

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΚΑΛΑΝΤΖΗΣ

**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΒΑΦΗΣ(ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΟΣ
REACTIVE RED 120) ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$**

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΑΤΣΑΟΥΝΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

ΜΑΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΠΑΡΑΝΥΧΙΑΝΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ(ΑΝΑΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΟΣ)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πίνακας περιεχομένων.....	3
Περίληψη.....	4
1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	5
1.1 Εισαγωγή.....	5
1.2 Διαδικασίες παραγωγής βαφείων.....	6
1.3 Παραγωγή σύμμεικτων υφασμάτων.....	9
2.ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ.....	16
2.1 Γενικά.....	16
2.2 Χημική δομή.....	17
2.3 Η βαφή Reactive red 120.....	18
2.4 Εισαγωγή στο περιβάλλον-επιπτώσεις στην υγεία.....	19
3.ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΒΑΦΩΝ.....	20
3.1 Γενικά.....	20
3.2 ΠΟΜΑ.....	21
4.ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ.....	33
5.ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΤΥΠΟΥ DSA-ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ.....	35
6.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	40
6.1 Πειραματική διάταξη-ηλεκτρόδια.....	40
6.2 Πειραματική διαδικασία.....	42
7.ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	44
7.1 COD.....	44
7.2 TOC.....	45
8.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	46
8.1 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	46
8.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης.....	50
8.3 Επίδραση της προσθήκης άλατος.....	52
8.4 Αποχρωματισμός.....	54
8.5 Συμπεράσματα.....	57
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	59
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	66

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξειδωσης της βαφής Reactive red 120 , που διαφεύγει στο περιβάλλον ως υγρό απόβλητο μέσω των διαδικασιών βαφής κυρίως των βαφείων-φινιστηρίων . Πολλές διαφορετικές μέθοδοι έχουν προταθεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, καμιά όμως δε φαίνεται να αποδίδει σε μέγιστο βαθμό και με χαμηλό κόστος.

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό κελί της εταιρίας Metthom με άνοδο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ και κάθοδο από Ζirkονία. Μελετήθηκε η μείωση του οργανικού φορτίου, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο , καθώς και ο αποχρωματισμός του υγρού αποβλήτου.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη λειτουργία του συστήματος είναι η ένταση του διερχόμενου ρεύματος, ο βαθμός αλατότητας του υγρού αποβλήτου, η συγκέντρωση της βαφής στο ηλεκτρολυτικό κελί , καθώς και η θερμοκρασία διεξαγωγής της μελέτης. Μελετήθηκε η συμπεριφορά του υγρού αποβλήτου συναρτήσει όλων των παραπάνω παραμέτρων του συστήματος.

Κατασκευάστηκε και ηλεκτρολύθηκε διάλυμα βαφής reactive RED 120 σε συγκέντρωση 400 ppm, το οποίο και επεξεργάστηκε σε διάφορες συνθήκες.

Τα αποτελέσματα που πήραμε ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων. Η μέθοδος βελτιστοποιήθηκε σε μεγάλες θερμοκρασίες , μικρότερες συγκεντρώσεις της οργανικής βαφής καθώς και με παρουσία στο ηλεκτρολυτικό κελί διαφόρων οξειδωτικών μέσων (αλάτων)όπως χλωριούχο Νάτριο , υπεροξείδιο του υδρογόνου και τριχλωριούχο Σίδηρο. Ενδεικτικά η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου άγγιξε το 92% παρουσία άλατος υπεροξειδίου του υδρογόνου σε θερμοκρασία $T=80^\circ\text{C}$, με πλήρη αποχρωματισμό του αρχικού δείγματος.

1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Το ακριβές ποσό των συνθετικών οργανικών βαφών που παράγεται στον κόσμο είναι άγνωστο, αν και οικονομικές αναφορές εκτιμούν τη συνεχόμενη αύξηση τους στην παγκόσμια αγορά έως περίπου 11,5 δις \$ το 2010 ,με μία παραγωγή υλικών βαφής πάνω από $7 \cdot 10^5$ τόνους. Μια μεγάλη ποικιλία αυτών των σύνθετων σωμάτων(ενώσεων) χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς τομείς της σύγχρονης τεχνολογίας όπως σε διάφορους κλάδους της υφαντουργικής βιομηχανίας καθώς και σε βιομηχανίες βυρσοδεψίας(κατεργασία δερμάτων),παραγωγής χαρτιού, τεχνολογίας τροφίμων ,γεωργικής έρευνας καθώς και στη βαφή μαλλιών. Επίσης οι βαφές(dyes) χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας της διαχείρισης των ακαθάρτων-ακόμα και για τον εντοπισμό εδαφικού νερού.

Σημαντικές ποσότητες συνθετικών βαφών εκρέουν στο περιβάλλον από βιομηχανικά απόβλητα. Η παρουσία αυτών των ‘μολυσμάτων’ σε υδάτινους αποδέκτες, είναι πιθανό να προκαλέσει εμφανή χρωματισμό του νερού και να μεταβάλλει τη διαύγειά του. Εξαιτίας της ευρείας κλίμακας παραγωγής και της εκτεταμένης εφαρμογής τους, οι συνθετικές βαφές μπορούν να προκαλέσουν αξιόλογη ακαλαίσθητη μόλυνση και να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία. Παρόλη την ολοένα αυξανόμενη επιρροή της περιβαλλοντικής προστασίας στη βιομηχανική ανάπτυξη, η απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων συνθετικών βαφών στο περιβάλλον προκαλεί την ανησυχία του επιστημονικού κοινού.

Οι συνθετικές οργανικές βαφές παρουσιάζουν συνήθως υψηλή σταθερότητα υπό το ηλιακό φως, αντοχή στη μικροβιακή επίθεση και στη θερμοκρασία. Έτσι η πλειονότητα αυτών των σύνθετων σωμάτων αποδομούνται εξαιρετικά δύσκολα. Η αναζήτηση μεθόδων και πρακτικών μεταχειρίσεων για να αποχρωματιστούν και να αποδομηθούν τα βαφικά υγρά λύματα ώστε να μειωθεί η περιβαλλοντική τους επίδραση έχει προσελκύσει αυξανόμενο ενδιαφέρον εδώ και δύο δεκαετίες.

1.2 Διαδικασίες παραγωγής των βαφείων-φινιστηρίων

1.2.1 Παραγωγή βαμβακιού

Η επεξεργασία του βαμβακιού περιλαμβάνει δύο κύρια μέρη: τη διαδικασία παραγωγής υφάσματος, κατά την οποία δεν παράγονται υγρά απόβλητα, και την επεξεργασία του υφάσματος που αποτελεί το αντικείμενο των βαφείων-φινιστηρίων και παράγει σημαντικές ποσότητες αποβλήτων.

Η παραγωγή του υφάσματος συνοπτικά περιλαμβάνει:

-  Ξαίσιμο και κλώσιμο
-  Κολλάρισμα
-  Ύφανση και πλέξιμο

Η επεξεργασία του υφάσματος περιλαμβάνει διάφορα στάδια που ποικίλουν κατά περίπτωση, μεταξύ των οποίων είναι το αποκολλάρισμα, η διαβροχή-πλύση, η λεύκανση, η βαφή, η τυποβαφή και το φινίρισμα. Σε ένα βαφείο-φινιστήριο λαμβάνουν χώρα όλες οι παραπάνω επεξεργασίες ή ορισμένες από αυτές, ενώ ανάλογα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος ή για ειδικούς τύπους υφασμάτων εφαρμόζονται πρόσθετες επεξεργασίες όπως ο μερσερισμός, το κρεπάρισμα, κλπ.

Η διαδικασία βαφής-φινιρίσματος διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη:

-  Βαφή και φινίρισμα μάζας και νημάτων
-  Βαφή και φινίρισμα υφαντών υφασμάτων
-  Βαφή και φινίρισμα πλεκτών υφασμάτων

Τα κύρια στάδια της επεξεργασίας του υφάσματος παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω και παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχ. 1.1, ενώ η επεξεργασία των νημάτων παρουσιάζεται στο Σχ. 1.2. Η διαδικασία αποτελείται από τα παρακάτω στάδια:

Κολλάρισμα (sizing): Το κολλάρισμα στήμονος γίνεται στην κυτταρική ίνα προκειμένου να προσδώσει μηχανική αντοχή κατά την ύφανση.

Αποκολλάρισμα (desizing): Γίνεται στο έτοιμο ύφασμα για την απομάκρυνση των υλικών του κολλαρίσματος που προστέθηκαν στο νήμα.

Διαβροχή-πλύσιμο: Αποσκοπεί στην απομάκρυνση των κεριών, των λιπών και άλλων μη κυτταρινούχων ακαθαρσιών από την ίνα ή το ύφασμα, για να μπορέσει να γίνει στη συνέχεια η λεύκανση και βαφή.

Λεύκανση (bleaching): Αποσκοπεί στην απομάκρυνση του φυσικού χρώματος του υλικού και το καθιστά κατάλληλο για βαφή. Σήμερα, υπάρχει η τάση συνδυασμού της λεύκανσης με το αρχικό πλύσιμο, οπότε βελτιώνεται ο βαθμός λευκότητας και μειώνεται η κατανάλωση χημικών ουσιών. Η λεύκανση γίνεται είτε σε παρτίδες ή σε συνεχή διαδικασία εντός κάδων και ακολουθεί πλύσιμο για την απομάκρυνση των οξειδωτικών που συνήθως γίνεται με διάσπαση με προσθήκη διθειικού οξέος.

Μερσερισμός: Ο μερσερισμός αποσκοπεί στην αύξηση της αντοχής του νήματος σε χημικές ουσίες, ηλιακό φως και μηχανική αντοχή, στην επίτευξη στιλπνότητας του υλικού και στη βελτίωση της βαφικής του ικανότητας.

Κρεπάρισμα: Αποσκοπεί στη δημιουργία κυματισμών ή ζαρωμάτων στο ύφασμα και γίνεται με τύπωμα πυκνής καυστικής σόδας. Μετά την κατεργασία το υλικό ξεπλένεται με αραιό θειικό οξύ.

Βαφή: Η βαφή ενός προϊόντος, είτε στη μορφή του νήματος ή του υφάσματος, γίνεται με την προσθήκη χρωστικής ουσίας, η οποία προσδίδει στο προϊόν το επιθυμητό χρώμα. Η βαφή γίνεται με χρώματα direct, αντιδράσεως (reactive), κάδου (vat) και θείου, καθώς και με τυποβαφή.

Φινίρισμα: Ο τελικός εξευγενισμός ή φινίρισμα των υφασμάτων περιλαμβάνει υγρές και ξηρές επεξεργασίες που έχουν σκοπό να προσδώσουν το τελικό προϊόν ορισμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Οι υγρές επεξεργασίες του φινιρίσματος περιλαμβάνουν την εφαρμογή μεγάλου εύρους χημικών ουσιών έτσι ώστε το τελικό προϊόν να αποκτήσει αντοχή στο ζάρωμα, στο νερό (αδιαβροχοποίηση), στη φωτιά, στις κηλίδες καθώς και στη προσβολή του από σκώρο, παράσιτα, βακτήρια, κλπ. Οι υγρές επεξεργασίες του φινιρίσματος οι οποίες παράγουν υγρά απόβλητα συνοψίζονται παρακάτω:

 Μαλάκωμα

- ✚ Ατσαλάκωτο
- ✚ Γέμισμα
- ✚ Αδιαβροχοποίηση
- ✚ Επιβράδυνση φωτιάς
- ✚ Βακτηριοστατική επεξεργασία
- ✚ Επίστρωση
- ✚ Λάμψη-γυάλισμα

Οι ξηρές επεξεργασίες έχουν σκοπό να δώσουν ορισμένα χαρακτηριστικά στην τελική επιφάνεια του προϊόντος που διακρίνονται είτε οπτικά ή οργανοληπτικά όπως είναι το χνούδιασμα, ο μερσερισμός, η κυματοποίηση, το άτμισμα, το σιδέρωμα, κλπ.

1.2.2 Παραγωγή μαλλιού

Η επεξεργασία του μαλλιού έχει ορισμένες διαφορές από την επεξεργασία του βαμβακιού και περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια όπως φαίνονται και στο Σχ. 1.2:

Πλύσιμο (scouring): Για την απομάκρυνση των λιπαρών του ιδρώτα και των ακαθαρσιών του μαλλιού. Καρβονισμός: Αποσκοπεί στην αφαίρεση κυτταρινούχων υλικών του μαλλιού και γίνεται είτε σε χύμα μαλλί ή σε νήματα ή τέλος σε υφάσματα. Νεροτριβή (σταθεροποίηση διαστάσεων): Είναι μία μηχανική κατεργασία των μάλλινων υφασμάτων που προκαλεί μεταβολή στη δομή του υφάσματος με αποτέλεσμα την συμπίκνωση των ινών και την διόγκωση των υφασμάτων. Παράλληλα γίνεται και η διαβροχή του υφάσματος σε λουτρά ζεστού νερού με αλκαλικό διάλυμα σαπουνιού και στο τέλος μούσκεμα σε κρύο νερό ώστε να μειωθεί η συστολή του υφάσματος.

Λεύκανση: Όπως και πριν.

Βαφή: Χρησιμοποιούνται χρώματα όξινα, χρωμίου, reactive και μεταλλικά σύμπλοκα.

Φινίρισμα: Όπως και πριν.

Τεχνητές ίνες

Η επεξεργασία των τεχνητών ινών περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια όπως παρουσιάζεται και στο Σχ. 1.2

Φιξάρισμα: Η κυριότερη προκατεργασία που γίνεται στις τεχνητές ίνες είναι το φιξάρισμα, το οποίο σταθεροποιεί τις διαστάσεις της ίνας και βελτιώνει την ποιότητα βαφής του υλικού. Το φιξάρισμα γίνεται σε κάλτσες, πλεκτά και υφαντά είδη από πολυαμίδα, ακρυλικά, πολυεστερικά και οξικής κυτταρίνης.

Προεπεξεργασία πολυαμιδικών υφασμάτων: Τα πολυαμιδικά υφάσματα υφίστανται προεπεξεργασία που περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- ✚ Relaxion,
- ✚ Πλύσιμο και ήπια φυγοκέντρωση.
- ✚ Θερμοφιξάρισμα με άτμισμα
- ✚ Λεύκανση και βαφή.

Λεύκανση: Η λεύκανση των συνθετικών είναι προαιρετική και επιτυγχάνεται με χρήση χλωριώδους νατρίου.

Βαφή: Η βαφή των τεχνητών και συνθετικών ινών παρουσιάζει ποικιλία στις μεθόδους βαφής και τύπων βαφών λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών των ινών.

Φινίρισμα: Το φινίρισμα συνήθως περιλαμβάνει αντιστατική επεξεργασία για να ελαττωθεί το ηλεκτροστατικό φορτίο των συνθετικών υφασμάτων.

1.2.3 Παραγωγή σύμμικτων υφασμάτων

Τα κυριότερα σύμμικτα υφάσματα που χρησιμοποιούνται σήμερα στην κλωστοϋφαντουργία είναι τα ακόλουθα :

- ✚ Πολυεστέρας/βαμβάκι
- ✚ Πολυεστέρας/μαλλί
- ✚ Πολυεστέρας/ακρυλικό
- ✚ Ακρυλικό/μαλλί
- ✚ Ακρυλικό/βαμβάκι
- ✚ Πολυαμιδικό/acetate
- ✚ Πολυαμιδικό/triacetate

Η βαφή των σύμμικτων μπορεί να γίνει με τους παρακάτω τρόπους :

- ✚ βαφή με εξάντληση του λουτρού

✚ βαφή διαλείποντος έργου

✚ βαφή συνεχείας

1.2.4 Πρώτες ύλες

Η παραγωγική διαδικασία στην κλωστοϋφαντουργία, και ειδικότερα στον κλάδο των βαφείων-φινιριστηρίων, εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης και τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος. Οι τρεις βασικές πρώτες ύλες της κλωστοϋφαντουργίας είναι: το βαμβάκι, το μαλλί και οι συνθετικές ίνες. Αντίστοιχα, τα κυριότερα τελικά προϊόντα είναι τα νήματα και οι κλωστές, τα υφάσματα, τα πλεκτά, τα κεντήματα, τα χαλιά και λοιπά προϊόντα. Οι συνθετικές πρώτες ύλες διακρίνονται στις αναγεννημένες τεχνητές ίνες όπως η βισκόζη (rayon), το rayon χαλκαμμωνίας και η οξική κυτταρίνη (acetate, triacetate), και στις καθαρά συνθετικές όπως οι πολυαμιδικές ίνες (nylon 6,6, nylon 6), πολυεστερικές ίνες και οι ακρυλικές ίνες. Τέλος, υπάρχουν και οι σύμμικτες πρώτες ύλες που είναι συνδυασμός των φυσικών και τεχνητών υλών.

1.2.5 Χρώματα και βοηθητικές ύλες

Χρώματα

Τα χρώματα είναι ουσίες που έχουν την ικανότητα να προσδίδουν απόχρωση στην υφάνσιμη ίνα. Για τη βαφή χρησιμοποιούνται οργανικά χρώματα φυτικής προέλευσης, συνθετικές βαφές, χρώματα μεταλλικής ή ανόργανης προέλευσης καθώς και βοηθητικά υλικά, όπως αναλύονται παρακάτω.

Τα χρησιμοποιούμενα χρώματα κατατάσσονται σύμφωνα με:

✚ τη χημική τους σύσταση

✚ τη βαφική τους ικανότητα

Κατάταξη βάσει της χημικής σύστασης:

Οι φυσικές βαφές είναι γνωστές από παλιά, όπως π.χ. το λουλάκι και κατασκευάζονταν από μούρα, ρίζες, φλοιούς, λουλούδια και θαλάσσια είδη. Οι συνθετικές οργανικές

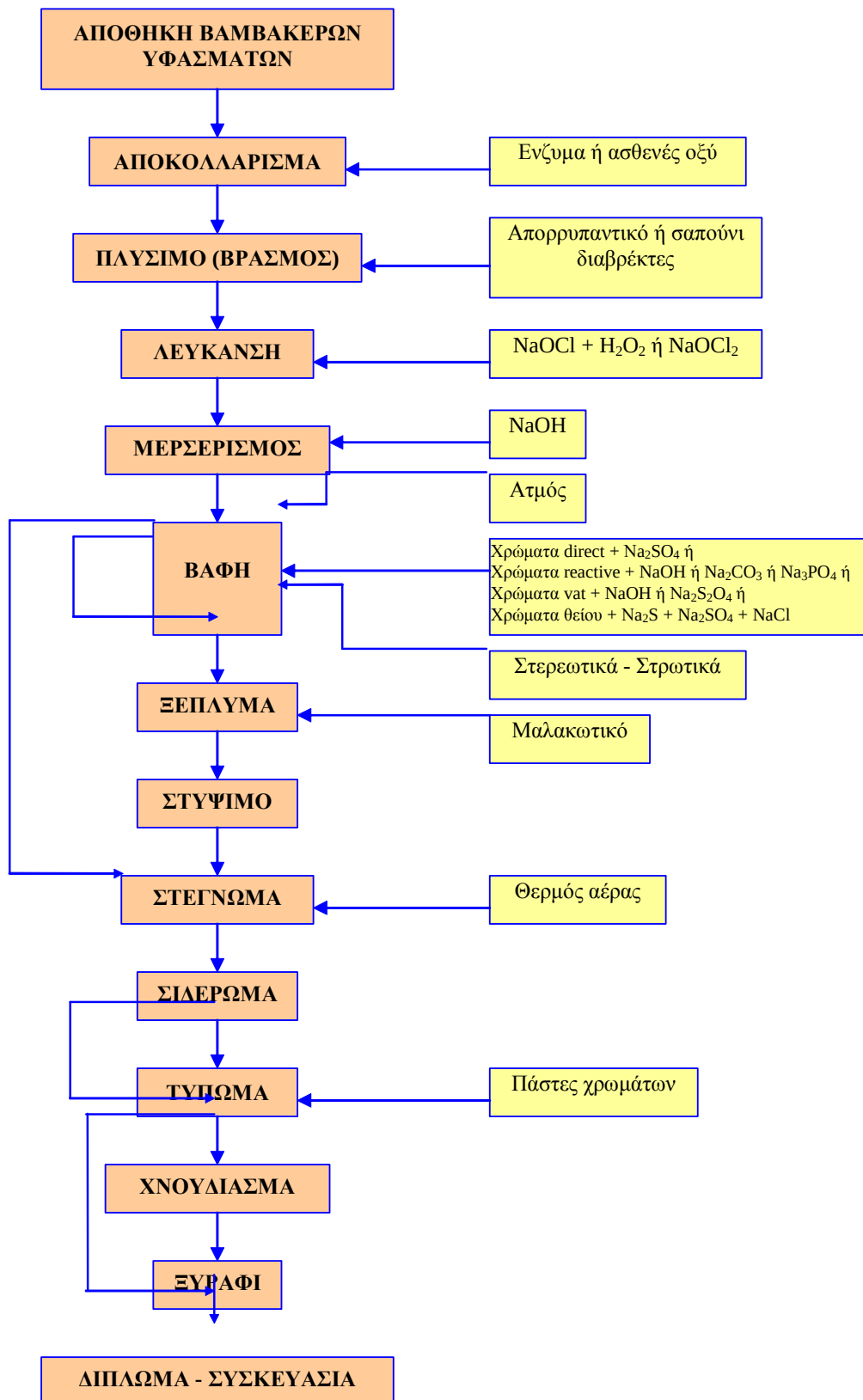
βαφές, οι οποίες αντικατέστησαν τις φυσικές, κατασκευάζονται με βάση την πίσσα και μόρια υδροκαρβιδίων. Η χημική σύσταση των χρωμάτων καθορίζεται από τη χημική ομάδα που περιέχουν οπότε διακρίνονται ως Αζωχρώματα (Μόνο-αζω, Δι-αζω, Τρι-αζω, πολύ-αζω), νίτρο-, νιτρόδο-, στυλβενίου, κινολίνης, θείου, ανθρακινόνης, αντιδράσεως (reactive), ινδικοειδή και πολλά άλλα. Στο μόριο της χρωστικής υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές ομάδες: η χρωμοφόρος που δίνει τη χρωστική χροιά και η αυξοχρώμος που δίνει το βάθος και την διάρκεια της βαφής.

Κατάταξη βάσει της βαφικής ικανότητας:

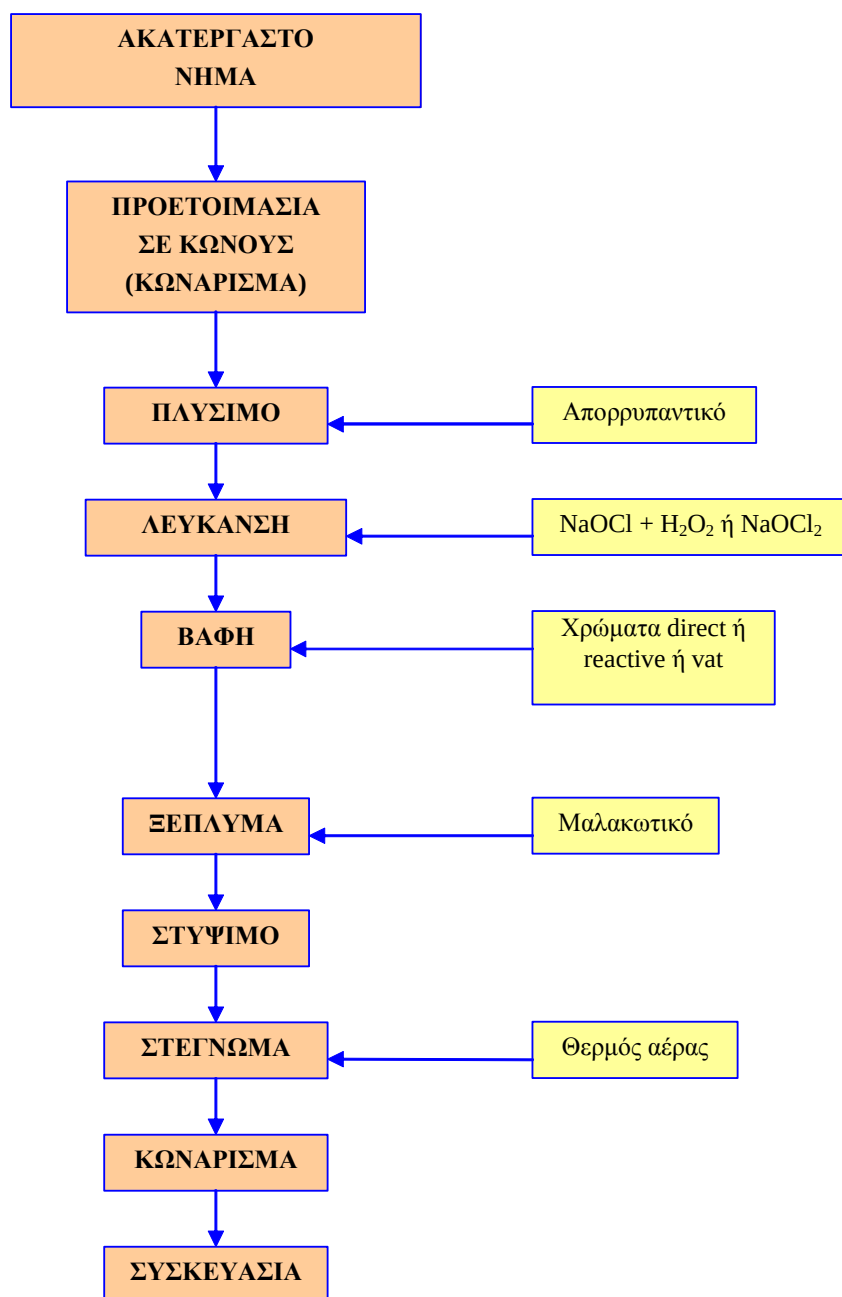
Διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

-  Χρώματα απλά (Direct)
-  Χρώματα αντιδράσεως (Reactive)
-  Χρώματα κάδου (VAT)
-  Χρώματα διασποράς (disperse)
-  Όξινα Χρώματα
-  Βασικά ή κατιονικά χρώματα
-  Μεταλλικά σύμπλοκα (metal complex)
-  Χρώματα χρωμίου
-  Χρώματα θείου
-  Χρώματα λευκοενώσεων
-  Χρώματα ναφθόλης (naphthol)

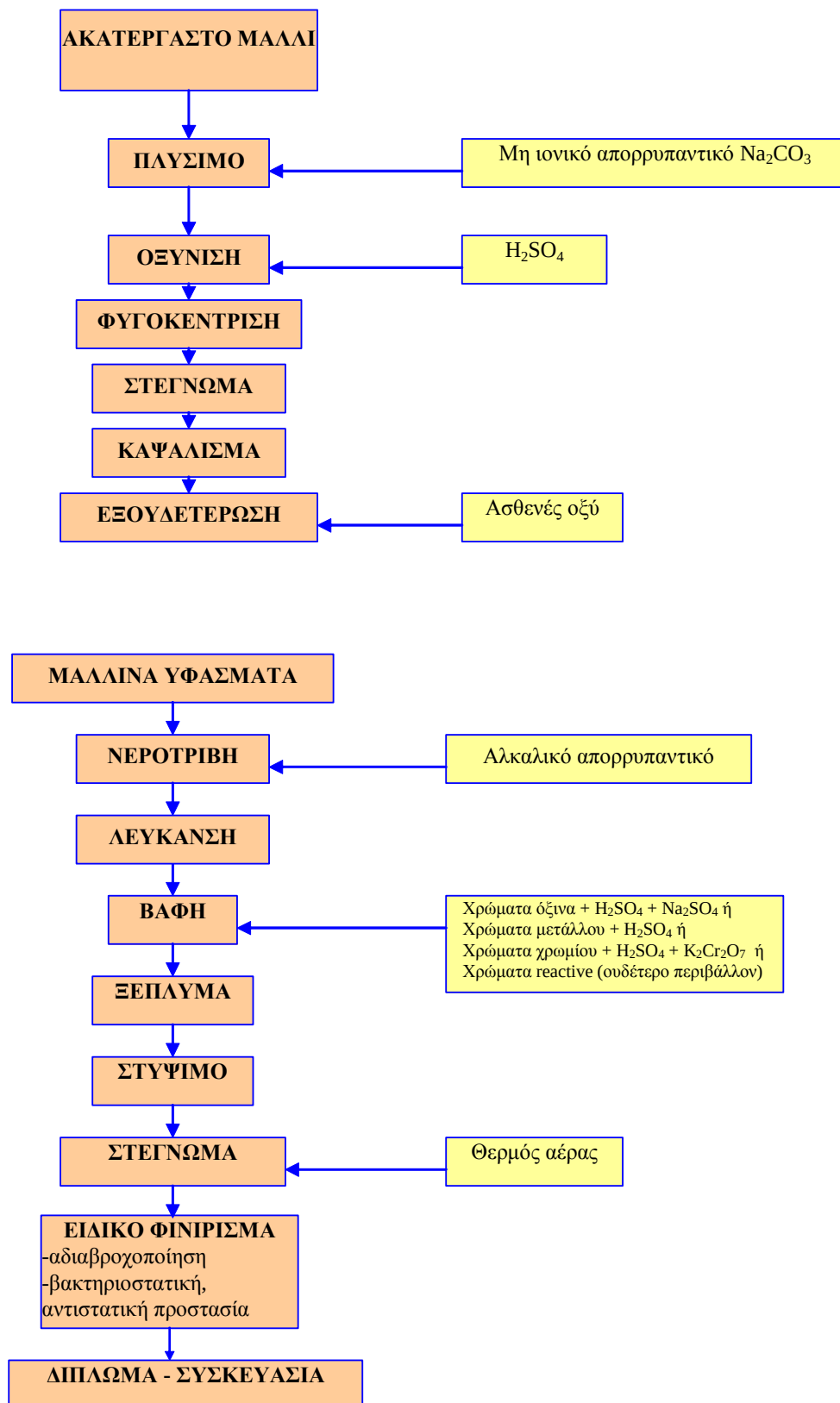
1.1 ΤΥΠΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΒΑΦΗΣ – ΦΙΝΙΡΙΣΜΑΤΟΣ ΒΑΜΒΑΚΕΡΩΝ ΥΦΑΣΜΑΤΩΝ



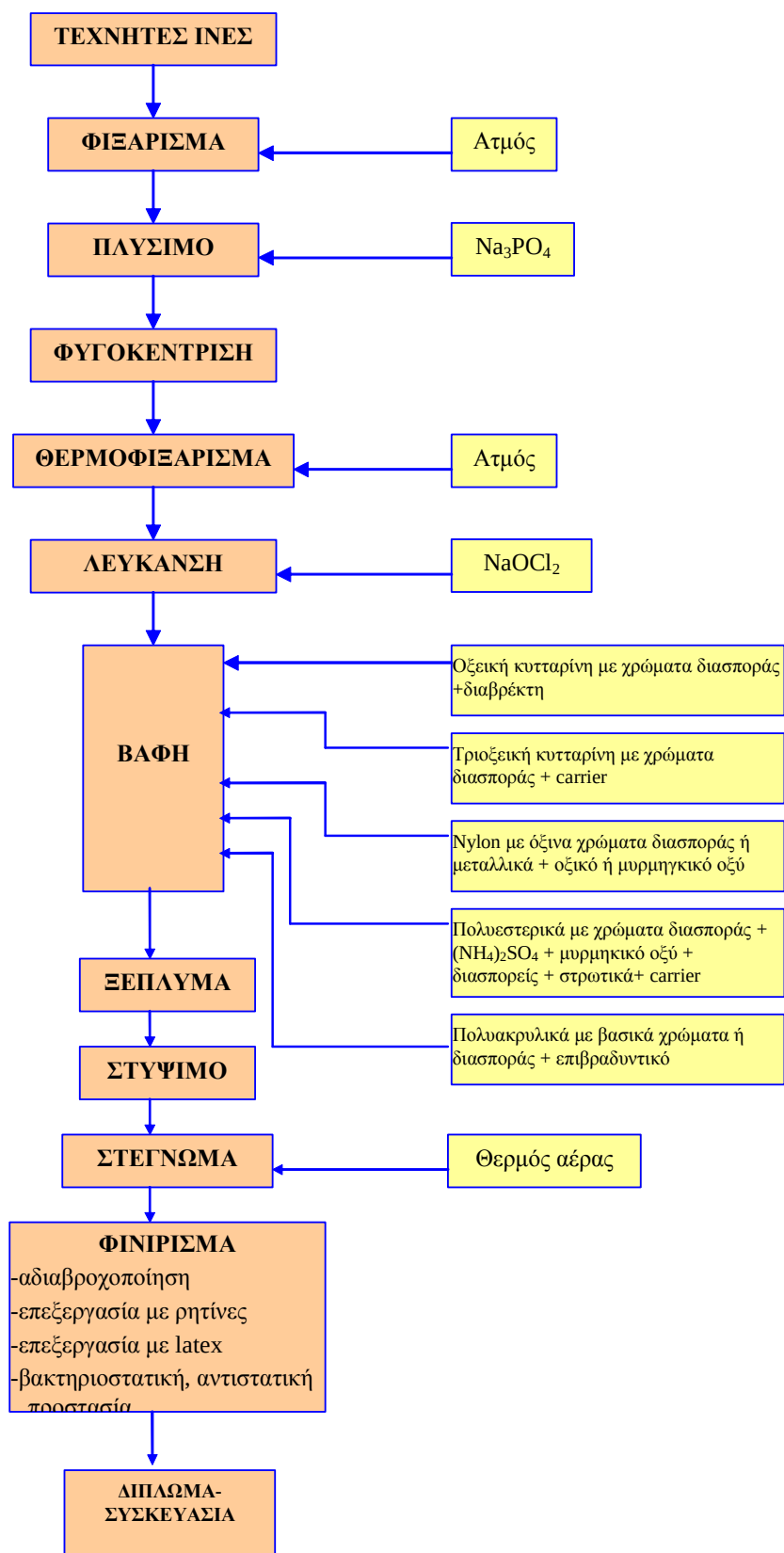
ΣΧ. 1.2 ΤΥΠΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΒΑΜΒΑΚΕΡΩΝ ΝΗΜΑΤΩΝ



ΣΧ. 1.3 ΤΥΠΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΒΑΦΗΣ – ΦΙΝΙΡΙΣΜΑΤΟΣ ΜΑΛΛΙΝΩΝ



ΣΧ. 1.4 ΤΥΠΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΙΝΩΝ



2. ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

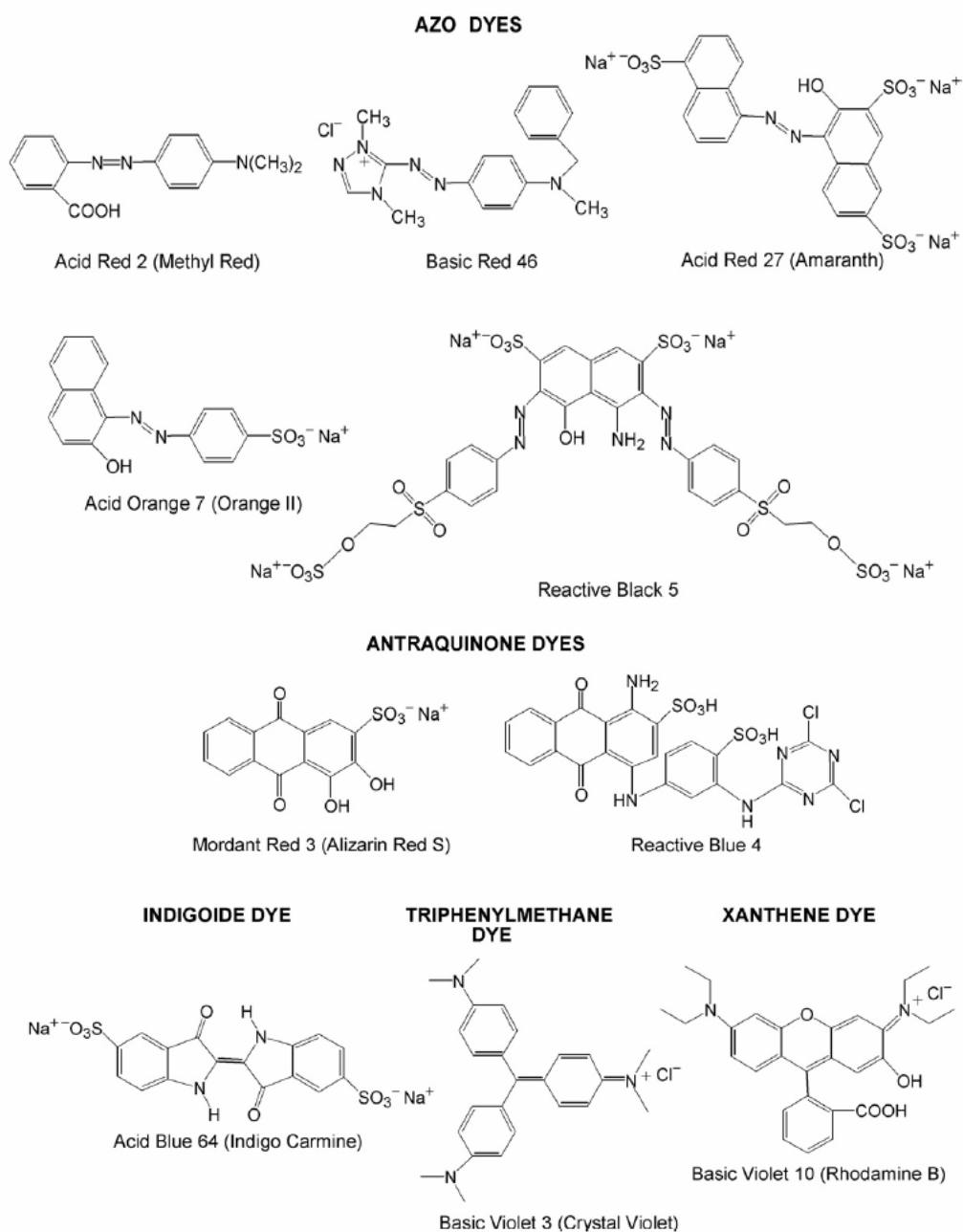
2.1 Γενικά

Τα αζωχρώματα αποτελούν την μεγαλύτερη χημική ομάδα χρωστικών που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία (υφαντουργίας και βυρσοδεψίας) .Οι βιομηχανικές εκροές συνεπώς περιέχουν κατάλοιπα από βαφές ,οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα του υδάτινου αποδέκτη ,λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων COD,αιωρούμενων στερεών και διαλυμένων αλάτων .Οι εκροές αυτές μειώνουν την αισθητική των υδάτινων αποδεκτών, παρεμποδίζουν την εισαγωγή οξυγόνου και γενικότερα αποτελούν απειλή για τη δημόσια υγεία και για διάφορες μορφές ζωής.

Η μεγαλύτερη ανησυχία για τις βαφές έγκειται στο γεγονός ότι απορροφούν και ανακλούν το ηλιακό φως που εισέρχεται στο νερό. Αυτό επηρεάζει άμεσα την ανάπτυξη των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για την βιολογική αποδόμηση ακαθαρσιών στο νερό. Χρωματισμένα απόβλητα διαθέτονται σε μονάδες πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων ακόμα και σε λίμνες ή ποταμούς χωρίς να έχει προηγηθεί καμία μέθοδος προεπεξεργασίας. Αποτελούν σημαντική απειλή για τους ζώντες οργανισμούς διότι πολλές από αυτές τις χρωστικές είναι δυνατό να σχηματίσουν τοξικά η ακόμα και καρκινογόνα προϊόντα στα υγρά απόβλητα.

2.2 Χημική δομή

Οι οργανικές βαφές κατατάσσονται συνήθως από την χρωμοφόρα ομάδα. Η πλειονότητα αυτών των σύνθετων σωμάτων ,που καταναλώνονται σε παγκόσμια κλίμακα είναι άζωτο-παράγωγα ($-N = N-$).Το παρακάτω σχήμα 2.2 απεικονίζει μια ταξινόμηση για διάφορες τυπικές βαφές δείχνοντας τη χημική τους δομή και το χρωματικό δείκτη όνομα.



Σχήμα 2.1 Ταξινόμηση βαφών

Έτσι το όνομα μιας σύνθετης οργανικής βαφής(Dye) αποτελείται από το όνομα μιας γενικής χαρακτηριστικής ιδιότητας του προϊόντος ακολουθούμενο από το όνομα μιας γενικής χαρακτηριστικής ιδιότητας.

Εξαιτίας της πολύπλοκης χημικής τους δομής και της συνθετικής καταγωγής τους τα αζωχρώματα είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην βιοαποικοδόμηση .Ταξινομούνται σε

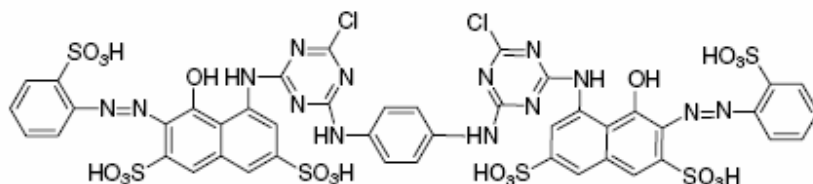
διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την παρουσία ενός ή πολλαπλών αζω-δεσμών ,όπως μονοαζω ,δυναζω ,τριαζω- χρώματα ενώ παράλληλα υπάρχουν πολλές δομικές ποικιλίες όπως όξινα, βασικά, διασποράς, άμεσα, ενεργά κ.α. Η ταξινόμηση των βαφών βασίζεται στον τρόπο που χρωματίζουν ή στις κύριες δομικές μονάδες που τις χαρακτηρίζουν.

Η ευρεία χρήση των αζωχρωμάτων βασίζεται στο εκτυφλωτικό τους χρώμα. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ του δεσμού της χρωμοφόρας ομάδας ($-N = N-$),στην οποία αποδίδεται και η παραγωγή χρώματος με έναν ή δύο αρωματικούς δακτυλίους. Τα άτομα αζώτου σχηματίζουν δεσμούς με άτομα άνθρακα από τα οποία το ένα τουλάχιστον ανήκει σε αρωματικό δακτύλιο(παράγωγο του βενζόλιου ή του ναφθαλένιου).

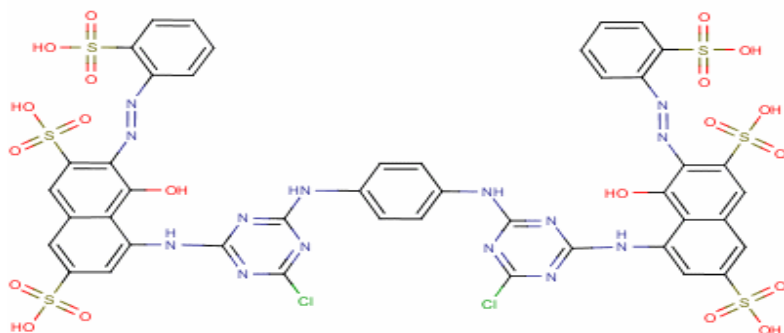
Περίπου το 50% των ενεργών χρωμάτων χάνονται κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης διεργασία στην κλωστοϋφαντουργική βιομηχανία ,ενώ το 15% των αζωχρωμάτων απελευθερώνονται στο περιβάλλον σαν ρυπαντές.

2.3 Η οργανική βαφή Reactive red 120

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης που πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακά δημιουργήσαμε διάλυμα που περιείχε την οργανική βαφή Reactive red 120. Είναι μία κοινή βαφή που απαντάται εύκολα στο εμπόριο. Κατατάσσεται στην κατηγορία των αζωχρωμάτων αντιδράσεως(Reactive) και έχει όλες τις χαρακτηριστικές εκείνες ιδιότητες που αναφέρθηκαν προηγούμενα. Στα παρακάτω σχήματα 2.2 και 3 παρουσιάζεται η μοριακή δομή της βαφής καθώς και η σχηματική απεικόνιση των αζωτούχων δεσμών της.(εικόνα 7 σελίδα 57 Παράρτημα)



Σχήμα 2.2 Μοριακή δομή Reactive red 120 $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6H_6$



Σχήμα 2.3 Απεικόνιση αζωτούχων δεσμών της οργανικής βαφής Reactive Red 120

2.4.Εισαγωγή στο περιβάλλον- επιπτώσεις στην υγεία

Οι οργανικές συνθετικές βαφές εισέρχονται στο περιβάλλον απευθείας από τις μονάδες παραγωγής τους ή και από δευτερεύουσες βιομηχανικές μονάδες όπως η υφαντουργία ,η βιομηχανία χαρτιού, δέρματος, πλαστικών, τροφίμων και φαρμάκων ,αλλά και κατά την παραγωγή μπογιών και βερνικιών. Επίσης διαφυγή προς το περιβάλλον μπορεί να γίνει κατά τη χρήση των τελικών προϊόντων σε βιομηχανίες η νοικοκυριά αλλά και κατά την επεξεργασία τους με συμβατικές μεθόδους .Εξαιτίας της υψηλής τους διαλυτότητας στο νερό ,μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις από ρέματα η ποτάμια. Σημαντικές ποσότητες αζωχρωμάτων εισάγονται στο περιβάλλον από τις χωματερές όπου και καταλήγουν τα συγκεκριμένα υλικά μετά το πέρας της χρήσης τους. Η λίπανση της αγροτικής γης με ιλύ που περιέχει αζωχρώματα οδηγεί στη ρύπανση του εδάφους και του υπογείου 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 .Οι συγκεντρώσεις που συναντώνται στις εκροές των υφαντουργείων κυμαίνονται από 5 έως 1500 mg/L λόγω της ανεπαρκούς προσρόφησής τους στα υφάσματα .

3.ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΒΑΦΩΝ(AZO DYES)

3.1 Γενικά

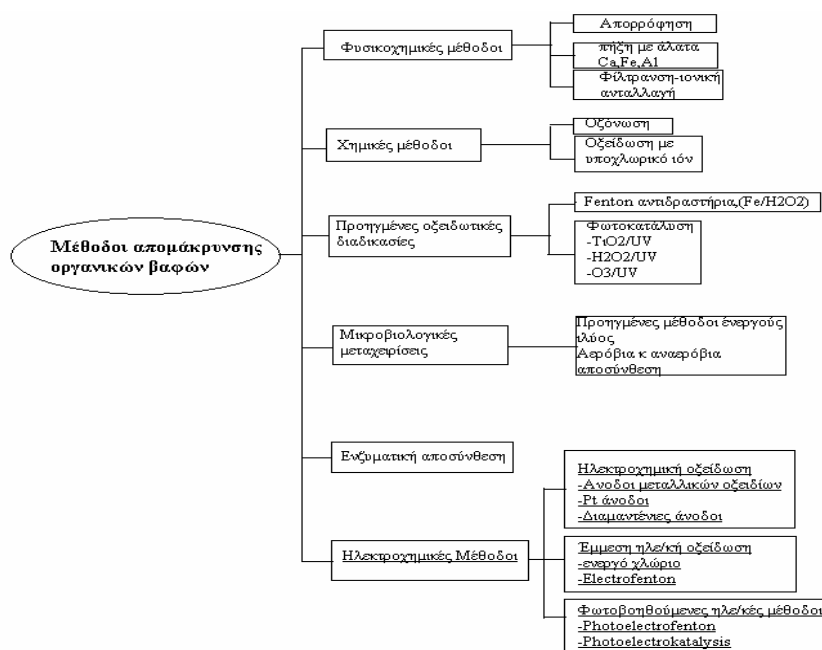
Για την απομάκρυνση των αζωχρωμάτων έχει γίνει επιτυχής χρήση διάφορων φυσικών μεθόδων. Παραδοσιακές φυσικοχημικές μέθοδοι που εφαρμόζονται στον καθαρισμό των βαμμένων υγρών λυμάτων, περιλαμβάνουν προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, πήξη με άλατα ασβεστίου αργιλίου ή σιδήρου, φιλτράρισμα, υπερδιήθηση , αντίστροφη ώσμωση, ιοντο-ανταλλαγή σε συνθετικές προσροφητικές ίνες.

Αυτές οι διαδικασίες οδηγούν σε αποτελεσματικό αποχρωματισμό, όμως η εφαρμογή τους περιορίζεται, μιας και απλά μεταφέρουν τους οργανικούς ρύπους από τη υδατική φάση σε κάποια άλλη ,δημιουργώντας δευτερογενή ρύπανση.

Από την άλλη πλευρά ,η εφαρμογή μικροοργανισμών στη βιοαποικοδόμηση συνθετικών βαφών είναι μια ελκυστική και απλή μέθοδος από λειτουργικής άποψης. Ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων ενεργοποιημένης λάσπης(αερόβια και αναερόβια αποσύνθεση, πληθυσμοί μυκήτων λευκής-σήψης και βακτήρια) έχουν δοκιμαστεί για τον αποχρωματισμό και καταστροφή των βαφών.

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

Ο αποχρωματισμός επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας είτε αναερόβια επεξεργασία ή ακριβείς φυσικοχημικές μεθόδους. 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 πιθανόν καρκινογενείς.



Σχήμα 3.1 Μέθοδοι απομάκρυνσης οργανικών βαφών

3.2. Προηγμένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρύπανσης.(ΠΟΜΑ)

Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων τεχνικών φιλικότερων προς το περιβάλλον καθώς και αποτελεσματικότερων ως προς την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών που συναντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα, αλλά και άλλων βλαβερών και τοξικών ουσιών, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι οι οποίες ονομάζονται Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρύπανσης (ΠΟΜΑ).

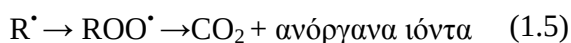
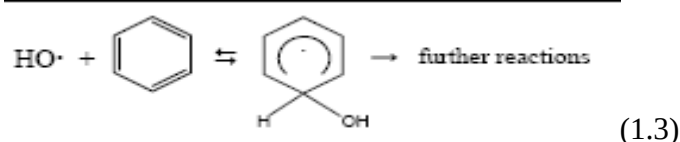
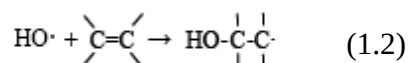
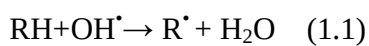
Ο όρος «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρύπανσης (ΠΟΜΑ)» εισήχθη για πρώτη φορά το 1987 από τον Glaze ως “διεργασίες επεξεργασίας ύδατος σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που πλησιάζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε επαρκή ποσότητα ώστε να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός καθαρισμός του ύδατος”. Βασίζονται στην επιτόπια παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) ένα ισχυρό, μη εκλεκτικό οξειδωτικό, το οποίο αντιδρά ραγδαία με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οξειδώνοντάς τις σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής (2,8 V) που διαθέτει .

Η ρίζα υδροξυλίου αποτελεί το ισχυρότερο γνωστό οξειδωτικό μετά το φθόριο. Μια σημαντική ιδιότητα που το κάνει να ξεχωρίζει σε σχέση με τα λοιπά οξειδωτικά είναι η

τάση του να αντιδρά, μη εκλεκτικά, με όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους, ακόμη και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στη χημική οξείδωση. Οι περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα που συμμετέχουν ρίζες υδροξυλίου έχουν σταθερά αντίδρασης της τάξης των 10^6 έως 10^9 M^{-1} .

Ανάλογα με τη φύση της οργανικής ένωσης ποικίλει και ο μηχανισμός με τον οποίο δρα η ρίζα υδροξυλίου. Έτσι, στην περίπτωση των αλκανίων και αλκοολών, η οξείδωση λαμβάνει χώρα με τη αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου με ταυτόχρονο σχηματισμό νερού (Εξ. (1.1)). Στην περίπτωση των ολεφίνων και των αρωματικών ενώσεων γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό (Εξ. (1.2) & (1.3)), ενώ δύναται επίσης να γίνει άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (Εξ. (1.4)). Με την προσθήκη της ρίζας υδροξυλίου, δημιουργούνται ελεύθερες οργανικές ρίζες ($\text{R}^\bullet$) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O_2 παράγοντας περοξειδικές ρίζες ($\text{ROO}^\bullet$) (Εξ. (1.5)).

Κατ' αυτό τον τρόπο ενεργοποιείται ένα σύστημα αλυσιδωτών αντιδράσεων που καταλήγει στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή CO_2 , H_2O και ανόργανων αλάτων:



Οι ΠΟΜΑ είναι κατάλληλες για την αποικοδόμηση διαλυμένων οργανικών ρύπων όπως αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (τριχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθυλένιο), αρωματικά συστατικά (βενζόλιο, τολουόλιο), πενταχλωροφαινόλη (PCP), νιτροφαινόλες, επιφανειοδραστικές ουσίες, φυτοφάρμακα, κ.τ.λ. Επίσης μπορούν να οξειδώσουν και ανόργανους ρύπους, όπως κυανιούχα, σουλφίδια και νιτρώδη.

Οι ΠΟΜΑ μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες: τις φωτοχημικές, όπου η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί βασικό παράγοντα της δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου και τις μη φωτοχημικές (Πιν. 1-2). Ως πηγές φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους ή ορατού φωτός, ενώ σε περιπτώσεις δύναται να χρησιμοποιηθεί ακόμη και ηλιακό φως. Το στάδιο παραγωγής των ριζών υδροξυλίου αποτελεί την κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των ακόλουθων τεχνικών, μιας και ο μηχανισμός της καταστροφικής δράσης των ριζών είναι κοινός σε όλες τις περιπτώσεις.

Φωτοχημικές	Μη Φωτοχημικές
TiO₂/UV-A Φωτο-Φέντον (UV-A,B) O₃/UV-C H₂O₂/UV-C	Οξονισμός με ή χωρίς H₂O₂ Υγρή οξείδωση Υπέρηχοι Αντιδραστήριο Φέντον (Fe⁺²/H₂O₂) Ηλεκτροχημική οξείδωση Ραδιόλυση Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Πηγή: Munter, 2001¹⁰

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση των ΠΟΜΑ

Επίσης, ταξινόμηση των ΠΟΜΑ μπορεί να γίνει ανάλογα με τη φάση στην οποία συμβαίνει η αντίδραση (ομογενής ή ετερογενής) ή ανάλογα με την πηγή παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Έτσι, έχουμε τις ΠΟΜΑ που βασίζονται στο υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), το όζον (O₃), τη φωτοκατάλυση, την τεχνολογία υπερήχων, την ηλεκτροχημική οξείδωση, τις «θερμές» ΠΟΜΑ (υγρή οξείδωση απουσία ή παρουσία καταλύτη, υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση και υγρή περοξειδική οξείδωση) και την οξείδωση με δέσμη ηλεκτρονίων. Η παρούσα μελέτη διερευνά την απόδοση τεσσάρων διαφορετικών ΠΟΜΑ, δύο φωτοχημικών και δύο μη φωτοχημικών, και συγκεκριμένα την ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂), τη διεργασία φωτο-Φέντον, καταλυτική υγρή οξείδωση και την ηλεκτροχημική οξείδωση σε αδάμαντα.

Οι πιο συνηθισμένες ΠΟΜΑ είναι οι εξής:

- ✚ Οζονόλυση σε αλκαλικό περιβάλλον
- ✚ Οζονόλυση παρουσία H_2O_2
- ✚ Ηλεκτροχημική οξείδωση
- ✚ Υγρή οξείδωση
- ✚ Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες
- ✚ Χρήση υπερύχων-Σονόλυση
- ✚ Φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία(UV)
- ✚ Φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία υπο κενό,(VUV)
- ✚ H_2O_2 / UV
- ✚ O_3 / H_2O_2 / UV
- ✚ Αντίδραση Fenton(Fe^{2+} / H_2O_2)
- ✚ Αντίδραση photo-fenton(Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)
- ✚ Ετερογενής φωτοκατάλυση

3.2.1 Χαρακτηριστικά των ΠΟΜΑ

- ✚ Αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρές οξειδωτικές μεθόδους και επιπλέον δεν μολύνουν το περιβάλλον
- ✚ Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- ✚ Εφαρμόζεται σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτου που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- ✚ Η προεπεξεργασία με κάποια από τις ΠΟΜΑ διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία ,λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων ,καθώς και λόγω της μείωσης της τοξικότητας των λυμάτων.
- ✚ Η προεπεξεργασία των λυμάτων ,καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες ,λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- ✚ Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια
- ✚ Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης
- ✚ Έχουν υψηλό κόστος

3.2.2 Οζόνωση

Το όζον χρησιμοποιείται κυρίως ως εναλλακτική μέθοδος για την απολύμανση του πόσιμου νερού. Όμως τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να εξετάζεται η χρησιμοποίηση όζοντος για την απολύμανση επεξεργασμένων λυμάτων ,ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου τα επεξεργασμένα λύματα δεν πρέπει να περιέχουν παραπροϊόντα χλωρίωσης και όταν απαιτείται μετά από τη χλωρίωση κ ένα ακόλουθο στάδιο αποχλωρίωσης. Το όζον είναι μια τριατομική αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου, είναι παρόν στην ατμόσφαιρα αλλά απαντάται πάντοτε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Όταν προστίθεται όζον στα λύματα αρχίζει να επιδρά και να οξειδώνει μερικά συστατικά των λυμάτων ,ενώ παράλληλα παράγονται ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου οι οποίες με τη σειρά τους βοηθούν τη διαδικασία .

3.2.3 Υπεριώδης ακτινοβολία

Η υπεριώδης ακτινοβολία περιλαμβάνει μήκη κύματος από 200 έως 400 nm και υποδιαιρείται σε τρεις περιοχές. Οι περιοχές αυτές αντιστοιχούν στις ακτινοβολίες UVA ,UVB και UVC. Η ακτινοβολία UVA εκτείνεται στην περιοχή 315 έως 400nm και προκαλεί αλλαγές στο δέρμα που οδηγούν στο λεγόμενο μαύρισμα από τον ήλιο. Η ακτινοβολία UVB εκτείνεται σε περιοχή 280 έως 315 nm και είναι δυνατό να προκαλέσει εγκαύματα καθώς και καρκίνο του δέρματος. Η ακτινοβολία UVC εκτείνεται στη περιοχή από 200 έως 280nm και είναι η ισχυρότερη από τις δύο προηγούμενες κατηγορίες υπεριώδους ακτινοβολίας. Είναι εκείνη που έχει βρεθεί κατάλληλη για την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών. Τα αποτελέσματα της υπεριώδους ακτινοβολίας οφείλονται στη φωτοχημική προσβολή του DNA των μικροοργανισμών. Το DNA απορροφά ενέργεια στην περιοχή μηκών κύματος από 240nm έως 280nm. Το DNA μεταφέρει γενετικές πληροφορίες που είναι απαραίτητες για την αναπαραγωγή του κυττάρου και η καταστροφή του έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της κυτταρικής τους ανάπτυξης.

3.2.4 Ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτρόλυση είναι η χημική αντίδραση της υδάτινης φάσης όταν σε αυτή εφαρμόζεται μια διαφορά τάσης από δύο πόλους και κατ'επέκταση η δημιουργία ρεύματος μέσα στην υδάτινη φάση. Η ενέργεια αυτή επιφέρει την διάσπαση του μορίου του νερού (H_2O) σε υδρογόνο (H^+) και υδροξύλια (OH^-) τα οποία είναι ιδιαίτερα οξειδωτικά.

Η ηλεκτρόλυση ως μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αναπτύχθηκε τις τελευταίες δεκαετίες και προσφέρει μια εναλλακτική και αρκετά αξιόπιστη λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος της απολύμανσης καθώς και της οξείδωσης επικίνδυνων ρύπων που συναντώνται στα υγρά απόβλητα. Η αρχή της μελέτης της ηλεκτροχημικής οξείδωσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων ξεκινά από τον περασμένο αιώνα ,όταν άρχισε η έρευνα για την ηλεκτροχημική διάσπαση του κυανιούχου καλίου. Τις τελευταίες 2 δεκαετίες η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην αποδοτικότητα της μεθόδου ως προς την απομάκρυνση ρυπογόνων ουσιών, καθώς επίσης και για την αντοχή και σταθερότητα των υλικών κατασκευών των ηλεκτροδίων.

Πολλά είδη ρύπων(όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες με απόδοση 100%) έχουν υποστεί επεξεργασία με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης και έχουν δείξει ότι απομακρύνονται πλήρως μέσω της αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίων ($\text{OH}^\cdot$) που παράγονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Επίσης η χρησιμοποίηση της μεθόδου αυτής για την μείωση του δείκτη COD σε απόβλητα με μεγάλο οργανικό φορτίο έχει δείξει ικανοποιητικά αποτελέσματα (μείωση 85-100% σε βιομηχανικά απόβλητα με $\text{COD}=1500\text{-}8000\text{mg/l}$).Επίσης έχει παρατηρηθεί η αντιμετώπιση νιτρικών ιόντων σε υψηλές συγκεντρώσεις(μείωση 10-30%).

Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης έχει επιπλέον μελετηθεί με σκοπό την αύξηση της αποδοτικότητας την διαδικασία της απολύμανσης. Η καλή ηλεκτροχημική σταθερότητα και η υψηλή δυναμικότητα της ηλεκτρόλυσης επιτρέπει την δημιουργία ενός μείγματος από ισχυρά οξειδωτικά κάτω από πολλούς απολυμαντικούς μηχανισμούς, χωρίς την προσθήκη επιπλέον χημικών. Εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου που αναπτύσσονται κατά την ηλεκτρόλυση του νερού το παραγόμενο χλώριο μετατρέπεται σε ελεύθερες ρίζες χλωρίου που βοηθούν την διαδικασία της απολύμανσης. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία εναντίον πολλών ιών ,βακτηρίων και πρωτόζωων όπως *Escherichia coli*, *Marine Bacteria H40* με την καταστροφή τους να είναι πολύ πιο γρήγορη απ 'ότι με τη συμβατική δόση χλωρίου.

Τα πρότυπα για το πόσιμο νερό και οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί, σχετικά με τη διάθεση των αποβλήτων γίνονται ολοένα και πιο αυστηροί. Έτσι, οι τεχνολογίες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας έχουν συγκεντρώσει, τις δυο τελευταίες δεκαετίες, το παγκόσμιο ενδιαφέρον.

Τα πλεονεκτήματα είναι :

- Καταλληλότητα για πλήθος εφαρμογών (οξείδωση, διαχωρισμός φάσεων, συγκέντρωση ή διάλυση, απολύμανση) και σε ποικιλία μέσων (αέρια, υγρά, στερεά) ανεξαρτήτως του όγκου επεξεργασίας.
- Καλή ενεργειακή απόδοση, καθώς οι ηλεκτροχημικές διεργασίες γενικά έχουν μικρότερες θερμοκρασιακές απαιτήσεις. Τα ηλεκτρόδια και τα ηλεκτρολυτικά κελιά μπορούν να

σχεδιασθούν ώστε να ελαχιστοποιούν τις απώλειες ισχύος που προκαλούνται από τη μη ομογενή κατανομή του ρεύματος, πτώσεις της τάσης και παράπλευρες αντιδράσεις.

- Δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας, μέσω του εύκολου ελέγχου των μεταβλητών (δυναμικό ηλεκτροδίου και ένταση ρεύματος, παροχή, κλπ.).
- Το κόστος είναι σχετικά χαμηλό δεδομένου ότι η κατασκευή των ηλεκτρολυτικών κελιών είναι αρκετά απλή και με σωστό σχεδιασμό μπορεί να είναι οικονομική.
- Δεν απαιτείται η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων χημικών στο απόβλητο.

Ειδικότερα, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων καθώς η βιομηχανική χρήση ηλεκτροδίων τύπου DSA (dimensionally stable anodes) έχει επιφέρει μείωση στο λειτουργικό και πάγιο κόστος των μονάδων ηλεκτρόλυσης (Trasatti, 2000). Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου παρασκευάζονται από την απόθεση ενός ηλεκτροχημικά ενεργού οξειδίου πάνω σε υπόστρωμα κατάλληλου μετάλλου. Η επικάλυψη οξειδίου του μετάλλου μπορεί να είναι IrO_2 , $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, TaO_5 , SnO_2 , PtO_x , κ.α., τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Επιπρόσθετα, το υπόστρωμα μετάλλου χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα διασποράς και συγκράτησης του καταλύτη πάνω στην επιφάνεια του καθώς και υψηλή αντιδιαβρωτική ικανότητα (Comninellis & Vercesi, 1991).

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια η ηλεκτροχημική οξείδωση με χρήση ηλεκτροδίων διαμαντιού εμπλουτισμένο με βόριο (boron-doped diamond, BDD) φαίνεται να είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το ηλεκτρόδιο αυτό θεωρείται ιδανική άνοδος για την οξείδωση οργανικών ρύπων καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρικής ενέργειας (Comninellis et al., 2008).

Με τον όρο ηλεκτρόλυση εννοείται ένα σύστημα κατάλληλου ηλεκτρολυτικού κελιού, όπου βρίσκεται το διάλυμα αποβλήτου και οι δύο ηλεκτροδίων εμβαπτισμένων μέσα σε αυτό. Το σύστημα τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα από έναν ανορθωτή, τα άκρα του οποίου συνδέονται με τα ηλεκτρόδια του συστήματος, (το θετικό άκρο λειτουργεί ως άνοδος και το αρνητικό ως κάθοδος), οπότε πραγματοποιούνται οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις και στα δύο ηλεκτρόδια.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση των αποβλήτων ουσιαστικά πραγματοποιείται με δύο τρόπους οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω (Israilides et al., 1997; Foti et al., 1997; Gotsi et al., 2005; Chatzisyμεon et al., 2006):

- ✚ Άμεση οξείδωση, η οποία λαμβάνει χώρα πάνω στο ηλεκτρόδιο ανόδου.

- ✚ Έμμεση οξείδωση των ρύπων από κατάλληλα οξειδωτικά μέσα που προϋπάρχουν στο διάλυμα ή σχηματίζονται κατά τη διάρκεια οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Η άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων πραγματοποιείται πάνω στην άνοδο, και ένας γενικευμένος μηχανισμός των αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου (MO_x) κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου, φαίνεται στο Σχήμα 3.2.

Από αυτό φαίνεται ότι αρχικά λαμβάνει χώρα η διάσπαση του μορίου του H_2O πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου (MO_x), οπότε παράγονται προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου HO^* , σύμφωνα με την αντίδραση (Comninellis, 1994; Foti et al., 1997):



Εν συνεχεία, λαμβάνει χώρα η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου, η οποία πραγματοποιείται σε δυναμικό ≥ 1.23 V/SHE (SHE-standard hydrogen electrode: πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου) και με δύο τρόπους ανάλογα με το υλικό της ανόδου:

- Μέσω της φυσιορόφησης των ριζών υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Αυτές οι ρίζες οξειδώνονται ηλεκτροχημικά προς οξυγόνο, όπως περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Η έκλυση οξυγόνου με αυτό τον τρόπο δεν επηρεάζεται πολύ από τη χημική φάση της επιφάνειας της ανόδου. Το ηλεκτρόδιο ανόδου δεν λαμβάνει μέρος στη αντίδραση αλλά παρέχει την απαραίτητη αδρανή επιφάνεια ώστε να γίνει η φυσική προσρόφηση των $MO_x(HO^*)$ που προήλθαν από τη διάσπαση του νερού. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου ονομάζονται μη ενεργά, και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από PbO_2 , SnO_2 , BDD, κ.α.

- Μέσω της χημειορόφησης των ριζών υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Οι ρίζες υδροξυλίου χημειοροφούνται πάνω στα ενεργά σημεία της ανόδου και η

ηλεκτροχημική πάνω στα ενεργά σημεία της ανόδου και η ηλεκτροχημική τους οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός υψηλότερου οξειδίου του μετάλλου (MO_{x+1}):

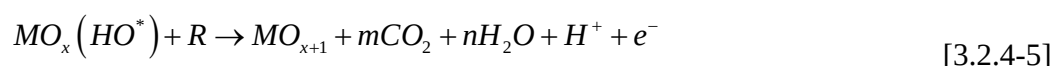


Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται στο αντιστρεπτό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους MO_x / MO_{x+1} . Ακολουθώντας το τελικό στάδιο της έκλυσης οξυγόνου αποτελείται από τη διάσπαση του υψηλότερου οξειδίου της επιφάνειας της ανόδου προς τη χαμηλότερη κατάσταση οξείδωσης και οξυγόνο:



Προφανώς σε αυτή την περίπτωση η έκλυση οξυγόνου εξαρτάται από το υλικό κατασκευής της ανόδου εξαιτίας της άμεσης συμμετοχής της στην αντίδραση. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου ονομάζονται ενεργά, και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια οξειδίων, όπως IrO_2 , RuO_2 , κ.α.

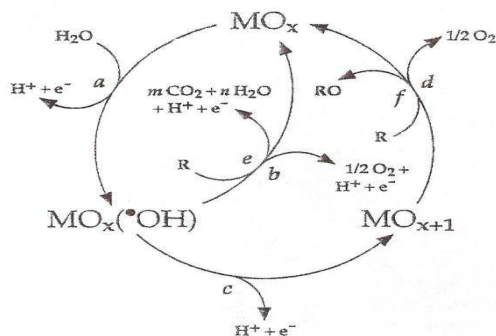
Τέλος, στα μη ενεργά ηλεκτρόδια ανόδων, οι φυσιοροφημένες ρίζες υδροξυλίου είτε οξειδώνονται προς οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση (3.2.4-2) είτε, παρουσία οργανικών ενώσεων, συμβάλουν στην μη επιλεκτική οξείδωση αυτών προς διοξείδιο του άνθρακα:



Όπου R είναι το κλάσμα της οργανικής ένωσης, το οποίο δεν περιέχει ετεροάτομα και χρειάζεται ακόμη ένα άτομο οξυγόνου για να λάβει την πλήρως οξειδωμένη μορφή του. Τα m και n εξαρτώνται από τη φύση της οργανικής ένωσης R.

Όσον αφορά στα ενεργά ηλεκτρόδια ανόδων τα ηλεκτρενεργά χημειοροφημένα κέντρα MO_{x+1} είτε διασπώνται μέσω της αντίδρασης (3.2.4-4) προς οξυγόνο, είτε παρουσία οργανικών ενώσεων, συμμετέχουν στην επιλεκτική οξείδωση αυτών σύμφωνα με την αντίδραση (3.2.4-6):



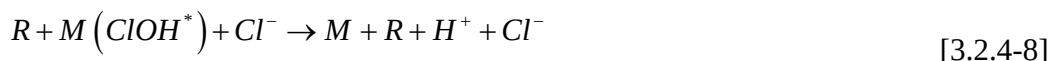
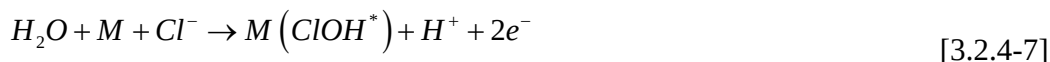


Σχήμα 3.2 Γενικευμένο σχήμα άμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου σε όξινο περιβάλλον: (a) Αντίδραση (3.2.4-1), (b) Αντίδραση (3.2.4-2), (c) Αντίδραση (3.2.4-3), (d) Αντίδραση (3.2.4-4), (e) Αντίδραση (3.2.4-5), (f) Αντίδραση (3.2.4-6) (Foti et al., 1997).

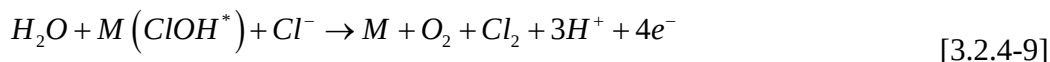
Πρακτικά, όλα τα ηλεκτρόδια οξειδίων των μετάλλων παρουσιάζουν μια ανάμικτη συμπεριφορά καθώς και οι δύο τρόποι έκλυσης του οξυγόνου λαμβάνουν χώρα. Δεν υπάρχει ένα τέλειο μη ενεργό ηλεκτρόδιο ανόδου εξαιτίας κατασκευαστικών ελαττωμάτων στο πλέγμα του. Από την άλλη πλευρά, η έκλυση οξυγόνου μέσω της χημειορόφησης δεν μπορεί να αποκλειστεί ακόμη και στις πιο ψηλά ενεργές ανόδους που εκλύουν οξυγόνο.

Η έμμεση οξείδωση των ρύπων λαμβάνει χώρα στον κυρίως όγκο του διαλύματος του αποβλήτου, όπου μεταφέρονται τα διάφορα οξειδωτικά σώματα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, όπως το οξυγόνο, το χλώριο και οι υποχλωρίτες καταλήγοντας σε περαιτέρω μείωση του οργανικού φορτίου.

Επομένως, παρουσία NaCl, το οποίο είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό σώμα ή ηλεκτρολύτης κατά την ηλεκτρόλυση αποβλήτων με χρήση ανόδου τύπου DSA, σχηματίζονται χλωρο-υδροξυ ρίζες πάνω στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια οξειδώνουν το οργανικό φορτίο (Israilides et al., 1997), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Αντιδράσεις ανάμεσα στο νερό και αυτές τις ρίζες κοντά στην άνοδο μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό ελεύθερου χλωρίου:



Επιπρόσθετα, υποχλωρίτες μπορούν να σχηματιστούν ως εξής:



Γενικά, σε όξινα διαλύματα, το χλώριο είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας για την οξείδωση της οργανικής ύλης. Σε αλκαλικά διαλύματα ενός κύκλου χλωριόνων – χλωρίου λαμβάνει χώρα, από τον οποίο προκύπτουν OCI^- , ClO_3^- και ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Αυτές οι ρίζες είναι ισχυρά οξειδωτικά και έχουν κυρίαρχη δράση στα αλκαλικά διαλύματα. Οξειδωτικά δρουν επίσης το οξυγόνο και μικρές ποσότητες από όζον εν τω γεννάσθαι. Όσο αυξάνει το pH παρατηρείται αύξηση της συνολικής ποσότητας των οξειδωτικών παραγόντων (Israilides et al., 1997).

Όλα αυτά τα οξειδωτικά είναι αρκετά σταθερά και μεταφέρονται στο κυρίως διάλυμα, όπου οξειδώνουν το οργανικό φορτίο. Γενικά, η χρήση του χλωρίου και του υποχλωρίτη μπορεί να οδηγήσει σε αποδοτική οξείδωση πολλών ανόργανων και οργανικών ρύπων σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, τυπικά μεγαλύτερες από 3 g/L (Γκότση & Καλογεράκης, 2004). Εν τούτοις, έχει αναφερθεί αύξηση της τοξικότητας των αποβλήτων, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό οργανο-χλωριωμένων ενώσεων (Gotsi et al, 2005; Chatzisyμεon et al, 2006), παρεμποδίζοντας έτσι την ευρεία εφαρμογή της.

Από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων είναι το υλικό κατασκευής της ανόδου. Είναι γνωστό ότι η αντίδραση των οργανικών ενώσεων με ηλεκτροπαραγόμενες ρίζες υδροξυλίου (Αντίδραση 3.2.4-5) είναι ανταγωνιστική με την παράπλευρη αντίδραση έκλυσης O_2 (Αντίδραση 3.2.4-2). αναλυτικότερα, η δραστητικότητα (ρυθμός αντιδράσεων 3.2.4-5 και 3.2.4-2) αυτών των ριζών υδροξυλίου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την αλληλεπίδραση τους με το υλικό κατασκευής της ανόδου (M). Γενικά, ισχύει ότι όσο μικρότερη είναι αυτή η αλληλεπίδραση (μη ενεργή άνοδος), τόσο χαμηλότερη είναι η ηλεκτροχημική δραστητικότητα (μικρός ρυθμός αντίδρασης 3.2.4-2 ως προς την έκλυση O_2 (άνοδος υψηλής υπέρτασης οξυγόνου) και τόσο υψηλότερη είναι η ηλεκτροχημική δραστητικότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (Kapalka et al., 2008b).

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι ως υπέρταση οξυγόνου (oxygen overpotential) ορίζεται το επιπλέον δυναμικό, πέρα από αυτό που απαιτεί η θερμοδυναμική του συστήματος που απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί ο επιθυμητός ρυθμός μίας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (Bard & Faulkner, 2001).

Σύμφωνα με την παραπάνω προσέγγιση που αφορά στην οξειδωτική ικανότητα σε όξινο περιβάλλον των διαφόρων ανόδων, είναι δυνατή η κατάταξη τους όπως φαίνεται στον Πίνακα 2

Υλικό Ανόδου	Δυναμικό οξείδωσης, V	Υπέρταση οξυγόνου, V	Ενθαλπία προσρόφησης των M-OH	Οξειδωτική ικανότητα ανόδου
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1.4 – 1.7	0.18	Χημειορρόφηση ριζών υδροξυλίου	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1.5 – 1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7 – 1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8 – 2	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9 – 2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2 – 2.6	1.3	Φυσιορρόφηση ριζών υδροξυλίου	

Πίνακας 2: Οξειδωτική ικανότητα ανόδων κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε όξινο περιβάλλον (Kapalka et al., 2008b).

Στον Πίνακα 2 φαίνεται ότι το δυναμικό οξείδωσης της ανόδου (που αντιστοιχεί στο δυναμικό εκκίνησης της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου) σχετίζεται άμεσα με την υπέρταση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου και την ενθαλπία προσρόφησης των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια της ανόδου. Με άλλα λόγια, για ένα συγκεκριμένο υλικό ανόδου όσο υψηλότερη είναι η υπέρταση του οξυγόνου τόσο υψηλότερη είναι η οξειδωτική του ικανότητα.

Η χαμηλή οξειδωτική ικανότητα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ισχυρή αλληλεπίδραση του ηλεκτροδίου με τις ρίζες υδροξυλίου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα ως προς την πραγματοποίηση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου (χαμηλή υπέρταση ανόδου) και χαμηλή χημική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (χαμηλή αποδοτικότητα ρεύματος για την οξείδωση των οργανικών). Μια τυπική άνοδος χαμηλής οξειδωτικής ικανότητας είναι αυτή του IrO₂. Σε πρόσφατη έρευνα (Fiero et al., 2007) αποδείχτηκε ότι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο IrO₂ και τις ρίζες υδροξυλίου είναι τόσο ισχυρή ώστε σχηματίζεται το IrO₃, υψηλότερης οξειδωτικής κατάστασης. Αυτό το οξείδιο δρα ως ενδιάμεσο οξειδωτικό σώμα τόσο για την οξείδωση των οργανικών όσο και την έκλυση οξυγόνου.

Από την άλλη πλευρά, η υψηλή οξειδωτική ικανότητα μίας ανόδου χαρακτηρίζεται από την ασθενή αλληλεπίδραση του ηλεκτροδίου με τις ρίζες υδροξυλίου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (υψηλή υπέρταση ανόδου) και την υψηλή χημική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (υψηλή αποδοτικότητα ρεύματος για την οξείδωση των οργανικών). Το ηλεκτρόδιο

BDD ανήκει στις ανόδους υψηλής οξειδωτικής ικανότητας καθώς έχει υψηλό δυναμικό οξείδωσης. Επίσης, ηλεκτρόδια υψηλής υπέρτασης είναι τα PbO₂, SnO₂, TiO₂, τα οποία είναι σχετικά φθηνά και εύκολα στην κατασκευή τους, εν τούτοις παρουσιάζουν μικρή ηλεκτροχημική σταθερότητα. Επομένως, τα ηλεκτρόδια BDD αποτελούν τις καλύτερες ανόδους, με υψηλή αποδοτικότητα ρεύματος (Fujishima et al., 2005; Kapalka et al., 2008b).

Μια σημαντική παράμετρος, που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης των αποβλήτων, είναι η αποδοτικότητα ρεύματος (current efficiency). Για τον προσδιορισμό της λαμβάνονται υπόψη οι αντιδράσεις (3.2.4-5) (κύρια αντίδραση) και (3.2.4-2) (δευτερεύουσα αντίδραση), οι οποίες πραγματοποιούνται παράλληλα. Η αποδοτικότητα του ρεύματος ορίζεται ως το ποσοστό του ρεύματος που καταναλώνεται για την καταστροφή των ρύπων επί του συνολικά διερχόμενου ρεύματος. Η παράμετρος αυτή εξαρτάται, εκτός από τη σύσταση του διαλύματος και την υδροδυναμική (σχεδιασμός, συνθήκες ροής) του ηλεκτρολυτικού κελιού, και από την επιλογή του υλικού του ηλεκτροδίου ανόδου ώστε να καταλύει εκλεκτικά την καταστροφή του ρύπου και να παρεμποδίζει τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις (Gotsi et al., 2005; Chatzisyseon et al., 2006; Kapalka et al., 2008b).

Η στιγμιαία απόδοση του ρεύματος (instantaneous current efficiency-ICE) μπορεί να υπολογισθεί από τις τιμές του COD που μετρώνται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, ως εξής:

$$ICE = \frac{COD_0 - COD_t}{8I\Delta t} FV \quad [3.2.4-10]$$

όπου COD₀: η αρχική τιμή του COD (g/L),

COD_t: η αρχική του COD (g/L), σε χρόνο t(s),

I: η ένταση του ρεύματος (A),

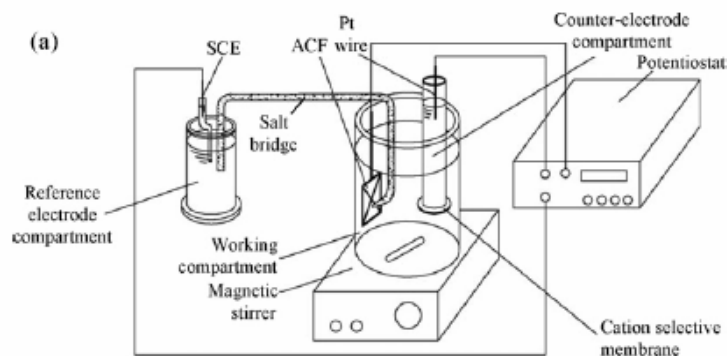
F: η σταθερά του Faraday (96487 C/mol),

V: ο όγκος του ηλεκτρολύτη (L),

και το 8 είναι η γραμμοϊσοδύναμη μάζα του οξυγόνου (l/geq).

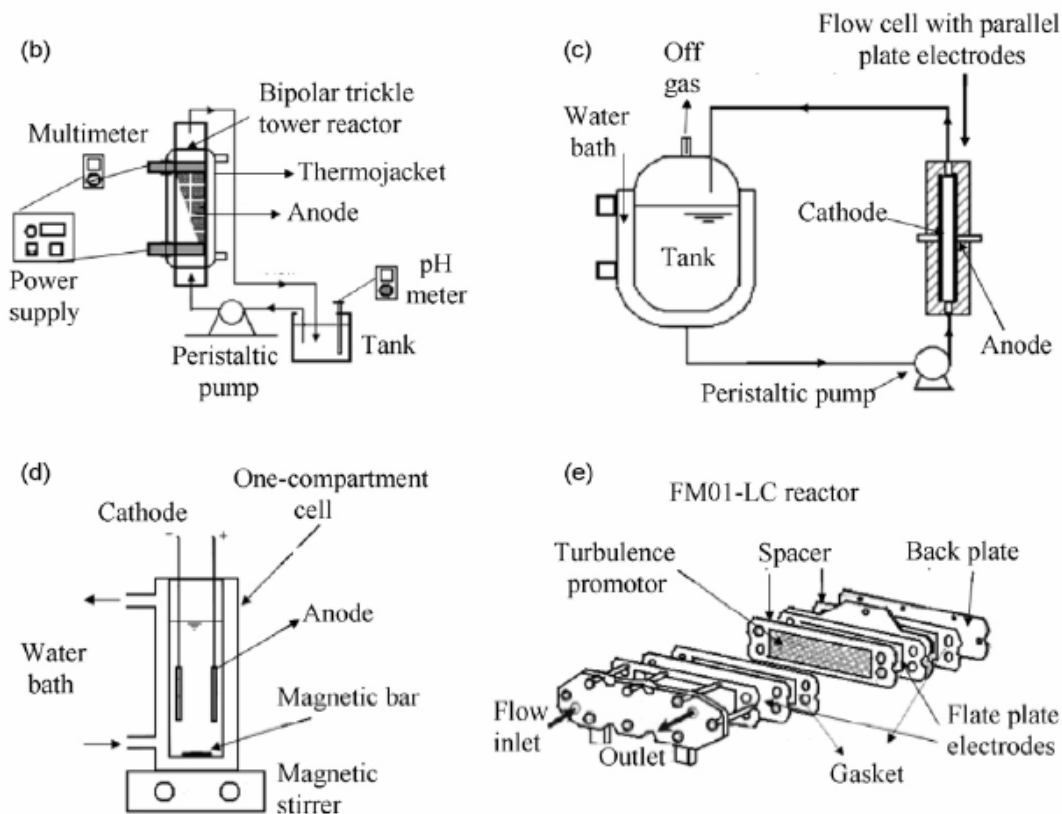
4.ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Μια μεγάλη ποικιλία ηλεκτροχημικών συστημάτων έχει δοκιμαστεί για την επεξεργασία βαμμένων υγρών λυμάτων με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Συμβατικά ηλεκτρολυτικά συστήματα με 3 ηλεκτρόδια και 2 τμήματα (σχήμα 4.a) ή ένα τμήμα και χωρισμένα ή ενιαία ηλεκτρολυτικά στοιχεία ή αντιδραστήρες τύπου tank έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί.



Σχήμα 4.1.(a) Ηλεκτρολυτικό σύστημα με 3 ηλεκτρόδια και 2 τμήματα

Άλλοι συγγραφείς έχουν χρησιμοποιήσει ηλεκτρολυτικά στοιχεία ροής σε αντιδραστήρα τύπου trickle tower (ελεγχόμενη ροή). Το σχήμα 4.2 απεικονίζει κάποιες ηλεκτροχημικές εγκαταστάσεις σε αντιδραστήρες τύπου Batch, με σκοπό την μέγιστη απολύμανση του διαλύματος.



Σχήμα 4.2.(b), (c), (d), (e) Ηλεκτροχημικές εγκαταστάσεις σε αντιδραστήρες τύπου Batch

Τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία είναι ενιαία ή και χωρισμένα και περιέχουν μονοπολικά και κάποιες φορές διπολικά ηλεκτρόδια. Το υδροδυναμικό του ηλεκτρ. στοιχείου παίζει βασικό ρόλο στη μεταφορά μάζας προς τα ηλεκτρόδια για να οξειδωθούν αποτελεσματικά τα οργανικά μολύσματα.

Ανάλογα ηλεκτροχημικά συστήματα με αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω για την ηλεκτροχημική οξείδωση χρησιμοποιούνται και στην επεξεργασία έμμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης διαλυμάτων με ενεργό χλώριο. Η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού, τα ποσοστά ελάττωσης των COD k TOC, η κατανάλωση ενέργειας και η αποτελεσματικότητα ρεύματος επιτυγχάνονται με έναν παρόμοιο τρόπο.

Στην ηλεκτροοξείδωση με ενεργό χλώριο το επιλεγμένο είδος του υλικού της ανόδου αξίζει ιδιαίτερη προσοχή γιατί καθορίζει τα κυρίαρχα οξειδωτικά που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης διαλυμάτων χλωρίου. Ανενεργά ρομβικά, από διαμάντι κατασκευασμένα ηλεκτρόδια (οι πιο αποτελεσματικές άνοδοι στην άμεση ηλεκτρολυτική οξείδωση) δεν είναι χρήσιμα σε αυτήν την τεχνική εφόσον παράγουν υπολογίσιμες ποσότητες ROs και άλλων οξειδωτικών όπως οι περοξυρίζες. Παρ' όλο που κάποιοι συγγραφείς [A.Sakalis, K.Fytianos, U.Nickel, A.Voulgaropoulos, Chem.Eng.j.119] έχουν περιγράψει επιτάχυνση στην καταστροφή των βαφών με ανόδους BDD από διαλύματα χλωρίου σε σύγκριση με άλλους ηλεκτρολύτες, άλλοι έχουν θεωρήσει αμελητέα την παραγωγή ενεργού χλωρίου. Αντίθετη συμπεριφορά βρέθηκε για ενεργές ανόδους που έχουν πολύ υψηλότερη ηλεκτροκαταλυτική δύναμη να οξειδώνουν το ιόν χλωρίου παρά να παράγουν ROs. Μεταξύ αυτών των υλικών, ηλεκτρόδια τύπου DSA, μέταλλα όπως Pt και Pt-Ir και γραφίτης έχουν ελεγχθεί θετικά για την επεξεργασία διαλυμάτων οργανικής βαφής με τη μεσολάβηση ενεργού χλωρίου. Τα DSA ηλεκτρόδια συνήθως προτιμώνται χάρη στην υψηλή τους σταθερότητα και τη μεγάλη παραγωγή του οξειδωτικού ClO^- το οποίο μπορεί να φθάσει αποτελεσματικότητες ρεύματος τόσο υψηλές όσο το 81-93%, όπως βρέθηκε για την ηλεκτρόλυση 0,5 M NaCl με Ti/RuO_2 και Ti/(Ru+Pt) οξειδίων μεταξύ 100 και 600 mA cm^{-2} από τους C.H.Yang, C.C.lee, T.C.Wen, j.Application Electrochem.

5. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΤΥΠΟΥ DSA-ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ

Ηλεκτρόδια τύπου DSA αποτελούμενα από μείγματα οξειδίων Ti, Ir, Ru, Sn ή Sb έχουν υψηλή επιφανειακή περιοχή και άριστη μηχανική και χημική αντίσταση ακόμα και σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος ή σε ισχυρά όξινα μέσα. Ωστόσο, αυτές οι ενεργές άνοδοι παρουσιάζουν περιορισμένη οξειδωτική ικανότητα ως προς τα συστατικά των οργανικών βαφών, εξαιτίας της μικρής ικανότητάς τους να παράγουν ρίζες υδροξυλίου όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

DSA ηλεκτρόδια (σταθερή άνοδος όσο αφορά τις διαστάσεις) αποτελούμενα από μίγματα οξειδίων Ti, Ir, Ru, Sn και/ ή Sb έχουν υψηλή επιφανειακή περιοχή και άριστη μηχανική και χημική αντίσταση ακόμα και σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος ή σε ισχυρά όξινα μέσα. Ωστόσο, αυτές οι ενεργοί άνοδοι δείχνουν μια περιορισμένη οξειδωτική δύναμη για να αποικοδομήσουν

τις βαφές εξαιτίας της μικρής ικανότητάς τους να παράγουν ηλεκτρικά το OH⁻ όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Dye ^a	C ₀ /mg dm ⁻³	j ^b /mA cm ⁻²	Electrolysis time/h	Color removal/%	COD decay/%	Energy consumption ^c
<i>PbO₂ anode</i>						
Blue Reactive 19	25	50	2	100	95 ^d	1.86 kWh m ⁻³ for pure electrode and 1.66 kWh m ⁻³ for Fe, F-doped electrode at 90% decolorization
Basic Brown 4	100	30	0.5	100	73	— ^e
Acid Red 2 (Methyl Red)	225 ^f	31.2	11	100	97	— ^e
<i>Ti/Sb₂O₅-SnO₂ anode</i>						
Acid Orange 7 (Orange II)	750	20	6.25 ^g	98	27	— ^e
Reactive Red 120 (Reactive Red HE-3B)	1500	20	6.25 ^g	95	13	— ^e
<i>Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode</i>						
Reactive Red 198	30	50	3	80	18 ^d	95 × 10 ⁶ kWh (kg dye) ⁻¹
Direct Red 81	0.1–1 ^h	25	3	100	57–61 ^d	0.555 kWh (g TOC) ⁻¹
Direct Black 36	0.1 ^h	25	3	40	0 ^d	— ^e
Acid Violet 1	0.1 ^h	25	3	100	32 ^d	— ^e
<i>Pt anode</i>						
Acid Red 27 (Amaranth)	100	10–20	3	100	10 ^d	— ^e
Reactive Orange 4	100	40	1	91	— ^e	44.1 kWh m ⁻³
<i>Activated carbon fiber anode</i>						
Acid Red 27 (Amaranth)	80	0.5	8	99	52	— ^e

Πίνακας 3: Ικανότητα απομάκρυνσης οργανικών βαφών από διάφορες ανόδους.

Πρόσφατες έρευνες

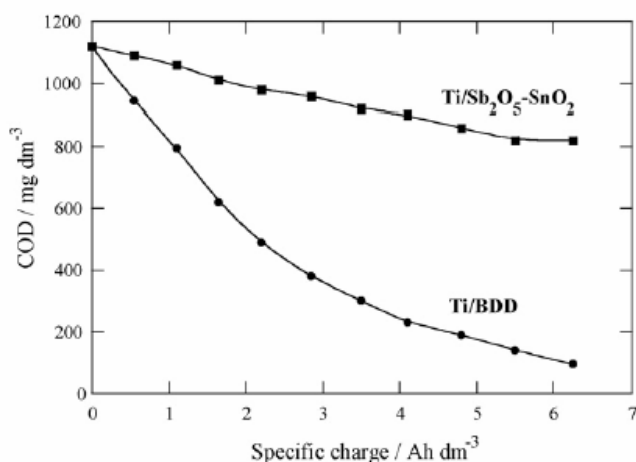
Μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων έχει ασχοληθεί με τη μελέτη της ηλεκτροχημικής οξειδωσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων οργανικών ενώσεων, που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, με χρήση ανόδων που έχουν ως βάση το τιτάνιο με διάφορες επικαλύψεις οξειδίων των μετάλλων όπως τα IrO₂, RuO₂, SnO₂ (Comninellis & Pulgarin, 1991; Comninellis & Pulgarin, 1993; Comninellis & Nerini, 1995; Longhi et al., 2001; Saracco et al., 2001; Trabelsi et al., 2004; Khoufi et al., 2004). Από την άλλη πλευρά, είναι πολύ μικρότερος ο αριθμός των εργασιών που έχουν δημοσιευθεί και αφορούν στην ηλεκτροχημική οξείδωση πραγματικών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ηλεκτροδίων κατασκευασμένα από οξείδια των μετάλλων. Αναλυτικότερα, έχει διερευνηθεί η ηλεκτρόλυση πραγματικών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο Ti/TiRuO₂ (Panizza & Cerisola, 2006). Παρατηρήθηκε ότι ηλεκτρόλυση για 30 h σε ένταση ρεύματος 5 A, παρουσία 5 g/L NaCl απέφερε πλήρη απομάκρυνση του COD, των αρωματικών και του χρώματος. Επίσης, παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση των COD, TPh, της θολότητας και των λιπιδίων μετά από 8 h επεξεργασίας σε ηλεκτρόδιο Ti/RuO₂, στα 135 mA/cm², παρουσία 2 M NaCl, στους 20 °C. Επιπρόσθετα, άλλα συμβατικά ηλεκτρόδια έχουν χρησιμοποιηθεί ως άνοδοι για την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση

τέτοιων αποβλήτων σε άνοδο Ti/Pt (Israilides et al., 1997), οπότε σημειώθηκε 93, 80 και 99% απομάκρυνση των COD, TOC και TPh, αντίστοιχα, μετά από ηλεκτρόλυση 10 h, παρουσία 4% (w/v) NaCl και 0.26 A/cm². Όσον αφορά την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir έχει αναφερθεί μείωση COD κατά 71% μετά από 8 h ηλεκτρόλυσης, παρουσία 3% (w/v) NaCl και 16 V τάση ρεύματος (Giannis et al., 2007). Ωστόσο, σε άλλη έρευνα (Gotsi et al., 2005), παρόλο που επιτεύχθηκε πλήρης αποχρωματισμός και απομάκρυνση των ολικών πολυφαινολικών ενώσεων στην πρώτη ώρα της επεξεργασίας του COD δεν ξεπερνούσε ποτέ το 40% ακόμη και μετά από 4 h ηλεκτρόλυσης. Τέλος, η ηλεκτρο-κροκίδωση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, με χρήση κατασκευασμένων από σίδηρο ή αλουμίνιο, έχει εκτενώς μελετηθεί (Inan et al., 2004; Adhoum & Monster, 2004; Un et al., 2006; Khoufi et al., 2007; Un et al., 2008). Παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος αυτή είναι αποδοτική όσον αφορά στην μείωση του οργανικού φορτίου και τον αποχρωματισμό του αποβλήτου. Πρόσφατες έρευνες αναφέρουν τη χρήση ηλεκτροδίων BDD στην επεξεργασία προτύπων υδατικών διαλυμάτων φαινόλης (Iniesta et al., 2001; Polcaro et al., 2003) και άλλων οργανικών ενώσεων που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (Canizares et al., 2005; Canizares et al., 2006a). Παρόλο που έχουν δημοσιευτεί αρκετές εργασίες που αναφέρονται στην ηλεκτροχημική οξείδωση πρότυπων διαλυμάτων πολυφαινολικών ενώσεων που συνήθως απαντώνται στα απόβλητα ελαιοτριβείου, οι δημοσιεύσεις που αφορούν στην επεξεργασία πραγματικών αποβλήτων είναι ελάχιστες. Έως τώρα, έχει μελετηθεί η ηλεκτροοξείδωση, σε BDD, αποβλήτων ελαιοτριβείου τα οποία έχουν υποστεί φυσικοχημική επεξεργασία (Canizares et al., 2006b). Αναλυτικότερα, τα απόβλητα αυτά προέρχονταν από μια εγκατάσταση επεξεργασίας, η οποία αποτελούνταν από ένα στάδιο οξείδωσης σύμφωνα με την αντίδραση Fenton και ένα δεύτερο στάδιο καθίζησης και διήθησης του αποβλήτου μέσα από αμμόφιλτρα. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί και πρόσφατη έρευνα που αφορά στην ηλεκτροχημική οξείδωση, με χρήση BDD, υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία επιτραπέζιας ελιάς, όπου μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας ως προς την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων (Deligiorgis et al., 2008).

Οι Chen et al χρησιμοποίησαν μια Ti/Sb₂O₅-SnO₂ άνοδο για να οξειδώσει 25-30cm³ διαλυμάτων από αζωτο-βαφές με 2g dm⁻³ Na₂SO₄. Χρησιμοποίησαν το αναδεδυμένο ηλεκτρολυτικό στοιχείο του σχήματος 5.β.(d)

Με μια κάθοδο από ανοξείδωτο χάλυβα και ηλεκτρόδια διαστάσεων 25*24*1,6mm. Μετά την κατανάλωση 6,25 Ahdm⁻³ σε 20 mAcm⁻², 750 mg dm⁻³ από το χρώμα Orange 2 υπέστησαν 98%

απομάκρυνση χρώματος ,αλλά μόνο με 27% απομάκρυνση COD και 16% αποτελεσματικότητα ρεύματος,



Σχήμα 5.1 Πορεία μείωσης του δείκτη COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για τις ανόδους Ti/Sb₂O₅-SnO₂ και Ti/BDD

Ενώ 1500mg dm⁻³ Reactive Red HE-3B αποχρωματίστηκαν κατά 95% με 13% ελάττωσης COD και 11% αποτελεσματικότητα ρεύματος. Οι ίδιοι συγγραφείς αποδεικνύουν ότι συγκριτικές επεξεργασίες με μια ανενεργή BDD άνοδο παρέχουν πολύ μεγαλύτερη μετατροπή σε ‘ορυκτό’, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 5.1 για την Orange 2.

Ο Hashe et al επίσης έδειξε την ανωτερότητα των ανόδων Si / BDD ως προς τις Ti/RuO₂ και Ti/SuO₂ , για την αποδόμηση της συγκεκριμένης βαφής.

Η χρήση μιας Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ ανόδου έχει λάβει ιδιαίτερης προσοχής στην ηλεκτροχημική οξείδωση παρά τη χαμηλή της οξειδωτική δύναμη.

Ο Pelegri et al ερεύνει την ηλεκτροχημική οξείδωση 30 mg dm⁻³ διαλυμάτων της Reactive blue 19 με pH 11 σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο εφοδιασμένο μ’ αυτήν την άνοδο, λαμβάνοντας μόνο 35% αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού και 9,6% απομάκρυνσης TOC μετά από 2 ώρες ηλεκτρόλυσης σε Eanod=1,8V vs Ag/AlCl.

Πιο πρόσφατα ο Catanho et al αποικοδόμησε 30 mg dm⁻³ Reactive red 198 0,02 M Na₂SO₄ με pH=5,4 χρησιμοποιώντας τον ηλεκτροχημικό filter-press αντιδραστήρα του σχήματος 8.β.α σε ρυθμό ροής υγρού 18dm³h⁻¹, και μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης στα 50mAcm⁻² υπολόγισε υπέρμετρο ενεργειακό κόστος.

Από την άλλη πλευρά ο Socha et al επεξεργάστηκε 60cm³ διαλυμάτων της direct red 81 με 0,1-1M σε 0,1 NaCl₃ με pH=7 σε ένα συμβατικό διαιρούμενο ηλεκτρολυτικό στοιχείο με μια άνοδο 20cm²

Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ άνοδο και μια 20 cm² Pt κάθοδο στα 25mAcm⁻² και 60°C. Σε 3 ώρες βρέθηκε πλήρης χρωματική απομάκρυνση, 57-61 % απομάκρυνση TOC και ένα πιο λογικό ενεργειακό κόστος.

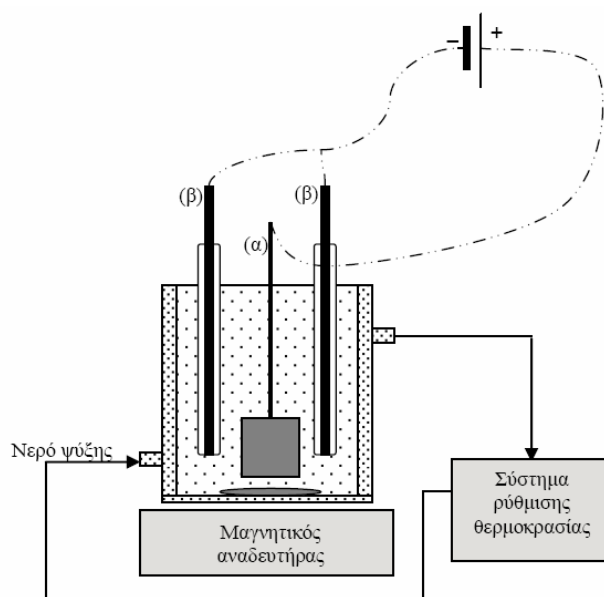
Ένας μειωμένος αριθμός εγγράφων έχει συγκρίνει την απομάκρυνση χρώματος και τη μείωση COD για κάποιες αζωτο-διασκορπισμένες βαφές με ενεργό χλώριο που παράγεται από διάφορες ανόδους τύπου DSA. Πρόσφατα ο Mohan et al χρησιμοποίησε έναν αναδευόμενο ενιαίο tank αντιδραστήρα εφοδιασμένο με ένα διασταλμένο πλέγμα από Ti 10cm² επενδυμένο με TiO₂-RuO₂-PbO₂, TiO₂-SnO₂ ή TiO₂-RuO₂ σαν άνοδο και μια κάθοδο των 10 cm² από ανοξείδωτο χάλυβα για να ηλεκτρολύσει 75cm³ ενός διαλύματος 330 mgdm⁻³ της Acid brown 14 σε 0,58dm⁻³ NaCl σε pH=7 και ρεύμα 30mAcm⁻² και θερμοκρασία δωματίου. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 9.1 τέτοιες άνοδοι αποδίδουν μια πιο γρήγορη ελάττωση COD με σειρά Ti/TiO₂-RuO₂-PbO₂<Ti/TiO₂-SnO₂<Ti/TiO₂-RuO₂, δίνοντας έτσι 100% αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού και αυξανόμενη απολύμανση 42,62 και 67% σε 150 λεπτά.

Άλλες σχετικές οξειδωτικές δυνάμεις για ανόδους τύπου DSA και μεταλλικές ανόδους έχουν αναφερθεί από τον Szpyrkowicz et al. Εξετάσε την επεξεργασία 700cm³ ενός μίγματος από 0,181gdm⁻³ της disperse yellow 126, 0,03 gdm⁻³ της disperse red 74 και 0,158 gdm⁻³ της disperse blue 139 σε 0,1M NaCl χρησιμοποιώντας ένα ενιαίο αναδευόμενο ηλεκτρ. Στοιχείο με μια 100 cm² ελασματική άνοδο στα 20 mAcm⁻² και στους 25 βαθμούς για 40 min. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες η χρήση μιας ανόδου Ti/TiO₂-RuO₂, έδωσε 42% απομάκρυνση χρώματος, 26% COD απομάκρυνση και 60% αποτελεσματικότητα ρεύματος επιτυγχάνοντας καλύτερες αποδόσεις για Ti/TiO₂-RhO_x [47% ελάττωση χρώματος και 29% μείωση COD και για Ti/Pt-Ir [50% ελάττωση χρώματος και 39% ελάττωση COD.

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Πειραματική διάταξη-ηλεκτρόδια

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας (Σχήμα 6.1) και του οποίου η προμήθεια έγινε από την εταιρεία Mettrom. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από μια άνοδο $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ με ενεργό επιφάνεια ίση με 12.5 cm^2 και μια κάθοδο από ζirkονία, η οποία εσωκλείεται σε ένα πορώδες, πορσελάνινο δοχείο. Αυτό δεν επιτρέπει τη διέλευση του αερίου H_2 στον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου σχηματίζεται αέριο O_2 . Το διάλυμα των αποβλήτων βρίσκεται υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή με τη βοήθεια ενός συστήματος ελέγχου της θερμοκρασίας. Ακόμη, χρησιμοποιείται συμπυκνωτής ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση υγρού στις υψηλές θερμοκρασίες. Ο όγκος του διαλύματος οργανικής βαφής είναι 120 mL. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όξινες συνθήκες χρησιμοποιώντας 1 M HClO_4 ως τον κύριο ηλεκτρολύτη. Κατά τη διάρκεια του κάθε πειράματος λαμβάνονται δείγματα των 4 mL από το εσωτερικό του αντιδραστήρα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, τα οποία διηθούνται, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν στερεά και αναλύονται όσον αφορά στο υπολειμματικό τους COD, TOC και χρώμα.



Σχήμα 6.1 Απεικόνιση του ηλεκτρολυτικού κελιού σε εργαστηριακή κλίμακα α)άνοδος από $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ β)κάθοδοι από ζirkονία.

Απόψεις του ηλεκτρολυτικού κελιού σε πραγματικές διαστάσεις βρίσκονται στο παράρτημα σελίδα 54 εικόνες 2 και 3.

6.2 Πειραματική διαδικασία

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 2 συνθήκες όσο αφορά τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα οποία θα ονομάζονται low , και σε θερμοκρασία 80°C τα οποία θα καλούνται Hi.

Στα πειράματα σε θερμοκρασία 80 °C η θερμοκρασία του κελιού ελεγχόταν με ειδικό θερμομετρητή και όταν η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα έφτανε την επιθυμητή θερμοκρασία τότε εφαρμοζόταν η τάση και ξεκινούσε το πείραμα.

Κάθε πειραματική διαδικασία διαρκούσε 7 ώρες, και το κάθε αρχικό διάλυμα στο ηλεκτρολυτικό κελί είχε όγκο 120ml. Πριν την εφαρμογή του ρεύματος(στιγμή έναρξης πειράματος)ανοίγουμε το μικρό λευκό ‘καπάκι’ του αντιδραστήρα και με προχοΐδα των 10 ml λαμβάνουμε δείγμα αρχικό 4ml.Στη συνέχεια με την ίδια διαδικασία και ενώ το πείραμα διεξάγεται λαμβάνουμε 8 δείγματα των 4ml τις 7 ώρες διεξαγωγής(2 την πρώτη ώρα-μια κάθε μισή ώρα-και 1 κάθε ώρα για τις υπόλοιπες 6 ώρες).Το κάθε δείγμα τοποθετείται σε ειδικό μπουκαλάκι πάνω στο οποίο αναγράφονται τα χαρακτηριστικά του.

Η ονομασία κάθε πειράματος ξεκινά με την τιμή του ρεύματος που εφαρμόζεται και ακολουθεί η ένδειξη hi ή low και πιθανόν άλλα χαρακτηριστικά του όπως προσθήκη άλατος. Τα πειράματα που διεξήχθησαν συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

I(mA/cm ²)	Θερμοκρασία	Συγκέντρωση C(400ppm)	Προσθήκη άλατος-οξειδωτικού
8	low,hi	C	-
15	low,hi	C	-
30	low,hi	C	-
50	low,hi	C	-
50(2o)	low,hi	C	-
30	hi	C/2	-
30	hi	C/4	-
30	hi	C/8	-
30	hi	C/2	NaCl(5mM)
30	hi	C/2	NaCl(20mM))
30	hi	C/2	FeCl ₃ (5/3mM))
30	hi	C/2	H ₂ O ₂ (+16,67)mM
30	hi	C/2	H ₂ O ₂ (+16,67)mM FeCl ₃ (5/3mM))

Κατασκευή Ti/RuO₂-IrO₂ ηλεκτροδίων με 50% συμμετοχή

Κατασκευή ηλεκτροδίων με θερμική διάσπαση.

Καθαρίζουμε τα ηλεκτρόδια Ti με υπερκάθαρο νερό για 2 λεπτά στη συνέχεια απομακρύνουμε την υγρασία από τα ηλεκτρόδια σε φούρνο στους 70°C. Στη συνέχεια ζυγίζουμε τα ηλεκτρόδια και τα τοποθετούμε σε οξαλικό οξύ (1 M) για μία ώρα.

Σε 1.5 l υπερκάθαρου νερού διαλύουμε 189g οξαλικού οξέος(MB=126), στη συνέχεια βάζουμε το διάλυμα για ανάδευση μέχρι να διαλυθεί πλήρως το οξαλικό οξύ και τοποθετούμε τα ηλεκτρόδια σε αυτό για 1 ώρα το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία βρασμού. Στη συνέχεια απομακρύνουμε τα ηλεκτρόδια από το διάλυμα και τα ξεπλένουμε με υπερκάθαρο νερό για 2 λεπτά. Τέλος απομακρύνουμε την υγρασία από τα ηλεκτρόδια τοποθετώντας τα σε φούρνο στους 70°C.

Κατασκευάστηκε διάλυμα RuO₂ από πρόδρομη ένωση RuCl₃ 150 mM. Βάση της παραπάνω συγκέντρωσης στα 5 L θα έχουμε ποσότητα $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Το RuCl₃ είναι ένυδρο με 41% Ru και αφού $\mu.β=243.75$ από $n=m/\mu.β$ **m=0,1826g**. Συνεπώς αναμίξαμε 0,1826g RuCl₃ σε 5ml HCL 10%. Κατόπιν το διάλυμα θερμαίνεται στους 70°C (για να εξατμιστεί-ξεραθεί το HCL). Η ποσότητα που μένει διαλύεται σε 5ml isopropanol.

Όπως και πρίν κατασκευάστηκε διάλυμα IrO₂ H₂IrO₆·xH₂O 150mM → 0,3052g διαλύονται σε 5 ml ισοπροπανόλης [$\mu.β=406,95$]

Το H₂IrO₆·xH₂O όπως και το RuCl₃ είναι ένυδρα από κατασκευής

Τελικώς κατασκευάστηκε διάλυμα 10ml Ρουθενίου-Ιριδίου με 50% συμμετοχή από τα οποία 1,05ml(1050μl) χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των ηλεκτροδίων. (σελίδα 54, εικόνα 1, Παράρτημα)

ΣΤΡΩΣΕΙΣ:

-  με μικροπιπέτα εκχύουμε 50 μl του διαλύματος στο κέντρο (D=1,5cm) του κάθε ηλεκτροδίου Ti.
-  Ξηραίνουμε τα ηλεκτρόδια Ti σε φούρνο στους 70°C για 10 min.
-  Πυρολύουμε τα ηλεκτρόδια Ti σε φούρνο στους 500°C για 10 min.
-  ζυγίζουμε τα ηλεκτρόδια Ti.
-  επαναλαμβάνουμε όλη την παραπάνω διαδικασία για 7 στρώσεις.
-  Τελική πυρόλυση των ηλεκτροδίων σε φούρνο στους 500°C για 60 min
-  τελική ζύγιση των ηλεκτροδίων.

Νούμερο ηλεκτροδίου	<u>5</u>	<u>4</u>	<u>20</u>
Αρχική ζύγιση (g)	13,0505	13,0710	7,3455
1 ^η στρώση (g)	13,0569	13,0717	7,3478
2 ^η >> (g)	13,0588	13,0745	7,3505
3 ^η >> (g)	13,0609	13,0767	7,3521
4 ^η >> (g)	13,0618	13,0785	7,3549
5 ^η >> (g)	13,0650	13,0816	7,3570
6 ^η >> (g)	13,0661	13,0818	7,3583
7 ^η >> (g)	13,0688	13,0850	7,3613

7.ΤΕΧΝΙΚΕΣ

7.1 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους και ευρέως χρησιμοποιούμενους δείκτες μέτρησης του οργανικού φορτίου ενός αποβλήτου. Αποτελεί το οξυγόνο που απαιτείται έτσι ώστε η χημική οξείδωση που πραγματοποιείται να είναι πλήρης και να οδηγήσει σε σχηματισμό CO_2 και νερού. Για το προσδιορισμό του έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί πολλά χημικά ως οξειδωτικά μέσα ,όπως το διχρωμικό οξύ, το υπερμαγγανικό οξύ, το άλας του ιωδικού οξέος, και το υπερθειϊκό άλας. Το διχρωμικό ιόν έχει βρεθεί να είναι το πιο αποτελεσματικό όταν χρησιμοποιηθεί σε ισχυρά όξινα διαλύματα, ιδιαίτερα παρουσία καταλύτη Ag . Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του COD περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ενός καταλύτη (άλας του Ag), και θεικού οξέος σε ένα διάλυμα, το οποίο θερμαίνεται για 2 ώρες. Η διεργασία αυτή οδηγεί στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων, που αντιδρούν ανάγοντας το διχρωμικό Κάλιο σε ένα πράσινου χρώματος τριχρωμικό ιόν (Cr^{3+}). Η μέτρηση του COD βασίζεται στον προσδιορισμό των ιόντων του χρωμίου που παράγονται από τα οποία προσδιορίζεται το οξυγόνο που θα απαιτούνταν για την αντίστοιχη αντίδραση με οξυγόνο.

Η πιο ευρεία μέθοδος προσδιορισμού του COD είναι η χρωματομετρική. Κάθε δείγμα αραιώνεται κατάλληλα ώστε να βρίσκεται σε εύρος τιμών από 0-1500mg/l και στη συνέχεια 2 ml δείγματος εισέρχονται σε φιαλίδιο με αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρίας HACH , το οποίο περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Μετά από καλή ανάδευση τοποθετείται στη συσκευή θέρμανσης για 2 ώρες στους 150°C. (COD reactor της εταιρίας HACH 45600 σχήματα 3.2.1 και 3.2.2). Το δείγμα αφού πρώτα ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στη συνέχεια μετράται σε ειδικό φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 620 nm. Το φασματοφωτόμετρο μετρά τόσο τη συγκέντρωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, όσο και την απορρόφησή του. (Εικόνα 7 , 8 σελίδα 58 Παράρτημα)

7.2 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) μετράται με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός TOC αναλυτή 5050^A της εταιρίας SHIMADZU. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το δείγμα ομογενοποιείται και αραιώνεται καταλλήλως, ενώ μια μικροποσότητα αυτού εισάγεται καταλλήλως στον αντιδραστήρα, υψηλών θερμοκρασιών, στο εσωτερικό του οποίου υπάρχει κατάλληλος καταλύτης οξείδωσης. Το νερό ατμοποιείται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται σε CO₂ και νερό. Το CO₂ απ' την οξείδωση του οργανικού κ ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ενός αέριου ρεύματος προς μέτρηση σε έναν ανιχνευτή υπέρυθρου (non dispersive infrared analyzer). (εικόνα 10 σελίδα 61 Παράρτημα)

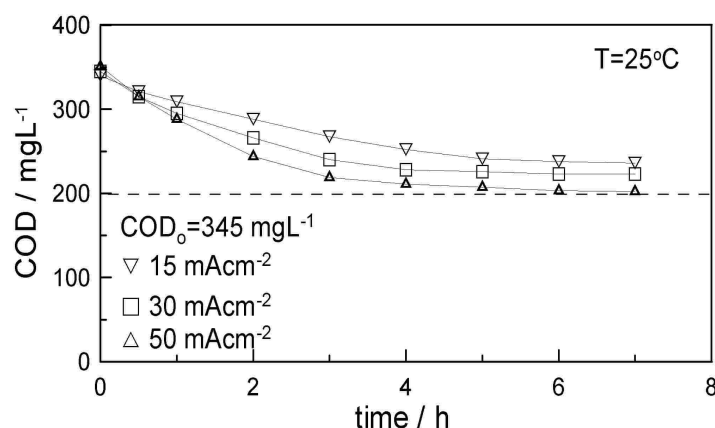
8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

8.1 Επίδραση της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος $T=25^{\circ}\text{C}$ και σε θερμοκρασία $T=80^{\circ}\text{C}$. Τα εφαρμοζόμενα ρεύματα για κάθε μια από τις 2 θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 15, 30 και 50 mA/cm^2 αντίστοιχα.

8.1.1 θερμοκρασία $T= 25^{\circ}\text{C}$

Στο παρακάτω σχήμα 8.1 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου COD μετά 7 ώρες ηλεκτρόλυσης συναρτήσει του χρόνου. Η αρχική τιμή του COD από την οποία ξεκινά η πορεία μείωσής του (τιμή αρχικού δείγματος) είναι 345 mgL^{-1} . Εύκολα παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση του COD φθάνει το 43% για τιμή ρεύματος 50 mA/cm^2 , 36,3 % για 30 , και 30,05 % για 15 mA/cm^2 αντίστοιχα.

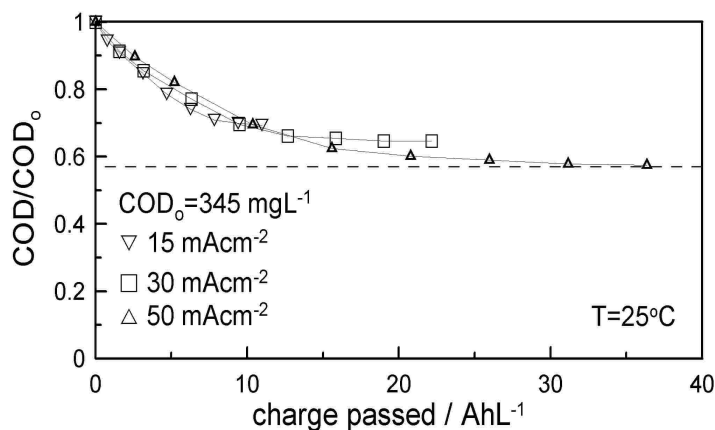


Σχήμα 8.1 πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του χρόνου για $T=25^{\circ}\text{C}$, και εφαρμοζόμενα ρεύματα 15, 30 και 50 mA/cm^2

Στο επόμενο σχήμα 8.2 παρουσιάζονται τα δεδομένα του προηγούμενου διαγράμματος ως προς το διερχόμενο φορτίο (Q).

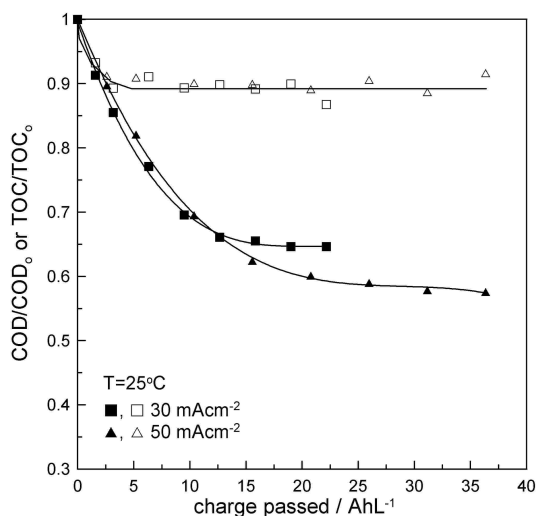
$$Q = (I * t) / V, \text{ όπου } I \rightarrow A, t \rightarrow \text{hrs}, V \rightarrow L.$$

Σύμφωνα με το διάγραμμα η απομάκρυνση του COD παρουσιάζεται ανεξάρτητη από το εφαρμοζόμενο ρεύμα.



Σχήμα 8.2 Πορεία μείωσης COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για $T=25^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενα ρεύματα 15 , 30 και 50 mA/cm²

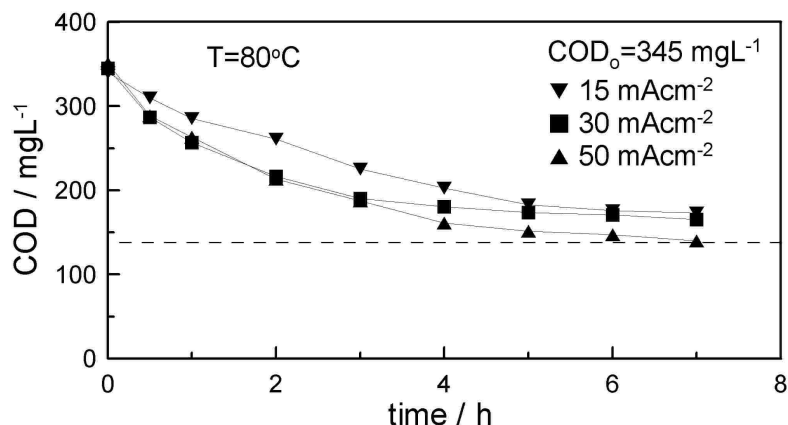
Στο σχήμα 8.3 παρουσιάζεται η πορεία απομάκρυνσης του TOC και του COD στο ίδιο γράφημα συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Οι τιμές του εφαρμοζόμενου ρεύματος είναι 30 και 50 mA/cm². Για τις 2 αυτές τιμές παρατηρούμε όσον αφορά το TOC μια αρχική απομάκρυνση της τάξης του 10 % κατά την πρώτη ώρα διεξαγωγής του πειράματος ενώ στη συνέχεια και μέχρι το πέρας διεξαγωγής του πειράματος η τιμή του παραμένει σχεδόν σταθερή. Για το COD παρατηρούμε μείωση 36,3 % για 30 και 43 % για 50 mA/cm² μετά από 7 ώρες ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 8.3 Πορεία μείωσης COD και TOC ως προς το διερχόμενο φορτίο για $T=25^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενα ρεύματα 30 και 50 mA/cm².

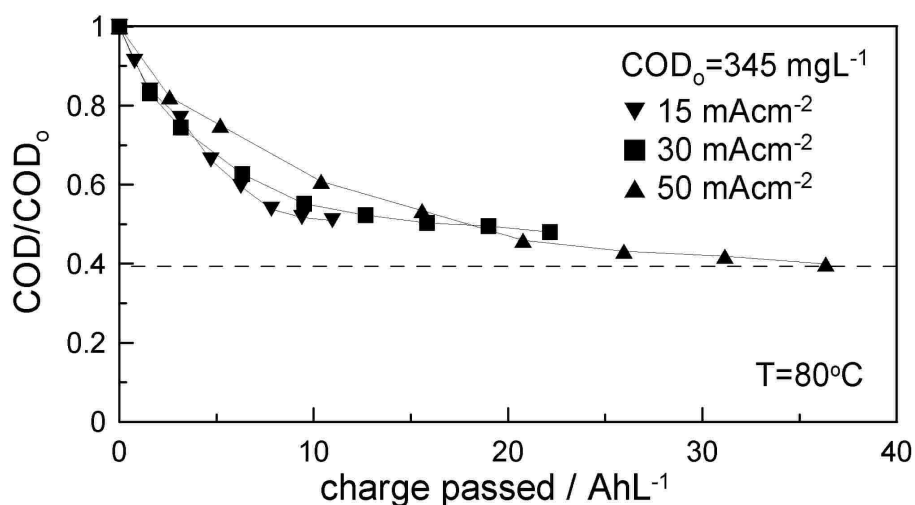
8.1.2 θερμοκρασία $T=80^{\circ}\text{C}$

Στο σχήμα 8.4 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του COD για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 80 °C. Παρατηρείται μείωση του οργανικού δείκτη σε ποσοστό 45,5 % για ρεύμα 15 mA/cm², 48,2 % και 59,2 % για ρεύματα 30 και 50 mA/cm² αντίστοιχα.



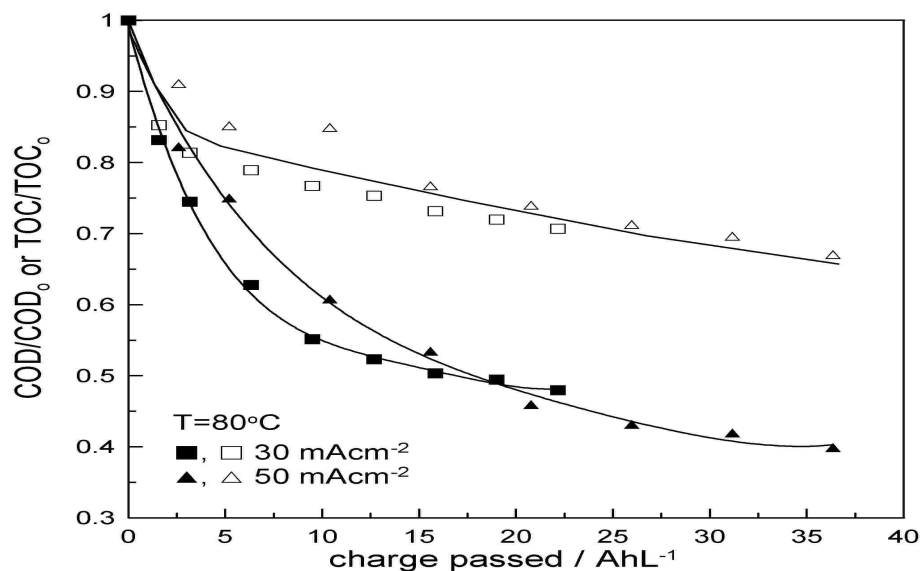
Σχήμα 8.4 Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του χρόνου για $T=80^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενα ρεύματα 15 , 30 και 50 mA/cm^2 .

Στο Σχήμα 8.5 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Και εδώ η απομάκρυνση είναι παρόμοια και για τα 3 διερχόμενα φορτία και φθάνει σε ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 60%.



Σχήμα 8.5 Πορεία μείωσης COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για $T=80^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενα ρεύματα 15 , 30 και 50 mA/cm^2 .

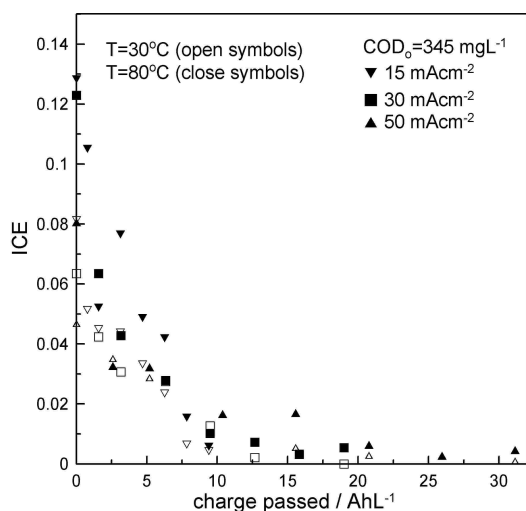
Το σχήμα 4.6 δείχνει την απομάκρυνση του COD καθώς και του TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου στο ίδιο γράφημα. Για το COD παρατηρούμε μείωση 48% περίπου για 30 mA/cm^2 και 59,2 % για 50 mA/cm^2 . Όσον αφορά το TOC παρατηρούμε ότι συνεχίζει να μειώνεται όσο τα διερχόμενα φορτία αυξάνουν. Απο την άλλη μπορούμε να πούμε οτι όλη η διεργασία φαίνεται να είναι ανεξάρτητη της πυκνότητας ρεύματος.



Σχήμα 8.6 Πορεία μείωσης COD και TOC ως προς το διερχόμενο φορτίο για $T=80^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενα ρεύματα 30 και 50 mA/cm^2 .

8.1.3 Στιγμιαία απόδοση ρεύματος (Instantaneous Current Efficiency-ICE)

Στο παρακάτω σχήμα 8.7 παρουσιάζεται η στιγμιαία απόδοση ρεύματος ως προς το διερχόμενο φορτίο, για τις δυο θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Παρατηρούμε μεγαλύτερη αποδοτικότητα ρεύματος για θερμοκρασία διεξαγωγής 80°C από ότι για θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης για τα ρεύματα 15, 30, και 50 mA/cm^2 παρατηρείται η ακόλουθη πορεία όσον αφορά το δείκτη ICE: $\text{ICE}_{15} > \text{ICE}_{30} > \text{ICE}_{50}$. Τέλος η αποδοτικότητα ρεύματος μειώνεται σε μεγάλα διερχόμενα φορτία) και έτσι έχουμε τη μεγαλύτερη απόδοση ρεύματος στην αρχή διεξαγωγής των πειραμάτων. Η μείωση του ICE σε μεγάλα εφαρμοζόμενα ρεύματα μπορεί να δικαιολογηθεί από την απώλεια ρεύματος σε παράπλευρες αντιδράσεις όπως αυτή της έκλυσης οξυγόνου που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.4.

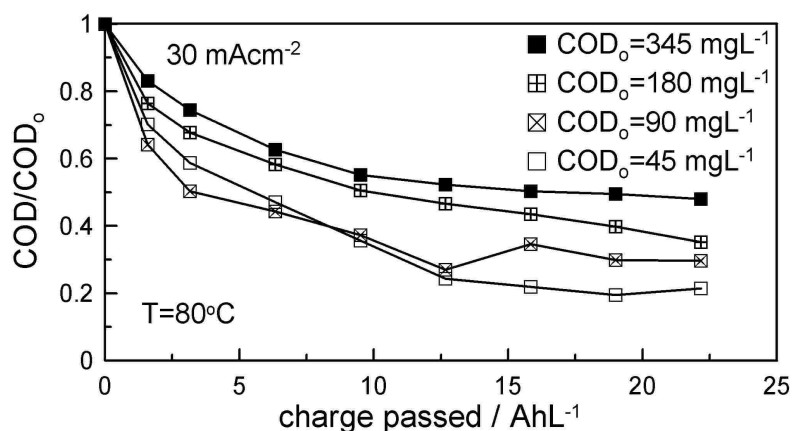


Σχήμα 8.7 Στιγμαία απόδοση ρεύματος ως προς το διερχόμενο φορτίο για θερμοκρασίες $T=25^{\circ}\text{C}$ και $T=80^{\circ}\text{C}$ για διερχόμενα ρεύματα 15 , 30 , 50 mA/cm^2 .

8.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης

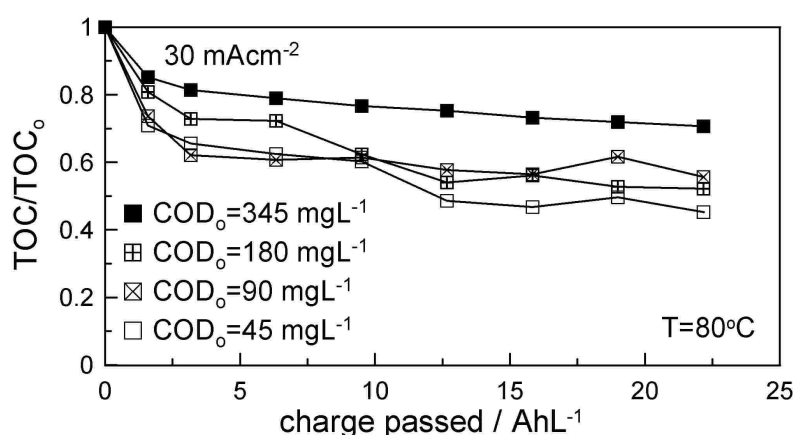
Μια σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρολυτικό κελί διαφοροποιώντας την αρχική συγκέντρωση. Το εφαρμοζόμενο ρεύμα για αυτήν την σειρά πειραμάτων ήταν $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και η θερμοκρασία διεξαγωγής $T=80^{\circ}\text{C}$. Οι αρχικές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονται από 45-345ppm

Στο παρακάτω σχήμα 8.8 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για τις διάφορες τιμές αρχικών συγκεντρώσεων. Παρατηρείται 49 % απομάκρυνση για $\text{COD}_0=345 \text{ mgL}^{-1}$, 63 % για $\text{COD}_0=180 \text{ mgL}^{-1}$, 69 % για $\text{COD}_0=90 \text{ mgL}^{-1}$ και τέλος 78 % για $\text{COD}_0=45 \text{ mgL}^{-1}$. Αρχικά το COD μειώνεται σχεδόν γραμμικά όσο το διερχόμενο φορτίο αυξάνει, ενώ για φορτία μεγαλύτερα από 1 AhL^{-1} όλες οι καμπύλες πιάνουν πλατώ.



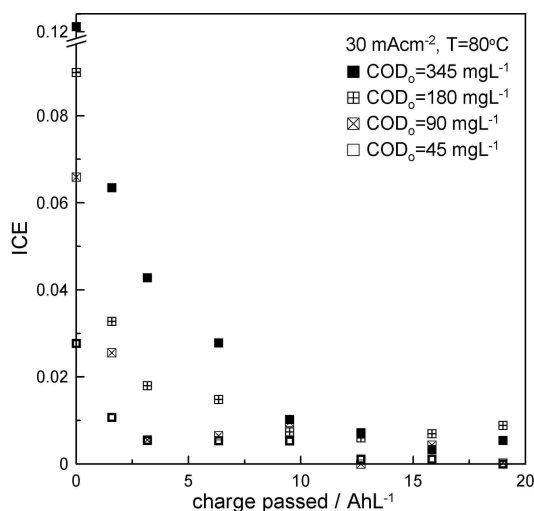
Σχήμα 8.8 Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $T=80^{\circ}\text{C}$ για διαφορετικές τιμές αρχικών συγκεντρώσεων.

Αντίστοιχα στο σχήμα 8.9 παρουσιάζεται η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Παρατηρούμε μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση TOC για αρχική συγκέντρωση C/8 ($COD_0=45 \text{ mgL}^{-1}$) σε ποσοστό σχεδόν 55%. Παρατηρήθηκε επίσης μείωση 27 % για συγκέντρωση C , 45 % για συγκέντρωση C/4 και τέλος 49% απομάκρυνση είχαμε για C/2. Επίσης παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη μείωση για το TOC συντελείται κατά την πρώτη ώρα της πειραματικής διαδικασίας ενώ στη συνέχεια όσο το διερχόμενο φορτίο αυξάνει πραγματοποιείται μικρότερης κλίμακας μείωση. Απο την άλλη , αν εφαρμόσουμε τα αποτελέσματα ως προς τη συνολική μάζα που έχει μετατραπεί σε CO_2 οι καμπύλες του σχήματος 8.9 έχουν αντίστροφη τάση.



Σχήμα 8.9 Πορεία μείωσης του TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για εφαρμοζόμενο ρεύμα 30 mA/cm^2 και $T=80^\circ\text{C}$ για διαφορετικές τιμές αρχικών συγκεντρώσεων.

Το σχήμα 8.10 παρουσιάζει την στιγμιαία απόδοση ρεύματος ως προς το διερχόμενο φορτίο για τις διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις του αρχικού διαλύματος που εφαρμόσαμε στα πειράματα ηλεκτρόλυσης αυτής της σειράς. Παρατηρούμε ότι έχουμε τον μεγαλύτερο δείκτη ICE για την μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση ($COD_0=345 \text{ mgL}^{-1}$), ενώ το μικρότερο για αρχική συγκέντρωση C/8 ($COD_0=45 \text{ mgL}^{-1}$).

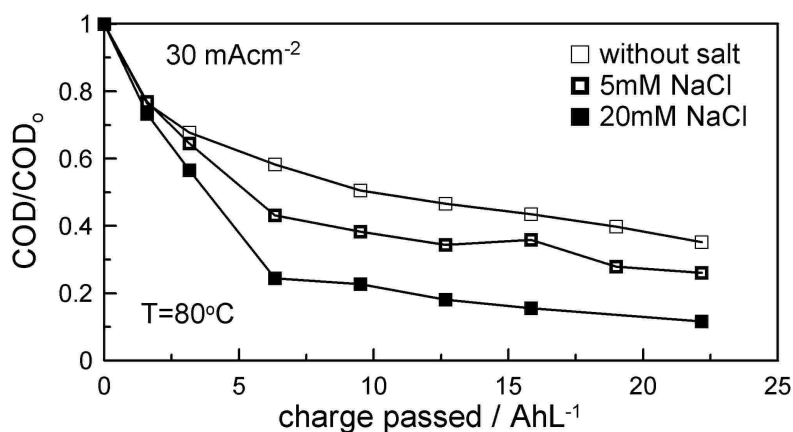


Σχήμα 8.10 Στιγμιαία απόδοση ρεύματος ως προς το διερχόμενο φορτίο για θερμοκρασία T=80°C και διερχόμενο ρεύμα 30 mA/cm² για διάφορες τιμές αρχικών συγκεντρώσεων.

8.3 Επίδραση προσθήκης άλατος

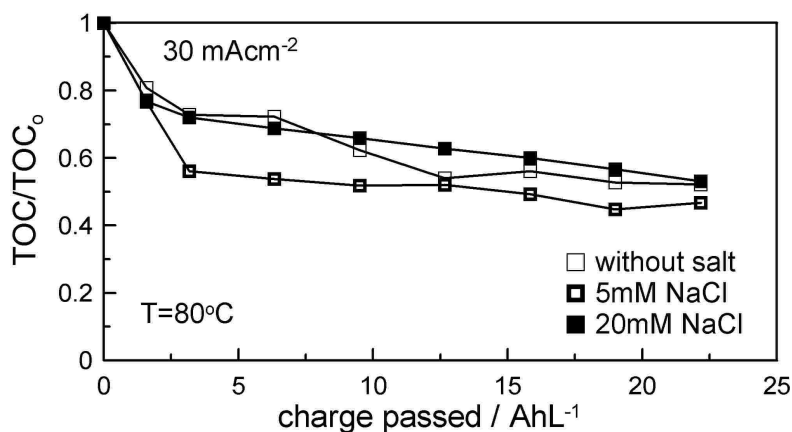
Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της διεργασίας διερευνήθηκε η προσθήκη επιπλέον μέσων (αλάτων) κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος της οργανικής βαφής Reactive red 120. Έτσι πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας διάφορους ηλεκτρολύτες όπως χλωριούχο νάτριο (NaCl), τριχλωριούχος σίδηρος (FeCl₃) και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με προσθήκη NaCl 5 και 20 mM αντίστοιχα (προσθήκη 0,035g και 0,14g NaCl στο αρχικό διάλυμα) και μελετήθηκε τυχόν ενίσχυση της ηλεκτρολυτικής απόδοσης.

Στο παρακάτω σχήμα 8.11 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου , για T=80° C και εφαρμοζόμενο ρεύμα 30 mA/cm² ,για τις 2 δύο 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 87 % για μεγάλη συγκέντρωση NaCl , ενώ το 72 % για 5 mM NaCl. Απουσία άλατος η απομάκρυνση για το οργανικό φορτίο φθάνει το 61 %



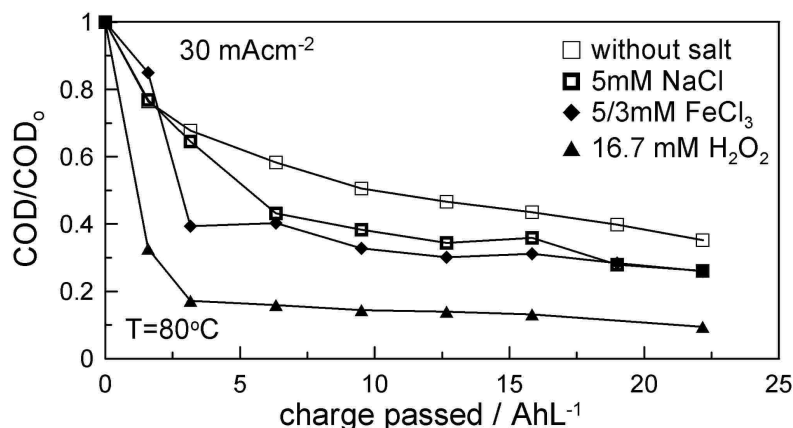
Σχήμα 8.11 Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για θερμοκρασία $T=80^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενο ρεύμα 30mAcm^{-2} με προσθήκη δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl.

Στο επόμενο σχήμα 8.12 παρουσιάζεται η πορεία μείωσης του TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου συγκρίνοντας τρεις διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες: απουσία άλατος , με προσθήκη 5 mM NaCl και τέλος με προσθήκη 20 mM NaCl. Όπως παρατηρούμε δεν υπάρχουν αισθητές μεταβολές όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα.



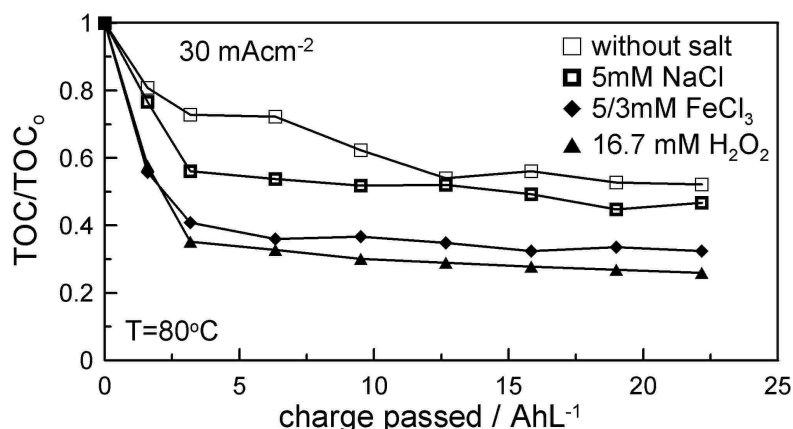
Σχήμα 8.12 Πορεία μείωσης του TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για θερμοκρασία $T=80^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενο ρεύμα 30mAcm^{-2} με προσθήκη δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl καθώς και με ολική απουσία άλατος.

Το σχήμα 8.13 συγκρίνει την πορεία μείωσης του COD στο ηλεκτρολυτικό κελί κατά την προσθήκη τριών διαφορετικών μέσων. Παρατηρούμε ότι καλύτερη ηλεκτρολυτική απόδοση και απομάκρυνση του οργανικού δείκτη είχαμε με την προσθήκη 16,7 mM υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ,αφού η απομάκρυνση του COD έφθασε το 92 %. Τα αποτελέσματα της προσθήκης NaCl και FeCl_3 ήταν παραπλήσια με την απομάκρυνση του COD να σταματά στο 72 %.



Σχήμα 8.13 Πορεία μείωσης του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για θερμοκρασία $T=80^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενο ρεύμα 30mAcm^{-2} με προσθήκη τριών διαφορετικών οξειδωτικών μέσων NaCl , FeCl_3 και H_2O_2 .

Όσον τη μεταβολή του TOC παρουσία των τριών οξειδωτικών μέσων, αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 8.14 με εμφανώς καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του οργανικού δείκτη από αυτά του σχήματος 8.12. Παρουσία H_2O_2 η απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα έφθασε το 78 %, ενώ παρουσία $5/3\text{ mM FeCl}_3$ το 69 %. Τα αποτελέσματα απουσία άλατος καθώς και για προσθήκη 5mM NaCl είναι κοινά με αυτά του σχήματος 8.12.

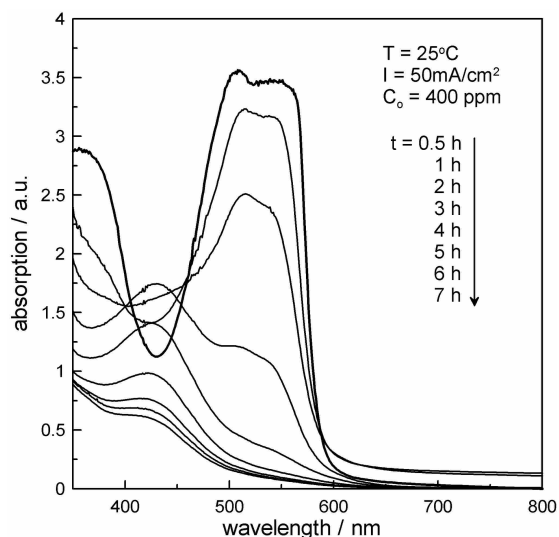


Σχήμα 8.14 Πορεία μείωσης του TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου για θερμοκρασία $T=80^{\circ}\text{C}$ και εφαρμοζόμενο ρεύμα 30mAcm^{-2} με προσθήκη τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων οξειδωτικών μέσων καθώς και με απουσία άλατος.

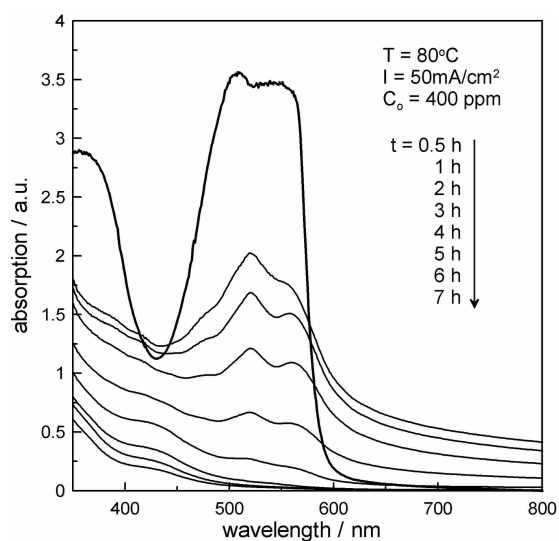
8.4 Αποχρωματισμός

Μελετήθηκε ο αποχρωματισμός του οργανικού αποβλήτου συναρτήσει όλων των πειραματικών συνθηκών. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η απορρόφηση συναρτήσει του μήκους κύματος. Η μεγαλύτερη απορρόφηση παρουσιάζεται με μια διπλή κορυφή σε μήκος κύματος 555 nm . Για την ποιοτική αναπαράσταση αποχρωματισμού ακολουθήθηκε η απορρόφηση της δεύτερης κορυφής.

Στα παρακάτω σχήματα 8.15,16 παρουσιάζεται η απορρόφηση χρώματος για τις εξής συνθήκες: θερμοκρασία $T=25^{\circ}\text{C}$ (low) , 80°C (hi) $C=400\text{ ppm}$ και ένταση διερχόμενου ρεύματος $50\text{mA}/\text{cm}^2$.



Σχήμα 8.15 Απορρόφηση χρώματος της οργανικής βαφής Reactive red 120 συναρτήσει του μήκους κύματος ,για 7ωρη ηλεκτρόλυση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

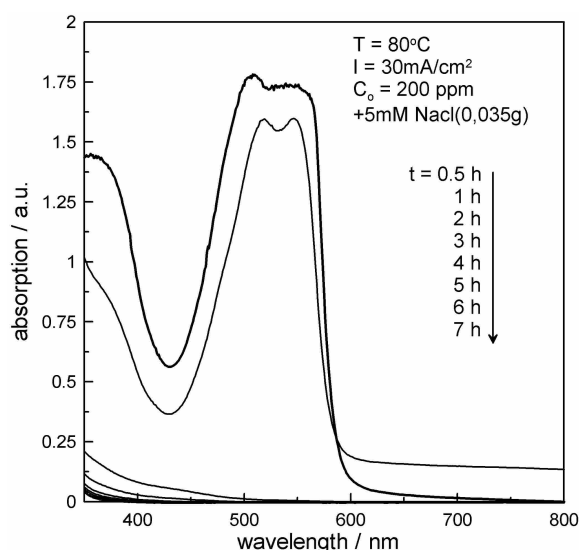


Σχήμα 8.16 Απορρόφηση χρώματος της οργανικής βαφής Reactive red 120 συναρτήσει του μήκους κύματος ,για 7ωρη ηλεκτρόλυση σε θερμοκρασία 80°C

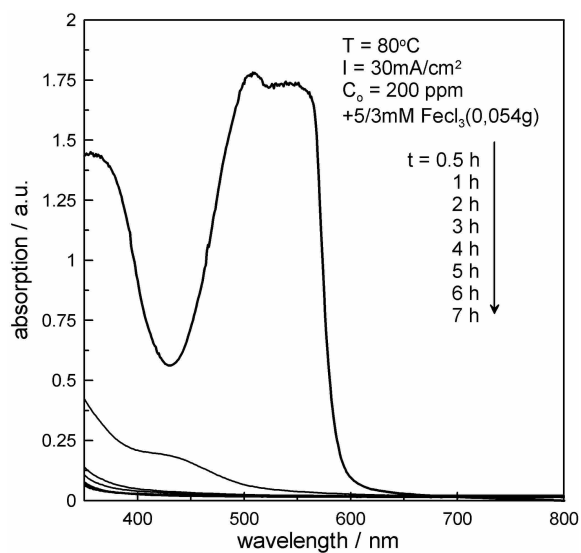
Παρατηρούμε ότι ο αποχρωματισμός για μεγάλη θερμοκρασία (εικόνα 16 σελίδα 61 Παράρτημα) είναι ικανοποιητικός καθώς βλέπουμε ότι όσο προχωρά η πειραματική διαδικασία η αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου προχωρά με υψηλό ρυθμό μιάς και η απορρόφηση χρώματος μειώνεται σταδιακά. Στο διάγραμμα για χαμηλή θερμοκρασία παρατηρούμε ότι δημιουργείται μια δεύτερη κορυφή απορρόφησης εκτός από αυτήν του αρχικού δείγματος σε

μήκος κύματος 420 nm , η οποία στη συνέχεια μειώνεται με το χρόνο ηλεκτρόλυσης. Κάτι τέτοιο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι θα πρέπει να δημιουργούνται άλλες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις στο ηλεκτρολυτικό κελί κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης . Κάτι τέτοιο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μείωσης του οργανικού δείκτη TOC . Εφόσον δημιουργούνται άλλες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις το ποσοστό του ολικού άνθρακα παραμένει σταθερό και το χρώμα δεν απομακρύνεται αφού είναι χαρακτηριστικό της ύπαρξης οργανικού φορτίου.

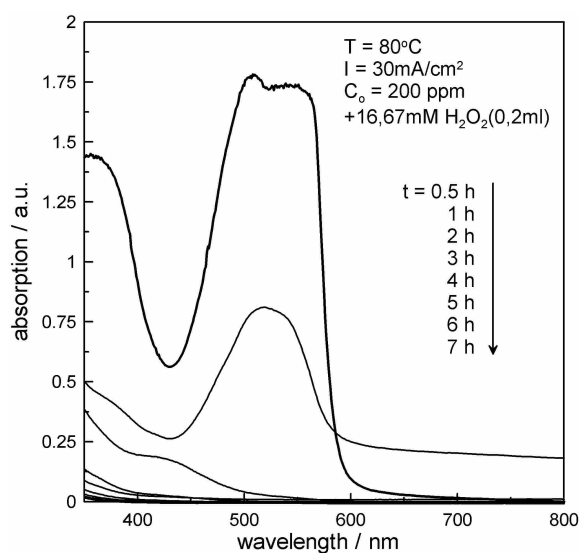
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται ο αποχρωματισμός του αποβλήτου παρουσία οξειδωτικών μέσων (αλάτων). Ο αποχρωματισμός παρουσία αλάτων ήταν πολύ ικανοποιητικός με σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση χρώματος από την πρώτη μισή ώρα ηλεκτρόλυσης .(εικόνα 12 , 13 σελίδα 61 Παράρτημα)



Σχήμα 8.17 Απορρόφηση χρώματος της οργανικής βαφής Reactive red 120 συναρτήσει του μήκους κύματος ,για 7ωρη ηλεκτρόλυση σε θερμοκρασία 80°C παρουσία NaCl (5mM)

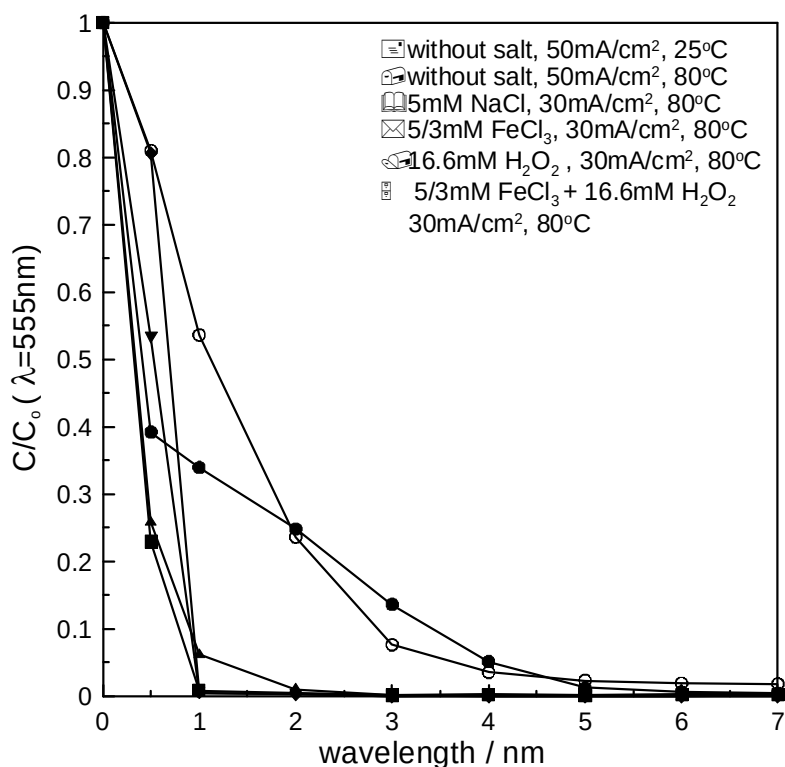


Σχήμα 8.18 Απορρόφηση χρώματος της οργανικής βαφής Reactive red 120 συναρτήσει του μήκους κύματος , για 7ωρη ηλεκτρόλυση σε Θερμοκρασία 80°C παρουσία FeCl₃ 5/3 mM



Σχήμα 8.19 Απορρόφηση χρώματος της οργανικής βαφής Reactive red 120 συναρτήσει του μήκους κύματος , για 7ωρη ηλεκτρόλυση σε Θερμοκρασία 80°C παρουσία H₂O₂

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρούμε την πορεία του αποχρωματισμού. Με χρήση όλων των αλατιών παρατηρήθηκε 100 % αποχρωματισμός.



Σχήμα 8.20 Αποχρωματισμός αποβλήτου της οργανικής βαφής Reactive red 120 για 7ωρη ηλεκτρόλυση παρουσία διάφορων οξειδωτικών.

8.5 Συμπεράσματα

Μελετήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση υγρού αποβλήτου οργανικής βαφής Reactive red 120 σε ηλεκτρόδιο ανόδου $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ με την τεχνική της ηλεκτρόλυσης σε ηλεκτρολυτικό κελί της εταιρίας Metrhom.

Η ηλεκτροχημική απόδοση ευνοείται σε μεγάλες θερμοκρασίες όπου έχουμε απομάκρυνση COD που φθάνει το 60 % και οργανικού άνθρακα όπου φθάνει το 31 % , ενώ αντίστοιχα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα ποσοστά ήταν 43 και 10 % αντίστοιχα.

Το γεγονός ότι παρά την 7 ωρη ηλεκτρόλυση το TOC παραμένει σχεδόν σταθερό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο ηλεκτρολυτικό κελί υπερισχύουν οι αντιδράσεις μερικής οξείδωσης που οδηγούν στο σχηματισμό άλλων οργανικών ενώσεων ως ενδιάμεσα προϊόντα.

Το εφαρμοζόμενο ρεύμα δεν φαίνεται να επηρεάζει την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου , μιάς και η πορεία μείωσης των οργανικών δεικτών είναι παρόμοια όταν τα αποτελέσματα παρουσιασθούν συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου.

Η αποδοτικότητα ρεύματος (ICE) μεγιστοποιείται κατά τις πρώτες ώρες της ηλεκτροχημικής διαδικασίας , και έπειτα πέφτει , ακόμα και στο 0 μετά την 6η ώρα ηλεκτρόλυσης.

Γενικά η αποδοτικότητα ρεύματος αυξάνει σε μεγάλη θερμοκρασία ($T=80^{\circ}\text{C}$) μειώνεται όσο αυξάνει ο χρόνος ηλεκτρόλυσης και ευνοείται σε χαμηλά ρεύματα.

Όσον αφορά την αρχική συγκέντρωση του οργανικού διαλύματος συμπερασματικά καταλήγουμε ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην πορεία μείωσης του οργανικού φορτίου. Για το COD ως προς τη μάζα οργανικού φορτίου που απομακρύνεται σημειώθηκε μικρότερη ποσοστιαία απομάκρυνση για μεγάλο αρχικό COD ενώ μεγαλύτερη για μικρό αρχικό COD. Συγκεκριμένα καλύτερα αποτελέσματα για το COD είχαμε σε συγκέντρωση $C=45\text{mg/l}$ αφού η μείωση έφθασε το 78 %.

Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης βελτιστοποιήθηκε με την προσθήκη άλατος. Σε μεγάλη θερμοκρασία και αρχική συγκέντρωση $C=180\text{mg/l}$ παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη μείωση του οργανικού φορτίου. Η προσθήκη NaCl , FeCl_3 και H_2O_2 στο υγρό απόβλητο είχε ως αποτέλεσμα την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του χρώματος υποδεικνύοντας ότι μαζί με την άμεση, λαμβάνει χώρα και έμμεση οξείδωση των αποβλήτων στο κυρίως διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Παρουσία H_2O_2 η απομάκρυνση του COD έφθασε το 92 % ενώ του TOC το 78 %. Ο αποχρωματισμός παρουσία αλάτων υπήρξε σχεδόν πλήρης με 100% απομάκρυνση του χρώματος ακόμα και από την πρώτη ώρα της ηλεκτρόλυσης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Εικόνα 1. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$



Εικόνες 2,3. ΑΠΟΨΕΙΣ ΗΛΕΚΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ METROHOLM



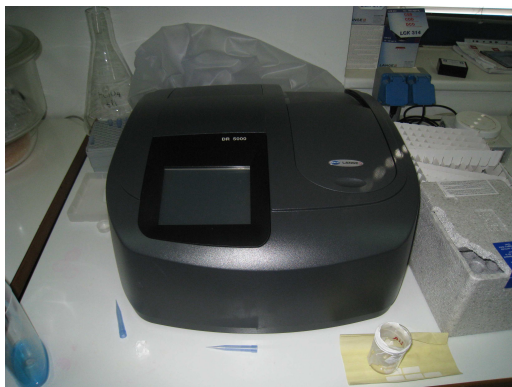
Εικόνα 4. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ



Εικόνα 5. ΠΗΓΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ



Εικόνα 6. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ HACH DR 5000 ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ



Εικόνα 7.ΔΙΑΛΥΜΑ REACTIVE RED 120 400ppm



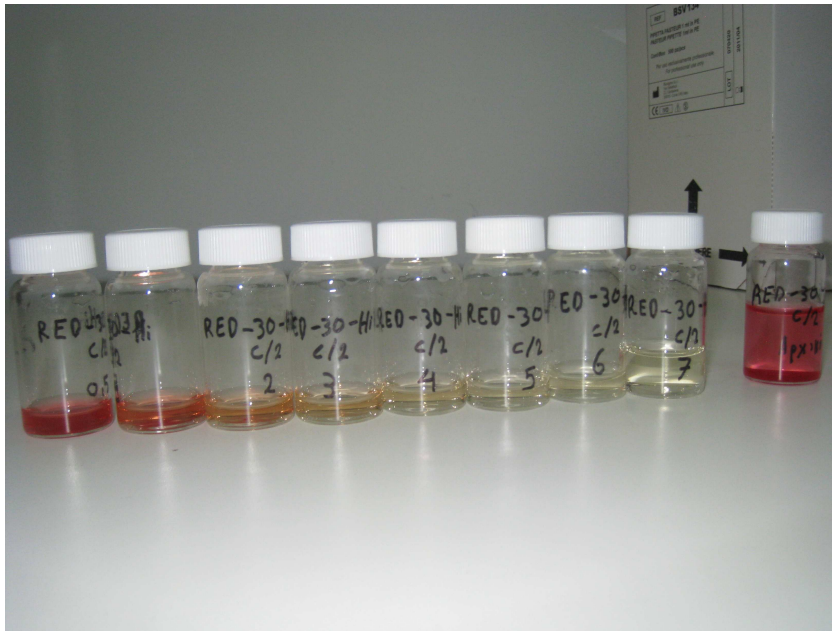
Εικόνα 8,9 .ΑΝΑΛΥΤΗΣ COD ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ HACH-ΧΩΝΕΥΤΗΡΙΟ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ



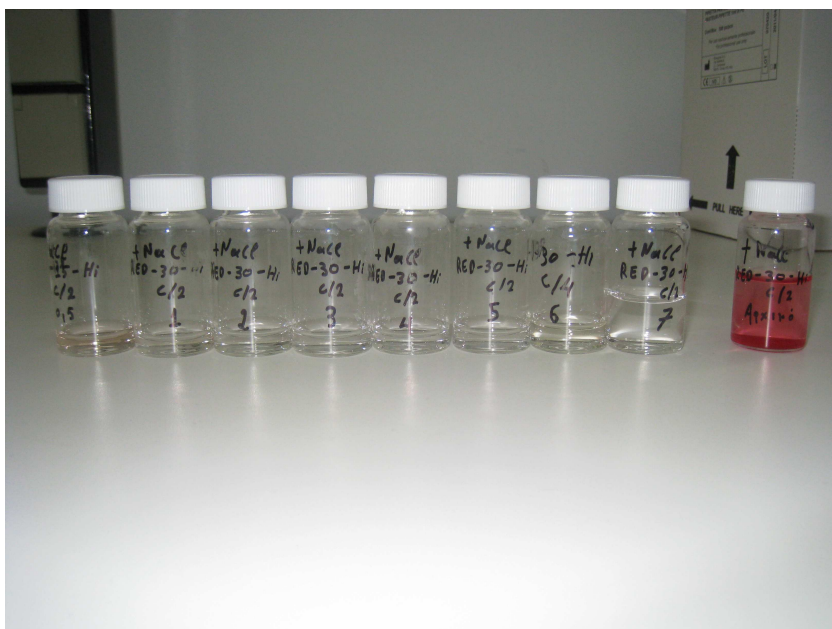
Εικόνα 10. TOC ΑΝΑΛΥΤΗΣ 5050^A ΤΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ SHIMADZU



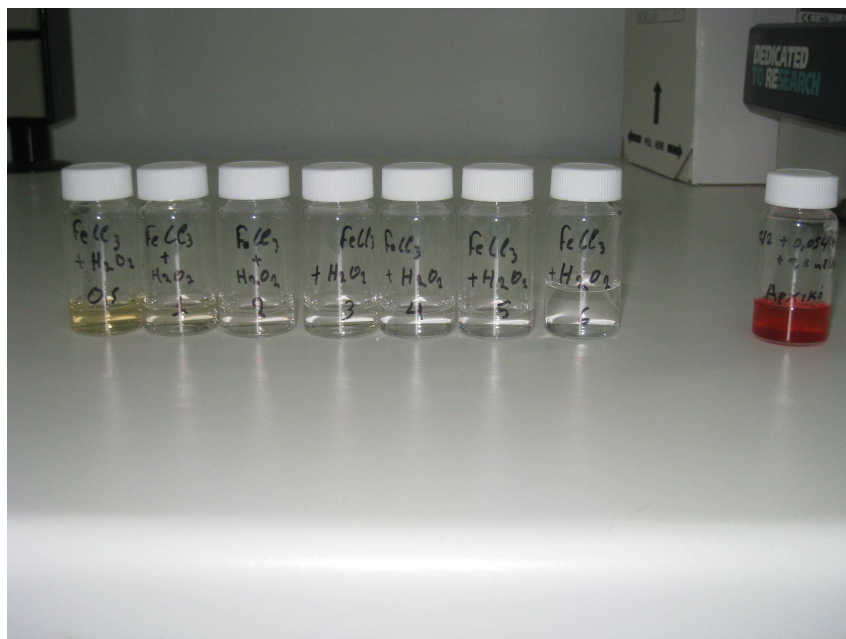
Εικόνα 11. ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ{ $30\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=80^\circ\text{C}$, $\text{C}/2$ }



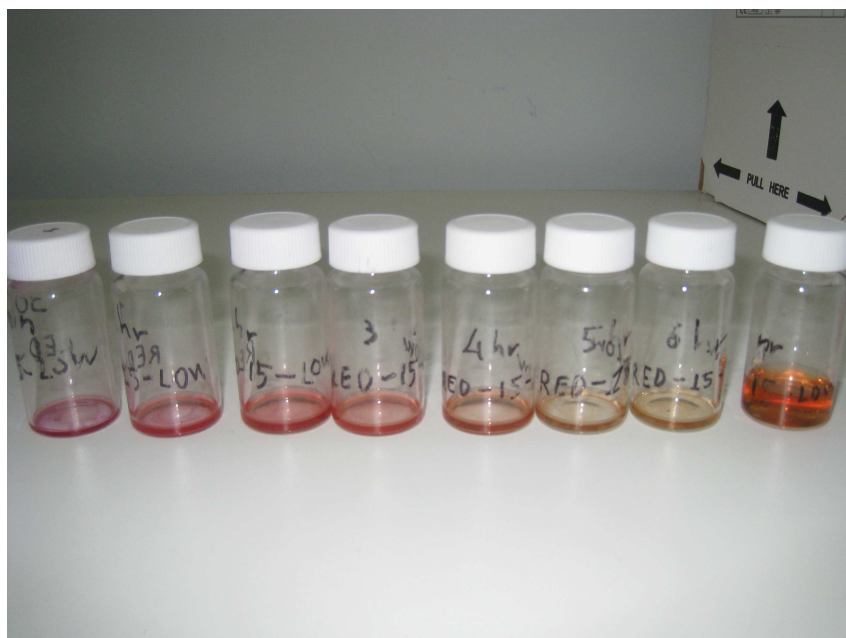
Εικόνα 12. ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ{ $30\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=80^\circ\text{C}$, $C/2 = 200\text{ppm}$ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ}



Εικόνα 13. ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ{ $30\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=80^\circ\text{C}$, $C/2 = 200\text{ppm}$ ΠΑΡΟΥΣΙΑ H_2O_2 }



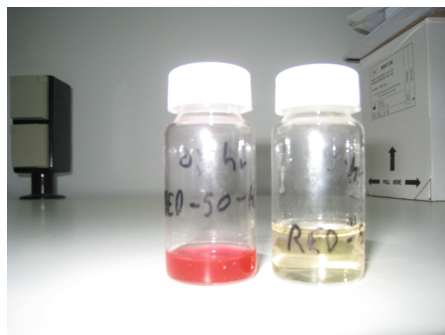
Εικόνα 14. ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ{ $15\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$, $C=400\text{ppm}$)



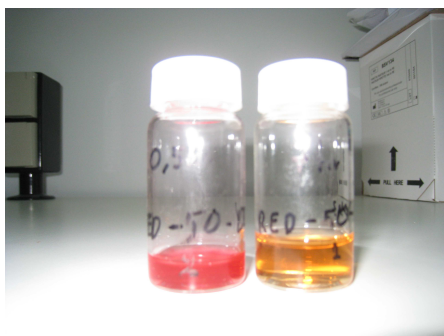
Εικόνα 15. ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ { $30\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=80^\circ\text{C}$
 $C/8=50\text{ppm}$)



Εικόνα 16. ΑΡΧΙΚΟ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ { $50\text{mA}/\text{cm}^2$,
 $T=80^\circ\text{C}$
 $C=400\text{ppm}$)



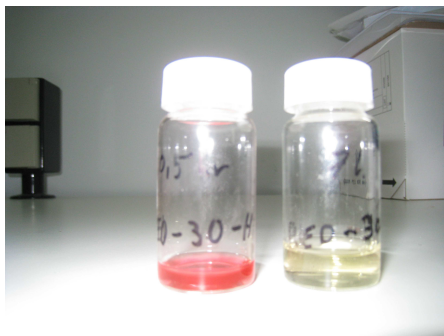
Εικόνα 17. ΑΡΧΙΚΟ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ { $50\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$ $C=400\text{ppm}$)



Εικόνα 18. ΑΡΧΙΚΟ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ { $30\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=25^\circ\text{C}$ $C=400\text{ppm}$)



Εικόνα 19. ΑΡΧΙΚΟ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΑ 7 ΩΡΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ { $30\text{mA}/\text{cm}^2$, $T=80^\circ\text{C}$ $C=400\text{ppm}$)



Βιβλιογραφία

- 1 “Εξέταση των τεχνολογιών πρόληψης και περιορισμού της ρύπανσης των ελληνικών βιομηχανιών χαρτοπολτού, χάρτου και χαρτονιού, βαφείων-φινιριστηρίων και δέψης δέρματος της παραγράφου 6 του Παραρτήματος Ι της Οδηγίας 96/61/EK/24-9-96 για την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Έλεγχο της Ρύπανσης και υποβολή προτάσεων για εφαρμογή των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών” που εκπονήθηκε από τα συμπράξαντα γραφεία Μελέτες Κώνστας Ε.Π.Ε., και Γ. Βαβίζος, Κ. Ζαννάκη, Δ. Ζαφειρόπουλος & Σια Α.Ε., σύμφωνα με την υπογραφείσα την 12^η Μαρτίου 1998 Σύμβαση, μεταξύ της Διεύθυνσης ΕΑΡΘ / Τμήμα Βιομηχανιών του Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. και των συμπραξάντων γραφείων
- 2 **Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M. (1997).** Dyes and Pigments, **37** , pp. 335-356.
- 3 **Robbinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. (2001).** Bioresource Technology, **77**, pp. 247-255.
- 4 **Willmott, N., Guthrie, J. & Nelson, G. (1986).** JSDC, **114**, pp. 38-41.
- 5 **Calindo, C. & Kalt, A. (1999).** Dyes and Pigments, **42**, pp. 199-207.
- 6 **Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. & Marchant R. (1996).** Microbial decolourisation of textile-dye-containing effluents: A review. Bioresource Technology, **58**, pp. 217-227.
- 7 **Chen, M., Moir, D., Benoit, F.M. & Kubwabo K. (1998).** Journal of Chromatography, **825**, Is. 1, pp. 37-44.
- 8 **Pagga U. & Brown, B. (1986).** Chemosphere, **15**, pp. 479-491
- 9 **Shaul, G.M., Holsdworth, T.J., Dempsey, C.R. & Kostal, K.A. (1991).** Chemosphere, **22**, pp. 107-119.
- 10 **Vaidya, A.A. & Datye, K.V. (1982).** Colourage, **14**, pp. 3-10.
- 11 **ETAD** information on the 19th amendment of the restrictions on the marketing and use of certain azocolourants. **2003**.
- 12 **Pinheiro, H.M., Touraud, E. & Thomas, O. (2004).** Dyes and Pigments, **61**, Is. 2, pp. 121-139.
- 13 **Riu, J., Schönse, I., Barcelo, D. & Ràfols, C. (1997).** Trends in Analytical Chemistry, **16**, pp. 405-419.
- 14 **Pierce, J. (1994).** Colour J. Soc. Dyers Colourists, **110**, pp. 131-133.
- 15 **Rieger, P.G., Meier, H.M., Gerle, M., Vogt, U., Groth, T. & Knackmuss H.J. (2002).** Journal of Biotechnology, **94**, pp. 101-123.

- 16 O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. & Wilcox, S. (2000). Appl. Microbiol. Biotechnol., **53**, pp. 249-254.
- 17 Sweeney, E.A., Chipman, J.K. & Forsythe, S.J. (1994). Environ. Health Perspect., **102**, pp. 119-122.
- 18 Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. A general review Carlos A.Martinez, Enric Brillas available at www.sciencedirect.com
- 19 X.Chen, G.Chen, P.L. Yue, Chem.Eng.Sci.58(2003)995-1001
- 20 X.Chen, G.Chen,F.Gao,P.L.Yue, environ.Sci.Technol.37(2003)5021-5026
- 21 X.Chen,F.Gao,G.Chen,j.Appl.Electrochem.35(2005) 185-191
Decomposition pathways and reaction intermediate formation
of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I.
Reactive Red 120 during ozonation
- 22 Feifang Zhang b, Ayfer Yediler a,*, Xinmiao Liang, available at www.sciencedirect.com
- 23 J. Hastie, D. Bejan, M. Teutli-Leo´ n, N.J. Bunce, Ind. Eng. Chem. Res. **45** (2006)
- 24 R. Pelegrini, P. Peralta-Zamora, A.R. de Andrade, J. Reyes, N. Dura´ n, Appl. Catal. B: Environ. **22** (1999) 83–90.
- 25 M. Catanho, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, Appl. Catal. B: Environ. **62** (2006)
- 26 A. Socha, E. Sochocka, R. Podsiadły, J. Sokołowska, Color. Technol. **122** (2006)
- 27 N. Mohan, N. Balasubramanian, J. Hazard. Mater. B136 (2006) 239–243.
- 28 N. Mohan, N. Balasubramanian, C. Ahmed Basha, J. Hazard. Mater. **147** (2007)
- 29 L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, S. Daniele, M.D. De Faveri, Ind. Eng. Chem. Res. **39** (2000) 3241–3248.
- 30 L. Szpyrkowicz, R. Cherbanski, G.H. Kelsall, Ind. Eng. Chem. Res. **44** (2005) 2058–

