). Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH^- απ' ότι H^+, με αποτέλεσμα την μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες. Η τιμή του pH δεν επηρεάζει την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος για τιμές από 4 έως 10. Γι' αυτόν τον λόγο δεν πραγματοποιήθηκε διόρθωση του pH στην αρχή των πειραμάτων.

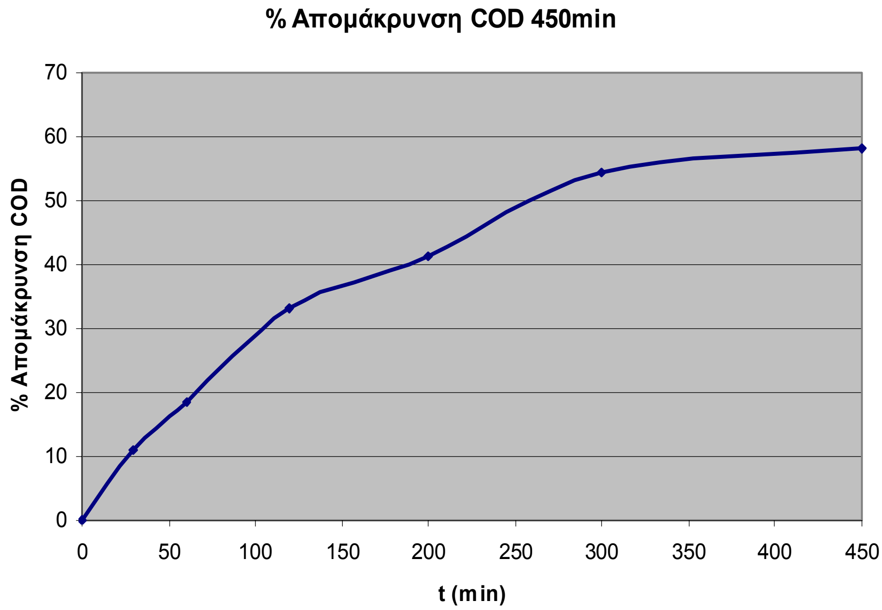
5.3.3.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Πραγματοποιήθηκε πείραμα αναφοράς μεγάλης διάρκειας σταθερών συνθηκών ως προς την ένταση του ρεύματος, αλατότητα και τον ηλεκτρολύτη και την ροή. Τα διορθωμένα αποτελέσματα του COD φαίνονται στο παρακάτω **Γράφημα 5.50.**



Γράφημα 5.50 COD Αποβλήτου Εισόδου μεγάλης διάρκειας

Ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης του COD φαίνεται να παρουσιάζει το πείραμα μεγάλης διάρκειας 450 λεπτών σχετικά με τα προηγούμενα πειράματα των 120 λεπτών. Επιπροσθέτως για να αποφανθούμε με ακρίβεια είναι αναγκαίο να σχεδιάσουμε την καμπύλη απομάκρυνσης COD, όπως φαίνεται στο παρακάτω **Γράφημα 5.51.**

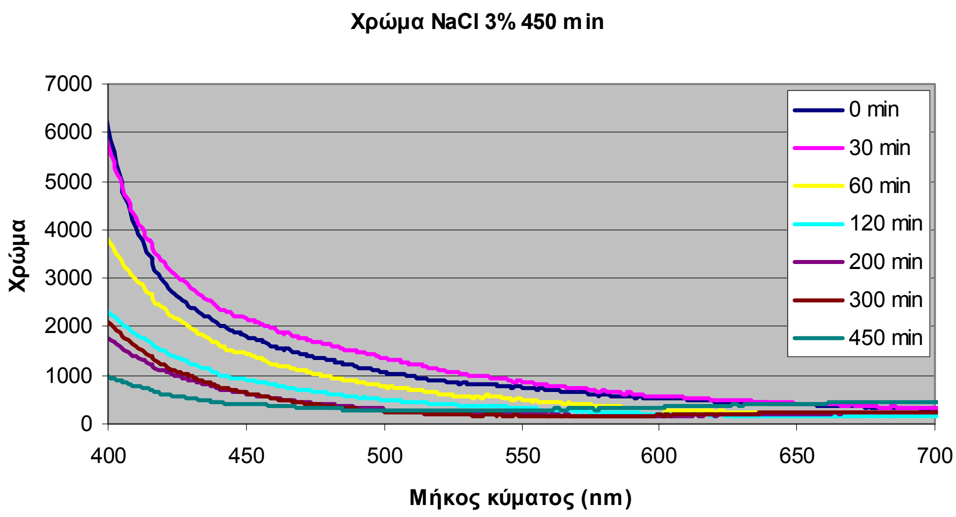


Γράφημα 5.51 %Απομάκρυνση COD Αποβλήτου μεγάλης διάρκειας

Παρατηρούμε ότι στο πείραμα μεγάλης διάρκειας στα 300 λεπτά πραγματοποιείται απομάκρυνση COD που αγγίζει το 54% και στα 450 λεπτά πραγματοποιείται απομάκρυνση COD που αγγίζει το 58%.

5.3.3.3 Χρώμα

Οι συνθήκες του πειράματος είναι οι συνθήκες αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Η μέτρηση της απορρόφησης χρώματος είναι όμοια με αυτή του **γραφήματος 5.41**. Στα επιπλέον λεπτά της ηλεκτροχημικής οξείδωσης η απορρόφηση χρώματος συνεχώς μειώνεται. Στα 30 λεπτά καταγράφηκε αύξηση στην απορρόφηση, η οποία οφείλεται στη δημιουργία πολυμερών ενώσεων που ενισχύουν το χρώμα, αλλά στην συνέχεια μειώθηκε σταδιακά. Στα 450 λεπτά επεξεργασίας η απορρόφηση κυμαίνεται στο 78% του αρχικού χρώματος.



Γράφημα 5.52 Απορρόφηση χρώματος αποβλήτου εισόδου μεγάλης διάρκειας

Θα μελετήσουμε πιο συγκεκριμένα τις τιμές του χρώματος για τα 440nm στα 30, 120, 300 και 450 λεπτά της ηλεκτρόλυσης. Η περιοχή αυτή είναι αντιπροσωπευτική για τα δείγματά μας λόγω του κίτρινο-πορτοκαλί χρώματός τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω **Πίνακα 5.10.**

Πίνακας 5.10 Απορρόφηση και απομάκρυνση χρώματος σε πείραμα μεγάλης διάρκειας

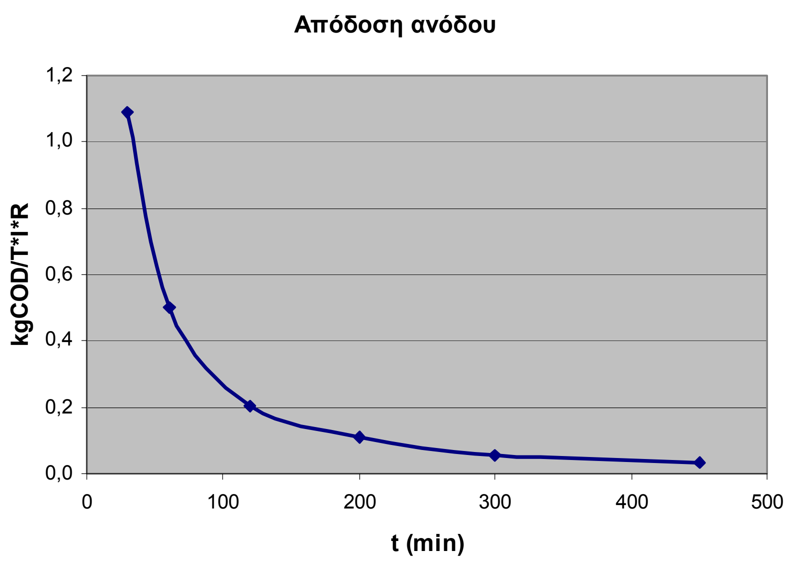
Πείραμα αναφοράς	**t (min)**			
	30	**120**	**300**	**450**
Απομάκρυνση Χρώματος	-16%	50%	62%	78%

Τα δείγματα των πειραμάτων σχετικά με το οργανικό τους φορτίο και το αρχικό τους χρώμα αποχρωματίστηκαν ικανοποιητικά. Το απόβλητο εισόδου του πειράματος Pt/Ir πειράματος αναφοράς στα πρώτα τριάντα λεπτά της ηλεκτρόλυσης φθάνει το -16%. Το αρνητικό πρόσημο δείχνει την αύξηση του χρώματος λόγω δημιουργίας πολυμερών ενώσεων λόγω των ιόντων χλωρίου. Σταδιακά επέρχεται αποχρωματισμός ο οποίος φθάνει το 78% για τα 450 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας.

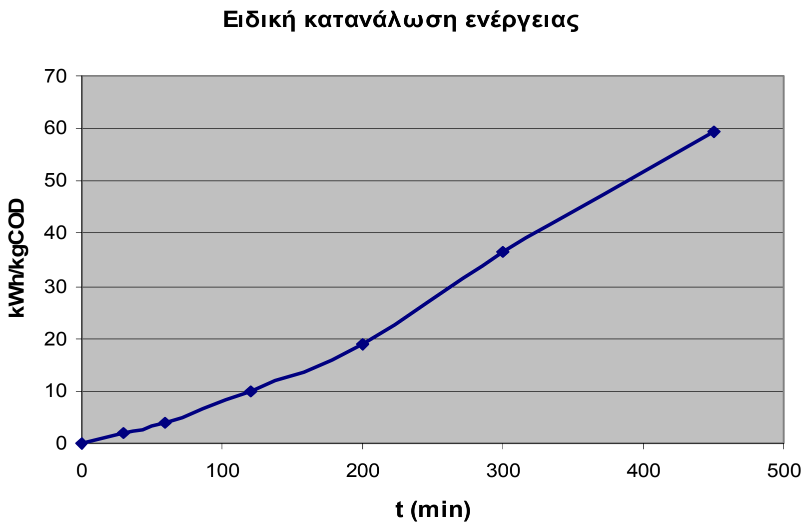
5.3.3.4 Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της ανόδου και η ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος θα υπολογιστεί συναρτήσει της ποσότητας του COD που απομακρύνεται από το απόβλητο. Όπου T είναι ο χρόνος σε ώρες, A είναι η επιφάνεια ανόδου σε m^2 και I η ένταση ρεύματος σε ampere.

Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο. Η μείωση της απόδοσης της οξείδωσης η οποία μπορεί να οφείλεται στις παράπλευρες αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου, μετά το πέρας των 120 λεπτών τείνει σε μηδενικές τιμές.



Γράφημα 5.53 Απόδοση Ανόδου σε 450 min

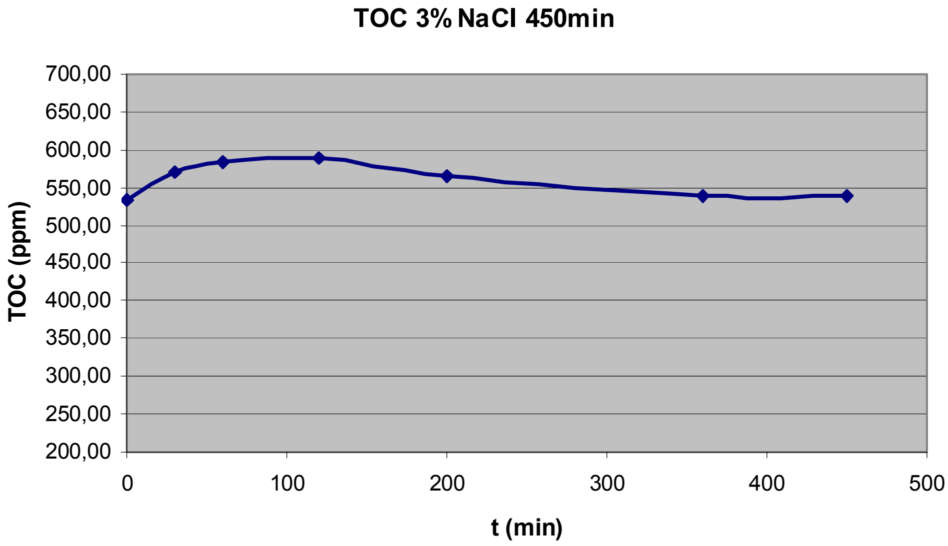


Γράφημα 5.54 Ειδική κατανάλωση ενέργειας σε 450min

Η ειδική κατανάλωση ενέργειας παρουσιάζει φυσιολογικές τιμές έως τα 120 πρώτα λεπτά της επεξεργασίας. Στην συνέχεια αυξάνεται απότομα κατά 6 φορές στα 450 λεπτά σε σχέση με την κατανάλωση ενέργειας στα 120 λεπτά, καθιστώντας την διεργασία ασύμφορη για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

5.3.3.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ενώ η απομάκρυνση του COD φθάνει σχεδόν το 60% στα 450 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας, όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 5.51**, αντίθετα οι μετρήσεις του TOC παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.55**. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το απόβλητο υφίσταται οξείδωση σε μεγάλο βαθμό, όμως δεν πραγματοποιείται ανοργανοποίηση, δηλαδή δεν φτάνει στο τελευταίο στάδιο της απομάκρυνσης του άνθρακα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα CO_2.



Γράφημα 5.55 TOC αποβλήτου εισόδου από πείραμα μεγάλης διάρκειας

Κεφάλαιο 6^o

Συμπεράσματα

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο απόβλητο εισόδου και εξόδου του χυμοποιείου Λακωνία λειτούργησε ως αποδοτική μέθοδος στον αποχρωματισμό και την μείωση του οργανικού φορτίου τους. Μετά από μια σειρά πειραμάτων για κάθε απόβλητο καταφέραμε να προσδιορίσουμε τις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων των πειραμάτων, οι οποίες μας δίνουν συνολικά το καλύτερο αποτέλεσμα. Τα πειράματα με τις βέλτιστες τιμές ονομάστηκαν πειράματα αναφοράς(ένα για κάθε απόβλητο) σύμφωνα με τα οποία εξετάζαμε και άλλες παραμέτρους όπως η παροχή, το εναλλακτικό κελί ηλεκτρόλυσης BDD, αλλά και την συμπεριφορά των αποβλήτων σε βάθος χρόνου (>450min).

- ☑ Η μείωση του COD για το απόβλητο εξόδου μετά από 560 λεπτά επεξεργασίας άγγιξε το 90% και στα 120 λεπτά το 61%. Αντίστοιχα στο απόβλητο εισόδου μετά από 450 λεπτά επεξεργασίας η μείωση του COD ανέρχεται στο 58% και μετά από 120 λεπτά στο 37%. Γενικά συμπεραίνουμε ότι το χλωριούχο νάτριο ως ηλεκτρολύτης επιδρά θετικά στην ηλεκτρόλυση και δίνει ικανοποιητικά επίπεδα οξείδωσης των ενώσεων του αποβλήτου. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι στα πρώτα 10-15 λεπτά επεξεργασίας το *απόβλητο εισόδου* παρουσίαζε αύξηση των επιπέδων σε COD λόγω της δημιουργίας πολυμερών στον αντιδραστήρα λόγω των ιόντων χλωρίου, τα οποία μετά τα 20 λεπτά επεξεργασίας αποδομούνται.

- ☑ Αύξηση της έντασης ρεύματος γενικά προκαλεί αύξηση της απομάκρυνσης του COD και ταχύτερο αποχρωματισμό. Αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη προκαλεί ταχύτερο αποχρωματισμό.

☑ Τα αποτελέσματα των μετρήσεων απορρόφησης χρώματος ήταν αισιόδοξα ιδιαίτερα για το απόβλητο εξόδου. Η μείωση του χρώματος στο απόβλητο εξόδου σε επίπεδα άνω του 96% ήταν εφικτή στα πρώτα πέντε λεπτά της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας. Ικανοποιητική απομάκρυνση χρώματος για το απόβλητο εισόδου επιτυγχανόταν μετά τα 30 λεπτά ηλεκτροχημικής επεξεργασίας. Αξίζει να σημειωθεί για το απόβλητο εισόδου ότι κατά τα 10-15 πρώτα λεπτά της επεξεργασίας του το χρώμα αυξανόταν λόγω της δημιουργίας πολυμερών στον αντιδραστήρα. Οι τιμές απορρόφησης χρώματος μειώνονταν σταδιακά μετά τα 20 λεπτά.

☑ Η μείωση της παροχής κατά 30% καθώς και η αλλαγή ηλεκτρολυτικού κελιού δεν είχε σημαντικές διαφορές στα αποτελέσματα. Στα περισσότερα μάλιστα η παροχή αναφοράς καθώς και το ηλεκτρολυτικό κελί Pt/Ir υπερτερούσαν έναντι των εναλλακτικών τους.

☑ Το θειικό νάτριο αν και αύξανε την αγωγιμότητα του αποβλήτου σε επίπεδα όμοια με αυτά του χλωριούχου νατρίου, είχε μηδενική επιρροή σε όλα τα πειράματα. Δεν παρατηρήθηκε αποχρωματισμός είτε μείωση του οργανικού φορτίου, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην διεργασία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με ηλεκτρολυτικό κελί Pt/Ir επιδρούν θετικά τα ιόντα χλωρίου Cl^- τα οποία σε συνδυασμό με τις δραστικές ρίζες ·OH σχηματίζουν ρίζες ˙OCl οι οποίες οξειδώνουν τις χημικές ενώσεις του αποβλήτου. Ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης φαίνεται να οφείλεται σε έμμεση οξείδωση που λαμβάνει χώρα στον κύριο όγκο του αποβλήτου.

☑ Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) παρέμεινε αμετάβλητος σε όλες τις μετρήσεις των πειραμάτων. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το απόβλητο υφίσταται οξείδωση, όμως δεν πραγματοποιείται ανοργανοποίηση, δηλαδή η οξείδωση δεν φτάνει μέχρι το τελευταίο στάδιο της απομάκρυνσης του άνθρακα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα CO_2.

☑ Σε ότι αφορά το pH παρατηρήθηκε ότι η τιμή του αυξανόταν σταδιακά σε όλα τα πειράματα είτε από όξινες τιμές pH=4 (απόβλητο εισόδου) είτε από ουδέτερες τιμές pH=7.5 (απόβλητο εξόδου), προς αλκαλικές συνθήκες(Ph=8-8.5). Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα OH^- απ' ότι H^+, με αποτέλεσμα την μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες.

☑ Η σταδιακή μείωση της απόδοσης ανόδου αποτυπώνει την δυσκολία οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο.

☑ Η ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι μεγαλύτερη σε μεγαλύτερα επίπεδα αλατότητας και κατά την πάροδο του χρόνου αυξάνεται λόγω της δυσκολίας της διάσπασης ενώσεων οι οποίες παραμένουν έως το πέρας του πειράματος.

Κεφάλαιο 7^{ο}

Αναγωγή σε πραγματικές συνθήκες

Με την εργαστηριακή έρευνα καταφέρνουμε να μελετήσουμε κάποιο σύστημα, να εξάγουμε συμπεράσματα και στην συνέχεια να ανάγουμε τις εργαστηριακές συνθήκες σε πραγματικές ώστε να εφαρμοστεί η πειραματική διάταξη σε πραγματικό και παραγωγικό επίπεδο. Τα πλεονεκτήματα της εργαστηριακής έρευνας είναι τα ακόλουθα:

- ☑ Προσφέρει την δυνατότητα μελέτης καταστάσεων, που θα ήταν πιο ακριβό και χρονοβόρο να υλοποιηθούν σε πραγματικό περιβάλλον.
- ☑ Παράγονται λιγότερο επικίνδυνα απόβλητα.
- ☑ Δίνεται η δυνατότητα στον ερευνητή, να πραγματοποιήσει την εφαρμογή στον χώρο και τον χρόνο της επιλογής τους.
- ☑ Οι εφαρμογές μπορούν να επαναληφθούν τόσες φορές, ώστε να προκύψουν τα κατάλληλα συμπεράσματα.

Είναι ενδιαφέρον να ανάγουμε τις πειραματικές μας συνθήκες σε πραγματικές για το Χυμοποιείο Λακωνία. Τα πειραματικά δεδομένα είναι ο όγκος $\mathbf{V_1=7L}$ του αποβλήτου των πειραμάτων, η επιφάνεια της ανόδου $\mathbf{A_1=0.064m^2}$ του ηλεκτρολυτικού κελιού, ο χρόνος παραμονής $\mathbf{\tau_1=5min}$ (λόγω του ότι σε 5 λεπτά έχουμε πλήρη αποχρωματισμό του αποβλήτου εξόδου) και οι μεταβλητές του πειράματος αναφοράς για το απόβλητο εξόδου.

Αντίστοιχα για να προσομοιώσουμε αυτές τις συνθήκες στο χυμοποιείο πρέπει να είναι γνωστά: η παροχή εξόδου $\mathbf{F = 30m^3/h}$ και ο όγκος $\mathbf{V_2 = 35m^3}$ της δεξαμενής ηλεκτρόλυσης. Στην συνέχεια προκύπτει ο χρόνος παραμονής $\mathbf{\tau_2}$ του αποβλήτου στην δεξαμενή ηλεκτρόλυσης ο οποίος θα καθορίσει το χρονικό διάστημα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του αποβλήτου. Αυτός ισούται με:

$$T_2 = V_2/ F \Rightarrow \mathbf{\tau_2 = 1.17h} \qquad \mathbf{(1)}$$

Αν ανάγουμε τα δεδομένα της πειραματικής διάταξης, θα χρειαστούμε $\mathbf{A_2 = 2{,}3\ m^2}$ επιφάνειας ανόδου ώστε να επιτύχουμε πλήρη αποχρωματισμό του αποβλήτου και μείωση του οργανικού φορτίου σε ποσοστό 15%.

Στον παρακάτω πίνακα 7.1 εμφανίζονται τα δεδομένα της πειραματικής διάταξης αλλά και του χυμοποιείου.

Πίνακας 7.1 Μεταβλητές σχεδιασμού Πειραμάτων – Χυμοποιείου

Πειραματική Διάταξη		
Όγκος αντιδραστήρα $\mathbf{V_1}$	Χρόνος παραμονής $\mathbf{\tau_1}$	Επιφάνεια ανόδου $\mathbf{A_1}$
$7*10^{-3}$ m^3	0.083h	0,0064m^2
Χυμοποιείο		
Όγκος Δ. Ηλεκτρόλυσης $\mathbf{V_2}$	Χρόνος παραμονής $\mathbf{\tau_2}$	Επιφάνεια ανόδου $\mathbf{A_2}$
35 m^3	1,17h	0.225 m^2

☑ Η συνολική κατανάλωση ενέργειας για 1,17h ισούται με 16,4 kWh

Βιβλιογραφία

- Chatzisymeon Efthalia, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Alberto Coz, Nicolas Kalogerakis, Dionissios Mantzavinos. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. Department of Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece (13 March 2006)

- Hernández-Peralta, Y. Meas-Vong, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.I.Maldonado, L.A. Godínez, Comparison of hydrogen peroxide-based processes fortreating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dyein dilute solution. Dyes Pigments. 76 (2008)

- Hongzhu Ma, Bo Wang □, Xiaoyan Luo. Studies on degradation of Methyl Orange wastewater by combined electrochemical process Institute of Energy Chemistry, College of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'An 710062, China (6 April 2007)

- Rajkumar D. & Palanivelu,. Electrochemical treatment of industrial wastewater of Hazardous materials. B113:123-129.(2004)

- Rao N.N., Somasekhar K.M., Kaul S.N., Szpyrkowicz L., "Electrochemical oxidation of tannery wastewater", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76, pp. 1124 – 1131. (2001)

- Samiha Hammamia,b, Nizar Bellakhal b,c, Nihal Oturan a, Mehmet A. Oturan a, Mohamed Dachraoui b Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated OH radicals inacidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode.(2008)

- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Loizidoy M., Karlis P.K., Zorpas A.A., “Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater”, Waste Management, 20, pp. 569 – 574. (2000)

- Βλυσίδης Α., “Εφαρμογές Ηλεκτροχημικής Οξείδωσης στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων”, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. (2004)

- Γκότση Μ., “Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης. (2004)

- Μανιος Θ., Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο, (Μάιος 2003)

- Πούλιος Ι., Α. Παπαθανασίου, Ε. Νταρακάς, Η. Χατζηαγγέλου, Ε. Παπαχρήστου. Φωτοκαταλυτική οξείδωση και αποχρωματισμός της χρωστικής REACTIVE RED 184 παρουσία ημιαγώγιμων καταλυτών. (Νοέμβριος 2002)

- Πούλιος Ι., Εισήγηση: Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ.

- Πούλιος Ι., “Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α) “, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη. (2004)

- Σωτηρόπουλος Σ., “Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημικής Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων”, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστημίο Θεσσαλονίκης. (2004)