ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Ηλεκτροχημική Επεξεργασία Αζωχρώματος με Ηλεκτρόδιο Διαμαντιού (BDD)

Διπλωματική Εργασία

Χάρης Κ. Πανακούλιας

Χανιά, 2010

Εξεταστική Επιτροπή

Κατσαούνης Αλέξανδρος, Λέκτορας (Επιβλέπων)
Μαντζαβίνος Διονύσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής
Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής
Βενιέρη Δανάη, Λέκτορας (αναπληρωματικός)

1 Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης αποβλήτων νηματοβαφείου. Πολλές διαφορετικές μέθοδοι έχουν προταθεί για την επεξεργασία των αποβλήτων, καμιά όμως δε φαίνεται να αποδίδει σε μέγιστο βαθμό και με χαμηλό κόστος.

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό κελί της εταιρίας Metrhom με άνοδο διαμαντιού BDD και κάθοδο Zr. Μελετήθηκε η μείωση του οργανικού φορτίου, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, ο αποχρωματισμός και η τοξικότητα του υγρού αποβλήτου. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη λειτουργία του συστήματος ήταν η ένταση του διερχόμενου από το κελί ρεύματος, το pH, ο βαθμός αλατότητας του διαλύματος βαφής και η συγκέντρωση της βαφής στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Κατασκευάστηκε και ηλεκτρολύθηκε διάλυμα βαφής reactive RED 120 σε θερμοκρασία δωματίου σε διαφορές συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας έδειξαν ότι η μέθοδος είναι πολύ αποδοτική μειώνοντας σχεδόν ολοκληρωτικά όλους τους δείκτες ρύπανσης που μετρήσαμε εκτός από την τοξικότητα.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας κ.Κατσαούνη Αλέξανδρο, για την καθοδήγησή του και την πολύτιμη συμβολή του σε κάθε φάση της δημιουργίας της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω κ.Χατζησυμεών Θάλεια για τη πολύτιμη βοήθεια της για την εκπόνηση της διπλωματικής μου και τη συμφοιτήτρια μου Κορνελάκη Ελισάβετ για τις πολύτιμες συμβουλές της και τη συμπαράστασή του σε όλη τη διάρκεια των σπουδών. Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, που όλα αυτά τα χρόνια μου συμπαραστέκονται ηθικά και οικονομικά και διαμορφώνουν γύρω μου ένα άνετο περιβάλλον, μέσα στο οποίο μπορώ να εργαστώ και να επεκτείνω τις γνώσεις μου.

1 Εισαγωγή

Είναι ευρέως γνωστό ότι οι βιομηχανίες βαφής νημάτων αντιμετωπίζουν σημαντικά προβλήματα ως προς τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων της διεργασίας. Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από αυτές περιέχουν διάφορους ρύπους που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε οργανικό φορτίο, πολύ έντονο χρώμα, υψηλό pH, θερμοκρασία, και χαμηλή βιοδιασπασιμότητα. Οι σύγχρονες βαφές, οι οποίες μεταδίδουν το χρώμα τους στα υγρά απόβλητα των βαφείων, είναι ιδιαιτέρως ανθεκτικές κατά την κατεργασία των υγρών αποβλήτων. Αυτές, πρέπει να αποδώσουν ένα χρώμα το οποίο να είναι λαμπερό και να συγκρατείται καλά πάνω στο ύφασμα. Για αυτό, κατασκευάζονται ώστε να είναι σταθερές υπό οποιασδήποτε συνθήκες (έκθεση στο φώς του ηλίου, στο νερό, στο σαπούνι, κ.α.). Συνεπώς, η μεγάλη σταθερότητα των βαφών καθιστούν πολύ δύσκολη την απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα βαφείων.

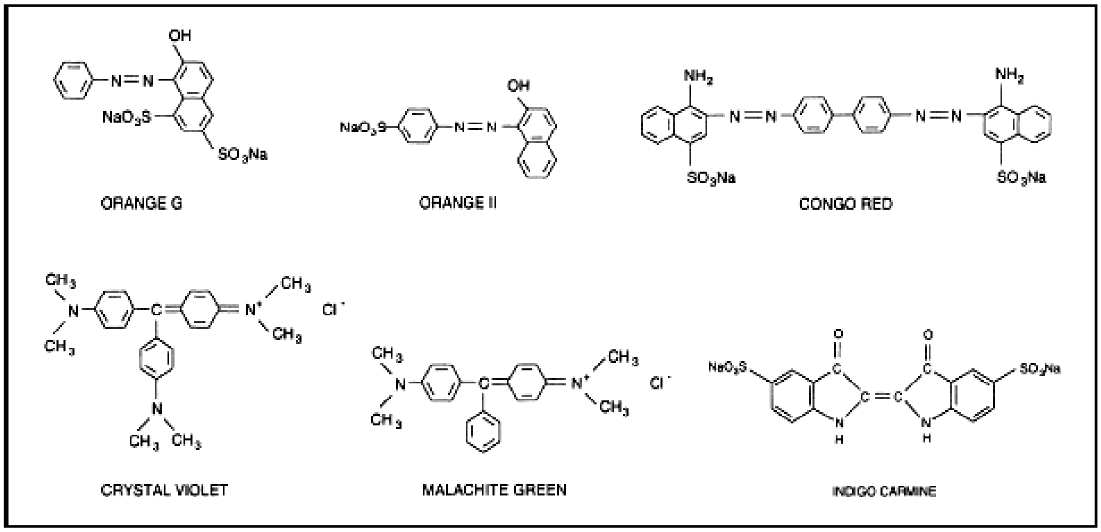
Τα αζωχρώματα αποτελούν τη μεγαλύτερη χημική ομάδα χρωστικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία υφαντουργίας και δέρματος. Οι βιομηχανικές εκροές συχνά περιέχουν κατάλοιπα από βαφές οι οποίες επηρεάζουν την ποιότητα του νερού λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων COD, αιωρούμενων σωματιδίων και διαλυμένων αλάτων. Οι εκροές αυτές όχι μόνο μειώνουν την αισθητική των υδάτινων αποδεκτών και παρεμποδίζουν την εισαγωγή οξυγόνου (ευτροφισμός), αλλά αποτελούν επίσης σημαντική απειλή για διάφορες μορφές ζωής και τη δημόσια υγεία. Ακόμη κι αν παραμεριστεί το αισθητικό πρόβλημα, η μεγαλύτερη ανησυχία με τις βαφές είναι η απορρόφηση και η ανάκλαση του ηλιακού φωτός που εισέρχεται στο νερό. Αυτό επηρεάζει άμεσα την ανάπτυξη βακτηρίων σε επίπεδα επαρκή για την βιολογική αποδόμηση ακαθαρσιών στο νερό και την έναρξη της τροφικής αλυσίδας [1]. Οι ρυπαντές χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χημικά και βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD και BOD αντίστοιχα), αιωρούμενων σωματιδίων και διαλυμένων στερεών, από έντονο χρωματισμό κ.α.

Σε πολλές περιπτώσεις χρωματισμένα απόβλητα οδηγούνται σε ποταμούς και αστικές μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, δίχως να έχουν υποβληθεί σε κάποια μέθοδο προεπεξεργασίας. Αποτελούν, επομένως, σημαντική απειλή για οργανισμούς που ζουν στους φυσικούς αποδέκτες, διότι πολλές από αυτές τις χρωστικές ουσίες στα υγρά απόβλητα δύνανται να σχηματίσουν τοξικά και πιθανώς καρκινογόνα προϊόντα (π.χ. αρωματικές αμίνες). [2]

1.1 Χημική Δομή αζωχρωμάτων

Εξαιτίας της πολύπλοκης χημικής τους δομής και της συνθετικής τους καταγωγής τα αζωχρώματα είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην βιοαποδόμηση [3]. Ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την παρουσία ενός ή πολλαπλών άζω-δεσμών, όπως μονοάζω-, διάζω-, τριάζω-χρώματα, ενώ παράλληλα υπάρχουν πολλές δομικές ποικιλίες, όπως όξινα, βασικά, διασποράς, άμεσα, ενεργά [4]. Η ταξινόμηση των βαφών βασίζεται στον τρόπο που χρωματίζουν ή στις κύριες δομικές ομάδες που τις χαρακτηρίζουν [5].

Η ευρεία χρήση των αζωχρωμάτων οφείλεται στο εκτυφλωτικό τους χρώμα. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ του δεσμού της χρωμοφόρας ομάδας N═N , στην οποία και αποδίδεται η παραγωγή του χρώματος, με έναν ή συνηθέστερα δύο αρωματικούς δακτυλίους. Τα άτομα αζώτου σχηματίζουν δεσμούς με άτομα άνθρακα από τα οποία το ένα τουλάχιστον ανήκει σε αρωματικό δακτύλιο (συνήθως παράγωγο του βενζολίου ή του ναφθαλενίου) [6]. Οι χημικές δομές κάποιων αζωχρωμάτων με τα χαρακτηριστικά αυτά, παρουσιάζονται στην εικόνα 1. Περίπου ένα ποσοστό ίσο με το 50% των ενεργών χρωμάτων χάνεται μέσω υδρόλυσης κατά τις διαδικασίες της κλωστοϋφαντουργικής βιομηχανίας, ενώ τουλάχιστον 15% των αζωχρωμάτων απελευθερώνονται σαν ρυπαντές στο περιβάλλον. [7,8,9]



Εικόνα 1: Χημική δομή αζωχρωμάτων

1.2 Εισαγωγή στο φυσικό περιβάλλον

Περίπου το 60-70% των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, είναι αζωχρώματα [10]. Μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον απευθείας από τις μονάδες παραγωγή τους, αλλά η βασική ροή ξεκινά από τη χρήση τους σε δευτερεύουσες βιομηχανικές μονάδες, όπως η υφαντουργία, η βιομηχανία χαρτιού, δέρματος, πλαστικών, τροφίμων και φαρμάκων, αλλά και κατά την παραγωγή μπογιάς και βερνικιών. Επίσης, διαφυγή προς το περιβάλλον μπορεί να γίνει κατά τη χρήση των τελικών προϊόντων (υφάσματα, μπογιές, βερνίκια) σε βιομηχανίες ή νοικοκυριά αλλά και κατά την επεξεργασία με συμβατικές μεθόδους. Εξαιτίας της υψηλής τους διαλυτότητας στο νερό, μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις από ρέματα ή ποτάμια. Σημαντικές ποσότητες αζωχρωμάτων εισάγονται στο περιβάλλον από τις χωματερές όπου καταλήγουν τα συγκεκριμένα υλικά μετά το τέλος της χρήσης τους [11]. Η λίπανση της αγροτικής γης με ιλύ που περιέχει αζωχρώματα οδηγεί στη ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου νερού.

Στη βιομηχανία υφασμάτων κατευθύνονται περίπου τα 2/3 της αγοράς χρωμάτων ενώ υπολογίζεται ότι το 12% των αζωχρωμάτων που χρησιμοποιούνται εκεί καταλήγει στα υγρά απόβλητα [12]. Οι συγκεντρώσεις που συναντώνται στις εκροές των υφαντουργείων κυμαίνονται από 5 έως 1500 mg/L λόγω της ανεπαρκούς προσρόφησής τους στα υφάσματα [13].

1.3 Τρόποι Αποκατάστασης Αζωχρωμάτων

Για την απομάκρυνση των αζωχρωμάτων έχει γίνει επιτυχής χρήση διάφορων φυσικών μεθόδων, όπως προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση, ιοντοανταλλαγή σε συνθετικές προσροφητικές ρητίνες κ.α. Εν τούτοις, οι προαναφερόμενες τεχνικές είναι μη καταστροφικές, μιας και απλά μεταφέρουν τους οργανικούς ρύπους από την υδατική φάση σε κάποια άλλη φάση, δημιουργώντας δευτερογενή ρύπανση. Η μετεπεξεργασία που απαιτείται για τη στερεή φάση καθιστά τις φυσικές μεθόδους ασύμφορες οικονομικά.

Εξαιτίας της παρουσίας πολυπληθών αρωματικών δακτυλίων στα μόρια των αζωχρωμάτων και τη σταθερότητα των νέων βαφών, οι συμβατικές βιολογικές μέθοδοι είναι αναποτελεσματικές τόσο για τον αποχρωματισμό όσο και για την αποδόμηση των ενώσεων. Η ιδιότητά τους αυτή αποδίδεται στην παρουσία θειούχων ομάδων και του αζω- δεσμού, χαρακτηριστικά που θεωρούνται ως ξενοβιοτικά [14].

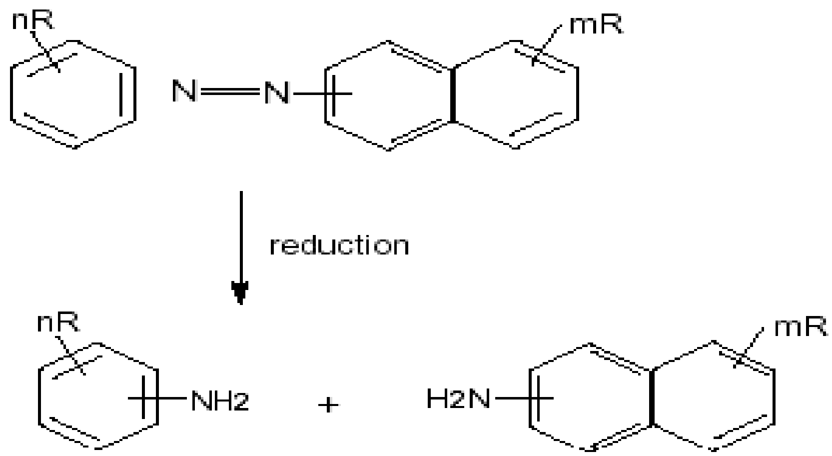
Ο αποχρωματισμός επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας είτε αναερόβια επεξεργασία ή ακριβές φυσικοχημικές μεθόδους [15]. Σε αυτή την περίπτωση, ο διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων αζώτου διασπάται, οδηγώντας στον αποχρωματισμό του αποβλήτου, αλλά και στην παραγωγή αρωματικών αμίνων, οι οποίες είναι τοξικές και πιθανώς καρκινογενείς [16].

1.4 Ανθρώπινη υγεία

Εξαιτίας της σχέσης της τοξικότητας με τον υδρόφοβο χαρακτήρα των αζωχρωμάτων [17], έχει επιτευχθεί μείωση της τοξικότητας με την εισαγωγή πολικών ομάδων στη δομή της χρωστικής, η οποία αυξάνει και την διαλυτότητα στο νερό. Ιδιαίτερα διαδεδομένη για το σκοπό αυτό είναι η χρήση των θειούχων ομάδων [12].

Σύμφωνα με μελέτη του Environmental Protection Agency της Δανίας η τοξικότητα των αζωχρωμάτων είναι χαμηλή, εν' τούτοις έχουν παρατηρηθεί κάποιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όταν ο δείκτης τοξικότητας LD_{50} (Lethal Dose) ήταν μεταξύ 250 και 2000 mg/kg βάρος σώματος [18]. Λίγα αζωχρώματα βρέθηκαν να έχουν δείκτη τοξικότητας LD_{50} κατώτερο των 250 mg/kg βάρος σώματος (οξεία τοξικότητα με την κατάποση και ερεθισμός με την επαφή στο δέρμα).

Παρά την ευρεία χρήση των αζωχρωμάτων, η ευαισθησία σε αυτά έχει γίνει αντιληπτή σε πολύ λίγες περιπτώσεις. Τα κόκκινα αζωχρώματα, κυρίως, έχουν συνδεθεί με κάποιες δερματοπάθειες οι οποίες, όμως, εκδηλώνονται μετά από παρατεταμένη επίδραση [18]. Οι συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις δεν έχουν μόνο αλλεργιογόνο δράση, αλλά παρουσιάζουν τοξικές και ακόμη μεταλλαξιογόνες και καρκινογενείς ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται σε αρωματικές αμίνες που εμπεριέχονται στη χημική τους δομή. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές [19] για επικίνδυνα αζωχρώματα και αμίνες που είναι ύποπτα για επικίνδυνες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, οι οποίες έχουν φέρει σαν αποτέλεσμα τη συστηματική τους απομάκρυνση από την αγορά. Το βασικό κριτήριο επικινδυνότητας μιας χρωστικής ένωσης είναι ουσιαστικά η ικανότητά της να διασπάται αναγωγικά σε αρωματικές αμίνες, μετά από την επαφή της με βιολογικά υγρά που παράγει ο ανθρώπινος οργανισμός, όπως είναι ο ιδρώτας, το σάλιο και το γαστρικό υγρό. Στην εικόνα 2 παρουσιάζεται η διάσπαση αζωχρώματος και η παραγωγή αρωματικών αμίνων. Άλλες μέθοδοι διάσπασης των αζωχρωμάτων που οδηγούν σε αρωματικές αμίνες είναι η φωτοδιάσπαση και η βιοαποδόμηση μέσω υδροξυλίωσης, οξείδωσης ή υδρόλυσης. [20]



Εικόνα 2: Αναγωγική διάσπαση αζωχρώματος και παραγωγή αρωματικών αμίνων, Πηγή:[20]

Οι αρωματικές αμίνες είναι ενώσεις τοξικές οι οποίες ενώ είναι ανθεκτικές σε αναερόβια επεξεργασία, ωστόσο αποδομούνται με αερόβιες βιολογικές μεθόδους [15]. Η πιθανότητα να γίνει θραύση του αζω- δεσμού και να προκύψουν, έτσι, αρωματικές αμίνες, υπάρχει σε ποικιλία οικολογικών συνθηκών, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που συναντώνται στο πεπτικό σύστημα των θηλαστικών [21]. Επομένως, η μεγαλύτερη προσοχή που αφορά στους πιθανούς κινδύνους από την χρήση των αζωχρωμάτων, έχει μεταφερθεί στα προϊόντα διάσπασής τους [11].

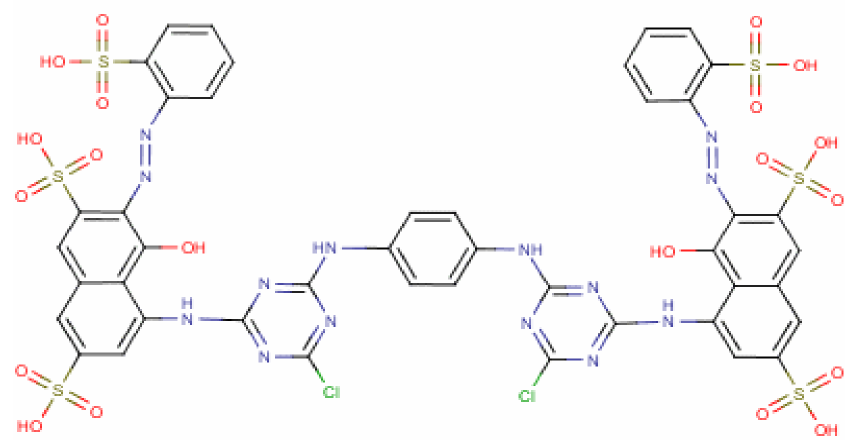
Έκθεση στις αρωματικές αμίνες μπορεί να προκαλέσει μεθεμογλομπινεμία. Οι αμίνες δεσμεύουν το οξυγόνο του αίματος, οπότε προκύπτουν συμπτώματα όπως κυάνωση των χειλιών και της μύτης, αδυναμία και ζαλάδα.

Αν και η διάσπαση του αζω-δεσμού είναι η κυριότερη πηγή αρωματικών αμίνων, οι τελευταίες μπορεί να υπάρχουν και σαν προσμίξεις στα εμπορικά αζωχρώματα. Εξαιτίας της στενής σχέσης που υπάρχει μεταξύ της έκθεσης σε αζωχρώματα και / ή αρωματικές αμίνες και περιπτώσεων καρκινογένεσης, οι αρωματικές αμίνες αποτελούν μεγάλο κίνδυνο για την υγεία [18].

1.5 REACTIVE RED 120

Το αζώχρωμα που εμείς χρησιμοποιήσαμε για την παρασκευή του διαλύματος είναι το Reactive Red 120 με χημικό τύπο:

$$C_{44}H_{24}C_{12}N_{14}Na_{6}O_{20}S_{6}$$



Έχει όλες τις ιδιότητες των αζωχρωμάτων που προαναφέραμε και χρησιμοποιείται ευρέως σε διεργασίες που περιλαμβάνουν βαφές.

2 Η πειραματική εμπειρία στην επεξεργασία βαφών με χρήση προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αποκατάστασης (Π.Ο.Μ.Α.)

Στο πλαίσιο της αναζήτησης νέων αποτελεσματικότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον μεθόδων για την καταστροφή των διάφορων παθογόνων μικροοργανισμών που συναντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα αλλά και άλλων τοξικών και βλαβερών ουσιών, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι οι οποίες ονομάζονται Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αποκατάστασης (Advanced Oxidation Processes).

Οι πιο συνηθισμένες ΠΟΜΑ είναι: **Οζονόλυση σε αλκαλικό περιβάλλον, Οζονόλυση παρουσία H_2O_2, Ηλεκτροχημική οξείδωση, Υγρή οξείδωση, Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες, Χρήση υπερήχων-Σονόλυση, Φωτοκατάλυση με υπεριώδης ακτινοβολία (UV), Φωτοκατάλυση με υπεριώδης ακτινοβολία υπό κενό (VUV), H_2O_2/UV, O_3/UV, O_3/H_2O_2/UV, Αντίδραση Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2), Αντίδραση Photo-Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2/UV).**

Οι ***Carlos A.Martinez et al*** εφάρμοσαν σε διάφορα διαλύματα βαφών Ηλεκτρική Πήξη, Ηλεκτροχημική οξείδωση, έμμεση Ηλεκτρική οξείδωση με δυνατά οξειδωτικά και Φωτοβοηθητικές Ηλεκτροχημικές μεθόδους

Στην ηλεκτρική πήξη χρησιμοποίησαν για άνοδο Σίδηρο και Αλουμίνιο και 16 διαφορετικές βαφές. Παρατηρήθηκε 85-100% αποχρωματισμός ενώ στα περισσότερα πειράματα κυμάνθηκε στο 97%. Η αποδόμηση του COD κυμάνθηκε από 69-100%.

Στην ηλεκτροχημική οξείδωση χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια από polypyrrole, granural activated carbon, graphite, Ti/Pt και Pt, doped και undoped PbO_2 , mixed metal oxides of Ti, Ru, Ir, Sn και Sb. Το συνθετικό BDD όμως ήταν το αποδοτικότερο. Για τα άλλα η ηλεκτρόδια παρατηρήθηκε αποχρωματισμός 40-100% και απομάκρυνση COD 0-97% και συγκεκριμένα για το Reactive Red 120 παρατηρήθηκε αποχρωματισμός 95% και απομάκρυνση COD 13% μετά από

6,22h χρησιμοποιώντας άνοδο Ti/Sb_2O_5-SnO_2. Στα ηλεκτρόδια BDD/Ti,Nb,Si παρατηρήθηκε αποχρωματισμός και απομάκρυνση COD 90-100% ενώ ειδικά στο Si/BDD ο αποχρωματισμός και η απομάκρυνση COD ήταν 100% σε όλα τα πειράματα.

Χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια τύπου DSA με προσθήκη ισχυρών οξειδωτικών παρατήρησαν αποχρωματισμό 100% και απομάκρυνση COD 42-94%. Με την μέθοδο electro-Fenton παρατήρησαν αποχρωματισμό 100% και αποδόμηση TOC 80-97%. Με φωτοηλεκτροκατάλυση παρατήρησαν 100% αποχρωματισμό και 0-74% αποδόμηση TOC.

Οι ***Marco Panizza et al*** μελέτησαν την επεξεργασία του MethylRed χρησιμοποιώντας ανόδους Ti/PbO_2 και BDD, διαφορετικά pH και εντάσεις ρεύματος και παρατήρησαν ότι ,με ηλεκτρόδιο Ti/PbO_2 ο αποχρωματισμός έφτανε στο 100% σε 3,5h-7h για pH=3 και διαφορετικές εντάσεις ρεύματος (0,5A-3A) και 98% απομάκρυνση COD μετά από 10h με ένταση ρεύματος 0,5A και ανεξάρτητα από την τιμή του pH, ενώ με BDD ηλεκτρόδιο μέτρησαν 100% αποχρωματισμό σε 2h-3h και 100% απομάκρυνση COD σε 4h-5h για τις ίδιες εντάσεις ρεύματος.

Οι ***Samiha et al*** μελέτησαν την επεξεργασία του αζωχρώματος Acid Orange 7 με ηλεκτροχημική οξείδωση χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Pt και BDD και παρατήρησαν 98% αποδόμηση TOC σε 9h και για τα δυο με τη διαφορά ότι το BDD είχε μεγαλύτερη απομάκρυνση σε μικρότερους χρόνους. Για ένταση ρεύματος 0,6A ο αποχρωματισμός έφτανε στο 100% σε 6h για το BDD και 10h για το Pt.

Οι ***Mohamuned Faouzi Elhamadi et al*** μελέτησαν συνθετικό υγρό απόβλητο που περιείχε CongoRed(CR) με δυο Π.Ο.Μ.Α.: ηλεκτροχημική οξείδωση με άνοδο BDD και οζόνωση κάτω από αλκαλικές συνθήκες. Αναφέρουν στα συμπεράσματα τους ότι ο μηχανισμός των δυο μεθόδων είναι εντελώς διαφορετικός και η απομάκρυνση των COD και TOC μπορούν να φτάσουν το 95% και 92% με οζόνωση ενώ το 100% με ηλεκτροχημική οξείδωση και BDD άνοδο. Καταλήγουν ότι η εφαρμογή ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι πιο συμφέρουσα και οικονομική από την οζόνωση.

Οι ***M.Villanueva-Rodriguez et al*** μελέτησαν την επεξεργασία του αζωχρώματος Acid Yellow 36 με ηλεκτροχημική οξείδωση σε BDD προσθέτοντας $FeSO_4$. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα Fe^{2+} που δημιουργούνται στην άνοδο βοηθούν στον αποχρωματισμό του διαλύματος. Επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση με την προσθήκη 1mM $FeSO_4$ η οποία πέφτει όταν η ποσότητα ανεβαίνει στα 6mM-8mM-12mM.

Οι ***S.Rodriguez et al*** μελέτησαν την επεξεργασία του Acid Yellow 1 (AY1) με ηλεκτροχημική οξείδωση και άνοδο BDD. Παρατήρησαν σχεδόν 100% αποχρωματισμό και απομάκρυνση COD σε 2,5h και 6h αντίστοιχα για συγκέντρωση 1g/l. Σημαντικός παράγοντας είναι η ένταση του ρεύματος ενώ σχεδόν καθόλου δεν επηρέασε η αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι ***Feifang Zhang el al*** μελέτησαν την αποκατάσταση διαλύματος Reactive Red 120 (RR120) με οζόνωση (8,9mg/l) και συγκέντρωση 200mg/l και παρατήρησαν 99,5% αποχρωματισμό και 45% απομάκρυνση COD σε 2,5h.

Οι ***Erdal Kusvuran et al*** μελέτησαν την αποκατάσταση του RR 120 σε υγρό διάλυμα με διάφορες Π.Ο.Μ.Α.:UV/TiO_2, electro-Fenton (EF) , wet air οζόνωση (WAO) και UV/electro Fenton (UV/EF) και κατέληξαν ότι η καλύτερη μέθοδος είναι αυτή της υγρής οξείδωσης(WAO). Στον αποχρωματισμό πιο αποδοτικές ήταν κατά σειρά οι μέθοδοι: WAO > UV/TiO_2 = UV/EF > EF και στην αποδόμηση του TOC WAO > UV/TiO_2 > UV/EF > EF. Για όλες τις Π.Ο.Μ.Α. το απόβλητο μπορούσε μετά από 90 min επεξεργασίας να εισαχθεί στο περιβάλλον με ασφάλεια.

Οι ***Mariana Neamtu et al*** μελέτησαν την αποκατάσταση 3 αζωχρωμάτων (Reactive Red 120, Reactive Black 5, Reactive Yellow 84) με UV/H_2O_2 οξείδωση σε συγκέντρωση χρώματος 100mg/l και κυρίως 24,5 mmol/l H_2O_2. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη H_2O_2 βοηθά πάρα πολύ και για τα 24,5 mmol/l H_2O_2 έχουμε αποχρωματισμό και απομάκρυνση COD 100% ενώ η αποδόμηση του TOC φτάνει το 100%. Με μικρότερη ποσότητα H_2O_2 έχουμε χαμηλότερη απόδοση ενώ με μεγαλύτερη η διαφορά είναι αμελητέα.

Οι ***A.Savas Koparal et al*** μελέτησαν την αποκατάσταση του Basic Red 29 (BR29) χρησιμοποιώντας έναν bipolar trickle tower αντιδραστήρα και Rasching ring shaped BDD ηλεκτρόδιο για άνοδο. Για ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε

Na_2SO_4 και με ένταση 1mA/cm^2 παρατήρησαν 97,2% αποχρωματισμό και 91% απομάκρυνση COD.

3 Ηλεκτρόλυση

3.1 Η ηλεκτροχημική οξείδωση ως μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Η ποιοτική υποβάθμιση του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, έδαφος) τα τελευταία 50 χρόνια, ως αποτέλεσμα της έντονης βιομηχανικής/αγροτικής δραστηριότητας, καθώς και της αλόγιστης καθημερινής χρήσης, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σώφρονα διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, της εύρεσης μεθόδων ικανών να επιλύσουν τα εμφανιζόμενα προβλήματα ρύπανσης, χωρίς όμως τη δημιουργία νέων.

Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης του νερού και του αέρα, όπως η καθίζηση, η διήθηση, η προσρόφηση π.χ. σε ενεργό άνθρακα, κ.τ.λ. από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι όπως αναφέραμε σε προηγούμενο κεφάλαιο κατά μεγάλο μέρος κάνουν απλά μεταφορά του προβλήματος από την μία φάση στην άλλη. Ειδικά στην περίπτωση του πόσιμου νερού η χρήση αυτών μόνο των μεθόδων κρίνεται ως πλήρως ανεπαρκής.

Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασιενεργές ουσίες, χρωστικές κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, κ.τ.λ.).

Η πλήρης καταστροφή (οξείδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών μεθόδων οξείδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε πλέον ακίνδυνες μορφές (CO_2, H_2O, ανόργανα ιόντα) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.

Ο ρόλος του χλωρίου και των παραγώγων του (Cl_2, ClO^-) ως απολυμαντικά και οξειδωτικά είναι ευρέως γνωστός. Αποτελούν φθηνά και αποτελεσματικά μέσα, που ατυχώς παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, αφενός λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγάλο κίνδυνο (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα), αφετέρου, διότι σε πολλές περιπτώσεις αδυνατούν να αδρανοποιήσουν τους οργανικούς ρύπους, λόγω της χαμηλής σχετικά οξειδωτικής τους δράσης. Επιπλέον η απελευθέρωση των χλωροϊόντων προκαλεί αύξηση της αλατότητας των υδάτων, με γνωστά σε όλους αποτελέσματα.

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες) όπως αναφέραμε και παραπάνω, μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων «Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOP, Advanced Oxidation Technologies, AOT)" (ΠΟΜΑ)». Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O_3, O_3/UV-B, O_3/H_2O_2), H_2O_2/UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.α. 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. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, άλλες δε, στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Η αποτελεσματικότητα τους, με εξαίρεση την φωτόλυση, στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου (OH), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (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, H_2O και ανόργανα άλατα (αντιδράσεις 1-3).

$RH + OH. \rightarrow R. + H_2O$ (1)

$R. + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$ (2)

$R \rightarrow RO_2^{\cdot}\ CO_2$ + ανόργανα ιόντα (3)

Η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ως μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων ξεκινάει τον 19^{o} αιώνα, όταν μελετήθηκε η ηλεκτροχημική αποσύνθεση του κυανιδίου. Η εκτεταμένη έρευνα αυτής της τεχνολογίας ξεκίνησε στα τέλη του 1970. Κατά την διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, οι ερευνητικές εργασίες επικεντρώθηκαν στην απόδοση της οξείδωσης διαφόρων ρύπων σε διάφορα ηλεκτρόδια, την βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας και ηλεκτροχημικής σταθερότητας των υλικών των ηλεκτροδίων , την διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας και την μελέτη των μηχανισμών και της κινητικής της αποδόμησης των ρύπων. Οι περισσότερες πειραματικές ερευνητικές εργασίες επικεντρώνονται στην συμπεριφορά των υλικών της ανόδου, ενώ η επίδραση των υλικών της καθόδου δεν έχει μελετηθεί αρκετά, παρόλο που ο Azzam και άλλοι [25] ανακάλυψαν ότι υπάρχει αξιοσημείωτη επίδραση του υλικού του ηλεκτροδίου της καθόδου στην ανοδική διάσπαση της 4-Cl φαινόλης.

3.2 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. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση μιας απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης όπου διακρίνονται τα βασικά τμήματά της:

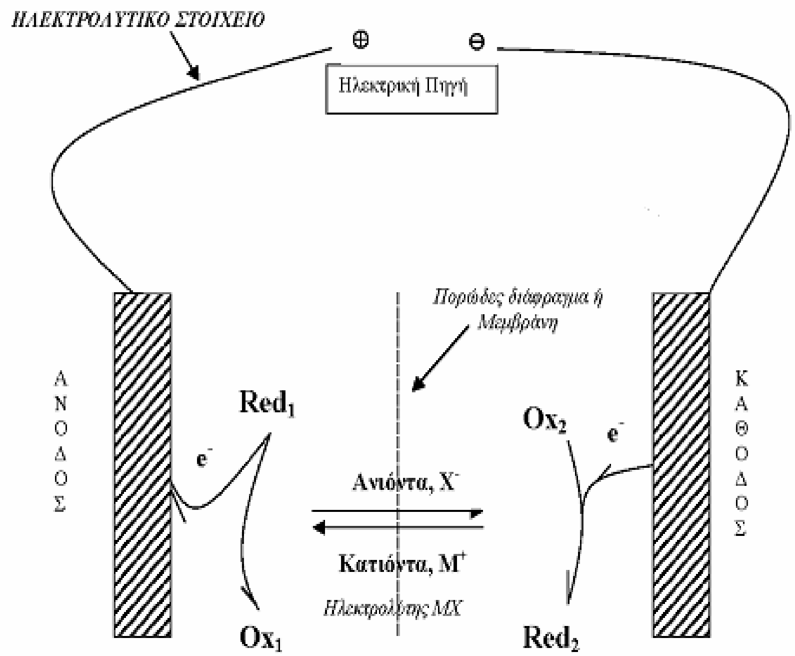
• Δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), κατασκευασμένα από ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, άνθρακα ή αγώγιμα πολυμερή) ή ημιαγωγούς.

• 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 ανοιγμένη (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 οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις άμεσα και απλά άγει το ρεύμα μέσω ιονικής αγωγής («φέροντας ηλεκτρολύτης»).

• Κάποιο πορώδες διαχωριστικό ή ιονικά αγώγιμη μεμβράνη (πορώδες γυαλί ή πλαστικό, διάφραγμα ασβεστού, μεμβράνη πολυμερούς Nafion® ή Gortex, κ.λ.π.) 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, επαφές και σύρματα, όπως επίσης και πηγή συνεχούς ρεύματος ή ηλεκτρική συσκευή / συσσωρευτή.



Σχήμα 3.1.: Απεικόνιση ηλεκτρολυτικού κελιού

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

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. Η απομάκρυνση των ρύπων είναι πιο αποδοτική κυρίως κατά την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση γιατί τα δευτερεύοντα οξειδωτικά δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

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:

- Εφαρμοζόμενη τάση
- Υλικά χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων
- Χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης
- pH
- Θερμοκρασία
- Συγκέντρωση της προς οξείδωσης ουσίας
- Υποβοηθητική δράση Fe^{2+}

3.3 Άμεση ανοδική οξείδωση

Η ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων μπορεί επίσης να συμβεί απευθείας πάνω στην άνοδο λόγω της οξειδωτικής δράσης προσφορημένων ριζών υδροξυλίου, $^{\cdot}OH$ ή λόγω της οξειδωτικής δράσης του οξειδωμένου από τις ρίζες ηλεκτροδίου MO_{X+1}.Η διεργασία αυτή συνήθως ονομάζεται ανοδική οξείδωση ή άμεση οξείδωση. Το φυσικώς προσροφημένο $^{\cdot}OH$ προκαλεί την πλήρη καύση των οργανικών ενώσεων (R) ενώ το MO_{X+1} παίρνει μέρος στο σχηματισμό επιλεκτικών προϊόντων οξείδωσης:

$$R + MO_x(^{\cdot}OH)z \rightarrow CO_2 + zH^+ + z\,e + MO_x.$$

$$R + MO_{x+1} \rightarrow RO + MO_x.$$

Γενικά, η ρίζα υδροξυλίου $^{\cdot}OH$ είναι αρκετά πιο αποτελεσματική για οξείδωση ρύπων, από το MO_{x+1}. Λόγω της έκλυσης οξυγόνου (oxygen evolution) η αντίδραση $2H_2O + 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$ μπορεί επίσης να λάβει χώρα στην άνοδο, ενώ απαιτούνται υψηλά δυναμικά για την κίνηση του O_2 έτσι ώστε οι αντιδράσεις

$$R + MO_x(^{\cdot}OH)z \rightarrow CO_2 + zH^+ + z\,e + MO_x$$

$$R + MO_{x+1} \rightarrow RO + MO_x$$

να πραγματοποιηθούν με υψηλή απόδοση ρεύματος. Αλλιώς, το περισσότερο από το ρεύμα που θα τροφοδοτηθεί θα σπαταληθεί στην διάσπαση του νερού.

Στην ανοδική οξείδωση δεν χρειάζεται να προστεθούν μεγάλες ποσότητες χημικών στα απόβλητα ή να τροφοδοτηθεί η κάθοδος με O_2, ενώ δεν υπάρχει τάση για παραγωγή δευτερογενούς ρύπανσης και απαιτείται λιγότερος εξοπλισμός. Αυτά τα πλεονεκτήματα κάνουν την ανοδική οξείδωση πιο προτιμούμενη από τις άλλες διεργασίες ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Το σημαντικό κομμάτι της ανοδικής ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι προφανώς το υλικό της ανόδου.

3.3.1 Υπέρταση έκλυσης οξυγόνου

Όπως προαναφέρθηκε, η ενεργότητα της ανόδου εξαρτάται από την τιμή της υπέρτασης της έκλυσης οξυγόνου. Στον επόμενο πίνακα (πίνακας 3.1) γίνεται μια σύγκριση των υλικών ανόδου που έχουν μελετηθεί περισσότερο.

Άνοδος	**Τάση (V)**	**Συνθήκες**
Pt	1.3	0.5 M H_2SO_4
Pt	1.6	0.5 M H_2SO_4
IrO_2	1.6	0.5 M H_2SO_4
Γραφίτης	1.7	0.5 M H_2SO_4
PbO_2	1.9	1 M $HClO_4$
SnO_2	1.9	0.5 M H_2SO_4
Pb-Sn (93:7)	2.5	0.5 M H_2SO_4
Ebonex ® (titanium oxides)	2.2	1M H_2SO_4
Si/BDD	2.3	0.5 M H_2SO_4
Ti/BDD	2.7	0.5 M H_2SO_4
DiaChem	2.8	0.5 M H_2SO_4

Πίνακας 3.1: Δυναμικό έκλυσης οξυγόνου για διαφορετικές ανόδους V vs. NHE

Για την καλύτερη κατανόηση της απόδοσης της ανόδου παρατίθενται τα δυναμικά σχηματισμού των συνηθισμένων οξειδωτικών στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2).

Οξειδωτικό	**Δυναμικό σχηματισμού**
$H_2O/.OH$	2.80
O_2/O_3	2.07
$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	2.01
MnO_2/MnO_4^{2-}	1.77
H_2O/H_2O_2	1.77
Cl^-/ClO_2^-	1.57
Ag+/Ag2+	1.5
Cl-/Cl2	1.36
Cr3+/Cr2O72+	1.23
H2O/O2	1.23

Πίνακας 3.2: Δυναμικό σχηματισμού τυπικών χημικών αντιδραστηρίων

Ακόμη το IrO_2 , η Pt και ο γραφίτης έχουν πολύ χαμηλότερες τιμές υπέρτασης έκλυσης οξυγόνου. Αυτό υποδεικνύει ότι για να πραγματοποιηθεί αποτελεσματική οξείδωση ρύπων σε ανόδους από αυτά τα υλικά θα πρέπει να γίνει σε πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ή παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χλωριδίων ή μεταλλικών ενδιάμεσων ενώσεων. Όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή, αναμένεται σημαντική μείωση της απόδοσης του ρεύματος λόγω της παραγωγής οξυγόνου. Το υμένιο από διαμάντι με ενσωματωμένο βόριο (BDD) σε υπόστρωμα από τιτάνιο ή άλλο μέταλλο όπως στα ηλεκτρόδια της DiaChem, δίνουν την μεγαλύτερη τιμή υπέρτασης έκλυσης οξυγόνου. Γι αυτό τον λόγο, ανοδική οξείδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί πάνω στην επιφάνεια του, σε ιδιαίτερα υψηλή πυκνότητα ρεύματος, με ελάχιστες παράπλευρες αντιδράσεις έκλυσης οξυγόνου. Αυτό οδηγεί σε μία αποτελεσματική και αποδοτική διεργασία. Όπως θα ειπωθεί και στην επόμενη ενότητα, αποτελεί την πιο αποτελεσματική άνοδο για την οξείδωση μεγάλης ποικιλίας ρύπων.

3.4 Διεργασίες έμμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Η ηλεκτροχημική οξείδωση (ηλεκτροοξείδωση) των ρύπων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων τρόπων. Η χρήση του χλωρίου και υποχλωριτών που παράγονται στην άνοδο για την καταστροφή των ρύπων είναι αρκετά διαδεδομένη. Η τεχνική αυτή μπορεί να οξειδώσει αποτελεσματικά αρκετούς ανόργανους και οργανικούς ρύπους, σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, συνήθως πάνω από 3g/L. Ο πιθανός σχηματισμός χλωριωμένων οργανικών ενώσεων , ενδιαμέσων ή τελικών προϊόντων δυσχεραίνει την ευρεία χρήση της τεχνικής αυτής. Επιπρόσθετα , αν η περιεκτικότητα των χλωριούχων ενώσεων στο ακατέργαστο απόβλητο είναι χαμηλή, πρέπει να προστεθεί μεγάλη ποσότητα άλατος για να αυξηθεί η απόδοση της διεργασίας.

Οι ρύποι μπορούν να διασπαστούν επίσης από το ηλεκτροχημικώς παραγόμενο υπεροξείδιο του υδρογόνου. Σε αυτό το σύστημα , η κάθοδος είναι φτιαγμένη από πορώδες PTFE με τροφοδοσία οξυγόνου και η άνοδος είναι είτε από Pb/PbO_2, $Ti/Pt/PbO_2$, ή Pt. Άλατα του Fe^{2+} μπορούν να προστεθούν στο απόβλητο ή να παραχθούν επί τόπου από την διάλυση της ανόδου από σίδηρο ώστε να δημιουργηθεί αντίδραση ηλεκτρό-Fenton. Η αποδόμηση της ανιλίνης υπολογίστηκε ότι είναι περίπου 95% όταν ταυτόχρονα ακτινοβολείται υπεριώδης ακτινοβολία. Η απλή διόδευση οξυγόνου μέσα στο διάλυμα βοηθάει επίσης την απομάκρυνση της ανιλίνης όταν περνάει ρεύμα [26]. Το ηλεκτρικώς παραγόμενο όζον έχει επίσης αναφερθεί στην επεξεργασία αποβλήτων.

Ο Farmer και άλλοι [27] πρότειναν έναν άλλο είδος ηλεκτροχημικής οξείδωσης, την ενδιάμεση ηλεκτροχημική οξείδωση, στην επεξεργασία μειγμάτων και επικινδύνων αποβλήτων. Σε αυτή την διεργασία, ιόντα μετάλλων, τα οποία συνήθως ονομάζονται ενδιάμεσα, τα οποία βρίσκονται σε μια σταθερή και χαμηλού σθένους κατάσταση, οξειδώνονται στην άνοδο σε μια ενεργή υψηλού σθένους κατάσταση, τα οποία στην συνέχεια «επιτίθενται» άμεσα στους οργανικούς ρύπους και μπορεί επίσης να παράγουν ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου που προωθούν την διάσπαση των οργανικών ρύπων. Συνεπώς τα ενδιάμεσα αναγεννιόνται στην άνοδο σχηματίζοντας έτσι ένα κλειστό κύκλο. Τα συνήθη ενδιάμεσα περιλαμβάνουν Ag^{2+}, Co^{3+} , Fe^{3+}, Ce^{4+} και Ni^{2+}. Η ενδιάμεση ηλεκτροχημική οξείδωση συνήθως πρέπει να πραγματοποιείται σε μέσα υψηλής οξύτητας. Επιπρόσθετα σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει και το πρόβλημα της δευτερεύουσας μόλυνσης από τα βαρέα μέταλλα που προστίθενται. Τα μειονεκτήματα αυτά περιορίζουν τις εφαρμογές αυτής της μεθόδου.

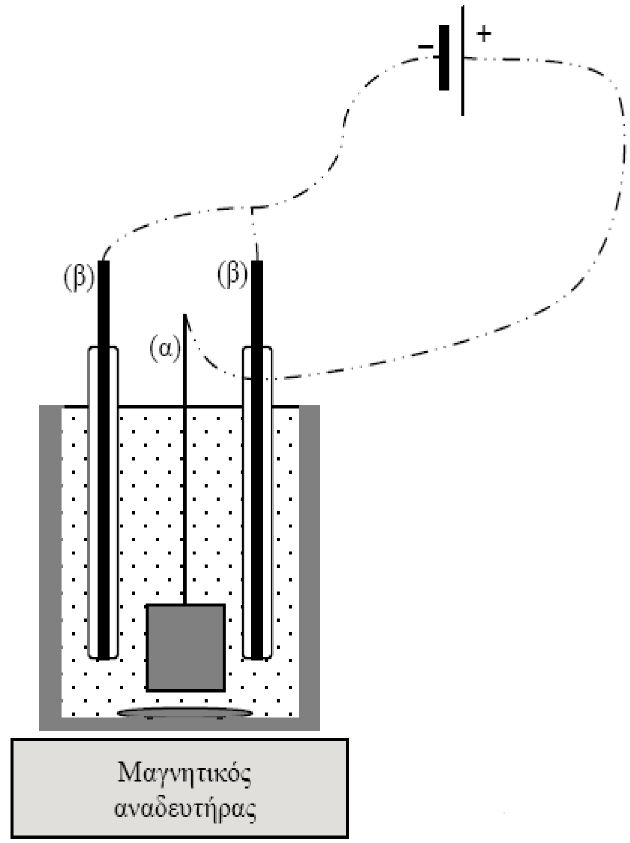
4 Πειραματικό Μέρος

4.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου σε κλίμακα εργαστηρίου (σχήμα 5.1) το οποίο προμηθευτήκαμε από την κατασκευάστρια εταιρεία Metrohm. Ο αντιδραστήρας αποτελείτε από μια άνοδο BDD/Ti diamond και μια κάθοδο από ζιρκόνια(2) η οποία εσωκλείεται σε ένα πορώδες πορσελάνινο δοχείο. Αυτό δεν επιτρέπει την διέλευση του αερίου H_2 στον κύριο όγκο του διαλύματος όπου σχηματίζεται αέριο O_2. Το διάλυμα της βαφής βρίσκεται υπό συνεχή ήπια μαγνητική ανάδευση από τη βάση του κελιού. Η θερμοκρασία του διαλύματος δεν περιορίζεται σε συγκεκριμένο βαθμό και επηρεάζεται από το περιβάλλον και από τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο διάλυμα (στα πειράματα παρουσίασε μεταβολή από 25^0C στην αρχή έως 40^0C στις 4 ώρες). Χρησιμοποιήθηκε συμπυκνωτής ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση υγρού στις υψηλές θερμοκρασίες.

Ο όγκος του διαλύματος της βαφής είναι 110 mL. Τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όξινες συνθήκες χρησιμοποιώντας 1M $HClO_4$ ως κύριο ηλεκτρολύτη. Κατά τη διάρκεια του πειράματος λαμβάνονται δείγματα 6 mL από το εσωτερικό του αντιδραστήρα ανά τακτά χρονικά διαστήματα στην διάρκεια του πεντάωρου πειράματος (0,5h,1h,2h,3h,4h,5h) και αναλύονται ως προς το υπολειμματικό τους COD,TOC,χρώμα και τοξικότητα.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για διάφορες συγκεντρώσεις Reactive Red 120, εντάσεις ρεύματος, τιμές pH και προσθήκη αλάτων.



Σχήμα 4.1: Απεικόνιση ηλεκτρολυτικού κελιού εργαστηριακής κλίμακας όπου (α) ηλεκτρόδιο ανόδου από BDD/Ti και (β) ηλεκτρόδια καθόδου κατασκευασμένα από ζιρκόνιο

4.2 Πειραματική διαδικασία

4.2.1 Παρασκευή διαλύματος για την πραγματοποίηση των πειραμάτων

Για να παρασκευάσουμε το διάλυμα χρησιμοποιήσαμε υπερκάθαρο νερό και προσθέσαμε χρώμα σε στερεή μορφή Reactive RED 120 που προμηθευτήκαμε από την εταιρία SIGMA.

Η αρχική συγκέντρωση που θεωρήσαμε για να προσεγγίζει και τις ανώτατες συνθήκες που μπορεί να βρεθεί σε απόβλητα ήταν τα 400ppm αλλά η συγκέντρωση που δουλέψαμε κυρίως ήταν αυτή των 200ppm.

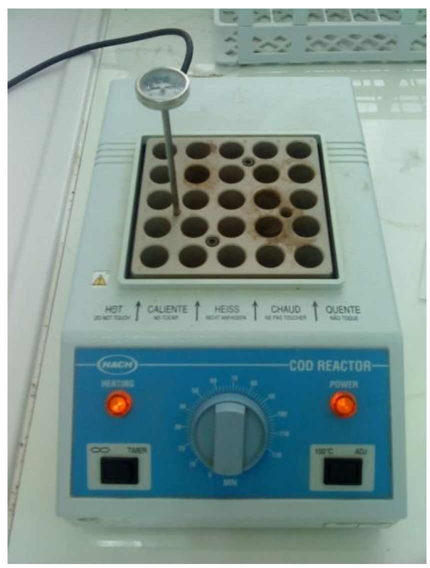
4.2.2 Σειρά πειραμάτων και συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν

$I(mA/cm^2)$	pH	Συγκέντρωση C(400ppm)	Προσθήκη άλατος-οξειδωτικού
8	-	C	-
15	-	C	-
30	-	C	-
50	-	C	-
30	-	C	-
30	-	C/2	-
30	-	C/4	-
30	-	C/8	-
30	-	C/2	NaCl(5mM)
30	-	C/2	NaCl(10mM)
30	-	C/2	NaCl(20mM)
30	-	C/2	$FeCl_3$(10/3mM)
30	-	C/2	$FeCl_3$(10mM)
30	-	C/2	Na_2SO_4(10/3mM)
30	-	C/2	Na_2SO_4(10mM)
30	1.5	C/2	-
30	3.5	C/2	-
30	5	C/2	-

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 θειϊκός 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.



4.3.2 Τοξικότητα

Οι βιοδοκιμές πραγματοποιούνται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 11348-2 σε LumiStox LPG321 LUMIStherm LTG053. Αυτές, βασίζονται στη διακοπή της ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα θαλάσσια βακτηρία *Vibrio fischeri* ή *Photobacterium phosphoreum*. Η τιμή EC εκφράζει τη συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί Τα αποτελέσματα εκφράζονται σαν τιμές EC_{50} και EC_{20}. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του EC_{50} τόσο υψηλότερη είναι η τοξικότητα του δείγματος.

4.3.3 Χρώμα

Για κάθε δείγμα μετράται εξετάζουμε το φάσμα απορρόφησης σε μήκη κύματος από 200-800nm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονται σε φασματοφωτόμετρο DR-5000 της HACH, έναντι τυφλού δείγματος με υπερκάθαρο νερό.

4.3.4 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon) του διαλύματος μετράται με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός TOC αναλυτή 5000A της εταιρείας SHIMADZU. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή το δείγμα ομογενοποιείται και αραιώνεται καταλλήλως ενώ μία μικρή ποσότητα αυτού εισάγεται στον αντιδραστήρα υψηλών θερμοκρασιών, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται κατάλληλος καταλύτης οξείδωσης. Το νερό ατμοποιείται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται σε CO_2 και H_2O. Το CO_2 από την οξείδωση οργανικού και ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ενός ρεύματος αέρα προς μέτρηση σε έναν ανιχνευτή υπέρυθρου (non-dispersive infrared analyzer) (APHA, 1989).

4.3.5. Στιγμιαία απόδοση ρεύματος (ICE)

Η στιγμιαία απόδοση ρεύματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης υπολογίζεται από την σχέση:

$$ICE=4FV[(COD)_t-(COD)_{t+\Delta t}]/I\Delta t$$

Όπου $(COD)_t$ και $(COD)_{t+\Delta t}$ είναι τα CODs για τις χρονικές στιγμές t και Δt σε (mol O_2dm^{-3}), I είναι η ένταση του ρεύματος (A), F είναι η σταθερά του Faraday (96,487 C mol^{-1}) και V είναι ο όγκος του ηλεκτρολύτη dm^3).

5 Αποτελέσματα - Συζήτηση

5.1 Μοντελοποίηση

Χρησιμοποιήσαμε ένα θεωρητικό μοντέλο το οποίο επιτρέπει την πρόβλεψη της εξέλιξης του COD κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Το μοντέλο αυτό έχει αναπτυχθεί από την ομάδα του καθ. Χρ. Κομνιμέλη και αναφέρεται σε άνοδο BOD [28,29].

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο , η μείωση της οριακής πυκνότητας ρεύματος μπορεί να εκτιμηθεί με τη χρήση της ποσότητας του COD.

$$i_{lim}(t)=4FK_mCOD(t),$$

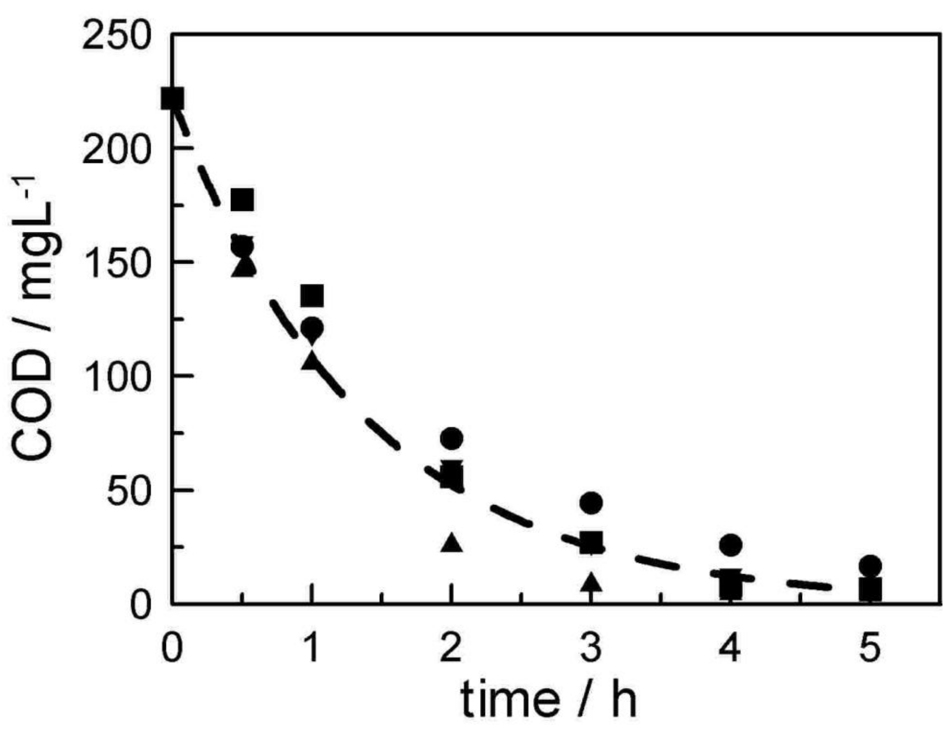
όπου i_{lim} είναι η οριακή πυκνότητα ρεύματος (σε Am^{-2}) σε δεδομένη χρονική στιγμή t, 4 είναι ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων ανά mol O_2, F είναι η σταθερά του Faraday και είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μέσα στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα (ms^{-1}) και COD(t) είναι ο COD (mol O_2m^{-3}) σε δεδομένη χρονική στιγμή t. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο για πυκνότητες ρεύματος με πολύ μεγαλύτερες από την οριακή πυκνότητα ρεύματος (i_{iim}) το COD δίνεται από τη σχέση:

$$COD(t)=COD0exp[-AKmt/ V_R]$$

Όπου V_R ο όγκος του διαλύματος.

5.2 Επίδραση έντασης ρεύματος

Στο παρακάτω σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του οργανικού δείκτη COD μετά 5 ώρες ηλεκτρόλυσης συναρτήσει του χρόνου. Η αρχική τιμή του COD από την οποία ξεκινά η πορεία μείωσής του (τιμή αρχικού δείγματος) είναι 220 mgL^{-1}. Εύκολα παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση του COD φθάνει σχεδόν το 100% για τιμή ρεύματος 50 mA/cm^2, 15 mA/cm^2 και 8 mA/cm^2. Σημαντική είναι η παρατήρηση ότι η διαφορά της έντασης του ρεύματος δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην μείωση του COD καθώς βλέπουμε ότι η καμπύλη που προκύπτει μετά από την εφαρμογή του μοντέλου μας είναι κοινή για όλες τις περιπτώσεις.

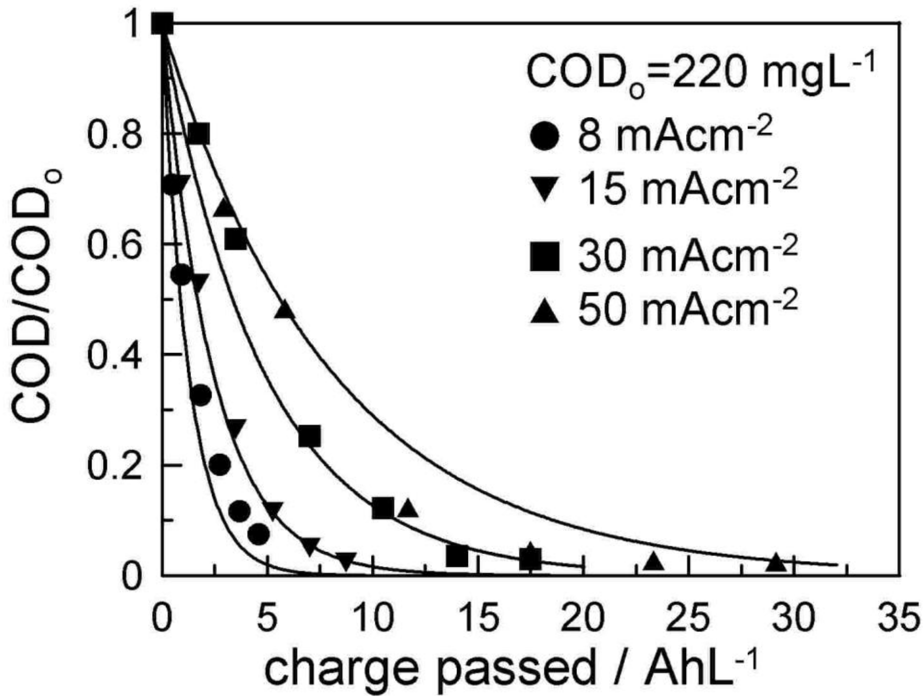


Σχήμα 5.1: Πορεία μείωσης COD συναρτήσει του χρόνου για εντάσεις ρεύματος 8,15,30,50 mA/cm^2

Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζονται τα δεδομένα του προηγούμενου **διαγράμματος ως προς το διερχόμενο φορτίο (Q).**

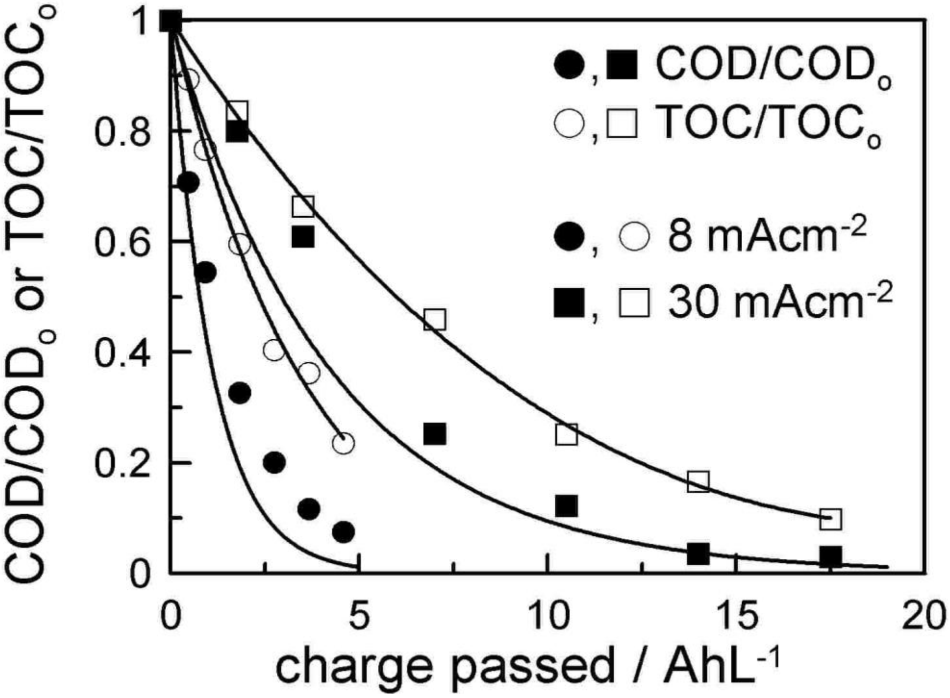
$Q = (I * t) / V$, όπου $I \rightarrow A$, $t \rightarrow hrs$, $V \rightarrow L$.

Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού δείκτη COD ως προς Q είναι μεγαλύτερος για τις μικρότερες εντάσεις ρεύματος. Αυτό σημαίνει ότι η σε ένα μεγάλο του ποσοστό το ρεύμα στις υψηλές εντάσεις δεν συμμετέχει στην απομάκρυνση του COD.



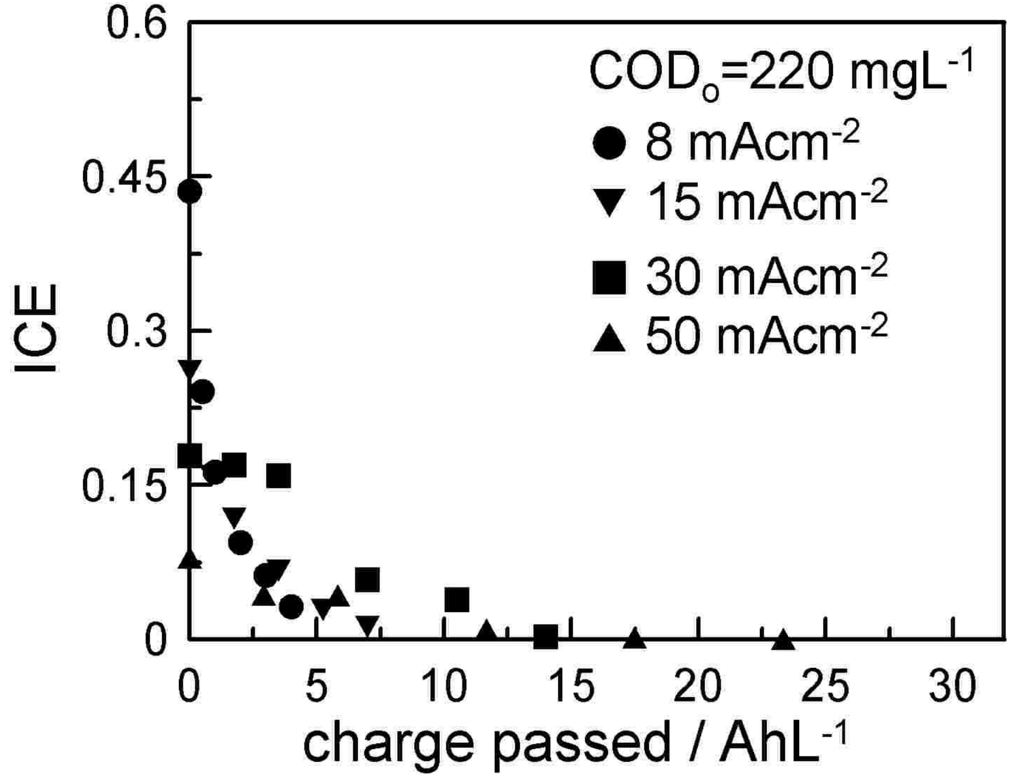
Σχήμα 5.2: Πορεία μείωσης COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εντάσεις ρεύματος 8,15,30 και 50 mA/cm^2

Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η πορεία απομάκρυνσης του TOC και του COD στο ίδιο γράφημα συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Οι τιμές του εφαρμοζόμενου ρεύματος είναι 8 και 30 mA/cm^2. Και εδώ παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ρεύματος τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό συμμετοχής της στην απομάκρυνση TOC και COD. Για 8 mA/cm^2 μετρήσαμε 77% απομάκρυνση TOC και 93% COD ενώ για 30 mA/cm^2 90% απομάκρυνση TOC και 98% COD.



Σχήμα 5.3: Πορεία μείωσης COD και TOC ως προς το διερχόμενο φορτίο για εφαρμοζόμενα ρεύματα 8 και 30 mA/cm^2

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η στιγμιαία απόδοση ρεύματος (instantaneous current efficiency-ICE) ως προς το διερχόμενο φορτίο για ρεύματα 8, 15, 30 και 50 mA/cm^2. Παρατηρείται η ακόλουθη πορεία όσον αφορά το δείκτη ICE: $ICE_8 > ICE_{15} > ICE_{30} > ICE_{50}$. Η αποδοτικότητα ρεύματος μειώνεται όσο μειώνεται ο χρόνος (μεγάλα διερχόμενα φορτία).

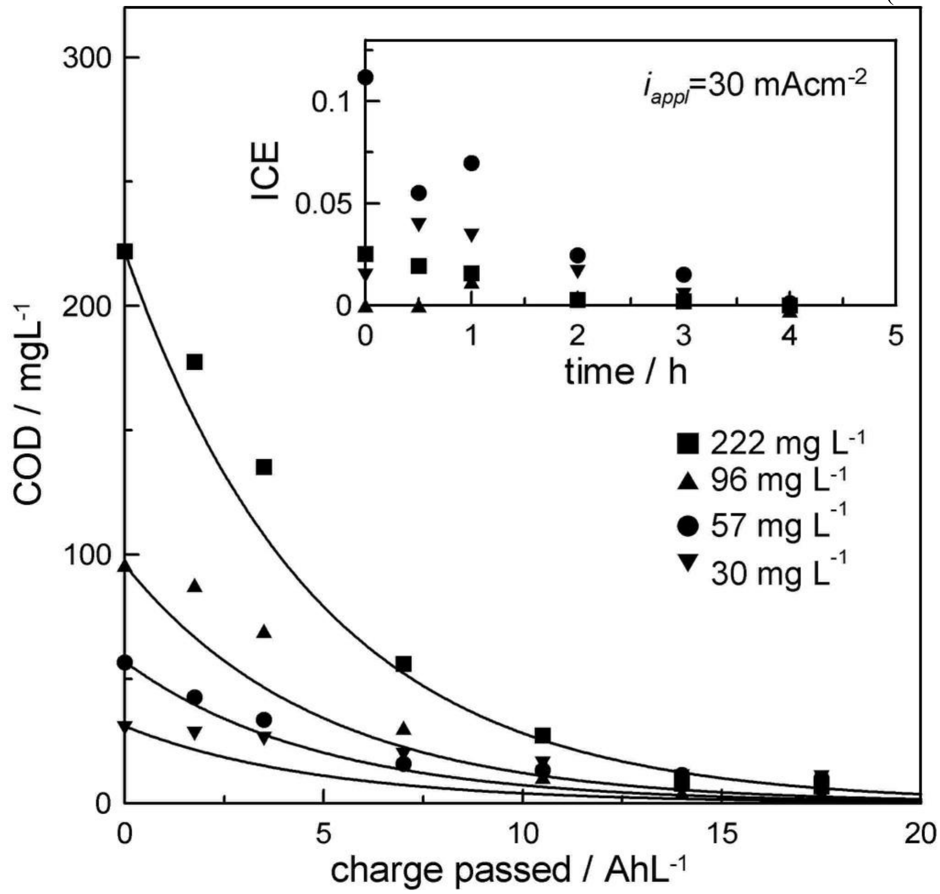


Σχήμα 5.4: Στιγμιαία απόδοση ρεύματος ως προς το διερχόμενο φορτίο για ρεύματα 15 , 30 , 50 mA/cm^2

5.3 Επίδραση της συγκέντρωσης

Μια σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρολυτικό κελί για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Το εφαρμοζόμενο ρεύμα για αυτήν την σειρά πειραμάτων ήταν 30 mA/cm^2. Στις αρχικές συγκεντρώσεις μετρήθηκαν ποσότητες COD ίσες με 222 mgL^{-1}, 96 mgL^{-1}, 57 mgL^{-1}, 30 mgL^{-1}.

Στο σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για τις διάφορες τιμές αρχικών συγκεντρώσεων. Παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις στη 5^{η} ώρα το COD φτάνει σε ένα πολύ μικρό εύρος τιμών που κυμαίνεται από 3-10 mgL^{-1}. Δεδομένου του πάντοτε μεγάλου ποσοστού απομάκρυνσης, η ποσότητα που απομακρύνεται είναι μεγαλύτερη για μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις.

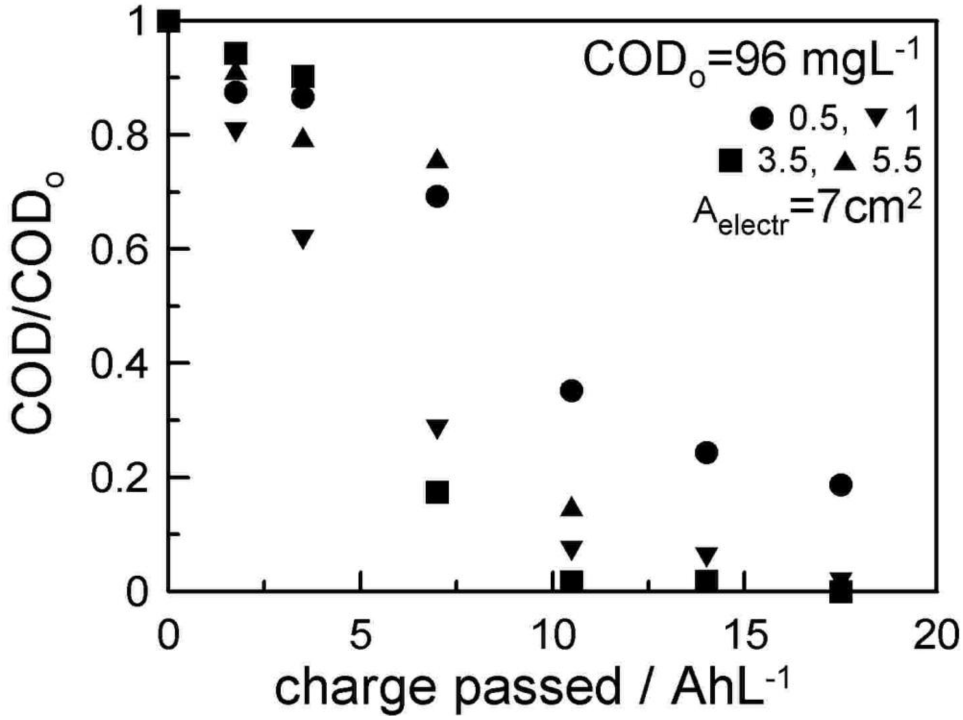


Σχήμα 5.5: Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30 mA/cm^2 για διαφορετικές τιμές αρχικών συγκεντρώσεων

5.4 Επίδραση του pH

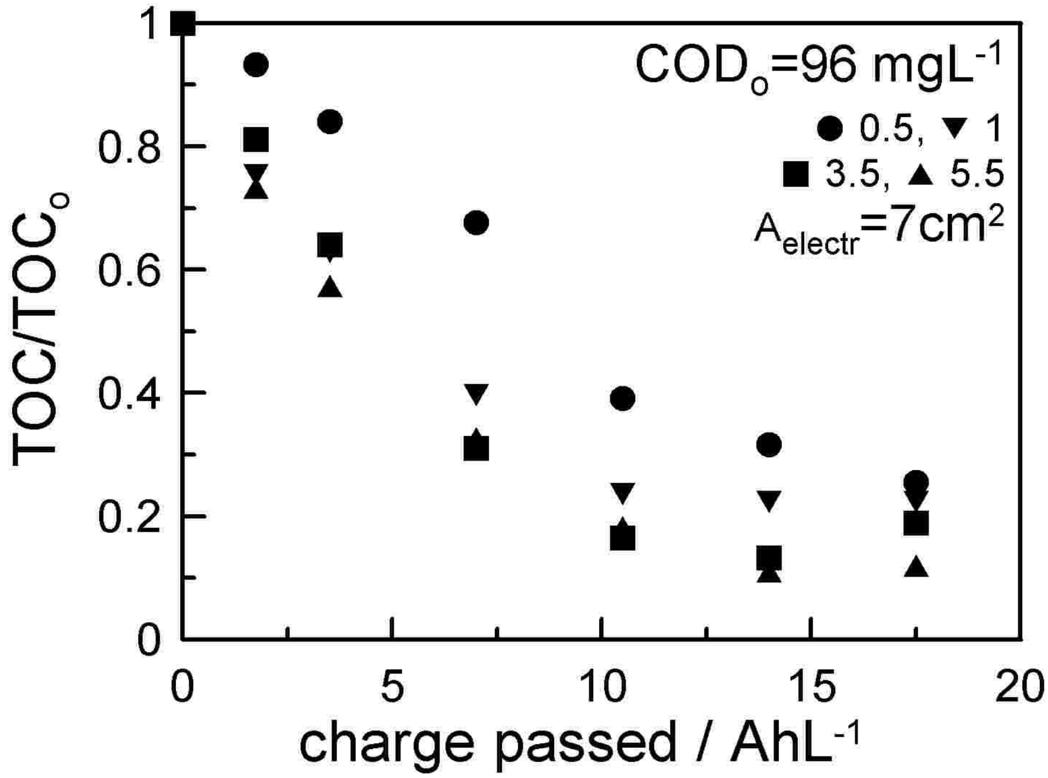
Το διάλυμα μας ηλεκτρολύθηκε μετά από ρύθμιση της αρχικής τιμής του pH (pH_0=0.5) για άλλες τρεις διαφορετικές τιμές (1, 3.5, 5.5). Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε πυκνότητα ρεύματος 30 mA/cm^2 και αρχική συγκέντρωση COD 96 mgL^{-1}.

Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζεται ο βαθμός απομάκρυνσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτιού για τέσσερις διαφορετικές τιμές του pH. Παρατηρούμε για pH=1 απομάκρυνση 98%, για pH=3.5 ίση με 100% και για pH=5.5 ίση με 99% ενώ για pH=0.5 μόλις 80%. Είναι ολοφάνερο ότι η αύξηση του pH βοήθα την διεργασία.



Σχήμα 5.6: Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30 mA/cm^2 για διαφορετικές τιμές pH

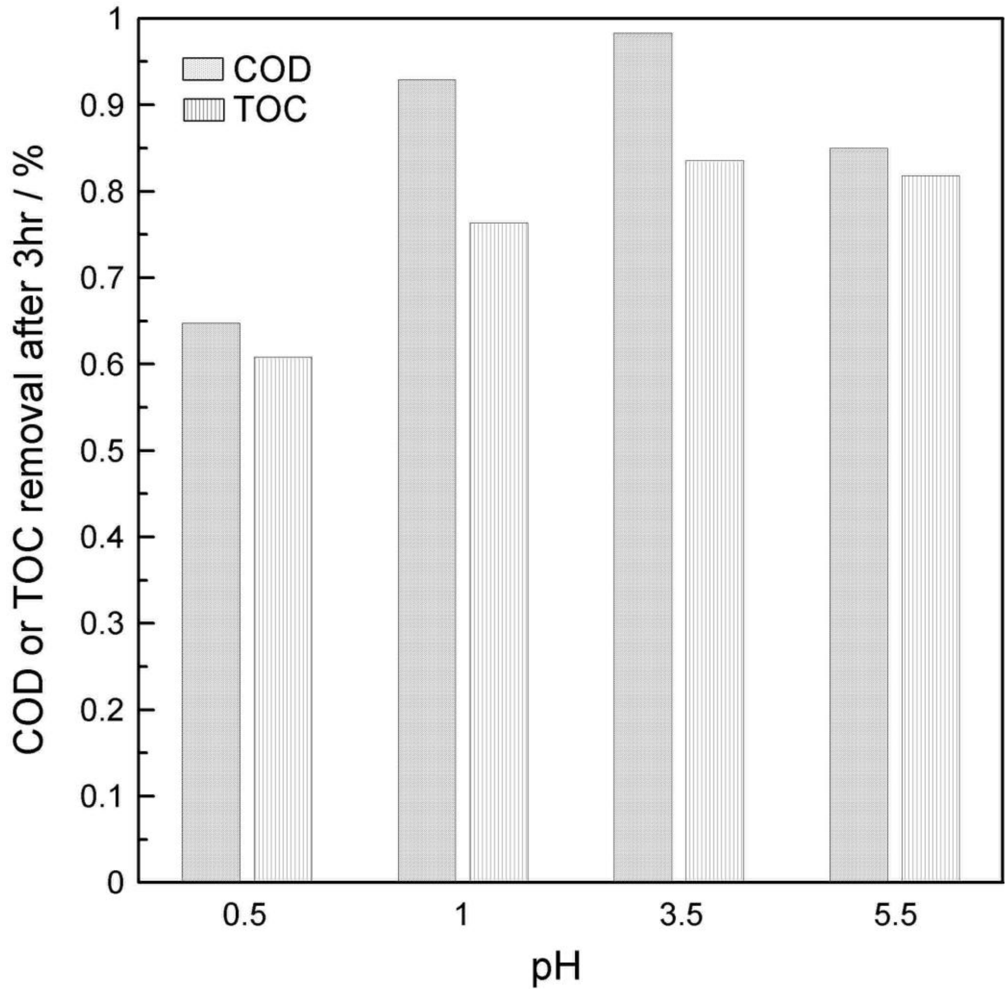
Στο σχήμα 5.7 παρουσιάζεται ο βαθμός απομάκρυνσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτιού για τέσσερις διαφορετικές τιμές του pH. Παρατηρούμε για pH=0.5 απομάκρυνση 74%, για pH=1 79%, pH=3.5 82% και για pH=5.5 90%. Και εδώ η αύξηση του pH βοήθα στην απομάκρυνση, ενώ η τελική τιμή επιτυγχάνεται από πολύ γρήγορα (από την 3^η ώρα).



Σχήμα 5.7: Πορεία μείωσης του TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30 mA/cm^2 για διαφορετικές τιμές pH

Μπορούμε να δούμε ευκολότερα τη γρήγορη απομάκρυνση στο διάγραμμα του σχήματος 5.8 στο οποίο απεικονίζετε η απομάκρυνση των COD και TOC μετά από τρεις ώρες ηλεκτρόλυση.

- Για pH=0.5 έχουμε 64% απομάκρυνση COD και 60% TOC
- Για pH=1 έχουμε 93% απομάκρυνση COD και 77% TOC
- Για pH=3.5 έχουμε 98% απομάκρυνση COD και 83% TOC
- Για pH=5.5 έχουμε 85% απομάκρυνση COD και 81% TOC

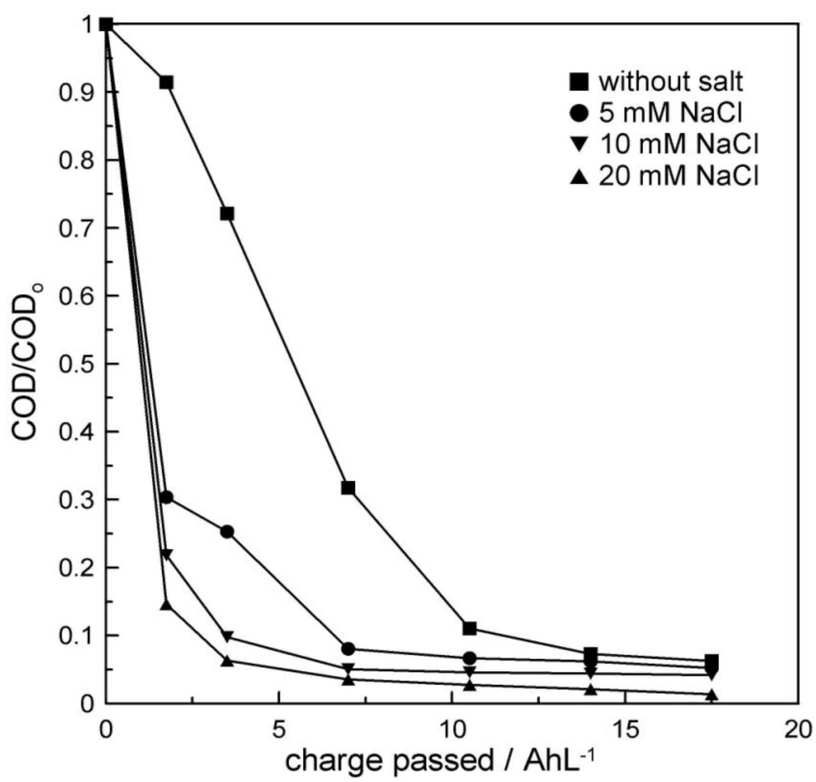


Σχήμα 5.8: Απομάκρυνση COD και TOC μετά από τρεις ώρες ηλεκτρόλυσης για τέσσερις διαφορετικές τιμές του pH

5.5 Επίδραση αλάτων (NaCI, $FeCl_3$, Na_2SO_4)

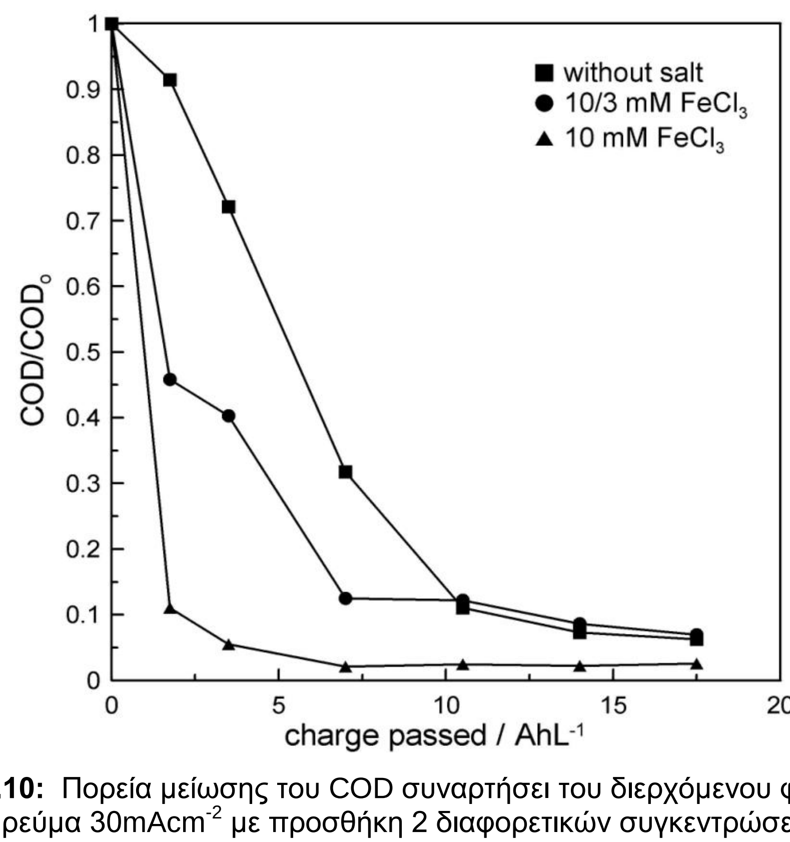
Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της διεργασίας διερευνήθηκε η προσθήκη επιπλέον οξειδωτικών μέσων (αλάτων) κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος της οργανικής βαφής Reactive red 120. Έτσι πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας διάφορους ηλεκτρολύτες όπως χλωριούχο νάτριο (NaCl), τριχλωριούχος σίδηρο ($FeCl_3$) και θειικό νάτριο (Na_2SO_4). Οι τιμές των συγκεντρώσεων επιλέχθηκαν έτσι ώστε να υπάρχει η ίδια ποσότητα ιόντων στο διάλυμα.

Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30 mA/cm^2 και 3 τιμές συγκεντρώσεων χλωριούχου νατρίου, ενώ γίνεται και σύγκριση αυτών με την απομάκρυνση του οργανικού δείκτη απουσία άλατος. Παρατηρούμε ότι η μείωση του οργανικού φορτίου φθάνει το 93% για συγκέντρωση NaCl 5mM και 10mM, ενώ το 98% για 20 mM NaCl. Απουσία άλατος η απομάκρυνση για το οργανικό φορτίο φθάνει το 93%. Συμπεραίνουμε ότι στα τελικά αποτελέσματα η προσθήκη NaCl δεν πρόσφερε θεαματικά (αφού είχαμε είδη πολύ μεγάλη απομάκρυνση χωρίς αυτήν) αλλά παρατηρώντας τις καμπύλες στο διάγραμμα βλέπουμε ότι έχουμε ταχύτερη απομάκρυνση αφού οι τελική τιμή του COD έχει επιτευχτεί σχεδόν από τις πρώτες 2 ώρες διεργασίας.



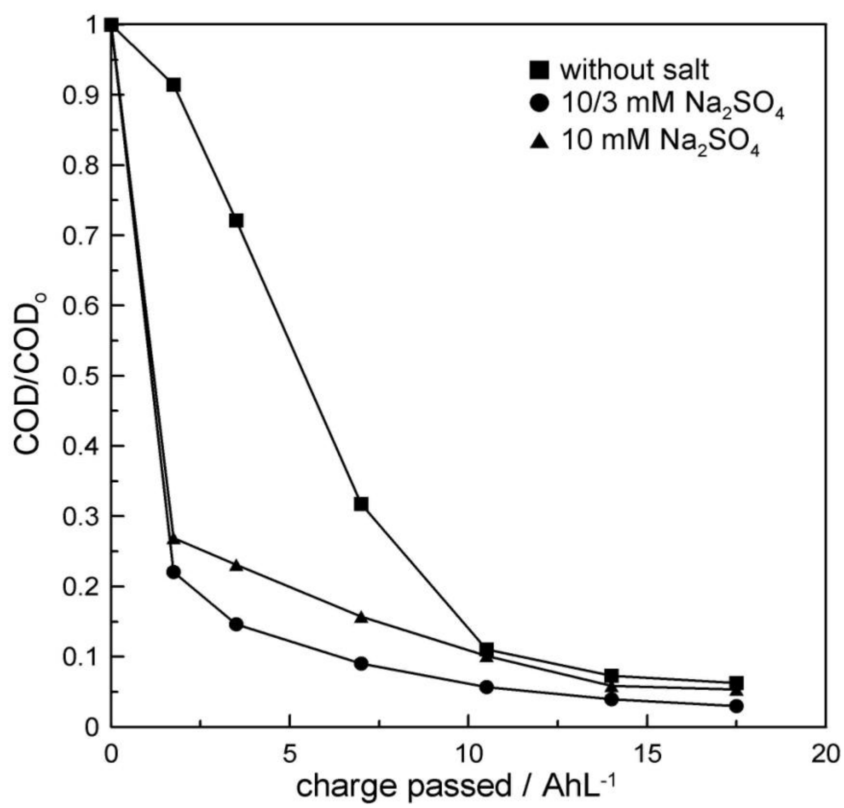
Σχήμα 5.9: Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30mAcm^{-2} με προσθήκη 3 διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl

Στο σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30 mA/cm^2 και 2 τιμές συγκεντρώσεων τριχλωρικού σιδήρου ενώ γίνεται και σύγκριση αυτών με την απομάκρυνση του οργανικού δείκτη απουσία άλατος. Παρατηρούμε ότι η μείωση του οργανικού φορτίου φθάνει το 92% για συγκέντρωση $FeCl_3$ 10/3 mM και 97% για συγκέντρωση 10 mM. Απουσία άλατος η απομάκρυνση για το οργανικό φορτίο φθάνει το 93%. Συμπεραίνουμε και εδώ ότι στα τελικά αποτελέσματα η προσθήκη $FeCl_3$ δεν πρόσφερε θεαματικά αλλά παρατηρώντας τις καμπύλες στο διάγραμμα βλέπουμε ότι έχουμε ταχύτερη απομάκρυνση αφού οι τελική τιμή του COD έχει επιτευχθεί σχεδόν από τις πρώτες 2 ώρες διεργασίας για συγκέντρωση $FeCl_3$ 10/3 mM και από την 1^η ώρα για 10 mM.



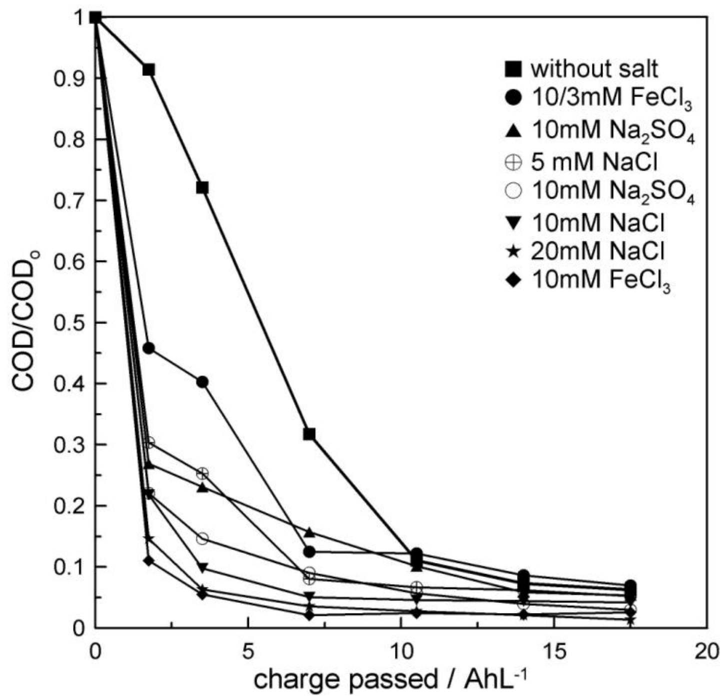
Σχήμα 5.10: Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30mAcm^{-2} με προσθήκη 2 διαφορετικών συγκεντρώσεων $FeCl_3$

Στο σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30 mA/cm^2 και 2 τιμές συγκεντρώσεων Θειικού Νατρίου ενώ γίνεται και σύγκριση αυτών με την απομάκρυνση του οργανικού δείκτη απουσία άλατος. Παρατηρούμε ότι η μείωση του οργανικού φορτίου φθάνει το 94% για συγκέντρωση Na_2SO_4 10/3 mM και 96% για συγκέντρωση 10 mM. Απουσία άλατος η απομάκρυνση για το οργανικό φορτίο φθάνει το 93%, Για άλλη μια φορά βλέπουμε ότι στα τελικά αποτελέσματα η προσθήκη Na_2SO_4 δεν πρόσφερε θεαματικά αλλά παρατηρώντας τις καμπύλες στο διάγραμμα βλέπουμε ότι έχουμε ταχύτερη απομάκρυνση αλλά πιο αργή και ομαλή σε σχέση με το NaCl και το $FeCl_3$.



Σχήμα 5.11: Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30mAcm^{-2} με προσθήκη 2 διαφορετικών συγκεντρώσεων Na_2SO_4

Στο σχήμα 5.12 μπορούμε να δούμε συνολικά την επίδραση όλων των αλάτων που χρησιμοποιήσαμε.



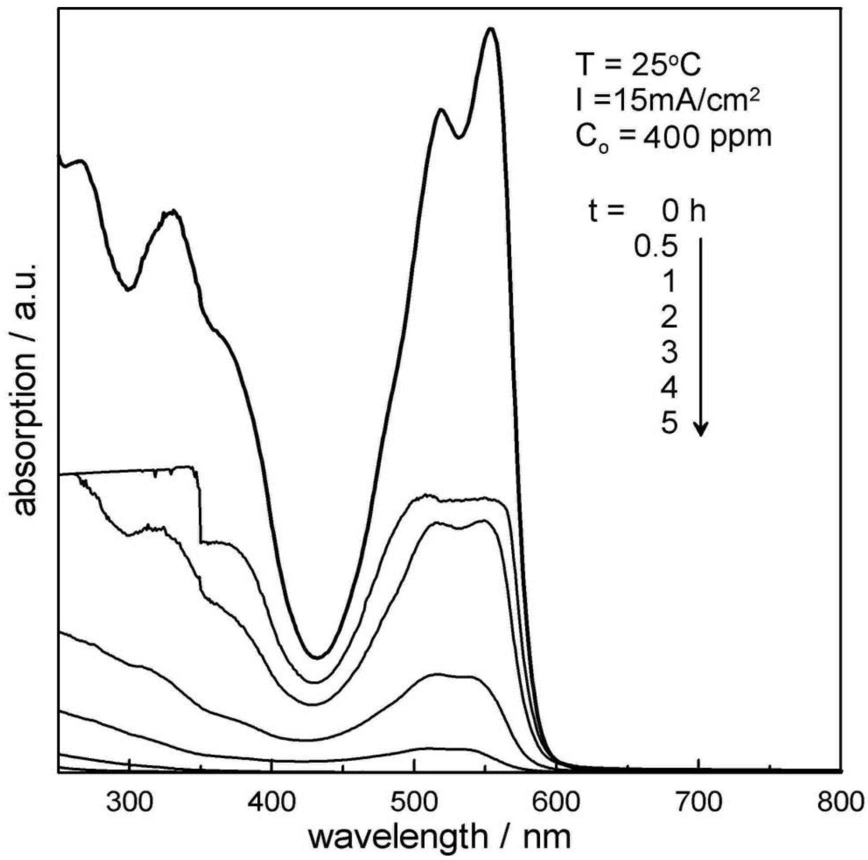
Σχήμα 5.12: Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα $30mAcm^{-2}$ με προσθήκη αλάτων

5.6 Αποχρωματισμός

Μελετήθηκε ο αποχρωματισμός του οργανικού αποβλήτου συναρτήσει όλων των πειραματικών συνθηκών. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η απορρόφηση της ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος. Η μεγαλύτερη απορρόφηση παρουσιάζεται σε μήκος κύματος 535 nm (διπλή κορυφή) στο οποίο αναφέρεται το διάγραμμα με την ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι το μήκος κύματος που έχει το Reactive Red 120 τη μέγιστη απορρόφηση.

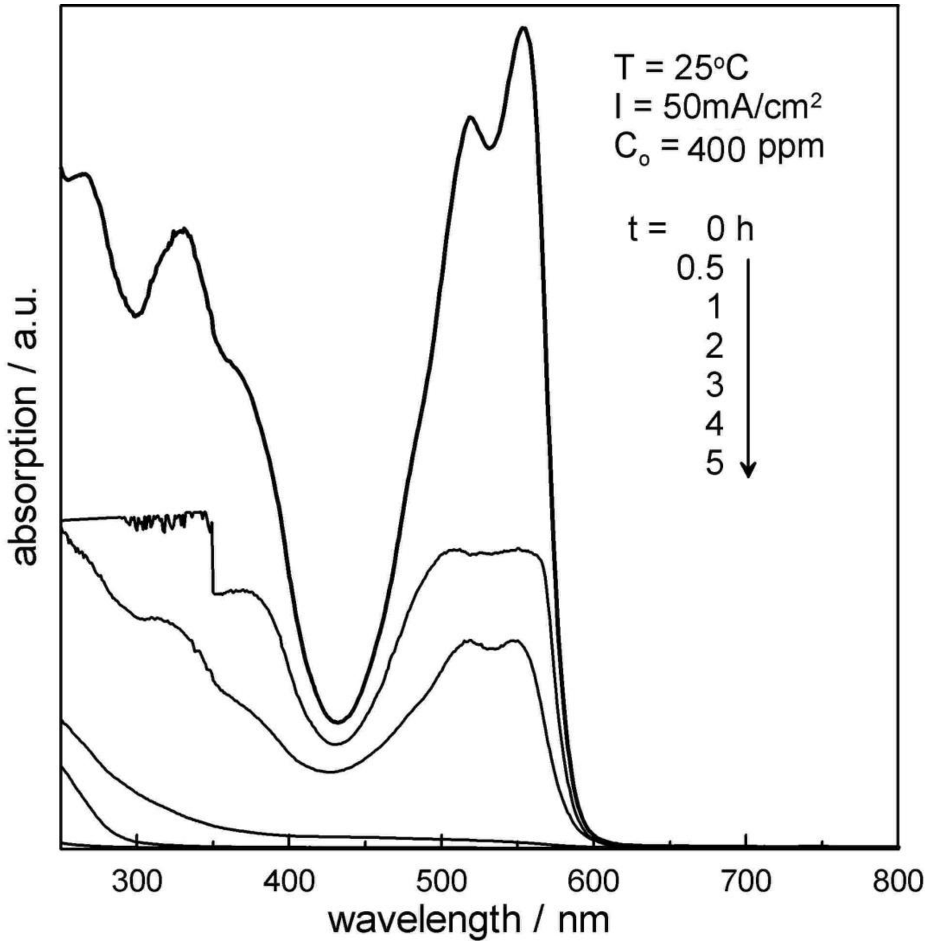
5.6.1 Επίδραση Ρεύματος

Στο σχήμα 5.13 παρουσιάζεται ο αποχρωματισμός του διαλύματος με βάση τα φάσματα απορρόφησης για πυκνότητα ρεύματος 15mA/cm^2 και συγκέντρωση C=400 ppm. Όπως παρατηρούμε ο αποχρωματισμός επιτυγχάνεται στο 100% την 4^η ώρα καθώς στο σημείο που μας ενδιαφέρει (λ=535nm) η απορρόφηση είναι 0.



Σχήμα 5.13: Φάσματα απορρόφησης της οργανικής βαφής Reactive red 120 για διάφορους χρόνους επεξεργασίας με I=15mA/cm^2

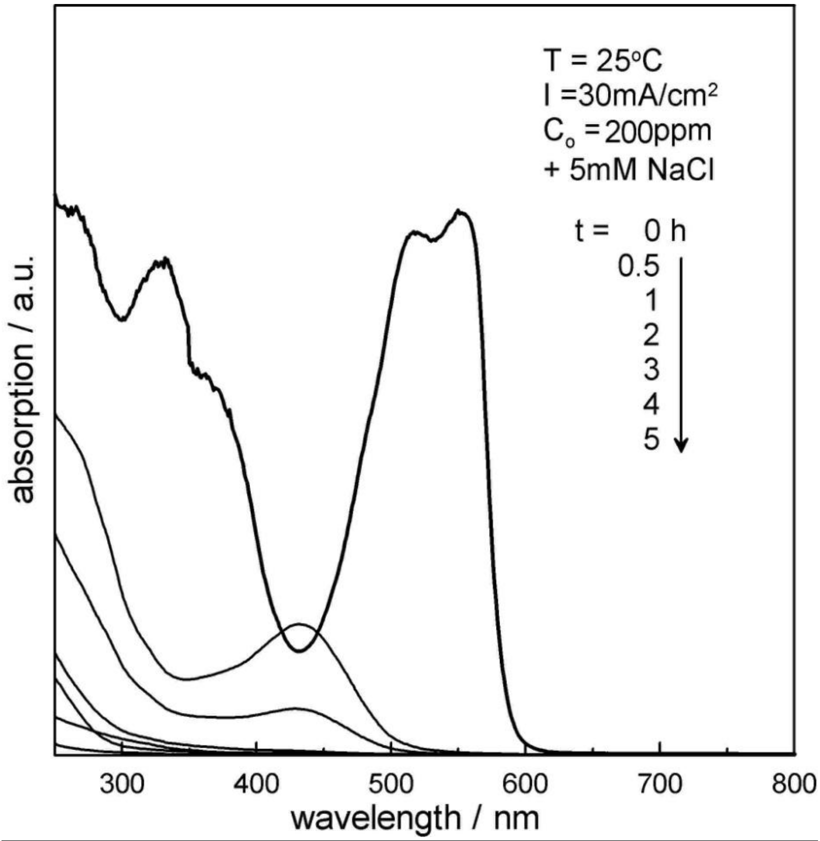
Στο σχήμα 5.14 παρουσιάζεται ο αποχρωματισμός του διαλύματος με βάση τα φάσματα απορρόφησης για πυκνότητα ρεύματος 50mA/cm^2 και συγκέντρωση C=400 ppm. Εδώ παρατηρούμε ότι από την 1^η ώρα η απορρόφηση έχει μειωθεί κατά 3/4 ενώ την 2^η ώρα έχουμε σχεδόν 100% αποχρωματισμό. Η μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος μας δίνει ταχύτερο αποχρωματισμό.



Σχήμα 5.14: Φάσματα απορρόφησης της οργανικής βαφής Reactive red 120 για διάφορους χρόνους επεξεργασίας με I=50mA/cm^2

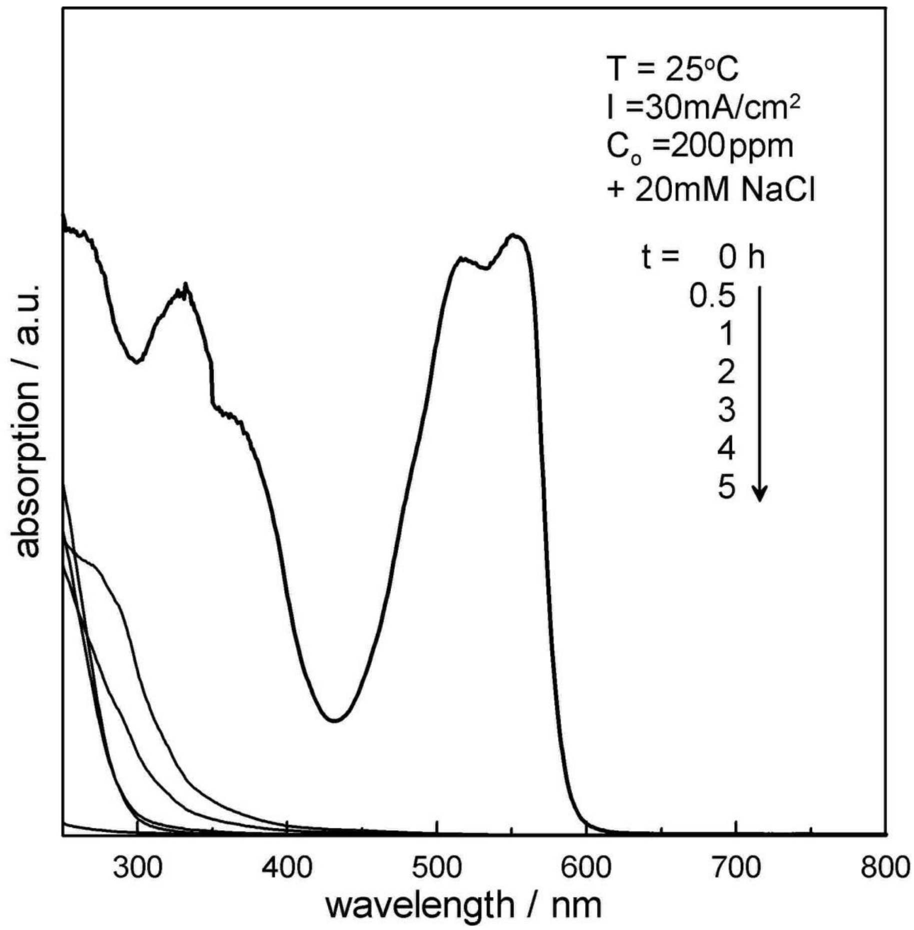
5.6.2 Επίδραση Αλάτων

Στο σχήμα 5.15 παρουσιάζονται τα φάσματα για πυκνότητα ρεύματος 30mA/cm^2, συγκέντρωση C=200 ppm και προσθήκη 5mM NaCl. O αποχρωματισμός είναι 100% από την 0.5 ώρα ενώ η καινούργια κορυφή που εμφανίζεται στα 440 nm μαρτυρά την ύπαρξη ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων λόγο αντίδρασης με το NaCl για μικρό χρονικό διάστημα. Όπως και στα διαγράμματα απομάκρυνσης COD έτσι και εδώ φαίνεται ότι το NaCl βοήθα τη διεργασία.



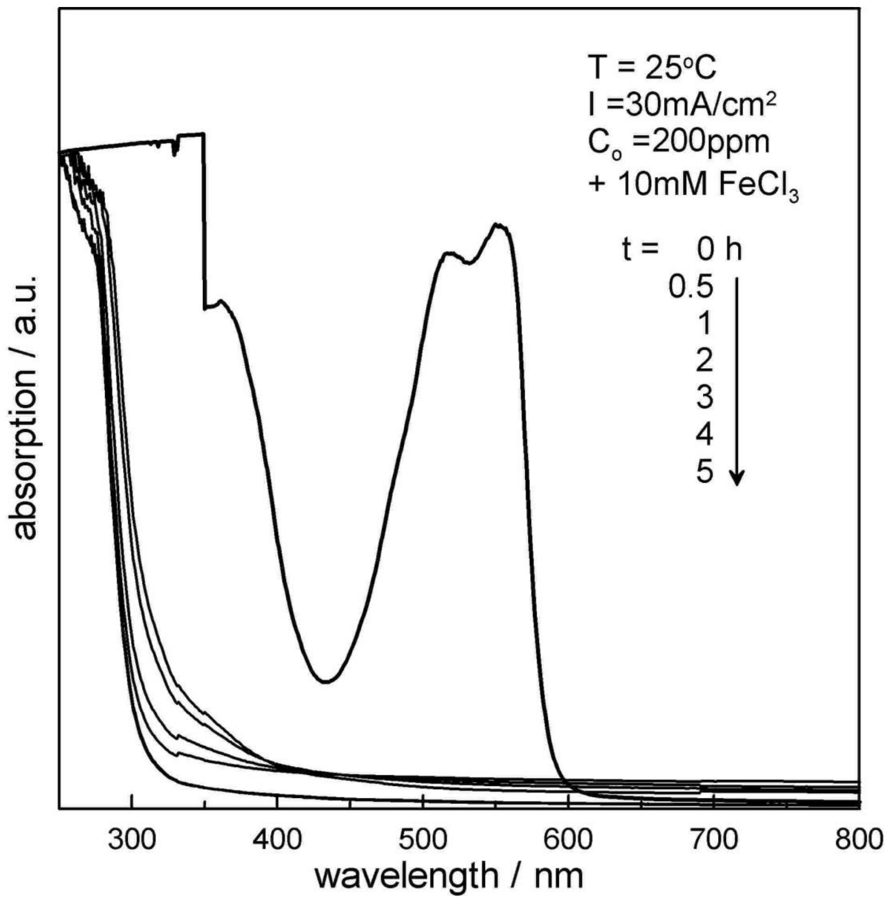
Σχήμα 5.15: Φάσματα απορρόφησης της οργανικής βαφής Reactive red 120 για διάφορους χρόνους επεξεργασίας με I=30mA/cm^2 και προσθήκη 5mM NaCl

Στο σχήμα 5.16 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης για πυκνότητα ρεύματος 30mA/cm^2, συγκέντρωση C=200 ppm και προσθήκη 20mM NaCl. Ο αποχρωματισμός είναι 100% από την 0.5. Αν και έχουμε πάλι την παρουσία NaCl εδώ δεν παρατηρείτε σχηματισμός 2^{ης} κορυφής. Αυτό μάλλον οφείλετε στην μεγάλη ταχύτητα οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων με αποτέλεσμα να μην καταγραφούνε σε καμία μέτρηση.



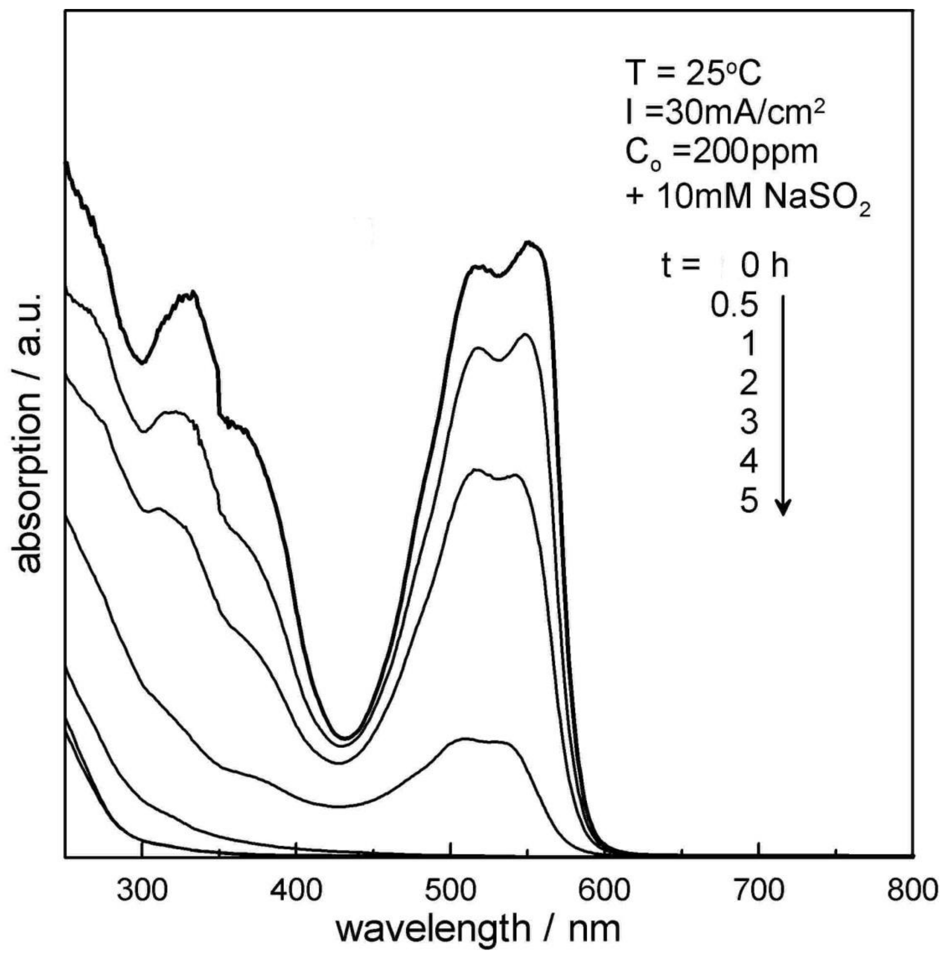
Σχήμα 5.16: Φάσματα απορρόφησης της οργανικής βαφής Reactive red 120 για διάφορους χρόνους επεξεργασίας με I=30mA/cm^2 και προσθήκη 20mM NaCl

Στο σχήμα 5.17 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης για πυκνότητα ρεύματος 30mA/cm^2, συγκέντρωση C=200 ppm και προσθήκη 10mM $FeCl_3$. Ο αποχρωματισμός επιτυγχάνεται αμέσως (0.5 ώρες) ενώ αυτή η μικρή απορρόφηση που παρατηρείτε σε όλα τα μήκη κύματος εκτός από το αρχικό (t=0 h) οφείλεται πιθανόν στη δημιουργία ιζήματος που παρατηρήσαμε κατά την επεξεργασία από την οξείδωση του Fe. O $FeCl_3$ όπως και στα διαγράμματα απομάκρυνσης COD βοήθα σημαντικά τη διεργασία.



Σχήμα 5.17: Φάσματα απορρόφησης της οργανικής βαφής Reactive red 120 για διάφορους χρόνους επεξεργασίας με I=30mA/cm^2 και προσθήκη 10mM $FeCl_3$

Στο σχήμα 5.18 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης για πυκνότητα ρεύματος 30mA/cm^2, συγκέντρωση C=200 ppm και προσθήκη 10mM $NaSO_4$. Ο αποχρωματισμός επιτυγχάνεται μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης. Όπως και στα διαγράμματα απομάκρυνσης COD το $NaSO_4$ δεν βοηθά πάρα πολύ την διεργασία.



Σχήμα 5.18: Φάσματα απορρόφησης χρώματος της οργανικής βαφής Reactive red 120 για διάφορους χρόνους επεξεργασίας με I=15mA/cm^2 και προσθήκη 5mM $NaSO_2$

5.6.3 Σύγκριση ανόδων BDD/ti και Ti/IrO_2-RuO_2

Στο σχήμα 5.19 παρουσιάζεται η σύγκριση δύο ανόδων από διαφορετικό υλικό με βάση την απορρόφηση που παρουσίασε το διάλυμα RR 120 σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος. Τα δεδομένα για το Ti/IrO_2-RuO_2 τα πήραμε από την Διπλωματική Εργασία του Παναγιώτη Καλαντζή (2010).

- Για λ=330 nm

Με το BDD ηλεκτρόδιο έχουμε σταθερή μείωση της απορρόφησης που φτάνει στο 100% μετά τις 4 ώρες. Με το Ti/IrO_2-RuO_2 έχουμε αύξηση μέχρι και την 3η ώρα, πράγμα που φανερώνει την δημιουργία ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων, και μικρή πτώση από την 4η ώρα και μετά.

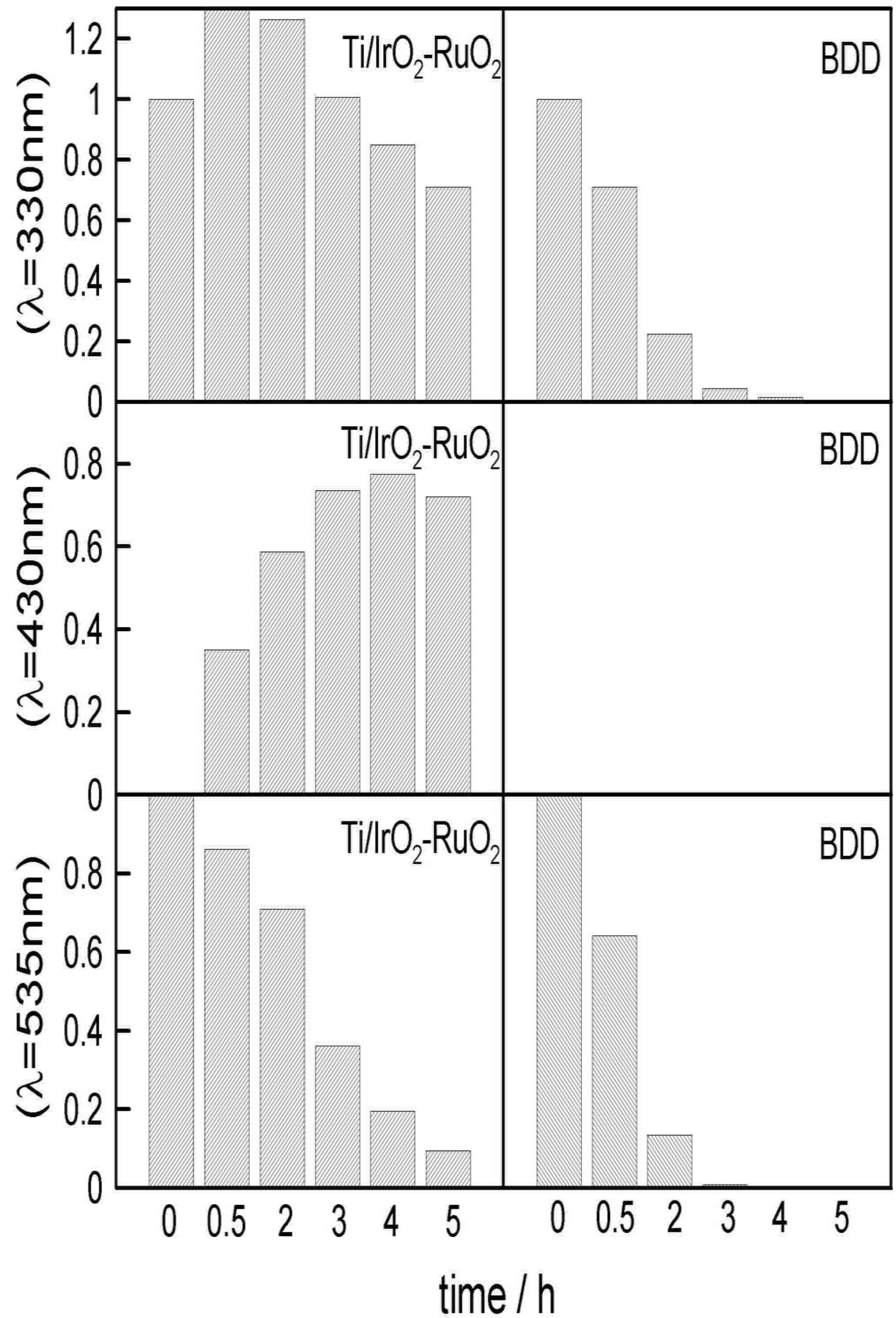
- Για λ=430nm

Το αρχικό μας διάλυμα δεν απορροφά στο συγκεκριμένο μήκος κύματος και με BDD άνοδο αυτό συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Με το Ti/IrO_2-RuO_2 έχουμε αύξηση που και εδώ σημαίνει δημιουργία ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων.

- Για λ=535 nm

Και στις δύο περιπτώσεις έχουμε μείωση της απορρόφησης σε λ=535 (αποχρωματισμός) με τη διαφορά όμως ότι με το BDD είναι πολύ πιο γρήγορη και φτάνει στο 100%.

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι τα BDD ηλεκτρόδια είναι πιο αποδοτικά στην ηλεκτροχημική οξείδωση και δεν παρουσιάζουν δημιουργία ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων σε αντίθεση με τα Ti/IrO_2-RuO_2 ηλεκτρόδια.



Σχήμα 5.19: Σύγκριση ανόδων BDD/ti και Ti/IrO2-RuO2 επί του ποσοστού απορρόφησης του διαλύματος RR 120 συναρτήσει το χρόνο

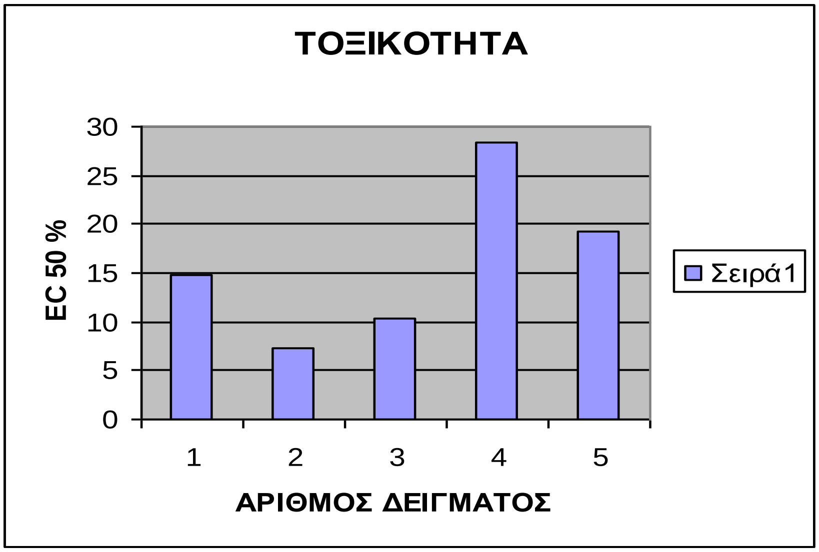
5.7 Τοξικότητα

Όπως αναφέραμε και παραπάνω οι συνθετικές βαφές είναι τοξικές και μπορούν να δημιουργήσουν πολλά προβλήματα ακόμα και στον άνθρωπο. Με βάση αυτό μετρήσαμε μερικά από τα δείγματά μας (επεξεργασμένα και μη) για να διερευνήσουμε αν η επεξεργασία μας επηρέασε αυτόν τον τομέα.

Στο σχήμα 5.20 παρουσιάζεται ο EC50 % (το ποσοστό του μετρούμενου δείγματος που πρέπει να εισήχθη σε ένα διάλυμα για να σκοτώσει του μισούς μικροοργανισμούς) για 5 δείγματα.

1) C=200 ppm χωρίς επεξεργασία
2) C=200 ppm,10 mM $FeCl_3$ μετά από 5 ώρες επεξεργασίας με I=30mA/cm^2
3) C=200 ppm, 10 mM NaCl μετά από 5 ώρες επεξεργασίας με I=30mA/cm^2
4) C=200 ppm, μετά από 5 ώρες επεξεργασίας με I=30mA/cm^2
5) C=200 ppm,10mM Na_2SO_4 μετά από 5 ώρες επεξεργασίας με I=30mA/cm^2

Παρατηρούμε ότι μετά από επεξεργασία χωρίς αλάτια (η ράβδος 2 του παρακάτω διαγράμματος) η τοξικότητα μειώνεται. Επίσης προσθήκη NaCl και $FeCl_3$ αυξάνει την απόδοση αλλά παράλληλα και την τοξικότητα (3,4) ενώ μείωση της τοξικότητας παρατηρήθηκε με χρήση Na_2SO_4 (5).



5.8 Συμπεράσματα

Μελετήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση υγρού αποβλήτου οργανικής βαφής Reactive red 120 σε ηλεκτρόδιο ανόδου Ti/BDD με την τεχνική της ηλεκτρόλυσης σε ηλεκτρολυτικό κελί της εταιρίας Metrhom.

Η απομάκρυνση των COD και TOC έφτασε σε ορισμένες περιπτώσεις το 100%. Δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την ένταση του ρεύματος αλλά επηρεάζεται σημαντικά, από την τιμή του pH και παρατηρούμε ότι έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση όταν αυτό είναι ίσο με 3.5, από την προσθήκη αλάτων και κυρίως από τα NaCl και $FeCl_3$ και λιγότερο από το Na_2SO_4 λόγο ίσως κάποιων οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται για μικρό χρονικό διάστημα όπως παρατηρήσαμε κατά τον σχολιασμό του σχήματος 5.15 και τέλος από την αρχική συγκέντρωση που για μεγάλες συγκεντρώσεις είχαμε και μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης.

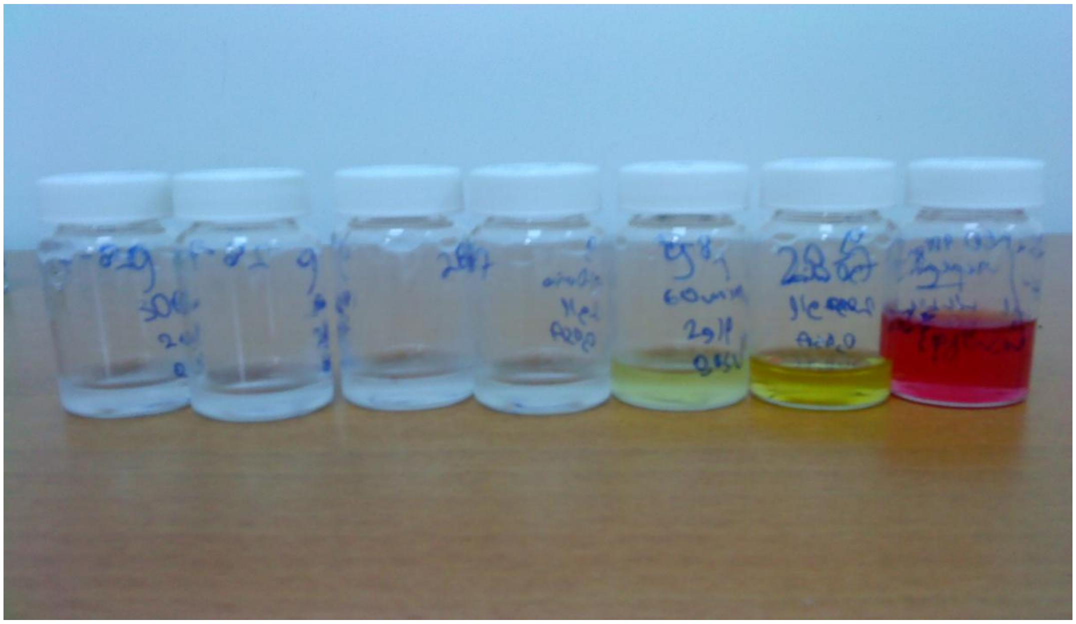
Η αποδοτικότητα ρεύματος (ICE) μεγιστοποιείται κατά τις πρώτες ώρες της ηλεκτροχημικής διαδικασίας, και έπειτα πέφτει, ακόμα και στο 0 μετά την $4_η$ ώρα ηλεκτρόλυσης.

Ο αποχρωματισμός σε όλες τις περιπτώσεις έφτασε το 100% με τη μόνη διάφορα την ταχύτητα με την οποία γινόταν. Η αύξηση της έντασης του ρεύματος, η προσθήκη αλάτων (και πάλι κυρίως NaCl και $FeCl_3$ και λιγότερο από το Na_2SO_4) και φυσικά μικρότερη αρχική συγκέντρωση αυξάνουν κατά πολύ την ταχύτητα του αποχρωματισμού. Συγκεκριμένα για προσθήκη 20 mM NaCl και 10 mM $FeCl_3$ έχουμε πλήρη αποχρωματισμό σε λιγότερο από 0,5 h.

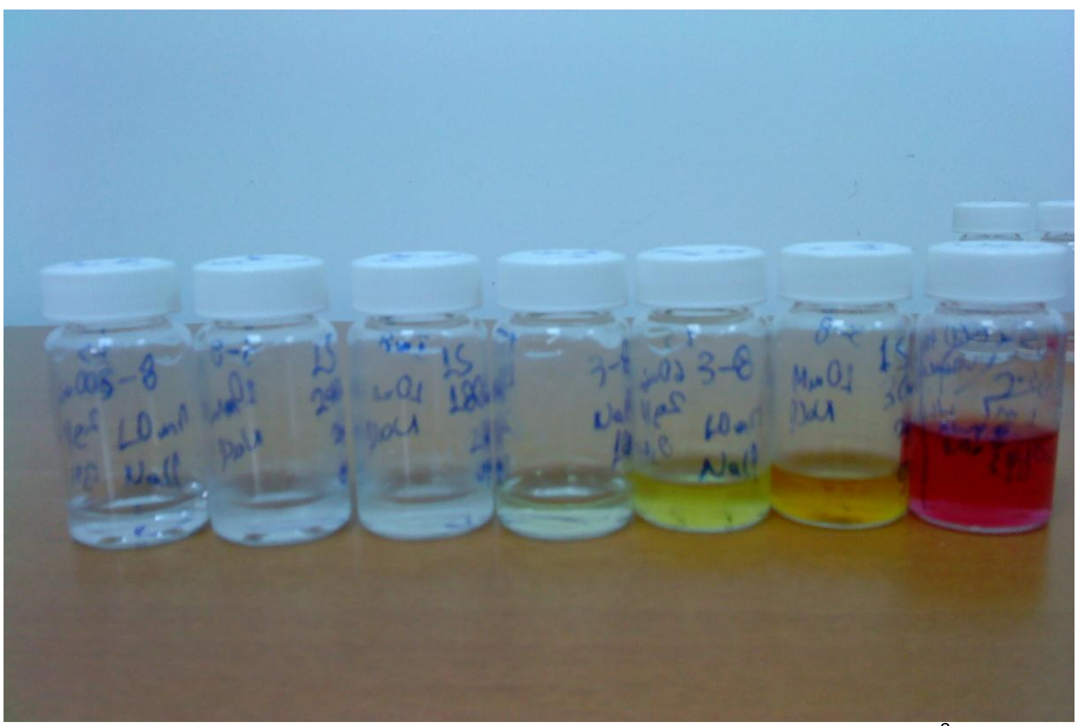
Η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων μειώνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής τους επεξεργασίας. Από την άλλη, παρατηρήθηκε αύξηση της τοξικότητας όταν χρησιμοποιούνται πρόσθετα αλάτια όπως NaCl και $FeCl_3$. Αυτό οφείλεται αφενός στον ενδιάμεσο σχηματισμό αρωματικών αμινών, που προέρχονται από την ηλεκτρολυτική οξείδωση των χρησιμοποιούμενων αζωχρωμάτων, και αφετέρου στα οργανοχλωριωμένα παράγωγα που ελευθερώνονται κατά την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου. Τόσο οι αρωματικές αμίνες όσο και τα οργανοχλωριωμένα παράγωγα είναι πολύ τοξικές ενώσεις.

Συμπερασματικά η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με BDD άνοδο είναι μια από τις πιο αποδοτικές Π.Ο.Μ.Α. όπως κρίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα και προτείνεται η περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση και εφαρμογή της σε άλλα αζωχρώματα.

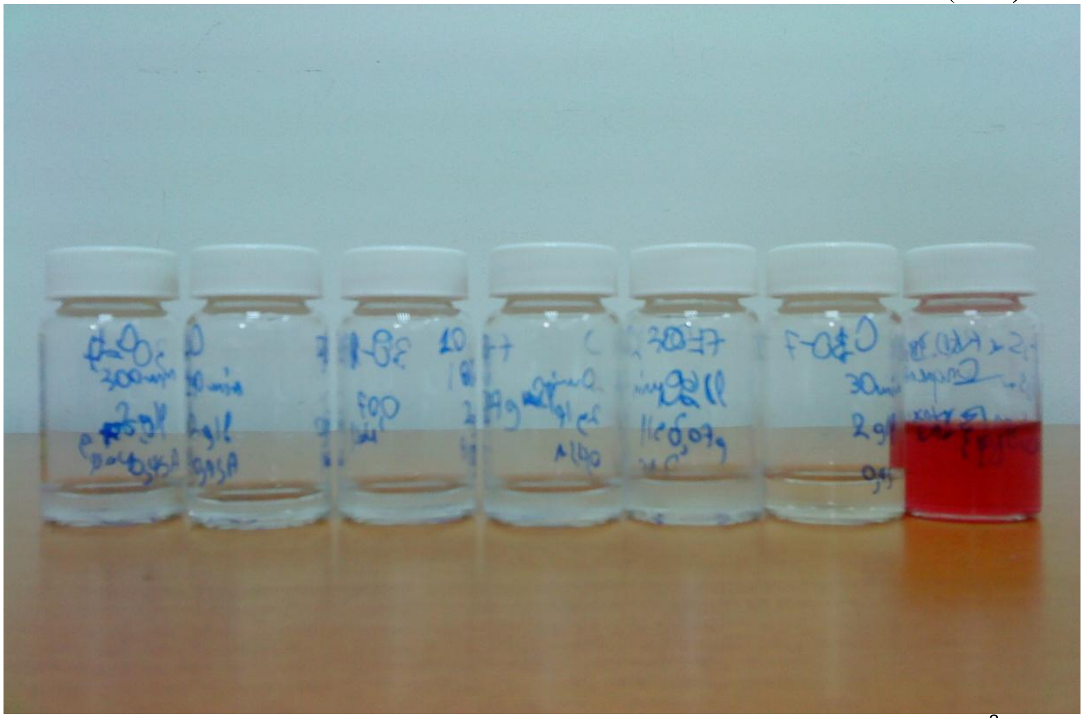
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Π1: ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 5 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ (30 mA/cm^2, 5 mM NaCl, C=200ppm)



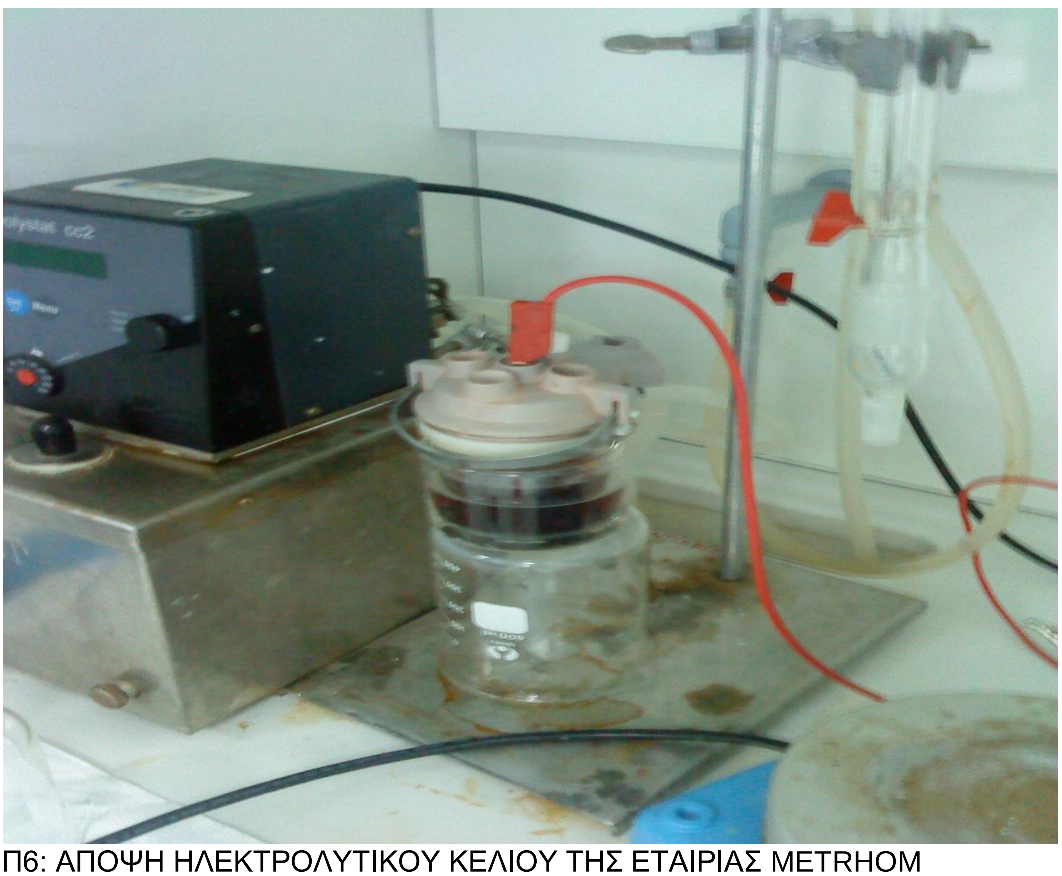
Π2: ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 5 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ (30 mA/cm^2, 10 mM NaCl, C=200ppm)



Π3: ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 5 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ (30 mA/cm^2, C=200ppm,10mM $FeCl_3$)

Π4: ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 5 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ (8 mA/cm^2, C=200ppm)

Π5: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ



Π6: ΑΠΟΨΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ METRHOM

Π7: ΠΗΓΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M. Dyes and Pigments, 37 (4), (1997), pp. 335-356

[2] Robbinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. *Bioresource Technology,* 77, (2001), pp. 247-255

[3] Willmott, N., Guthrie, J. & Nelson, G. *JSDC*, 114, (1986), pp. 38-41

[4] Calindo, C. & Kalt, A. *Dyes and Pigments*, 42, (1999), pp. 199-207

[5] Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. & Marchant R., Microbial decolourisation of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58, (1996), pp. 217-227

[6] Chen, M., Moir, D., Benoit, F.M. & Kubwabo K. *Journal of Chromatography*, 825, Is. 1, (1998) , pp. 37-44

[7] Pagga U. & Brown, B. *Chemosphere,*15, (1986), pp. 479-491

[8] Shaul, G.M., Holsdworth, T.J., Dempsey, C.R. & Kostal, K.A. *Chemosphere,* 22, (1991), pp. 107-119

[9] Vaidya, A.A. & Datye, K.V. *Colourage,* 14, (1982), pp. 3-10

[10] ETAD information on the 19^{th} amendment of the restrictions on the marketing and use of certain azocolourants. (2003)

[11] Pinheiro, H.M., Touraud, E. & Thomas, O. *Dyes and Pigments*, 61, Is. 2, (2004) , pp. 121-139

[12] Riu, J., Schönse, I., Barcelo, D. & Ràfols, C. ,*Trends in Analytical Chemistry,* 16, (1997) , pp. 405-419

[13] Pierce, J. ,Colour *J. Soc. Dyers Colourists*, 110, (1994) , pp. 131-133

[14] Rieger, P.G., Meier, H.M., Gerle, M., Vogt, U., Groth, T. & Knackmuss H.J. , *Journal of Biotechnology*, 94, (2002), pp. 101-123

[15] O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. & Wilkox, S. , *Appl. Microbiol.Biotechnol.*, 53, (2000), pp. 249-254

[16] Sweeney, E.A., Chipman, J.K. & Forsythe, S.J., *Environ. Health Perspect.,* 102, (1994), pp. 119-122

[17] Benigni, R. & Passerini, L. , *Mutation Research*, 511, (2002), pp. 191-206

[18] Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J. & Hansen, OC., *Danish Technological Istitute*, Environment, Danish Environmental Protection Agency, (1998)

[19] Chung, K.T., *Mutat. Res.* 114, (1983), pp. 269-281

[20] Pielesz, A., Baranowska, I., Rybak, A., Włochowicz, A., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53, (2002), pp. 42-47

[21] Chung, K.T. & Cernigliab, C.E., *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 277, (1992),pp. 201-220

[22] Environment Protection Agency of England and Wales, Pollution Inventory, (2003)

[23] New Jersey Department of Health and Senior Services, Right to know Program, (1998)

[24] Snyderwine, E.G., Sinha, R., Felton, J.S. & Ferguson, L.R., *Mutation Research*, 506-507, (2002), pp. 1-8

[25] M.O. Azzam, Y. Tahboub, M. Al-Tarazi, Effect of counter electrode material on the anodic destruction of 4-Cl phenol solution, Trans. IChemE B 77, (1999), 219.226.

[26] E. Brillias, E. Mur, J. Casado, Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O2-fed cathode, J. Electrochem. Soc. 143, (1996), L49.L53

[27] J.C. Farmer, F.T. Wang, R.A. Hawley-Fedder, P.R. Lewis, L.J. Summers, L. Foiles, Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver(II), J. Electrochem. Soc. 139, (1992), 654.662

[28] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Gerisola, Ch. Comninelis, J. Electroanal. Chem., in press

[29] M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Gerisola, Ch. Comninelis, J. Electrochem. Soc 148, (2001), 60