



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική Εργασία

Ηλεκτροχημική επεξεργασία μίγματος νηματοβαφών
σε άνοδο αδάμαντα εμπλουτισμένου με Βόριο

Τσαντάκη Ελένη

Χανιά, Μάρτιος 2011

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων όπου τέθηκε σε επεξεργασία συνθετικό απόβλητο μονάδας παραγωγής κλωστοϋφαντουργίας, με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής οξείδωσης. Το συνθετικό απόβλητο παρασκευάστηκε εργαστηριακά και αποτελείται από δεκαέξι χρωστικές ουσίες (βαφές) και τρεις ανόργανες ενώσεις. Ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε πλακίδιο αδάμαντα εμπλουτισμένο με Βόριο (BDD) και ως κάθοδος, ανοξείδωτος χάλυβας. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από το ηλεκτροχημικό κελί, το σύστημα τροφοδοσίας ρεύματος, τον αναδευτήρα του αποβλήτου και το σύστημα ψύξης του αποβλήτου για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας. Σκοπός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας της χρήσης της συγκεκριμένης ανόδου αδάμαντα σε συνδυασμό με την μελέτη και καταγραφή αναλυτικών μεθόδων, έχοντας παραμέτρους οι οποίες για κάθε σειρά αναλύσεων αποτελούν καθοριστικό παράγοντα στην εξέλιξη του πειράματος. Οι παράγοντες αυτοί είναι η ένταση του ρεύματος, ο ηλεκτρολύτης (Περχλωρικό Οξύ), το pH, και η θερμοκρασία.

Τα πειράματα επεξεργασίας του συνθετικού αποβλήτου κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις σειρές αναλύσεων, όπου σε κάθε σειρά καταγράφεται η σύσταση του προς ηλεκτρόλυση διαλύματος και οι συνθήκες του πειράματος: δυναμικό του συστήματος, αρχικό και τελικό pH, θερμοκρασία και τελική αγωγιμότητα του αποβλήτου. Μέσω αναλυτών, υπολογίζονται και καταγράφονται οι αναλυτικές μέθοδοι: Χημικός Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD), Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) και ο Δείκτης Χρώματος (CN).

Στην πρώτη σειρά αναλύσεων, μελετάται η επίδραση των διαφορετικών εντάσεων ρεύματος ($4\text{-}50\text{ mA/cm}^2$) που τροφοδοτούν το σύστημα, στην πορεία της ηλεκτρόλυσης και των μεθόδων που αναλύονται. Το διάλυμα που ηλεκτρολύεται αποτελείται από 115 mL συνθετικό απόβλητο και 6 mL Περχλωρικό Οξύ. Στη δεύτερη σειρά ο παράγοντας που

εξετάζεται ως επίδραση στο σύστημα είναι η περιεκτικότητα του διαλύματος σε Περχλωρικό Οξύ (0,1-0,5 M HClO_4). Επομένως, κρατώντας σταθερό τον όγκο του συνθετικού αποβλήτου (115 mL), προστίθονται διαφορετικές ποσότητες οξέος, όπου σε συνδυασμό με τον όγκο του υπερκάθαρου νερού ο τελικός όγκος να είναι πάντα ίσος με 121 mL. Σταθερή επίσης είναι η ένταση του ρεύματος σε όλα τα πειράματα της σειράς και είναι ίση με 0,12 A. Στην τρίτη σειρά αναλύσεων, η ένταση ρεύματος διατηρείται στα 0,12 A και παράλληλα μεταβάλλεται το αρχικό pH του διαλύματος (1-12,24), το οποίο διάλυμα έχει σύσταση 115 mL απόβλητο, 3 mL Περχλωρικό Οξύ και 3 mL υπερκάθαρο νερό. Η πορεία της ηλεκτρόλυσης και των μεθόδων που μελετώνται, εξαρτάται από την οξύτητα ή την αλκαλικότητα του αρχικού διαλύματος. Στην τέταρτη και τελευταία σειρά, σταθερές καθίστανται η ένταση του ρεύματος (0,12 A) και η σύσταση του οργανικού διαλύματος (διατηρείται από την προηγούμενη σειρά αναλύσεων) και ο παράγοντας ο οποίος μεταβάλλεται είναι η τιμή της θερμοκρασίας (22-43°C) του αποβλήτου καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Ως αποτέλεσμα, μεγάλα επίπεδα αποχρωματισμού επιτεύχθηκαν σε περιπτώσεις μεγάλης έντασης ρεύματος είτε μεγάλης συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη είτε χαμηλών τιμών αρχικού pH του διαλύματος, σε τιμές θερμοκρασίας περιβάλλοντος.

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, τον Καθηγητή κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο για την πολύτιμη βοήθεια και το χρόνο που διέθεσε για την διόρθωση της εργασίας και τον Καθηγητή κ. Αλέξανδρο Κατσαούνη για την παραχώρηση του αντιδραστήρα εντός του εργαστηρίου.

Ευχαριστώ θερμά επίσης την Dr. Βελεγράκη Θεοδώρα, για την αξιόλογη καθοδήγησή της, τις εξαιρετικές γνώσεις και συμβουλές της, τον εξοπλισμό που μου παραχώρησε και τον πολύτιμο χρόνο της που διέθεσε για την βοήθεια της πραγματοποίησης των εργαστηριακών πειραμάτων.

Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Γιδάρako Ευάγγελο και τον Καθηγητή κ. Γκίκα Πέτρο, για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

Τσαντάκη Ελένη

Χανιά, Μάρτιος 2011

Περιεχόμενα

Περίληψη	2
Ευχαριστίες	4
Περιεχόμενα	5
1. Ιστορική αναδρομή	10
2. Θεωρητικό μέρος	12
2.1 Ηλεκτρολυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων	12
2.1.1 Εισαγωγικά	12
2.1.2 Φαινόμενο ηλεκτρόλυσης	13
2.1.3 Χρήσεις Ηλεκτρόλυσης	15
2.1.4 Ηλεκτροχημική μέθοδος	16
2.2 Υγρά απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας	18
2.2.1 Γενικά	18
2.2.2 Συνήθεις μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων	20
2.3 Άνοδος αδάμαντα εμπλουτισμένου με Βόριο (BDD)	22
2.3.1 Διαδικασία κατασκευής	22
2.3.2 Ιδιότητες και μηχανισμός	24
2.3.3 Μελέτες και εφαρμογές	26
3. Πειραματικό μέρος	28
3.1 Συνθετικό απόβλητο	28
3.2 Πραγματικό απόβλητο	31
3.3 Αναλυτικές μέθοδοι	32
3.3.1 pH	32
3.3.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)	32
3.3.3 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)-Διαλυμένος Άνθρακας(DC)	33
3.3.4 Χρωματομετρία	35
3.3.5 Αγωγιμότητα	36

3.3.6	Λοιποί προσδιορισμοί	37
3.4	Πειραματική διάταξη	38
3.5	Πειραματική διαδικασία	40
3.5.1	Επίδραση έντασης ρεύματος	41
3.5.2	Επίδραση ποσότητας Περχλωρικού Οξέος	41
3.5.3	Επίδραση pH.....	42
3.5.4	Επίδραση Θερμοκρασίας	42
4.	Αποτελέσματα και Συζήτηση	43
4.1	Επίδραση έντασης ρεύματος	43
4.2	Επίδραση ποσότητας Περχλωρικού Οξέος	49
4.3	Επίδραση pH	54
4.4	Επίδραση Θερμοκρασίας	59
4.5	Σύγκριση Αποτελεσμάτων Συνθετικού και Πραγματικού Αποβλήτου	64
5.	Συμπεράσματα	67
6.	Βιβλιογραφικές Αναφορές	69
7.	Παραρτήματα.....	72
7.1	Αναλυτικοί Πίνακες μετρήσεων	72
7.1.1	Επίδραση έντασης ρεύματος	72
7.1.2	Επίδραση ποσότητας Περχλωρικού Οξέος	74
7.1.3	Επίδραση pH.....	75
7.1.4	Επίδραση θερμοκρασίας.....	76
7.2	Διαγράμματα καμπύλων απορρόφησης-μήκους κύματος	77
7.2.1	Επίδραση έντασης ρεύματος	77
7.2.2	Επίδραση ποσότητας Περχλωρικού Οξέος	79
7.2.3	Επίδραση pH.....	80
7.2.4	Επίδραση θερμοκρασίας.....	82

Ευρετήριο Πινάκων, Σχημάτων και Εικόνων

Πίνακας 1: Απόδοση διαφορετικών υλικών της ανόδου στην ηλεκτροχημική οξείδωση

Πίνακας 2: Είδη συστατικών συνθετικού αποβλήτου

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά πραγματικού αποβλήτου

Σχήμα 1: Απεικόνιση συστήματος ηλεκτρόλυσης

Σχήμα 2: Χρήσεις ηλεκτρόλυσης

Σχήμα 3: Απεικόνιση δομής διαμαντιού και γραφίτη

Σχήμα 4: Απεικόνιση των χημικών αντιδράσεων που εξελίσσονται

Εικόνα 1: Απορρίμματα και υγρά απόβλητα μονάδας παραγωγής κλωστοϋφαντουργίας

Εικόνα 2: Αντιδραστήρας CVD ζεστών νημάτων, με τη βοήθεια του οποίου κατασκευάζονται οι λεπτές επιφάνειες του BDD

Εικόνα 3: Παράδειγμα στερεού ηλεκτροδίου BDD

Εικόνα 4: Φωτογραφία ηλεκτροχημικού κελιού, συνδεδεμένο με την τροφοδοσία ρεύματος, όπου το διάλυμα βρίσκεται σε ανάδευση, κατά την πειραματική διαδικασία της εργασίας.

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Γράφημα 1: Μεταβολή Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο (COD_i/COD_0) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

Γράφημα 2: (Α) Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min, (Β) μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

Γράφημα 3: Μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο Q ($A \cdot h/L$) για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

Γράφημα 4: Μεταβολή Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

Γράφημα 5: Μεταβολή Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο COD_i/COD_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές όγκου Περχλωρικού Οξέος.

Γράφημα 6: (Α) Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min, (Β) μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές όγκου Περχλωρικού οξέος.

Γράφημα 7: Μεταβολή Ολικού οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο Q ($A \cdot h/L$) για διαφορετικές τιμές όγκου Περχλωρικού οξέος.

Γράφημα 8: Μεταβολή του Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές όγκου Περχλωρικού οξέος.

Γράφημα 9: Μεταβολή Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο COD_i/COD_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές pH.

Γράφημα 10: (Α) Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min, (Β) μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές pH.

Γράφημα 11: Μεταβολή Ολικού οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο Q ($A \cdot h/L$) για διαφορετικές τιμές pH.

Γράφημα 12: Μεταβολή του Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές pH.

Γράφημα 13: Μεταβολή Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο COD_i/COD_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας.

Γράφημα 14: (Α) Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min, (Β) μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας.

Γράφημα 15: Μεταβολή Ολικού οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο Q ($A \cdot h/L$) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας.

Γράφημα 16: Μεταβολή του Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας.

Γράφημα 17: Μεταβολή Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο COD_i/COD_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για το συνθετικό και το πραγματικό απόβλητο.

Γράφημα 18: Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min για το συνθετικό και το πραγματικό απόβλητο.

Γράφημα 19: Μεταβολή του Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για το συνθετικό και το πραγματικό απόβλητο.

1. Ιστορική αναδρομή

Η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για την επεξεργασία του νερού πρωτοεμφανίστηκε στην Μεγάλη Βρετανία το 1889. Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης κατοχυρώθηκε ως πατέντα από τον Elmore F. E. το 1904 [1]. Η ηλεκτροκροκίδωση (electrocoagulation) με ηλεκτρόλυση αλουμινίου και σιδήρου επίσης κατοχυρώθηκε ως πατέντα στις ΗΠΑ το 1909. Η χρήση της ηλεκτροκροκίδωσης για πόσιμο νερό εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε μεγάλη κλίμακα στις ΗΠΑ το 1945. Εξαιτίας του σχετικά υψηλού κόστους επένδυσης και του κόστους της ηλεκτρικής ενέργειας οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι δεν βρήκαν αρχικά ευρεία εφαρμογή.

Εκτεταμένες έρευνες στις επόμενες δεκαετίες στην πρώην ΕΣΣΔ και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής γνωστοποίησαν αποτελεσματικά τις διαδικασίες που συμβαίνουν κατά την ηλεκτρόλυση. Με τις αυξημένες προδιαγραφές του πόσιμου νερού και τις πιο αυστηρές νομοθεσίες για το περιβάλλον όσον αφορά στην διάθεση υγρών αποβλήτων, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι απέκτησαν μεγάλη σημασία τις δύο τελευταίες δεκαετίες [2].

Γενικά, ένα σύστημα ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων αποτελείται από:

- την κάθοδο που κατασκευάζεται συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα,
- την άνοδο στο κέντρο του αντιδραστήρα,
- το σύστημα τροφοδοσίας και ψύξης του αποβλήτου και
- το σύστημα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας

Η άνοδος κατασκευαζόταν παλαιότερα από γραφίτη λόγω του χαμηλού κόστους, ενώ σήμερα από κράματα ευγενών μετάλλων, συνήθως Τιτάνιο καλυμμένο με TiO_2 , Pt, Ru, Ro, Ir, SnO_2 . Η ηλεκτροχημική οξείδωση έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία αποβλήτων κλωστοϋφαντουργίας, στραγγισμάτων χρωματερών, αποβλήτων βυρσοδεψείων, αποβλήτων βιομηχανιών χρωμάτων, αστικών λυμάτων, αποβλήτων βιομηχανιών οινόπνευματων

ποτών και αποβλήτων ελαιοτριβείων [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται συχνά NaCl, αντιδραστήριο Fenton, Na₂SO₄, NaOH, H₂O₂ κ.ά.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Ηλεκτρολυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων

2.1.1 Εισαγωγικά

Η βιολογική επεξεργασία λυμάτων έχει γίνει η σημαντικότερη διαδικασία ελέγχου της ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος από τις οργανικές χημικές ουσίες από αστικές και βιομηχανικές πηγές ρύπανσης. Η βιοαποδομησιμότητα των οργανικών χημικών ουσιών σε εργοστάσιο επεξεργασίας λυμάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των χημικών ενώσεων που εμπλέκονται. Μερικές από τις χημικές ουσίες που εισέρχονται στα λύματα από βιομηχανικές διαδικασίες, είναι αποικοδομήσιμες σε τόσο μικρό βαθμό ώστε να διέρχονται από τις δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων και να συσσωρεύονται στο περιβάλλον.

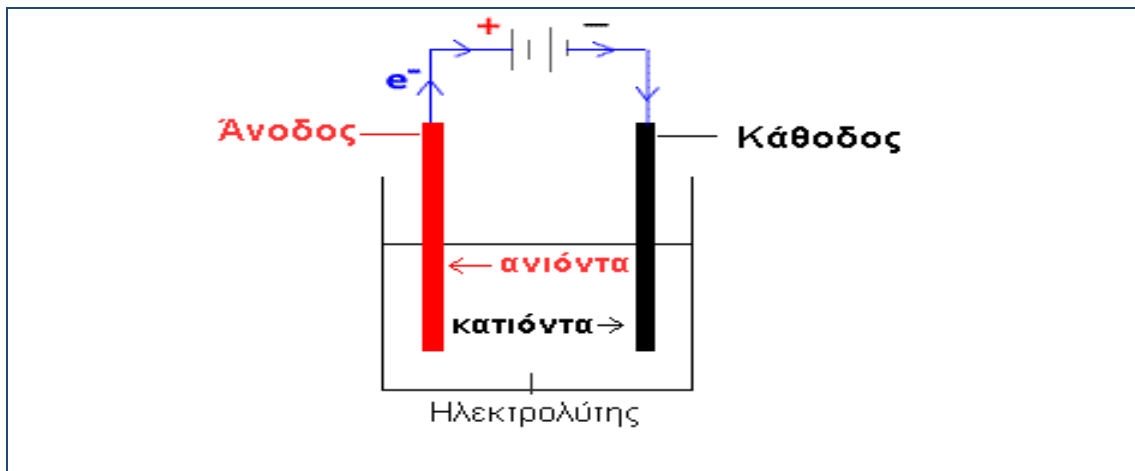
Στις περισσότερες χώρες έχει θεσπιστεί νομικό πλαίσιο για την απομάκρυνση συγκεκριμένου ποσοστού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) για μια μεμονωμένη κατηγορία αποβλήτων, με τη μέθοδο της βιολογικής επεξεργασίας. Στη Γερμανία για παράδειγμα, το ποσοστό αυτό ήταν 75% και στην Ελβετία 85%. Είναι πολύ πιθανό ότι οι κανονισμοί θα είναι αυστηρότεροι στο εγγύς μέλλον, συνεπώς είτε η βιομηχανική παραγωγή πρέπει να αλλάξει ή/και η επεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων, θα χρειαστεί επιπλέον διαδικασίες προκειμένου να συμμορφωθεί με τις νομικές απαιτήσεις [10].

2.1.2 Φαινόμενο ηλεκτρόλυσης

Ηλεκτρόλυση ορίζεται ως το φαινόμενο εκείνο, σύμφωνα με το οποίο όταν ένα υδατικό ομογενές διάλυμα τροφοδοτηθεί με ηλεκτρικό ρεύμα δημιουργώντας κύκλωμα με τη βοήθεια της ανόδου και της κάθοδο, προκαλεί τη μεταφορά μάζας και την εναπόθεσή της στα ηλεκτρόδια. Με τον τρόπο αυτό, στο υδατικό διάλυμα, συνυπάρχουν κατιόντα, τα οποία κατευθύνονται προς την κάθοδο καθώς και ανιόντα που κατευθύνονται προς την άνοδο. Συνεπώς, τα κατιόντα λαμβάνουν ηλεκτρόνια από την κάθοδο τα οποία αναπληρώνονται από την άνοδο και έτσι κλείνει το κύκλωμα. Η βασική διαδικασία της ηλεκτρόλυσης είναι η ανταλλαγή των ατόμων και των ιόντων από την αφαίρεση ή προσθήκη των ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα. Τα απαιτούμενα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης είναι διαφορετικής φυσικής κατάστασης από τον ηλεκτρολύτη και μπορούν να αφαιρεθούν με κάποια φυσική διεργασία.

Φαινόμενα τα οποία συναντώνται στη φάση της ηλεκτρόλυσης

- ❖ Όσο πιο μεγάλη είναι η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα τόσο πιο έντονα είναι τα ηλεκτρικά φαινόμενα.
- ❖ Για μεγαλύτερο δυναμικό, τα φορτία στην άνοδο και στην κάθοδο μεγαλώνουν επομένως τα ιόντα του διαλύματος έλκονται πιο έντονα παράγοντας μεγαλύτερο ηλεκτρικό ρεύμα.
- ❖ Όσο πιο μεγάλη είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων τόσο περισσότερο χρόνο χρειάζονται τα ιόντα να κατευθυνθούν προς αυτά, με αποτέλεσμα το ρεύμα του κυκλώματος να ελαττώνεται.



Σχήμα 1: Απεικόνιση συστήματος ηλεκτρόλυσης

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζονται όλα τα στοιχεία που αποτελούν τους συντελεστές για τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, καθώς και η ροή των ηλεκτρονίων, η οποία είναι πάντα από το θετικό φορτίο προς το αρνητικό.

Το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης γίνεται πιο ισχυρό, όταν:

- ❖ Συμμετέχουν δύο ή περισσότερα διαφορετικά μέταλλα σε ένα υδραυλικό δίκτυο
- ❖ Τα διάφορα μέταλλα έρχονται σε απευθείας επαφή μεταξύ τους, χωρίς παρεμβολή άλλου υλικού
- ❖ Η αγωγιμότητα του διακινούμενου υγρού είναι υψηλή
- ❖ Η θερμοκρασία του υγρού είναι υψηλή
- ❖ Τα μέταλλα που συμμετέχουν στο δίκτυο έχουν μεγάλη διαφορά δυναμικού μεταξύ τους
- ❖ Η επιφάνεια των μετάλλων είναι καθαρή από άλατα και άλλες επικαθίσεις

2.1.3 Χρήσεις Ηλεκτρόλυσης

Η ηλεκτρόλυση ως φαινόμενο, κυρίως λόγω των αποτελεσμάτων της, χρησιμοποιείται ευρέως σε αρκετούς τομείς. Ως μέσο ηλεκτροχημικής επεξεργασίας ορισμένων μιγμάτων, η ηλεκτρόλυση μετατρέπει τα μίγματα αυτά σε διαλύματα πιο αδρανή και μη-διαβρωτικά, είτε για την αυτούσια χρήση τους με προορισμό το περιβάλλον, είτε για την ένωσή τους με διαλύματα πιο σύνθετων ενώσεων, σε τομείς της ιατρικής που αφορούν την υγεία και τον καλλωπισμό του ανθρώπου. Μια κύρια χρήση του φαινομένου είναι αυτή της επεξεργασίας μιγμάτων, κυρίως αποβλήτων, σε οποιαδήποτε μορφή βιομηχανικής μονάδας, διεργασία με την οποία ασχολείται και η παρούσα εργασία, με σκοπό την μετέπειτα διάθεση του τελικού προϊόντος στο περιβάλλον με χαμηλότερα ποσοστά επικινδυνότητας και τοξικότητας του μίγματος.



Σχήμα 2: Χρήσεις ηλεκτρόλυσης

2.1.4 Ηλεκτροχημική μέθοδος

Η ηλεκτροχημική οξείδωση είναι η διαδικασία που συνιστάται μεταξύ άλλων ανταγωνιστικών διεργασιών επεξεργασίας λυμάτων, ως προ-επεξεργασία των βιολογικά ανθεκτικών συστατικών στο νερό, πριν την απόρριψή τους σε μονάδα βιολογικής/μηχανικής επεξεργασίας λυμάτων, χρησιμοποιώντας ισχυρά δραστικά οξειδωτικά, όπως το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η χαμηλή τρέχουσα απόδοση συναντάται συνήθως με υλικά ηλεκτροδίων όπως ο γραφίτης ή με διαστασιολογικά σταθερές ανόδους, όπως ευγενή μέταλλα (οξείδια) ή PbO, ενώ η επικάλυψη με τιτάνιο αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα της διαδικασίας.

Πίνακας 1: Απόδοση διαφορετικών υλικών της ανόδου στην ηλεκτροχημική οξείδωση

Anode	Pollutant	Current density (A/m ²)	CE (%)	Removal efficiency	Comment
Granular graphite	Phenol	0.03–0.32	70	70, 50% mineralization	5-month stable operation
Planar graphite	Phenol	10–100	24.6–63.5	6–17%, COD	NaOH as electrolyte
Pt or Ti/Pt	Phenol	300		30%, TOC	pH 12, initial concentration 1000 mg/l, in 0.25 M Na ₂ SO ₄
	Ammonia	8.5	53	95%	pH 8.2 using phosphate buffer, poor performance for organics
	Glucose 15 organics	100–900	15–20 5	30%	1 M H ₂ SO ₄
PbO ₂	Aniline	$I = 2$ A	15–40	>90% in 1 h	Initial concentration 2.7 mM, pH 2, packed bed of PbO ₂
	Phenol	$I = 1, 2, 3$ A		46–80%	Anodic cell: initial concentration 14–56 mM, in 1.0 sulfuric acid, packed bed of PbO ₂
Ti/PbO ₂	Phenol	300		40%, TOC	pH 12, initial concentration 1000 mg/l, in 0.25 M Na ₂ SO ₄
	Landfill leachate	50–150	30% for COD 10% for NH ₄ ⁺ –N	90% for COD 100% for NH ₄ ⁺ –N	
	Glucose	100–900	30–40	100%	1 M H ₂ SO ₄
	2-Chlorophenol	80–160	35–40	80–95%, COD	Pb ²⁺ formation, initial COD = 1000 mg/l, 25 °C
IrO ₂	Organic	Low	17		
	1,4-Benzoquinone				Rupture of rings only
	Chlorinated phenols	0.6 50	54 1.8		Na ₂ SO ₄
Ti/SnO ₂ –Sb ₂ O ₃	2-Chlorophenol	80–160	35–40	80–95%, COD	Oxalic acid as intermediates
	Glucose	100–900	<20	30%	1 M H ₂ SO ₄
	Phenol	300		100%	pH 12, initial concentration 1000 mg/l, in 0.25 M Na ₂ SO ₄
		500	58		70 °C, 10 mM CV method, similar to PbO ₂
Ebonex®	Landfill leachate				Similar to PbO ₂
	Trichloroethylene	Fixed potential 2.5–4.3 V	<32	10–70%	Stable in aqueous media, Ti ₄ O ₇ to TiO ₂

Η διάρκεια της οξείδωσης των συστατικών του αποβλήτου εξαρτάται από :

- τη σταθερότητα και συγκέντρωση των ρυπαντών,
- τη θερμοκρασία,
- το pH του διαλύματος,
- τον χρόνο ανακυκλοφορίας,
- το μέγεθος της ανόδου και
- την τάση και ένταση ρεύματος

2.2 Υγρά απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας

2.2.1 Γενικά

Οι μονάδες παραγωγής κλωστοϋφαντουργίας αντιμετωπίζουν δυσκολίες στο όριο απόρριψης των υγρών αποβλήτων τους, ιδίως λόγω της ύπαρξης διαλυμένων στερεών, ιοντικών αλάτων και βαρέων μετάλλων. Εμπόδιο αποτελούν επίσης σημαντικοί δείκτες ρύπανσης όπως το pH, το COD και το χρώμα. Επομένως, πιθανά προβλήματα που συνδέονται με την απόρριψη των χρωστικών ουσιών, αλλά και των προϊόντων αποδόμησης δημιουργούν ανησυχία. Έχει καταγραφεί ότι περίπου 5 τόνοι υγρών αποβλήτων βαφών από μονάδες παραγωγής κλωστοϋφαντουργίας απορρίπτονται κάθε χρόνο (Brown, 1987)[11].



Εικόνα 1: Απορρίμματα και υγρά απόβλητα μονάδας παραγωγής κλωστοϋφαντουργίας

Τα υγρά απόβλητα αποτελούν την κυριότερη πηγή αποβλήτων στα βαφεία – φινιριστήρια. Τα λύματα περιλαμβάνουν νερό έκπλυσης, αλκαλικά απόβλητα από την προετοιμασία, υπολείμματα βαφών, ενώ περιέχονται μεγάλες ποσότητες άλατος, οξέων ή βάσεων. Η ποσότητα και η ποιότητα των υγρών αποβλήτων διαφοροποιούνται ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί κάθε επιχείρηση. Τα

υγρά απόβλητα περιέχουν ένα σημαντικό αριθμό οργανικών τοξικών και επικίνδυνων ουσιών οι οποίες προέρχονται κυρίως από διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα στάδια της διαβροχής και έκπλυσης της πρώτης ύλης και στο πλύσιμο του εξοπλισμού. Οι συνηθέστερες οργανικές ουσίες είναι φαινόλες, ναφθαλίνη, τολουόλιο, τρι-χλωρο-αιθυλένιο, τετρα-χλωρο-αιθυλένιο, αιθυλο-βενζόλιο και διχλωρο-βενζόλιο. Εκτός από τις οργανικές ενώσεις επικίνδυνα απόβλητα αποτελούν και τα βαρέα μέταλλα που απαντώνται στις βαφές, ως συστατικά τους, ή ως παραπροϊόντα παραγωγής τους. Τα συνηθέστερα εντοπιζόμενα μέταλλα είναι χρώμιο, χαλκός, ψευδάργυρος, αρσενικό, κάδμιο, μόλυβδος, νικέλιο και υδράργυρος.

Στα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών συγκαταλέγονται και τα υπολείμματα των χρωστικών ουσιών, οι οποίες χρωστικές χρησιμοποιούνται στο στάδιο της βαφής των προϊόντων κλωστοϋφαντουργίας. Επίσης, στα λύματα υπάγονται και κατηγορίες ανόργανων αλάτων και βάσεων, τα οποία είναι απαραίτητα για τη σταθεροποίηση και το σχηματισμό της βαφής. Ειδικότερα, τα άλατα νατρίου συναντώνται σε κάθε φύση του νερού, είτε αυτό είναι πόσιμο, τρεχούμενο στις πηγές, στάσιμο είτε στα απόβλητα κάθε βιομηχανικής μονάδας. Η υπόδειξη που καθιστά την ύπαρξή των αλάτων αυτών επικίνδυνων είναι το όριο συγκέντρωσής τους σε mg/L στα απόβλητα και στο νερό. Μεγάλες συγκεντρώσεις τους προκαλούν αισθητές μεταβολές στο χρώμα, στη γεύση, την οσμή, την οξύτητα, τη θολερότητα, την αγωγιμότητα και τη σκληρότητα του νερού, αλλά και η διαπερατότητα του εδάφους επηρεάζεται αρνητικά με την αυξημένη συγκέντρωση νατρίου.

Εκτός από τα υγρά απόβλητα, από τα βαφεία – φινιριστήρια προκύπτουν μικρές ποσότητες αερίων αποβλήτων τα οποία όμως αποτελούνται από ευρεία γκάμα ενώσεων με αποτέλεσμα να καθίσταται αρκετά δύσκολος ο προσδιορισμός και η διαχείρισή τους. Οι αέριες εκπομπές στο χώρο παραγωγής των βαφείων-φινιριστηρίων περιλαμβάνουν

πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs), όξινα αέρια, ατμούς οξέων και βάσεων, διοξείδιο του χλωρίου, διαλύτες, σκόνες και ίνες, καθώς και σκόνες από τις χρωστικές ουσίες και τις βοηθητικές ύλες.

Σε ότι αφορά τα στερεά απόβλητα η ποσότητα που παράγεται σε μονάδες βαφείων-φινιριστηρίων είναι περιορισμένη και περιλαμβάνουν προϊόντα εκτός προδιαγραφών, υπολείμματα υφασμάτων, νημάτων, κλωστών και υλικά συσκευασιών πρώτων και βοηθητικών υλών.

2.2.2 Συνήθειες μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων

Οι παραδοσιακές μέθοδοι για την αντιμετώπιση αυτού του είδους των υγρών αποβλήτων είναι συνήθως οι βιολογικές, φυσικές και χημικές τεχνικές, καθώς και συνδυασμοί τους. Αναφέρονται χαρακτηριστικά: η προσρόφηση, βιολογική επεξεργασία, φωτοκατάλυση, ηλεκτροχημική μέθοδος, οζονισμός και η αντίδραση του Fenton [12, 13]. Παρόλα αυτά, έχει αναφερθεί ευρέως ότι πολλά χημικά προϊόντα νηματοβαφών αντιμετωπίζουν δυσκολία στην αποδόμηση με τη χρήση συμβατικών βιολογικών διαδικασιών επεξεργασίας.

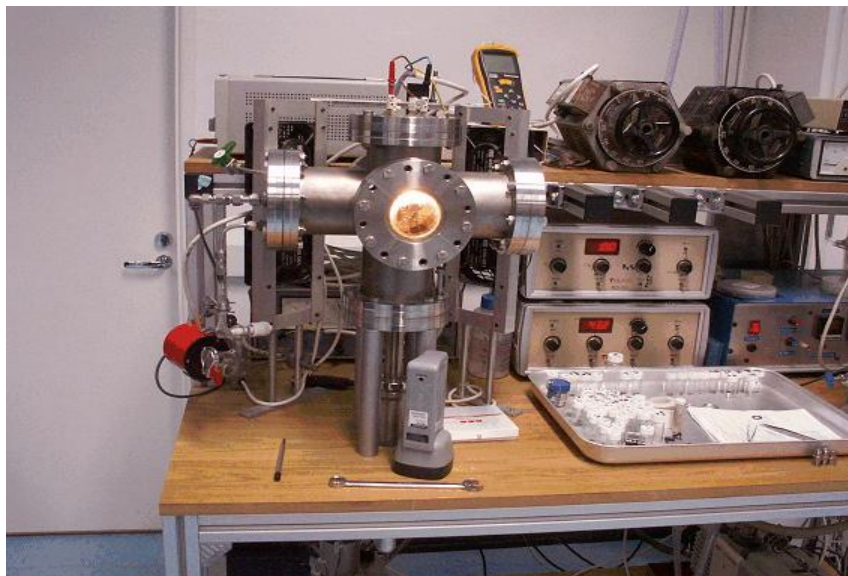
Έχει προηγηθεί μελέτη πολλών προηγμένων επεξεργασιών σε διαφορετικά είδη υγρών αποβλήτων [14]. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές παρουσιάζονται ως μια αποτελεσματική, οικονομική, ευρέως εφαρμόσιμη και ασφαλής εναλλακτική λύση με απλό εξοπλισμό, χαμηλή θερμοκρασιακή απαίτηση και χωρίς σχηματισμό λυματολάσπης για την αντιμετώπιση των υγρών αποβλήτων, τα οποία φέρουν υψηλά φορτία οργανικών ενώσεων. Η μεταχείριση αυτή αποφέρει συνολική αποδόμηση των ενώσεων προς CO₂ και H₂O ή τουλάχιστον μια σημαντική μείωση στην τοξικότητα. Μια άμεση ανοδική διαδικασία ή μια

έμμεση ανοδική οξείδωση μέσω της παραγωγής οξειδωτικών ουσιών όπως οι ρίζες υδροξυλίου, το όζον, κλπ., καταστρέφει συνήθως οργανικούς και τοξικούς ρύπους που περιέχονται στα λύματα, όπως χρωστικές ουσίες και φαινόλες. Για τη διαδικασία ηλεκτρο-οξείδωσης χρησιμοποιούνται πλέον ηλεκτρόδια τιτανίου, τα οποία καλύπτονται από πολύ λεπτές στρώσεις ηλεκτροχημικών ευγενών μετάλλων. Άλλα στοιχεία με τα οποία μπορούν να επικαλύπτονται τα ηλεκτρόδια είναι το Ρουθίνιο, το Ρόδιο, ο Μόλυβδος και το οξείδιο του Κασσίτερου. Με την ηλεκτροχημική οξείδωση, γίνεται πλήρης ανοργανοποίηση των ρύπων που περιέχονται στα λύματα, μέσω της ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιώντας ανόδους όπως PbO_2 και BDD.

2.3 Άνοδος αδάμαντα εμπλουτισμένου με Βόριο (BDD)

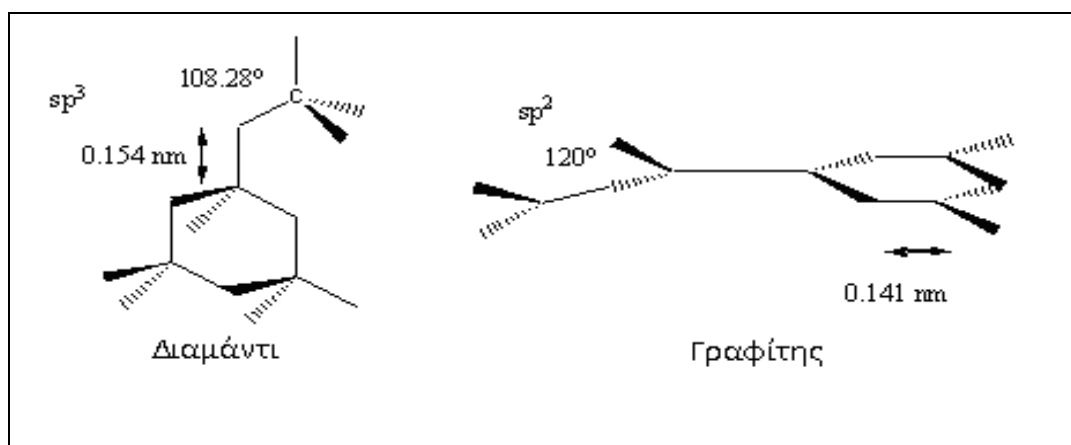
2.3.1 Διαδικασία κατασκευής

Τα ηλεκτρόδια αδάμαντα ενισχυμένου με Βόριο κατασκευάζονται από πολυκρυσταλλικό διαμάντι σχηματιζόμενο από χημικές μεθόδους ατμού (CVD-Chemical Vapour Deposition) με μια διαδικασία υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται με μικροκύματα. Σε αυτή τη διαδικασία, η αέρια φάση αποτελείται κυρίως από Υδρογόνο, Μεθάνιο και αέριο Βόριο, το οποίο ενεργοποιείται με τη χρήση ζεστών νημάτων. Μετά από μια ειδική διαδικασία προεπεξεργασίας, τα υποστρώματα των ηλεκτροδίων τοποθετούνται σε αυτή την αέρια φάση. Σε θερμοκρασίες υποστρώματος μεταξύ 600 °C και 900°C, γίνεται η σύσταση ενός κλειστού πολυκρυσταλλικού στρώματος διαμαντιού στην επιφάνεια του υποστρώματος αυτού. Το Βόριο προστίθεται στο στρώμα του διαμαντιού κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, συσχετίζοντας την ποσότητά του με την αγωγιμότητα.



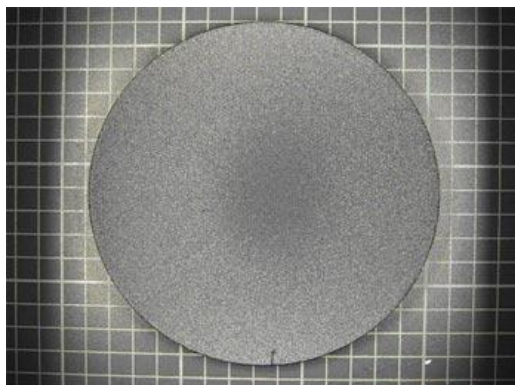
Εικόνα 2: Αντιδραστήρας CVD ζεστών νημάτων, με τη βοήθεια του οποίου κατασκευάζονται οι λεπτές επιφάνειες του BDD.

Όσον αφορά στη μορφή ενός BDD, το πλέγμα του διαμαντιού είναι τετραεδρικό, όπου κάθε άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με ομοιοπολικούς δεσμούς (sp^3) με τα «γειτονικά» άτομα, σχηματίζοντας μια ιδιαίτερα ισχυρή κρυσταλλική δομή (παρουσιάζεται παρακάτω). Ορισμένα άτομα άνθρακα στο πλέγμα αντικαθίστανται με Βόριο για την παροχή ηλεκτρικής αγωγιμότητας, εφόσον το Βόριο λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων έχοντας έλλειψη ηλεκτρονίων στην εξωτερική του στιβάδα.



Σχήμα 3: Απεικόνιση δομής διαμαντιού και γραφίτη

Τα επίπεδα ενίσχυσης του διαμαντιού με Βόριο είναι εύρους 10^{19} - 10^{21} άτομα/ cm^3 (έως 8000 ppm), με σκοπό να παρέχουν επαρκή αγωγιμότητα. Διατίθενται ως στερεά πλακίδια είτε ως επιχρίσματα με μια σειρά από κατάλληλα υποστρώματα που περιέχουν Πυρίτιο, Βολφράμιο, Νιόβιο, και Ταντάλιο.



Εικόνα 1: Παράδειγμα στερεού ηλεκτροδίου BDD

2.3.2 Ιδιότητες και μηχανισμός

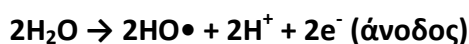
Στην ηλεκτροχημική οξείδωση, η ανάγκη για απαίτηση υψηλού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη μιας οικονομικά δεκτής οργανικής οξείδωσης, η οποία εξαρτάται σε αποφασιστικό βαθμό από ένα υλικό ανόδου ανθεκτικό στην οξείδωση. Η εφαρμογή μίας λεπτής επιφάνειας ηλεκτροδίου αδάμαντα ενισχυμένου με Βόριο (BDD), προσδίδει επαρκή αγωγιμότητα λόγω της ενίσχυσης αυτής με Βόριο. Επιπλέον είναι χημικά σταθερή ακόμα και σε πολύ υψηλό δυναμικό στο ηλεκτρόδιο.

Το BDD ανήκει στην κατηγορία μιας σειράς από υλικά ηλεκτροδίων. Αναπτύχθηκε ως εναλλακτική λύση, αντί της χρήσης ηλεκτροδίου από Υδράργυρο για ηλεκτραναλύσεις. Τα ηλεκτρόδια BDD διαθέτουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες συμπεριλαμβανομένης της ασφαλούς λειτουργίας, του υπόβαθρου χαμηλής έντασης ρεύματος, της υψηλής αντοχής σε επίχρισμα από ηλεκτρόδιο, της ευκολίας σε χημικές μεταβολές, της μακροπρόθεσμης σταθερότητας που διαθέτει και της σκληρής και επίπεδης επιφάνειας ως ηλεκτρόδιο.

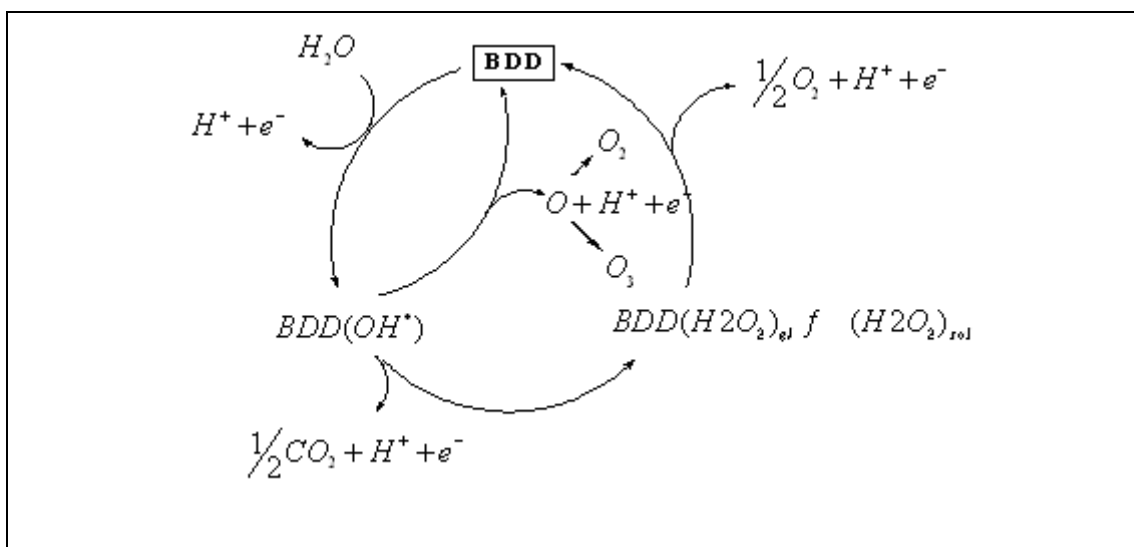
Το BDD ηλεκτρόδιο, το οποίο στην παρούσα μελέτη λειτουργεί ως άνοδος, έχει εξαιρετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Η σκληρή επιφάνειά του και η ανθεκτικότητά του στη φθορά ενισχύει την ικανότητά του για χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το ίδιο το διαμάντι παρέχει την απαραίτητη ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Τα ηλεκτρόδια BDD έχουν παθητικό χαρακτήρα στη φύση, με αποτέλεσμα να μην αλληλεπιδρούν ή να δημιουργούν δεσμούς με τους οργανικούς ρύπους, ενώ δεν καταλύουν την οξείδωση των ρύπων. Πιθανή επίτευξη άμεσης ανοδικής οξείδωσης υφίσταται στην περίπτωση της απογύμνωσης των ηλεκτρονίων με ομοιοπολικούς δεσμούς από τις ρυπογόνες ουσίες. Ωστόσο, το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των BDD ηλεκτροδίων είναι η δυνατότητα παραγωγής ενός ευρέος φάσματος οξειδωτικών ειδών

(κυρίως ρίζες υδροξυλίου) στην περίπτωση τροφοδότησης του συστήματος με ηλεκτρικό ρεύμα. Επιπλέον, το εξαιρετικό πλεονέκτημά τους για εφαρμογές στους ηλεκτροχημικούς τομείς, οδηγεί στην αποτελεσματική οξείδωση των οργανικών ενώσεων στους υδατικούς ηλεκτρολύτες. Ταυτόχρονα, οι παραγόμενες ρίζες του υδροξυλίου βρίσκονται σε αφθονία, ενώ ο ρυθμός αντίδρασής τους είναι υψηλός, λόγω της ισχυρής οξειδωτικής τους δράσης προς όλες τις οργανικές ενώσεις. Τα ισχυρότερα οξειδωτικά είδη λουπών, σχηματίζονται στην άνοδο με τον ακόλουθο τρόπο:

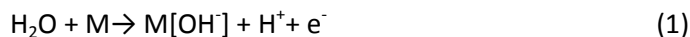


Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, τα υγρά απόβλητα περιέχουν ενώσεις όπως χλωριούχα, θειικά, ανθρακικά, υπεροξειδιθειικά και υπεροξοανθρακικά. Οι προαναφερθείσες ουσίες είναι τα ισχυρά οξειδωτικά που παράγονται μέσα στον αντιδραστήρα. Ακόμη και το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το όζον παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

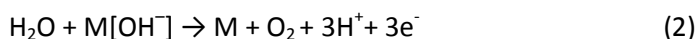


Σχήμα 4: Απεικόνιση των χημικών αντιδράσεων που εξελίσσονται.

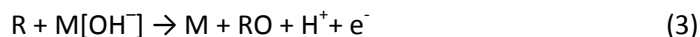
Η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων από την άνοδο που λαμβάνει μέρος δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$), οι οποίες απορροφούνται από τις ενεργές πλευρές της επιφάνειας του ηλεκτροδίου M είναι η εξής [15]:



Πολύ κοντά στην περιοχή της ανόδου η κύρια αντίδραση κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι η παραγωγή οξυγόνου, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η ηλεκτροχημική οξείδωση των υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν οργανικά υλικά από τη χρήση κλασικών ανόδων (Ti/Pt, Ti/PbO, Ti/IrO₂,...) γίνεται σε δυο βήματα [15]: Το πρώτο βήμα είναι η αντίδραση (1), και στη συνέχεια η υδροξυλική ρίζα οξειδώνει το οργανικό υλικό:



όπου RO είναι το οξειδωμένο οργανικό υλικό, το οποίο παράγεται συνέχεια από τις υδροξυλικές ρίζες, και οι οποίες δημιουργούνται επίσης συνέχεια, όσο διαρκεί η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων από την άνοδο.

2.3.3 Μελέτες και εφαρμογές

Αρκετές μελέτες διεξάχθηκαν με BDD ηλεκτρόδιο για τη διερεύνηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς διαφορετικών ειδών ρύπων στην υδατική φάση, όπως φαινολικές ενώσεις, ανόργανες χημικές ουσίες που περιέχουν άζωτο, φυτοφάρμακα και φαρμακευτικά προϊόντα, χημικές ουσίες ενδοκρινικών διαταραχών (ECDs), επιφανειο-δραστικές ουσίες, βαφές, καρβοξυλικά οξέα, αμινοξέα και διαλυτά πολυμερή οργανικά. Αποτέλεσμα των μελετών είναι η απόδειξη ότι το συγκεκριμένο αυτό υλικό αποτελεί ένα εξαιρετικό υλικό ως

ηλεκτρόδιο με αυξημένες δυνατότητες εφαρμογής του στον τομέα της ηλεκτροχημείας και της περιβαλλοντικής επιστήμης.

Έπειτα από εκτενή έρευνα, η λεπτή μεμβράνη ηλεκτροδίου από διαμάντι ενισχυμένο με βόριο παρουσιάζει πλεονεκτήματα όσον αφορά στην εφαρμογή του:

- ❖ Μεγάλη πιθανότητα επισφαλούς λειτουργίας σε υδατικό ηλεκτρολύτη, αναφορικά με ηλεκτροχημικά φαινόμενα.
- ❖ Υψηλή μηχανική αντοχή και αντοχή στη διάβρωση (ακόμη και στην περίπτωση επικάλυψης με μάζα στην άνοδο σε όξινα διαλύματα).
- ❖ Υψηλή αντοχή στην απενεργοποίηση της διαδικασίας από πιθανές ακαθαρσίες ή ιζήματα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα ανταπόκρισης.
- ❖ Σε επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος, το ηλεκτρόδιο BDD είναι σχετικά φιλικό.

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Συνθετικό απόβλητο

Εργαστηριακά παρασκευάστηκε μίγμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε σε κάθε σειρά αναλύσεων ηλεκτρόλυσης και αποτελεί ουσιαστικά ένα τεχνητό απόβλητο βιομηχανικής μονάδας παραγωγής συνθετικών χρωμάτων (κλωστοϋφαντουργίας). Χαρακτηρίζεται οργανικό λόγω της σύστασής του, αποτελούμενο από 16 χρωστικές ουσίες του εμπορίου και 3 χημικές ενώσεις Νατρίου (ανόργανα άλατα και βάσεις), βάσει της σύστασης των πραγματικών αποβλήτων μιας μονάδας κλωστοϋφαντουργίας. Για τη σύσταση του τελικού οργανικού μίγματος που χαρακτηρίζεται ως «Stock», οι συνολικά 19 ουσίες αφού ζυγίστηκαν σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας, προστέθηκαν με προσοχή σε ογκομετρική φιάλη όπου προστέθηκε απιονισμένο νερό, ώστε να συμπληρωθούν τα 2,5 λίτρα συνολικού διαλύματος stock. Στη συνέχεια το διάλυμα το οποίο χαρακτηρίζεται από μπλε-μαύρο χρώμα, τοποθετήθηκε σε δοχείο με εξωτερικό περίβλημα σκούρου χρώματος, ώστε να προστατευτεί το εσωτερικό διάλυμα από το ηλιακό φως.

Πίνακας 2: Είδη συστατικών συνθετικού αποβλήτου

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)	Πραγματική μάζα (mg)
Remazol Black (B)	154	397,5
Remazol Red (RB)	37,3	93,25
Remazol Golden Yellow (RNL)	20,3	50,75
Cibacron Black (WNN)	94,2	235,5
Cibacron Red (FN-R)	0,1	0,25
Cibacron Blue (FN-G)	0,6	1,5
Drimaren Red (K-8B)	6,7	16,75
Drimaren Scarlet (K-2G)	9,4	23,5
Drimaren Yellow (K-2R)	12,1	30,25
Drimaren Navy (K-BNN)	5,6	14
Drimaren Yellow (K-4G)	12	30
Drimaren Orange (X-3LG)	0,1	0,25
Drimaren Blue (X-3LR)	0,05	0,125
Drimaren Violet (K-2RL)	0,3	0,75
Drimaren Red (K-4BL)	0,4	1
Drimaren Blue (K-2RL)	2,6	6,5
Na ₂ SO ₄	5500	13750
Na ₂ CO ₃	440	1100
NaOH	110	275

Οι χρωστικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του αποβλήτου ανήκουν σε τρεις κατηγορίες χρωμάτων κλωστοϋφαντουργίας που κυκλοφορούν στο εμπόριο για το χρωματισμό υφασμάτων κάθε είδους με συγκεκριμένες διεργασίες, με ολική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών από 361 mg/L. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι Remazol, Cibacron και Drimaren ακολουθούμενες από το χρώμα που χαρακτηρίζει την ένωση και συγκεκριμένο κωδικό, ώστε να εξειδικεύει τις ενώσεις, καθώς υπάρχει πλήθος αποχρώσεων ενός είδους.

3.2 Πραγματικό απόβλητο

Πραγματικό απόβλητο μονάδας παραγωγής νηματοβαφών χρησιμοποιήθηκε μονάχα σε ένα πείραμα, λόγω έλλειψης του εργαστηριακά παρασκευασμένου συνθετικού αποβλήτου, αλλά και για μερική σύγκριση των αποτελεσμάτων. Τα χαρακτηριστικά του αναλύονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3: Χημικά χαρακτηριστικά πραγματικού αποβλήτου [16].

Χημική παράμετρος	Τιμή	Μονάδα μέτρησης
pH	9	-
Αγωγιμότητα	7,23	mS/cm
BOD	171	mg O ₂ /L
COD	413	mg O ₂ /L
Αιωρούμενα Στερεά (SS)	30	mg/L
Διαλυμένο Οξυγόνο (DO)	0	mg/L
Χρώμα	389	mg Pt-Co/L
Χαλκός	0,04	mg Cu/L
Ολικό Χρώμιο	0,03	mg Cr/L

Αναφέρεται ότι στο πείραμα που χρησιμοποιείται πραγματικό απόβλητο, το αρχικό pH του αποβλήτου ήταν pH=8,52 ενώ μετά την προσθήκη καθορισμένων συγκεντρώσεων Περχλωρικού οξέος και υπερκάρθου νερού (για εκείνη τη σειρά αναλύσεων), το αρχικό pH του οργανικού διαλύματος πριν την ηλεκτρόλυση ήταν ελάχιστα μεγαλύτερο από τα προηγούμενα εκείνης της σειράς αναλύσεων.

3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

3.3.1 pH

Το pH ή αλλιώς η ενεργός οξύτητα είναι μια παράμετρος η οποία είναι καθοριστική για την εξέλιξη του πειράματος και την απόδοση του συστήματος, καθώς καθορίζει την οξύτητα του διαλύματος που ηλεκτρολύεται. Εργαστηριακά στην αρχή κάθε πειράματος, καταγράφεται η τιμή του pH, η οποία είναι σταθερή (και ίση με $\text{pH}=0,8$) για όλες τις σειρές αναλύσεων εκτός από εκείνη όπου ρυθμιζόταν η τιμή του πριν την υποβολή του σε ηλεκτρόλυση. Επίσης, καταγραφή της τιμής του pH γίνεται στο τέλος του τρίωρου πειράματος, όπου σε γενικές γραμμές οι τιμές κυμαίνονται σε αρκετά όξινο εύρος και παρουσιάζουν ιδιαίτερη ομοιότητα περισσότερο αυτές της ίδιας σειράς αναλύσεων. Οι μετρήσεις γίνονται με το μετρητή pH GLP 21 της εταιρίας Grison και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.3.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Η παράμετρος COD (Chemical Oxygen Demand) προσδιορίζει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται χημικά για την βιολογική και μη βιολογική οξείδωση υδατικών διαλυμάτων. Ουσιαστικά, η κάθε τιμή του προσδιορίζει το οργανικό φορτίο του διαλύματος δειγματοληψίας από την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου. Για την ανάλυση και τον τελικό υπολογισμό του COD στους ειδικούς σωλήνες που τοποθετούνται στον αναλυτή της συγκεκριμένης παραμέτρου, προστίθενται 2 mL από κάθε φιαλίδιο των δειγματοληψιών της ηλεκτρόλυσης. Η ανάλυση COD αφορά στις πέντε από τις επτά χρονικές στιγμές

δειγματοληψιών, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται μέτρηση COD του οργανικού διαλύματος προτού τεθεί σε ηλεκτρόλυση, καθώς και τιμή του αποβλήτου χωρίς τις πρόσθετες χημικές ενώσεις που προστίθενται για τις ανάγκες της ηλεκτρόλυσης. Είναι απαραίτητη η προσθήκη αρχικά 2 mL από υπερκάθαρο νερό σε ξεχωριστό σωλήνα, ώστε να αποτελέσει το «τυφλό» δείγμα. Ο κάθε σωλήνας, αφού προστεθεί σε αυτόν η ποσότητα των δειγματοληψιών, ανακινείται πολύ καλά, για να γίνει ομογενές το διάλυμα και τοποθετείται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150°C, στον αναλυτή COD της εταιρίας Hach. Την επόμενη ημέρα, όπου οι σωλήνες έχουν αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετούνται στο φορητό Φασματοφωτόμετρο DR/2010 της εταιρίας Hach, αφού έχει μηδενιστεί με τη βοήθεια του «τυφλού» διαλύματος. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων COD βρίσκονται εντός του εύρους 0-1500 ppm ή mg/L.

3.3.3 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)-Διαλυμένος Άνθρακας(DC)

Ο όρος TOC (Total Organic Carbon) είναι η παράμετρος η οποία αναφέρεται στον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα στα οργανικά υδατικά διαλύματα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ανάλυσης με τον αναλυτή TOC υπολογίζεται ο DC, ο διαλυμένος άνθρακας και όχι ο IC, ο ανόργανος άνθρακας. Γι' αυτό το λόγο, στον αναλυτή σε κάθε δείγμα, προηγούνται 10 min sparging, δηλαδή προσθήκη ποσότητας αέρα που δεν περιέχει άνθρακα, ώστε να εκλυθεί στην ατμόσφαιρα ο ανόργανος άνθρακας. Έχοντας υπόψη ότι ο διαλυμένος άνθρακας είναι το άθροισμα του ολικού οργανικού άνθρακα και του ανόργανου άνθρακα (TOC+TIC), τότε με τον αναλυτή, υπολογίζοντας τον DC, ουσιαστικά έχουμε το αποτέλεσμα του TOC.

Για τον υπολογισμό των τιμών της συγκέντρωσης του Total Organic Carbon (TOC), χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$\text{TOC} = [(0,0007 * \text{DC}) - 0,2138] * \frac{1}{\text{αραίωση}}$$

Έγινε χρήση δηλαδή των τιμών του διαλυμένου άνθρακα που λήφθηκαν από τον αναλυτή και της εκάστοτε αραίωσης που υπέστησαν τη συγκεκριμένη χρονική δειγματοληψία. Το κλάσμα το οποίο πολλαπλασιάζεται δίνει την ακέραια τιμή της αραίωσης.

Για την ανάλυση κάθε δείγματος στις 7 χρονικές στιγμές δειγματοληψίας από τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, γίνεται αραίωση του δείγματος, μεγαλύτερη στα αρχικά και πυκνότερα διαλύματα (1:10) και μικρότερη στα τελικά και αραιότερα διαλύματα (1:5). Η αραίωση 1:10 δηλώνει ότι το τελικό διάλυμα προς ανάλυση περιέχει 1 mL δείγματος και 9 mL υπερκάθαρο νερό. Ενώ στην αραίωση 1:5, το τελικό διάλυμα περιέχει 1 mL δείγμα και 4 mL υπερκάθαρο νερό.

Πριν από την ανάλυση οποιουδήποτε δείγματος, καθαρίζεται το μηχάνημα με ποσότητα υπερκάθαρου νερού. Στη συνέχεια, τοποθετείται προσεκτικά κάθε δείγμα για ανάλυση στον αναλυτή TOC-5000A της εταιρίας Shimadzu, όπου αναμένονται ο σχηματισμός 2 καμπύλων και παρουσιάζεται το εμβαδόν αυτών ως «area» σε ppm δίνοντας 2 τιμές. Ο μέσος όρος αυτών των 2 τιμών είναι το τελικό αποτέλεσμα του DC το οποίο καταγράφεται. Υπάρχει περίπτωση να υπολογιστεί μέσος όρος από 3 καμπύλες, σε περίπτωση όπου δεν υπάρχει επαναληψιμότητα στις 2 πρώτες τιμές των εμβαδών. Γενικά η περιοχή στην οποία υπολογίζονται όλες οι τιμές είναι η area 9.

3.3.4 Χρωματομετρία

Η μέτρηση του χρώματος ουσιαστικά είναι η μέτρηση της απορρόφησης συγκεκριμένου εύρους για μήκη κύματος 200 έως 800 nm για κάθε χρονική δειγματοληψία του πειράματος, μέσω του φασματοφωτόμετρου της εταιρίας Hach, τύπου D5000 UV-Vis. Για τη μέτρηση αυτή χρησιμοποιούνται μόνο 700 μL των δειγμάτων, τα οποία τοποθετούνται σε ειδικό φιαλίδιο εντός του μηχανήματος το οποίο δίνει μία τιμή απορρόφησης για κάθε τιμή μήκους κύματος διαγράφοντας μια χαρακτηριστική καμπύλη. Ως γενικό χαρακτηριστικό, οι πρώτες χρονικές δειγματοληψίες σε σχέση με το τρίωρο πείραμα που διεξάγεται, ακόμη και με γυμνό μάτι δίνουν την πληροφορία ότι το διάλυμα περιέχει χρώμα. Με το πέρασμα όμως του χρόνου, σε ένα μεγάλο ποσοστό, οι δειγματοληψίες δείχνουν σταδιακό αποχρωματισμό.

Το μηχάνημα μέτρησης της απορρόφησης παρέχει τη δυνατότητα λήψης των τιμών αυτών και καταγραφής τους σε αρχεία Excel όπου γίνεται ευκολότερη η παρατήρηση των ζευγών μήκους κύματος-απορρόφησης. Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μέτρησης χρώματος χρησιμοποιήθηκε ο Δείκτης Χρώματος, Color Number (CN), ο οποίος προσδιορίζει την αλλαγή χρώματος καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{CN} = \frac{\text{SAC}_{436}^2 + \text{SAC}_{525}^2 + \text{SAC}_{620}^2}{\text{SAC}_{436} + \text{SAC}_{525} + \text{SAC}_{620}}$$

Οι όροι SAC (Spectral absorbance coefficients) είναι συντελεστές οι οποίοι ορίζονται ως ο λόγος των αντίστοιχων τιμών απορρόφησης για μήκη κύματος 436, 525 και 620 nm για το συγκεκριμένο πάχος της κυψελίδας, όπου στην προκειμένη περίπτωση είναι 10 mm. Οπότε για τον υπολογισμό αυτών των συντελεστών:

$$SAC_{436} = \frac{\text{Αντίστοιχη τιμή απορρόφησης για 436 nm}}{\text{Πάχος κυψελίδας}}$$

$$SAC_{525} = \frac{\text{Αντίστοιχη τιμή απορρόφησης για 525 nm}}{\text{Πάχος κυψελίδας}}$$

$$SAC_{620} = \frac{\text{Αντίστοιχη τιμή απορρόφησης για 620 nm}}{\text{Πάχος κυψελίδας}}$$

3.3.5 Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, το σθένος τους, την κινητικότητα τους, τη συγκέντρωση τους, τη θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύματος. Τα διαλύματα των περισσότερων ανόργανων οξέων και βάσεων και όλων των αλάτων είναι σχετικά καλοί αγωγοί του ρεύματος. Αντίθετα τα μόρια των οργανικών ενώσεων, που δεν διίστανται όταν διαλυθούν στο νερό, άγουν ελάχιστα ή καθόλου το ηλεκτρικό ρεύμα.

Εργαστηριακά, η τιμή της αγωγιμότητας του οργανικού διαλύματος λήφθηκε μόνο στο τέλος της τρίωρης διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης, με το ειδικό ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο Mettler Toledo-Seven Easy, με μονάδες μέτρησης mSiemens/cm. Οι τελικές τιμές αγωγιμότητας των διαλυμάτων σε κάθε σειρά ανάλυσης του οργανικού διαλύματος παρουσιάζουν μια αντιστρόφως ανάλογη πορεία σε σχέση με το τελικό pH του διαλύματος. Δηλαδή σε χαμηλές τιμές pH (γύρω στο 0,58-0,63), η τιμή της αγωγιμότητας έχει τιμές γύρω στα 130-135 mSiemens/cm, ενώ για τιμές pH γύρω στο 1,5-3,7 η αγωγιμότητα έχει τιμές στο εύρος 20-30 mSiemens/cm. Στις ενδιάμεσες τιμές pH δηλαδή 1,5 > pH > 0,63, η αγωγιμότητα έχει τιμές γύρω στα 60 mSiemens/cm.

3.3.6 Λοιποί προσδιορισμοί

Στην παρούσα ηλεκτροχημική μελέτη, θεωρήθηκε αναγκαία η χρήση του καταναλισκόμενου φορτίου Q για κάθε επίδραση συγκεκριμένης παραμέτρου που εξετάζεται στις σειρές πειραμάτων που διεξάχθηκαν. Η ένταση ρεύματος που ρυθμίζεται προτού αρχίσει το πείραμα, τροφοδοτεί το σύστημα με ρεύμα, καταναλώνοντας συγκεκριμένα ποσά ενέργειας (φορτίου) καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το ρεύμα αυτό διαπερνά το διάλυμα, το οποίο λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης με αποτέλεσμα να καταναλώνονται ποσά ενέργειας κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Επομένως, το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο υπολογίζεται ως εξής:

$$Q = \frac{\text{ένταση ρεύματος} * \text{χρόνος}}{\text{όγκος διαλύματος}}, \quad \text{μονάδα μέτρησης: } \left(\frac{A * h}{L}\right)$$

Σε αυτή την εξίσωση, η ένταση ρεύματος είναι η εκάστοτε ένταση σε Amber, που ρυθμίζεται σε κάθε πείραμα, ο χρόνος είναι η χρονική στιγμή των δειγματοληψιών σε hours και ο όγκος του διαλύματος είναι σταθερός για κάθε πείραμα και ίσος με 0,121 L.

Η κατανάλωση ενέργειας (E_c) σε kWh/kg COD, η οποία συνδέεται με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο, προσδιορίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση [17]:

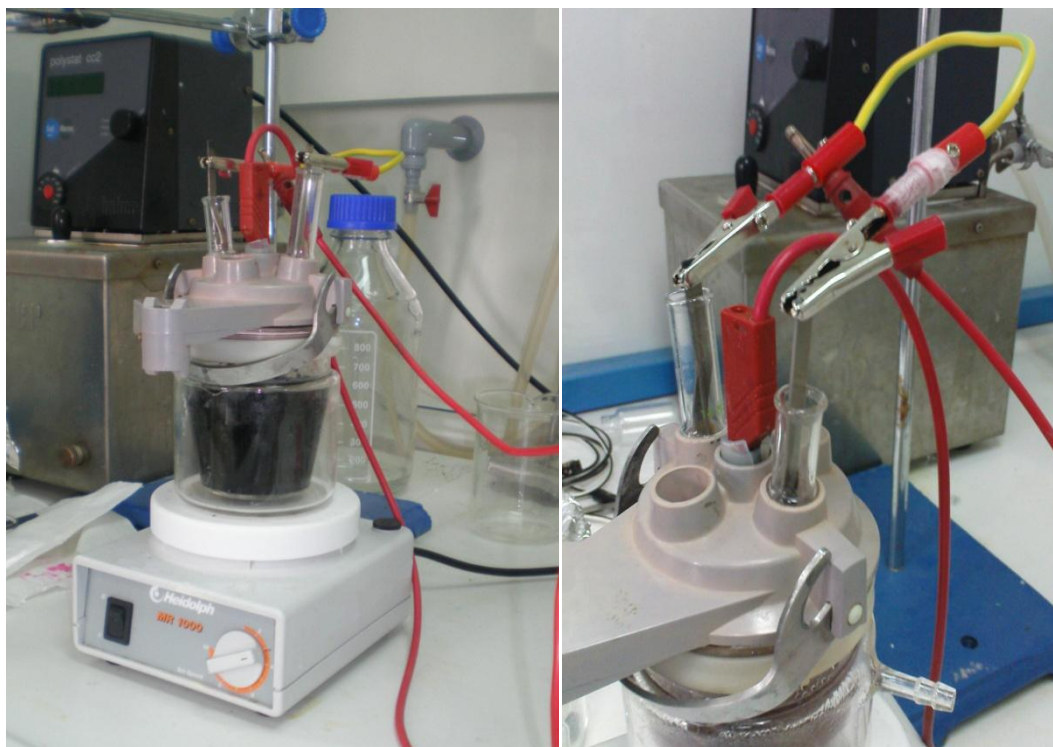
$$E_c = \frac{UI \frac{t}{60}}{[(COD_0 - COD)V]}$$

όπου U : μέση τάση που εφαρμόζεται (V), I : ένταση του ρεύματος σε (A), t : χρόνος επεξεργασίας (min), V : όγκος του υγρού (L), COD_0 και COD : τιμές Χημικής απαίτησης σε οξυγόνο ($g O_2/L$).

3.4 Πειραματική διάταξη

Ηλεκτρολυτικό κελί

Το ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από γυάλινο σώμα με διπλά τοιχώματα, ώστε με την προσθήκη νερού βρύσης (με ειδικούς λαστιχένιους σωλήνες) περιμετρικά του εσωτερικού τμήματος που τοποθετείται το διάλυμα για ηλεκτρόλυση, να επιτυγχάνεται διατήρηση θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Στο ανώτερο τμήμα του κελιού, τοποθετείται πώμα με ανοίγματα για την εισχώρηση των ηλεκτροδίων (της καθόδου) σε πορώδεις σωλήνες από πορσελάνη και του αδάμαντα (της ανόδου) εντός του διαλύματος. Επίσης, το πώμα διαθέτει επιπλέον άνοιγμα που διευκολύνει τις δειγματοληψίες.



Εικόνα 2: Φωτογραφία ηλεκτροχημικού κελιού, συνδεδεμένο με την τροφοδοσία ρεύματος, όπου το διάλυμα βρίσκεται σε ανάδευση, κατά την πειραματική διαδικασία της εργασίας.

Ρυθμιστής ρεύματος

Το ηλεκτρολυτικό κελί μέσω των ηλεκτροδίων, συνδέεται με καλώδια στον ρυθμιστή ρεύματος όπου τροφοδοτεί όλο το σύστημα με ρεύμα, το οποίο ρυθμίζει ο χρήστης στην τιμή που επιθυμεί. Ταυτόχρονα, λαμβάνεται τιμή για το δυναμικό σε Volt το οποίο καταγράφεται και ανάλογα με το είδος της ανάλυσης και επίδρασης συγκεκριμένου παράγοντα, κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος είτε μειώνεται ελάχιστα.

Αναδευτήρας

Λόγω της ανάμιξης ποσότητας του συνθετικού αποβλήτου με υπερκάθαρο νερό και ποσότητα ηλεκτρολύτη, είναι αναγκαία η ανάδευση του συνολικού διαλύματος πριν και καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, για την βέλτιστη ομογενοποίησή του. Σημειώνεται ότι δεν έγινε κάποια αύξηση της θερμοκρασίας από το συγκεκριμένο μηχάνημα.

Ρυθμιστής θερμοκρασίας

Για την εκτέλεση της ανάλυσης όπου ο παράγοντας που επιδρά στην πορεία της ηλεκτρόλυσης και στην μελέτη των αναλυτικών μεθόδων είναι η θερμοκρασία, έγινε χρήση ειδικού ρυθμιστή θερμοκρασίας. Ο ρυθμιστής αποτελείται από μια δεξαμενή αποθηκευμένου νερού, το οποίο ρυθμίζεται σε επιθυμητή θερμοκρασία και συνδέεται με το κελί, όπου ουσιαστικά μεταφέρεται η θερμότητα σε αυτό για την εκτέλεση των πειραμάτων.

3.5 Πειραματική διαδικασία

Ο νόμος της ηλεκτρόλυσης προσδίδει ενδιαφέρον για την εφαρμογή του σε οργανικό μίγμα που παρασκευάζεται στο εργαστήριο, έχοντας ως σκοπό τον πλήρη αποχρωματισμό του μίγματος με την παροχή συγκεκριμένων εντάσεων ρεύματος. Παρατηρείται βέβαια ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ρεύματος, τόσο πιο γρήγορα αποχρωματίζεται το οργανικό διάλυμα στην τρίωρη διάρκεια κάθε πειράματος, με περίπτωση του μη πλήρη αποχρωματισμού του διαλύματος. Ουσιαστικά, το ηλεκτρικό ρεύμα παρέχεται στο μίγμα που βρίσκεται στο ηλεκτροχημικό κελί μέσω του BDD ως άνοδο, το οποίο βυθίζεται στο μίγμα κεντρικά του κελιού και δύο γυάλινων στηλών εκατέρωθεν του διαμαντιού που στηρίζουν τις δύο καθόδους. Η συνδεσμολογία της ανόδου και των καθόδων είναι ίδια για κάθε πείραμα ηλεκτρόλυσης που αφορά το εργαστηριακά παρασκευασμένο οργανικό μίγμα.

Στην εργαστηριακή διαδικασία, πραγματοποιούνται τέσσερις σειρές πειραμάτων όπου ρυθμίζονται σε κάθε περίπτωση για τον ίδιο όγκο οργανικού διαλύματος, η ένταση του ρεύματος, η ποσότητα του Perchloric Acid, το αρχικό pH και η θερμοκρασία του διαλύματος προς ηλεκτρόλυση.

Προτού τεθεί σε λειτουργία η τροφοδοσία ρεύματος όπως και το χρονόμετρο, κάνουμε την πρώτη δειγματοληψία σε μηδενικό χρόνο. Σε κάθε δειγματοληψία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, αφαιρούνται 4 mL μέσα από το κελί και τοποθετούνται σε φιαλίδια, ενώ αμέσως μετά, προστίθενται κάθε φορά μέσα στο κελί 4 mL υπερκάθαρο νερό. Οπότε, για να τροφοδοτηθεί το σύστημα με ρεύμα και να αρχίσει το πείραμα, γίνεται αυτή η αρχική αφαίρεση και πρόσθεση των 4 mL.

Ρυθμίζοντας την ένταση του ρεύματος σε συγκεκριμένη τιμή και κρατώντας την σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος μετράται ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα: το

δυναμικό του διαλύματος, η θερμοκρασία, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) που είναι κατ' επέκταση ο διαλυμένος άνθρακας (DC). Γενικά για την κάθε περίπτωση αναλύσεων λαμβάνεται υπόψη το pH, η αγωγιμότητα και το χρώμα του τελικού διαλύματος μετά το τέλος κάθε πειράματος.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές πειραμάτων, όπου σε κάθε μία γίνεται ρύθμιση συγκεκριμένης παραμέτρου κρατώντας σταθερές κάποιες από τις υπόλοιπες παραμέτρους. Σκοπός των αναλύσεων αυτών είναι η παρατήρηση της πορείας της ηλεκτρόλυσης αλλά και των αναλυτικών μεθόδων-παραμέτρων που προαναφέρθηκαν.

3.5.1 Επίδραση έντασης ρεύματος

Έχοντας σωστή συνδεσμολογία του άνω πώματος του ηλεκτροχημικού κελιού με την τροφοδοσία ρεύματος, στο κελί προστίθεται το προς ηλεκτρόλυση διάλυμα, το οποίο αποτελείται από 115 mL «stock» και 6 mL Perchloric acid (περχλωρικό οξύ). Επομένως μέσα στο κελί βρίσκονται συνολικά 121 mL οργανικού μίγματος. Το κελί τοποθετείται σε αναδευτήρα χαμηλής ταχύτητας, χωρίς αύξηση θερμοκρασίας. Επομένως, για κάθε πείραμα αυτής της σειράς αναλύσεων, η ένταση του ρεύματος είναι η παράμετρος που μεταβάλλεται.

3.5.2 Επίδραση ποσότητας Περχλωρικού Οξέος

Σε αυτού του είδους την ανάλυση, ακολουθούνται ακριβώς οι ίδιες διαδικασίες, με μόνη διαφορά στη σύσταση του αρχικού οργανικού μίγματος. Συνεπώς, παρασκευάζεται οργανικό μίγμα με 115 mL Stock και συγκεκριμένη ποσότητα Περχλωρικού Οξέος και

υπερκάθαρου νερού, ώστε τελικά ο όγκος να είναι ίδιος με αυτόν της προηγούμενης ανάλυσης, δηλαδή 121 mL. Σημειώνεται ότι υπολογίζεται το αρχικό pH του οργανικού διαλύματος πριν την ηλεκτρόλυση.

3.5.3 Επίδραση pH

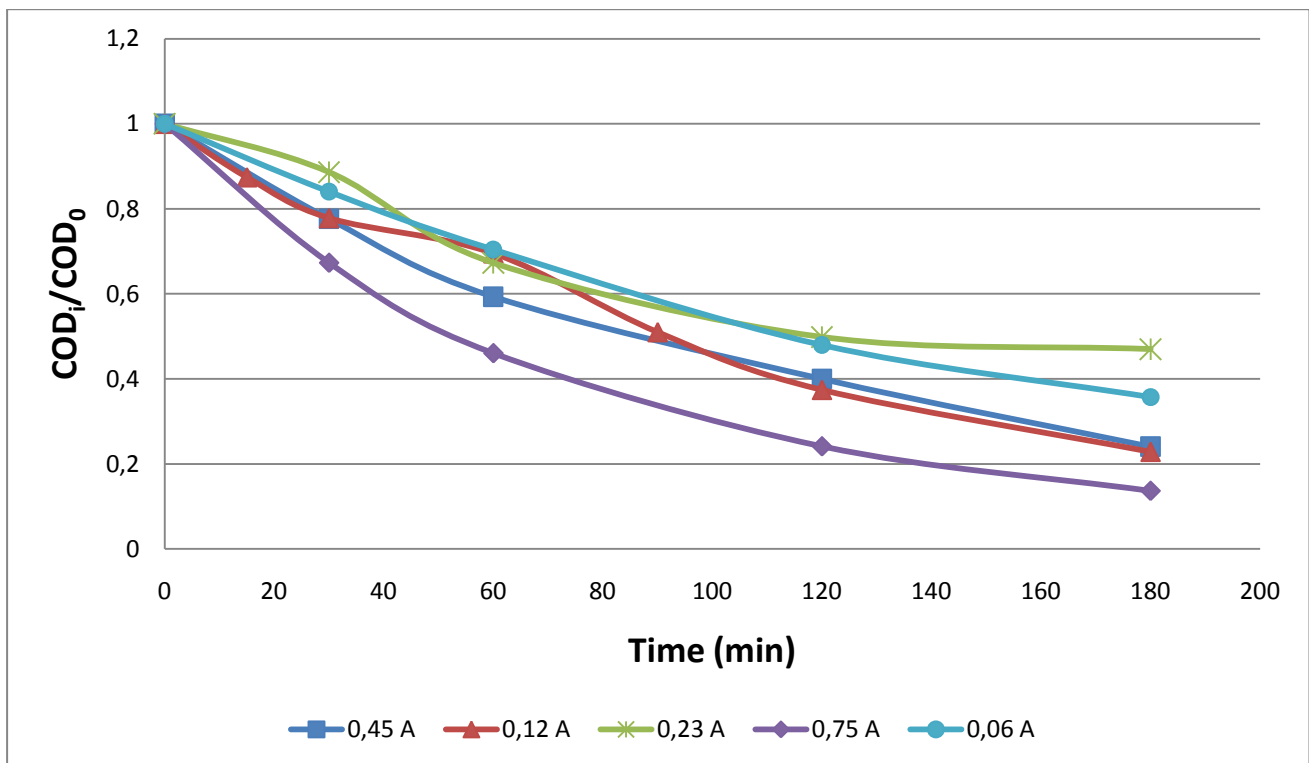
Η διαφορά σε αυτή την ανάλυση είναι η αρχική ρύθμιση του pH, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού pH-meter. Στο ηλεκτροχημικό κελί προσθέτονται 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid και 3 mL υπερκάθαρο νερό, με συνολικό όγκο 121 mL και το κελί υποβάλλεται σε ανάδευση. Αφού μετρηθεί το αρχικό pH του διαλύματος, προσθέτονται ελάχιστες ποσότητες (σταγόνες) από καυστικό Νάτριο (NaOH) συγκεκριμένης Κανονικότητας (N) το καθένα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν Κανονικότητα 2 N και 10 N. Η προσθήκη του καυστικού Νατρίου έχει ως σκοπό την αύξηση του pH του αρχικού διαλύματος σε συγκεκριμένες επιθυμητές τιμές.

3.5.4 Επίδραση Θερμοκρασίας

Σε αυτή τη σειρά αναλύσεων, πριν τροφοδοτηθεί το σύστημα με ρεύμα, ρυθμίζεται κάθε φορά η θερμοκρασία με ειδικό θερμαντικό μηχανήμα, ώστε να διατηρείται σταθερή σε κάποια τιμή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η σύσταση του οργανικού διαλύματος είναι ακριβώς η ίδια, έχοντας προσθέσει δηλαδή 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid και 3 mL υπερκάθαρο νερό, με συνολικό όγκο 121 mL.

4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.1 Επίδραση έντασης ρεύματος

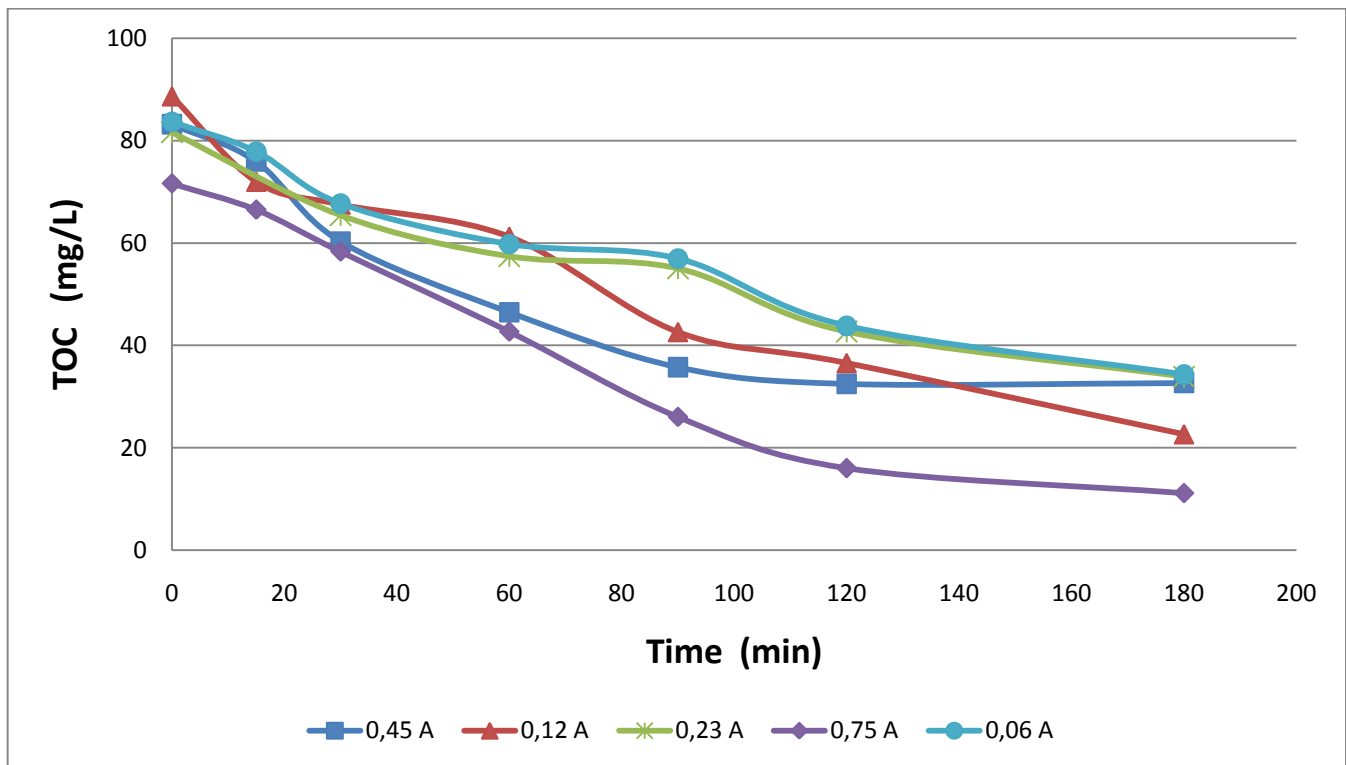


Γράφημα 1: Μεταβολή Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο (COD_i/COD_0) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 6 mL $HClO_4$. 0,45 A (■): $T=25^\circ C$, $pH(τελικό)=0,63$, Αγωγιμότητα(τελική)=131 mS/cm. 0,12 A (▲): $T=26^\circ C$. 0,23 A (✱): $T=23^\circ C$, $pH(τελικό)=0,58$, Αγωγιμότητα(τελική)=135,5 mS/cm. 0,75 A (◆): $T=25^\circ C$. 0,06 A (●): $T=26^\circ C$, $pH(τελικό)=0,58$, Αγωγιμότητα(τελική)=127 mS/cm.

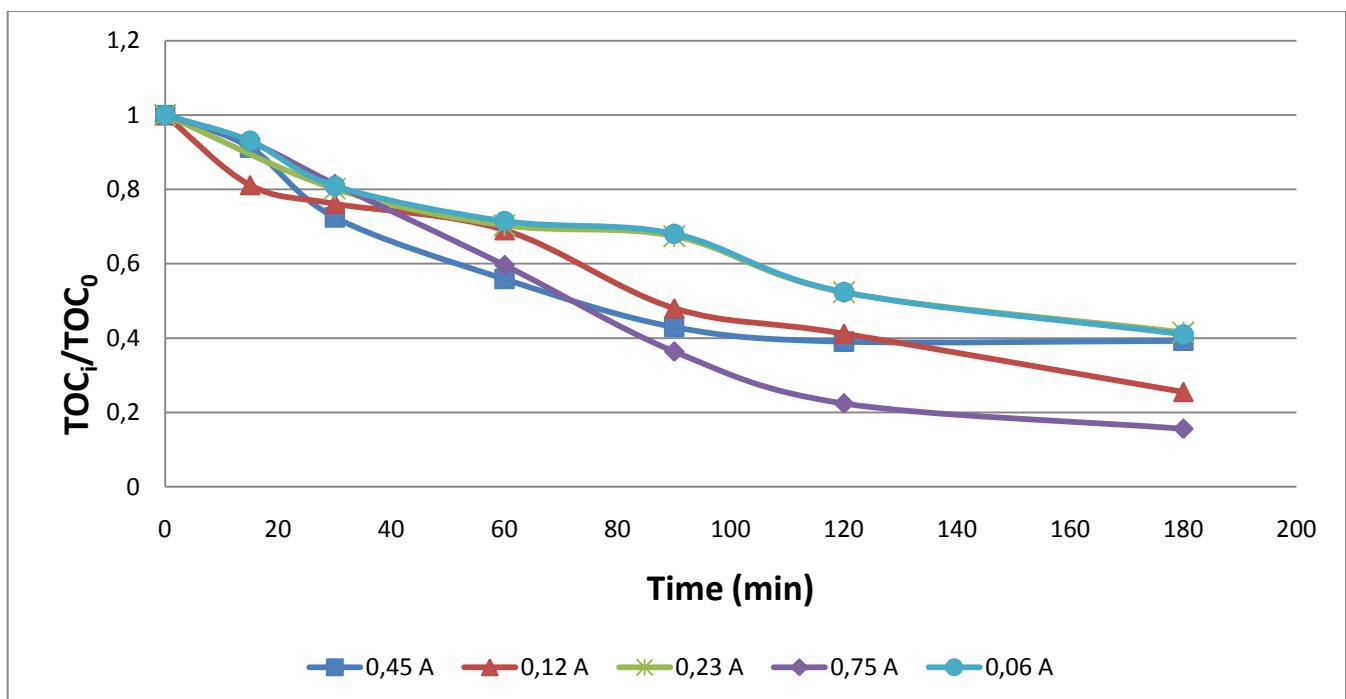
Η εξέταση του COD διευκολύνει την παρατήρηση της πορείας της συγκεκριμένης παραμέτρου για κάθε δειγματοληψία σε σχέση με το χρόνο, η οποία αναμένεται να παρουσιάζει μείωση, λόγω αποδόμησης της οργανικής ύλης και του οργανικού φορτίου στη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Επίσης, μείωση του COD υφίσταται λόγω της οξείδωσης των Αζωχρωμάτων που περιέχονται στο συνθετικό απόβλητο.

Βάσει του διαγράμματος (1), οι διαφορετικές καμπύλες παρουσιάζουν αποτελέσματα που προσδιορίζουν πόσο γρήγορα συγκεκριμένες εντάσεις ρεύματος συμβάλλουν στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από το διάλυμα μέσω της ηλεκτρόλυσης, είτε προσδιορίζουν το ποσό της ενέργειας που καταναλώνεται από την εκάστοτε ένταση ρεύματος. Επομένως, η ένταση ρεύματος 0,75 A αντιστοιχεί σε μία καμπύλη η οποία μειώνεται γρηγορότερα φτάνοντας αρκετά κοντά στο μηδέν, δίνοντας την πληροφορία ότι η χημική απαίτηση σε Οξυγόνο (COD) μειώνεται πολύ περισσότερο από ότι στις υπόλοιπες εντάσεις ρεύματος, δηλαδή μειώνονται τα ποσά οργανικού φορτίου. Η ίδια ένταση ρεύματος, ως μεγαλύτερη σχετικά με τις υπόλοιπες, έχει σαν χαρακτηριστικό την κατανάλωση περισσότερης ενέργειας για τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Αντίθετα, η καμπύλη των 0,23 A παρουσιάζει μια πορεία φθίνουσα μεν, αλλά αρκετά μακριά από το μηδέν, έχοντας τις υψηλότερες τιμές (COD) σχεδόν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, υποδηλώνοντας ότι το διάλυμα δεν υφίσταται σημαντική ανοργανοποίηση. Παραπλήσια πορεία εμφανίζει και η καμπύλη των 0,06 A όπου ταυτόχρονα δηλώνεται η μικρότερη κατανάλωση ενέργειας.

(A)



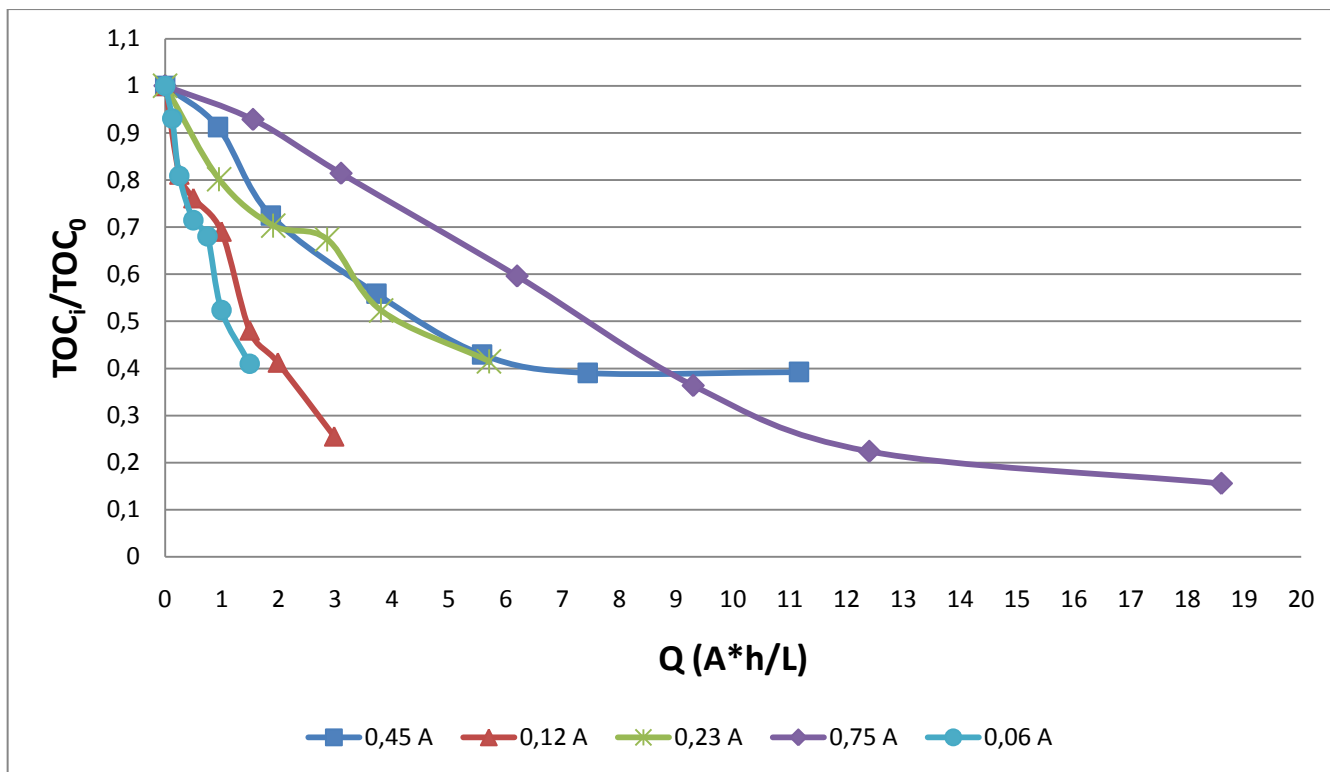
(B)



Γράφημα 2: (A) Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min, (B) μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 6 mL $HClO_4$. 0,45 A (■): $T=25^{\circ}C$, $pH(τελικό)=0,63$, Αγωγιμότητα(τελική)=131 mS/cm. 0,12 A (▲): $T=26^{\circ}C$. 0,23 A (✱): $T=23^{\circ}C$, $pH(τελικό)=0,58$, Αγωγιμότητα(τελική)=135,5 mS/cm. 0,75 A (◆): $T=25^{\circ}C$. 0,06 A (●): $T=26^{\circ}C$, $pH(τελικό)=0,58$, Αγωγιμότητα(τελική)=127 mS/cm.

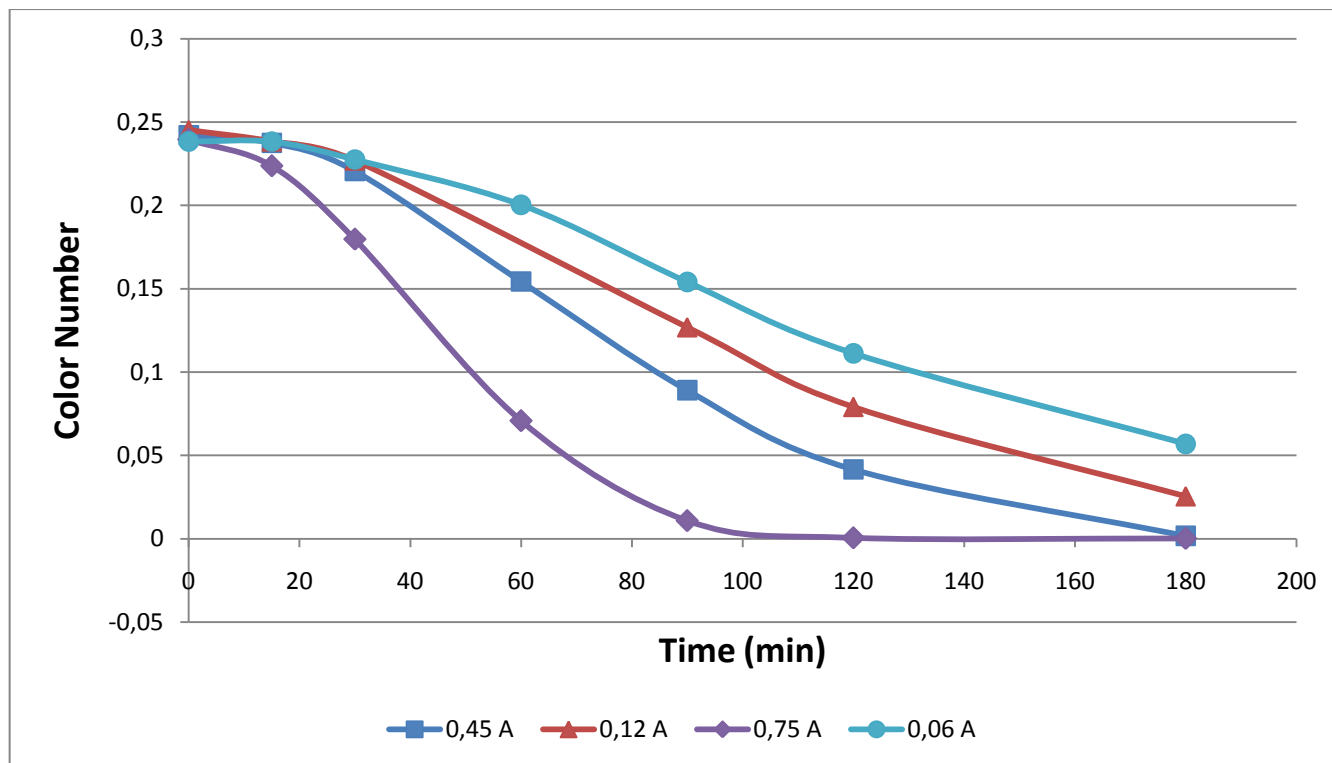
Η παράμετρος TOC για τους ίδιους λόγους με την παράμετρο COD μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος. Αυτό σημαίνει ότι όσο γρηγορότερα ο TOC παίρνει χαμηλές τιμές, τόσο πιο γρήγορα η οργανική ύλη υφίσταται αποδόμηση. Παρόλα αυτά, οι δύο παράμετροι (COD, TOC) δεν είναι απαραίτητο να μειώνονται εξίσου είτε με τον ίδιο βαθμό, καθώς οι οργανικές ενώσεις που αποτελούν το διάλυμα, υπάρχει περίπτωση να μην οξειδώνονται σε ίσους χρόνους. Στα πειράματα που διεξήχθησαν βέβαια, παρατηρείται μια αναλογία στην πορεία των παραμέτρων.

Παρατηρώντας το διάγραμμα (2A), εκτός από την ένταση 0,75 A, όλες οι υπόλοιπες καμπύλες αρχίζουν την πορεία τους από κοντινό εύρος τιμών, καταλήγοντας στα 180 min σε τιμές TOC, με περίπου την ίδια αύξουσα σειρά όπως και στο διάγραμμα του COD. Παρατηρείται και στα δύο διαγράμματα ότι η ένταση 0,23 A διαγράφει σχεδόν κοινή πορεία με την ένταση 0,06 A, καταλήγοντας σε περίπου στις ίδιες τιμές TOC μαζί με την ένταση 0,45 A, η οποία έχει χαμηλότερες τιμές Ολικού Άνθρακα σε όλο το πείραμα. Ως συμπέρασμα, η ένταση η οποία προκαλεί μεγαλύτερη ανοργανοποίηση στο διάλυμα είναι εκείνη των 0,75 A, η μεγαλύτερη που εφαρμόζεται στο σύστημα.



Γράφημα 3: Μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο Q ($A \cdot h/L$) για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 6 mL $HClO_4$. 0,45 A (■): $T=25^\circ C$, $pH(τελικό)=0,63$, Αγωγιμότητα(τελική)=131 mS/cm. 0,12 A (▲): $T=26^\circ C$. 0,23 A (✱): $T=23^\circ C$, $pH(τελικό)=0,58$, Αγωγιμότητα(τελική)=135,5 mS/cm. 0,75 A (◆): $T=25^\circ C$. 0,06 A (●): $T=26^\circ C$, $pH(τελικό)=0,58$, Αγωγιμότητα(τελική)=127 mS/cm.

Βάσει του διαγράμματος (3), σύμφωνα με τα επίπεδα του Ολικού Άνθρακα για κάθε ένταση ρεύματος, παρουσιάζονται οι τιμές του ηλεκτρικού φορτίου δηλαδή της καταναλισκόμενης ενέργειας στο σύστημα. Παρατηρείται ότι καμπύλες των οποίων τα επίπεδα του Ολικού Άνθρακα είναι χαμηλά, φτάνουν σε υψηλές τιμές ηλεκτρικού φορτίου και ενέργειας. Δηλαδή, σε υψηλές εντάσεις ρεύματος επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ανοργανοποίηση. Στην προκειμένη κατάσταση, η ένταση του ρεύματος είναι ανάλογη με την κατανάλωση ενέργειας. Δηλαδή όσο αυξάνεται η ένταση του ρεύματος που τροφοδοτεί το σύστημα, τόσο το ηλεκτρικό φορτίο που το διαπερνά είναι μεγαλύτερο, επομένως μέσω της ηλεκτρόλυσης προκαλείται μείωση των επιπέδων σε Ολικό Άνθρακα.

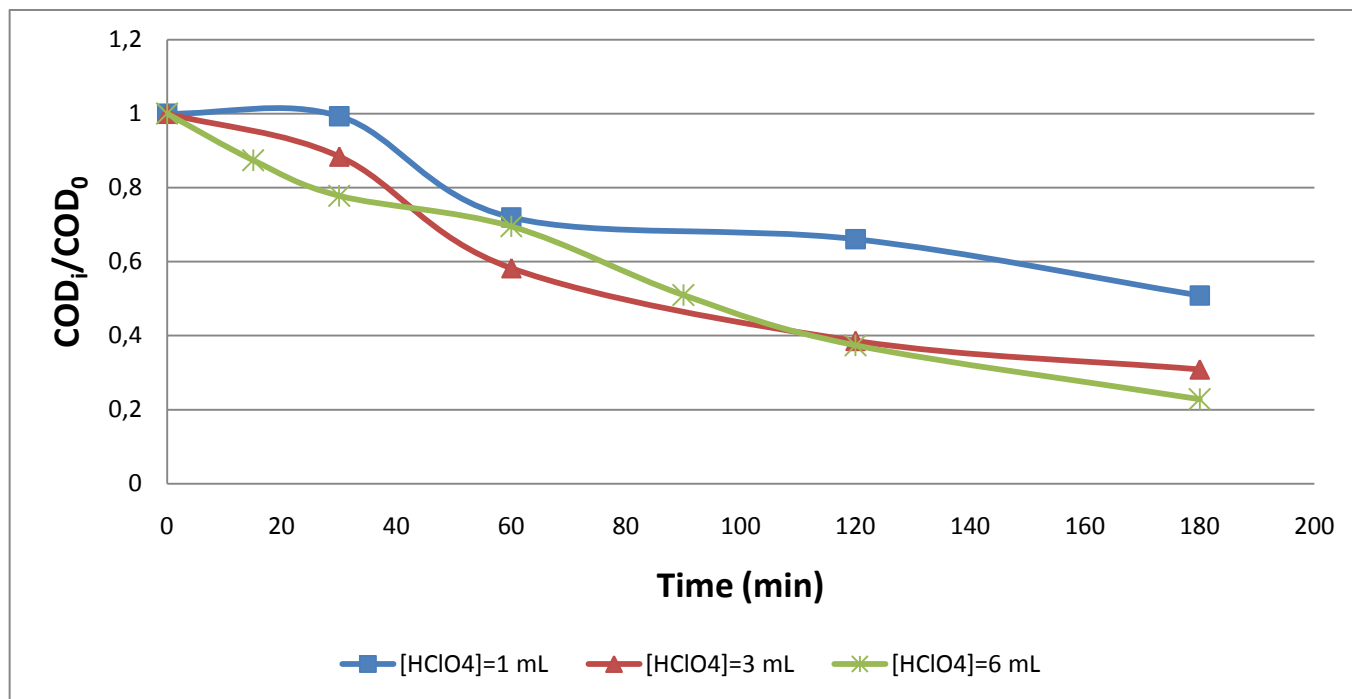


Γράφημα 4: Μεταβολή Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές εντάσεις ρεύματος. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 6 mL HClO_4 . 0,45 A (■): $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}(\text{τελικό})=0,63$, Αγωγιμότητα(τελική)=131 mS/cm. 0,12 A (▲): $T=26^\circ\text{C}$. 0,75 A (◆): $T=25^\circ\text{C}$. 0,06 A (●): $T=26^\circ\text{C}$, $\text{pH}(\text{τελικό})=0,58$, Αγωγιμότητα(τελική)=127 mS/cm.

Βάσει του διαγράμματος (4), η πορεία των αντίστοιχων καμπύλων εντάσεων ρεύματος προσδιορίζουν σε ποιες από αυτές υπάρχει γρηγορότερος αποχρωματισμός του διαλύματος στην ίδια χρονική διάρκεια του πειράματος.

Επομένως, δεδομένου ότι όλες οι καμπύλες αρχικά έχουν πανομοιότυπες τιμές, λόγω κοινής σύστασης του διαλύματος, καταλήγουν σε διαφορετικές τιμές. Συγκεκριμένα, η ένταση 0,75 A παρουσιάζει τη γρηγορότερη πορεία αποχρωματισμού, λόγω του ότι είναι η μεγαλύτερη ένταση ρεύματος που τροφοδοτεί το σύστημα, άρα καταναλώνει περισσότερη ενέργεια και αποχρωματίζει γρηγορότερα το διάλυμα. Η πορεία των υπόλοιπων καμπύλων δηλώνει ότι η ένταση ρεύματος είναι ανάλογη με τα επίπεδα και την ταχύτητα αποχρωματισμού του αποβλήτου. Βέβαια, η ένταση 0,12 A αν και έχει μικρή ταχύτητα αποχρωματισμού, δίνει χαμηλές τιμές του Δείκτη χρώματος.

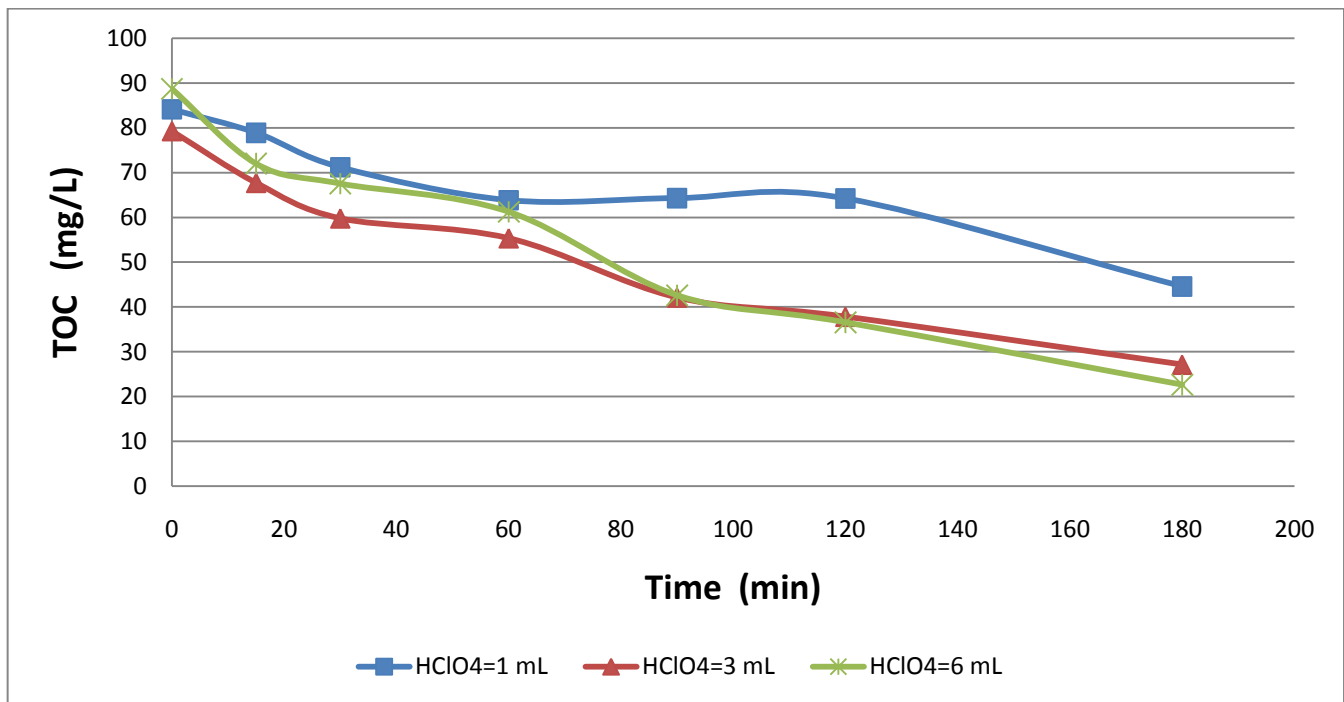
4.2 Επίδραση ποσότητας Περχλωρικού Οξέος



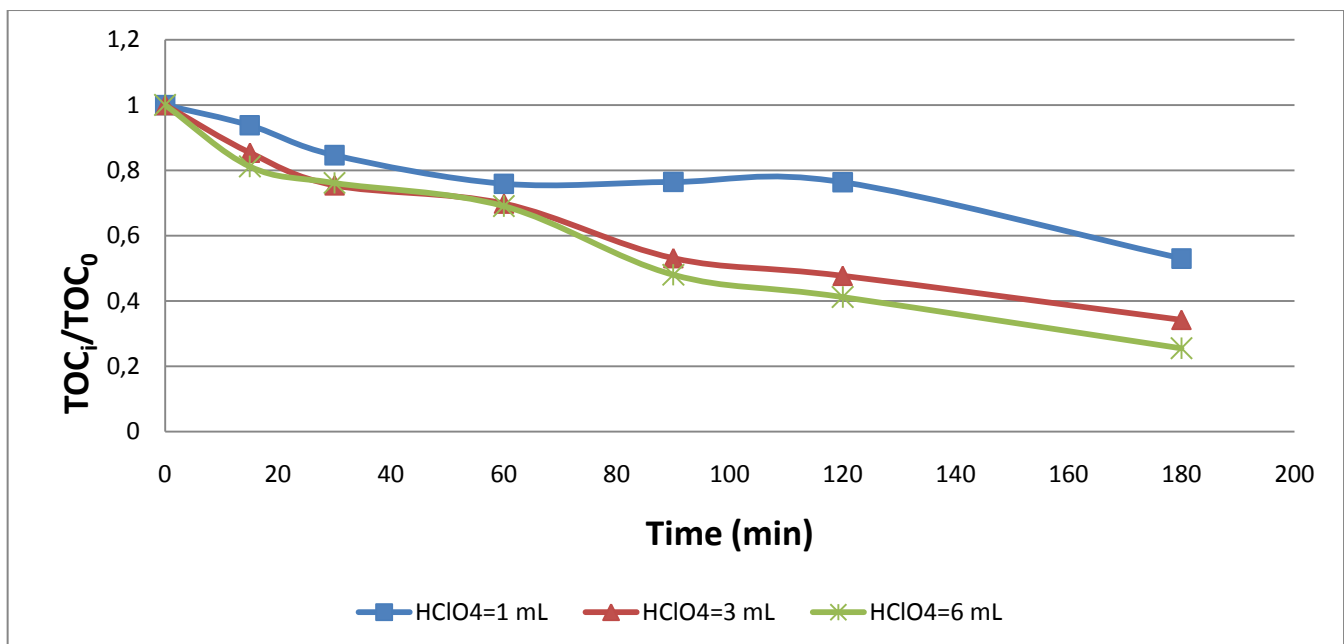
Γράφημα 5: Μεταβολή Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο COD_i/COD_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές όγκου Περχλωρικού Οξέος. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση και χαρακτηριστικά διαλυμάτων: (■) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 5 mL υπερκάρθαρo νερό, 1 mL $HClO_4$: $T=20^{\circ}C$, $pH(αρχικό)=0,95$, $pH(τελικό)=1,43$, Αγωγιμότητα(τελική)=23,8 mS/cm. (▲) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL υπερκάρθαρo νερό, 3 mL $HClO_4$: $T=20^{\circ}C$, $pH(αρχικό)=0,8$, $pH(τελικό)=2$, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (✱) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 6 mL $HClO_4$: $T=26^{\circ}C$.

Εξετάζοντας την επίδραση των διαφορετικών όγκων του Περχλωρικού Οξέος στην πορεία των τιμών του COD κατά τη διάρκεια του πειράματος, παρατηρούμε ότι η μικρότερη ποσότητά του, το 1 mL κρατά την παράμετρο COD στις υψηλότερες τιμές μέχρι και τα 180 min. Οι όγκοι 3 mL και 6 mL Περχλωρικού οξέος προκαλούν και αυτές μείωση των επιπέδων COD όπως και η προηγούμενη, αλλά σε χαμηλότερες τιμές στη διάρκεια των 3 ωρών. Επομένως, μεγαλύτερη ποσότητα Περχλωρικού οξέος αυξάνει την ταχύτητα της ηλεκτρόλυσης και της οξείδωσης των συστατικών του διαλύματος, επομένως μειώνεται η ανάγκη για οξυγόνο για την ηλεκτροχημική διαδικασία.

(A)

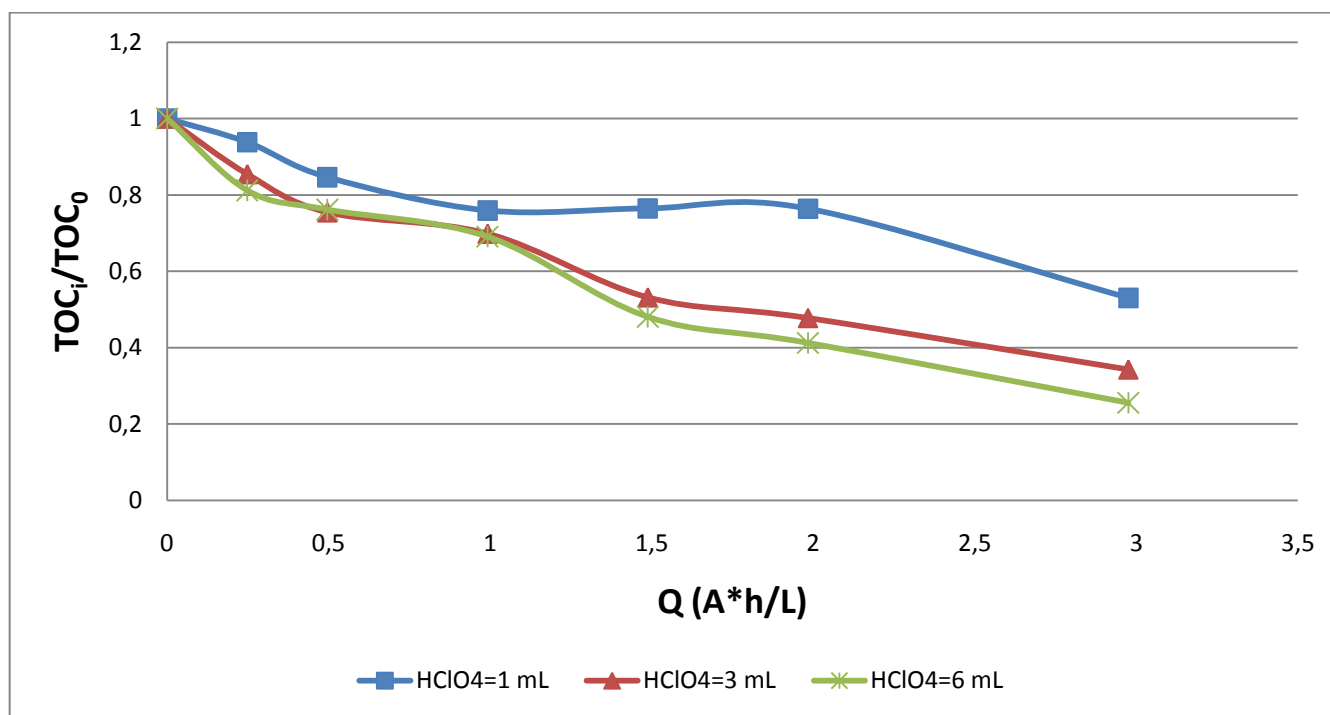


(B)



Γράφημα 6: (A) Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min, (B) μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές όγκου Περχλωρικού οξέος. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση και χαρακτηριστικά διαλυμάτων: (■) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 5 mL υπερκάθαρο νερό, 1 mL HClO₄: T=20°C, pH(αρχικό)=0,95, pH(τελικό)=1,43, Αγωγιμότητα(τελική)=23,8 mS/cm. (▲) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL υπερκάθαρο νερό, 3 mL HClO₄: T=20°C, pH(αρχικό)=0,8, pH(τελικό)=2, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (✱) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 6 mL HClO₄: T=26°C.

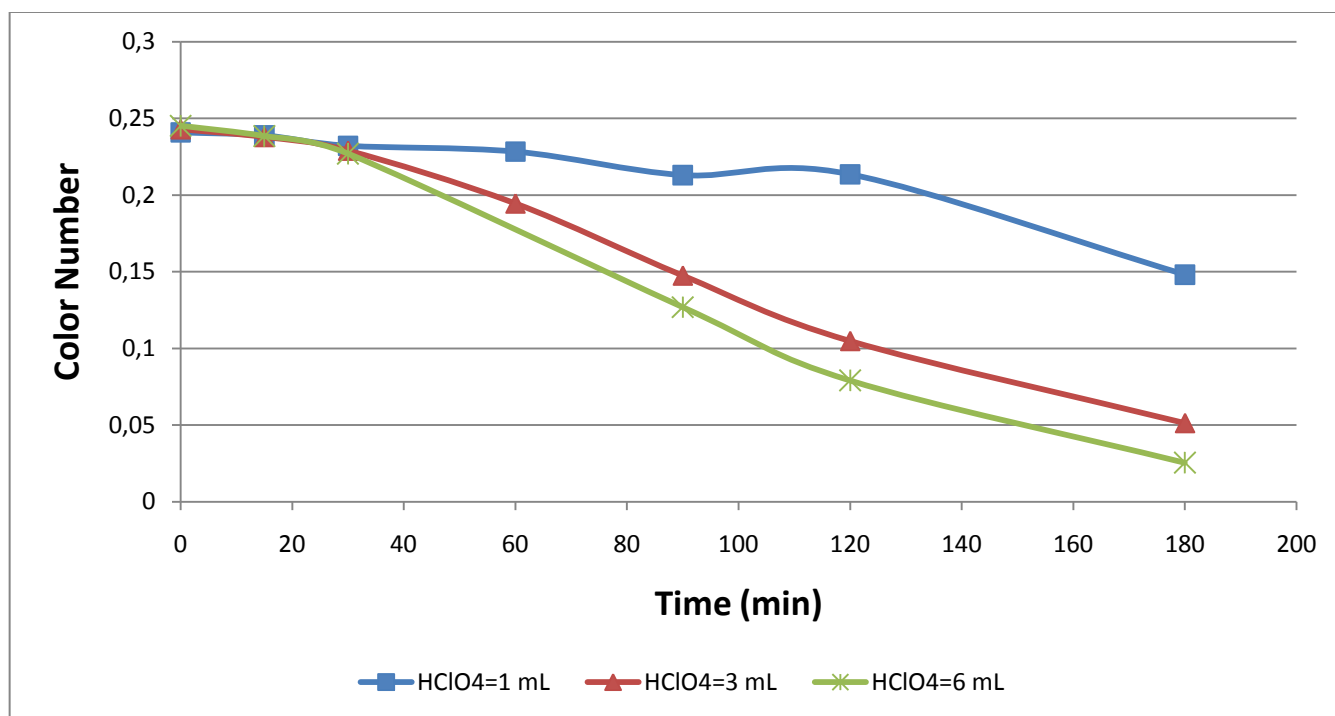
Τα επίπεδα των τιμών του Ολικού Άνθρακα των διαφορετικών συγκεντρώσεων είναι ανάλογα με αυτά της παραμέτρου COD, με την συγκέντρωση του 1 mL να έχει τις υψηλότερες τιμές και την συγκέντρωση των 6 mL τις χαμηλότερες. Δεδομένων των αποτελεσμάτων, επιβεβαιώνεται ότι όσο μεγαλύτερη ποσότητα Περχλωρικού οξέος προστεθεί, τόσο γρηγορότερα απομακρύνεται ο Ολικός Άνθρακας από το διάλυμα γεγονός που συνδυάζεται και με την χημική απαίτηση σε οξυγόνο διότι γίνεται γρηγορότερη οξείδωση των ενώσεων του διαλύματος.



Γράφημα 7: Μεταβολή Ολικού οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο Q ($A \cdot h/L$) για διαφορετικές τιμές όκου Περχλωρικού οξέος. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση και χαρακτηριστικά διαλυμάτων: (■) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 5 mL υπερκάρθαρo νερό, 1 mL $HClO_4$: $T=20^\circ C$, $pH(αρχικό)=0,95$, $pH(τελικό)=1,43$, Αγωγιμότητα(τελική)=23,8 mS/cm. (▲) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL υπερκάρθαρo νερό, 3 mL $HClO_4$: $T=20^\circ C$, $pH(αρχικό)=0,8$, $pH(τελικό)=2$, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (✱) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 6 mL $HClO_4$: $T=26^\circ C$.

Δεδομένου ότι σε αυτή τη σειρά αναλύσεων η ένταση του ρεύματος δεν κυμαίνεται αλλά είναι σταθερή και ίση με 0,12 A, το ηλεκτρικό φορτίο το οποίο έχει διαπεράσει το σύστημα στο τέλος του πειράματος είναι το ίδιο για κάθε περίπτωση συγκέντρωσης Περχλωρικού

οξέος. Επομένως, η πορεία των καμπυλών παρουσιάζουν την αναλογία της συγκέντρωσης του οξέος με τα επίπεδα του Ολικού Άνθρακα, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση τόσο αυξάνεται η απομάκρυνση του άνθρακα.

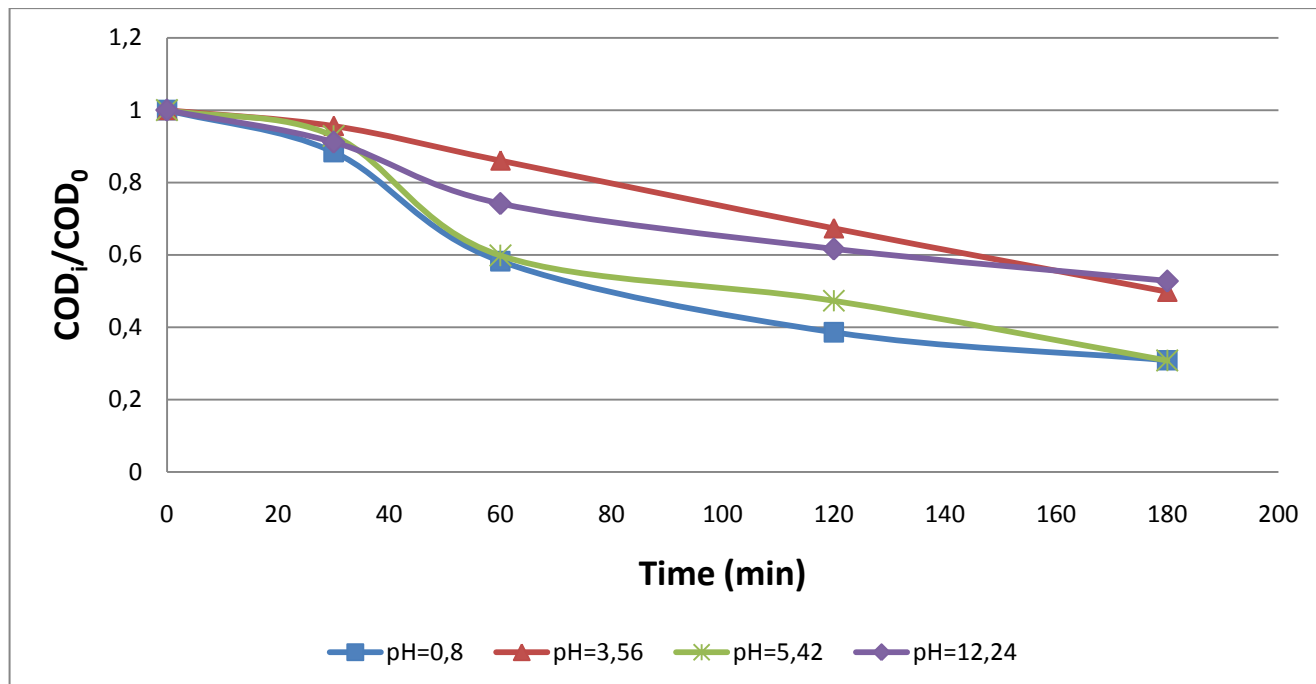


Γράφημα 8: Μεταβολή του Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές όγκου Περχλωρικού οξέος. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση και χαρακτηριστικά διαλυμάτων: (■) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 5 mL υπερκάθαρο νερό, 1 mL HClO₄: T=20°C, pH(αρχικό)=0,95, pH(τελικό)=1,43, Αγωγιμότητα(τελική)=23,8 mS/cm. (▲) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL υπερκάθαρο νερό, 3 mL HClO₄: T=20°C, pH(αρχικό)=0,8, pH(τελικό)=2, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (*) 115 mL συνθετικό απόβλητο, 6 mL HClO₄: T=26°C.

Παρατηρείται από τα πρώτα 30 min και μετά κατακόρυφη μείωση στις τιμές του CN για τις δύο μεγαλύτερες ποσότητες Περχλωρικού οξέος (3 και 6 mL) σε σχέση με το 1 mL που κρατάει μια σχεδόν σταθερή πορεία η οποία μειώνεται από τα 120 min και έπειτα καταλήγοντας σε αρκετά υψηλότερα επίπεδα χρώματος αντίθετα με τις άλλες δύο. Οι τελευταίες καταλήγουν στο τέλος του πειράματος με αρκετά χαμηλές τιμές CN δείχνοντας ότι αποχρωματίζονται γρηγορότερα αλλά όχι σε σημείο που να μηδενίζεται ο δείκτης χρώματος. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι εφόσον η ένταση του

ρεύματος σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν 0,12 A, οι τιμές του CN στο τέλος του πειράματος δεν θα μπορούσαν να είναι διαφορετικές από εκείνες της αντίστοιχης καμπύλης έντασης ρεύματος της προηγούμενης σειράς πειραμάτων και να μηδενιστεί ο δείκτης.

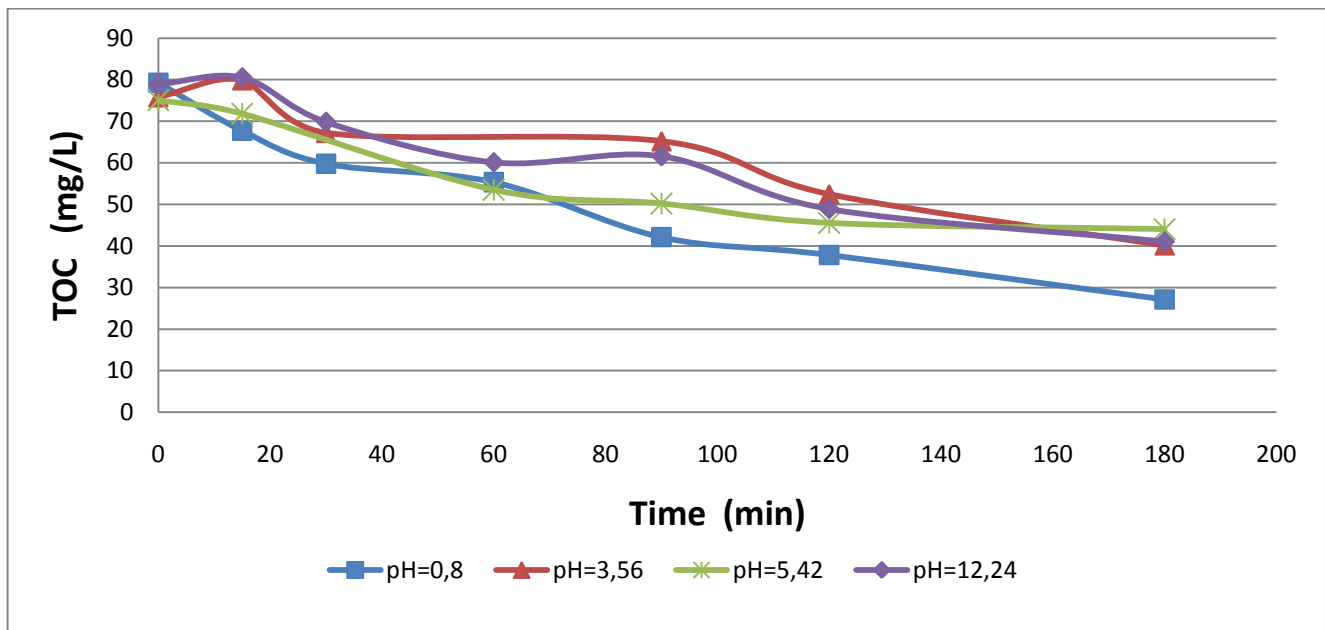
4.3 Επίδραση pH



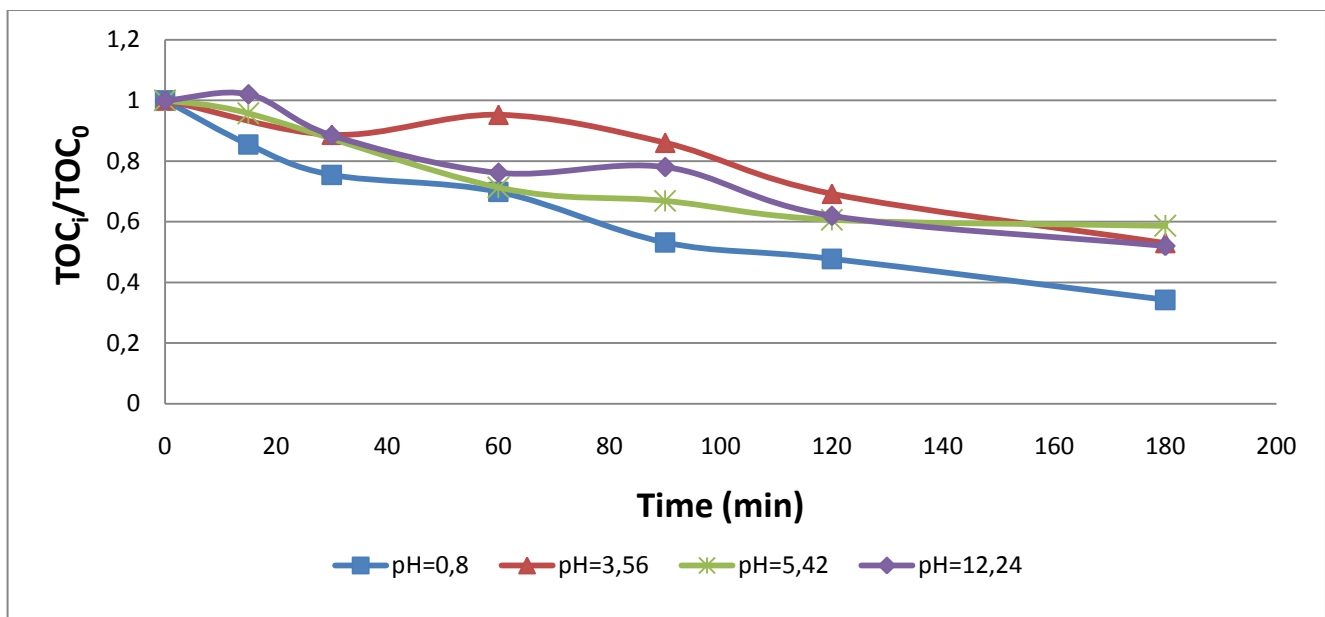
Γράφημα 9: Μεταβολή πηλίκου Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο COD_i/COD_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές pH. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL $HClO_4$, 3 mL υπερκάρθρο νερό. (■) $pH_0=0,8$: $T=20^\circ C$, $pH(τελικό)=2$, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (▲) $pH_0=3,56$: $T=20^\circ C$, $pH(τελικό)=2,28$, Αγωγιμότητα(τελική)=22,9 mS/cm. (✱) $pH_0=5,42$: $T=22^\circ C$, $pH(τελικό)=2,33$, Αγωγιμότητα(τελική)=23,4 mS/cm. (◆) $pH_0=12,24$: $T=22^\circ C$, $pH(τελικό)=1,57$, Αγωγιμότητα(τελική)=28,9 mS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα (9), δεν μπορεί να παρατηρηθεί κάποιου είδους αναλογία όσον αφορά τις τιμές pH που ρυθμίζονται αρχικά τα διαλύματα, με την μείωση των επιπέδων χημικής απαίτησης σε οξυγόνο. Κι αυτό γιατί το $pH=3,56$ παρουσιάζει μια πορεία με αρκετά υψηλές τιμές COD σε όλο το πείραμα, με ρυθμό μείωσης που είναι σταθερός. Αν λοιπόν εξεταστούν οι υπόλοιπες τιμές pH, παρατηρείται ότι όσο μικρότερη είναι η προσθήκη καυστικού Νατρίου ($NaOH$), δηλαδή χαμηλό pH, τόσο γρηγορότερα ελαττώνονται τα επίπεδα απαίτησης σε οξυγόνο ή αλλιώς οξειδώνονται γρηγορότερα οι χημικές ενώσεις του διαλύματος.

(A)



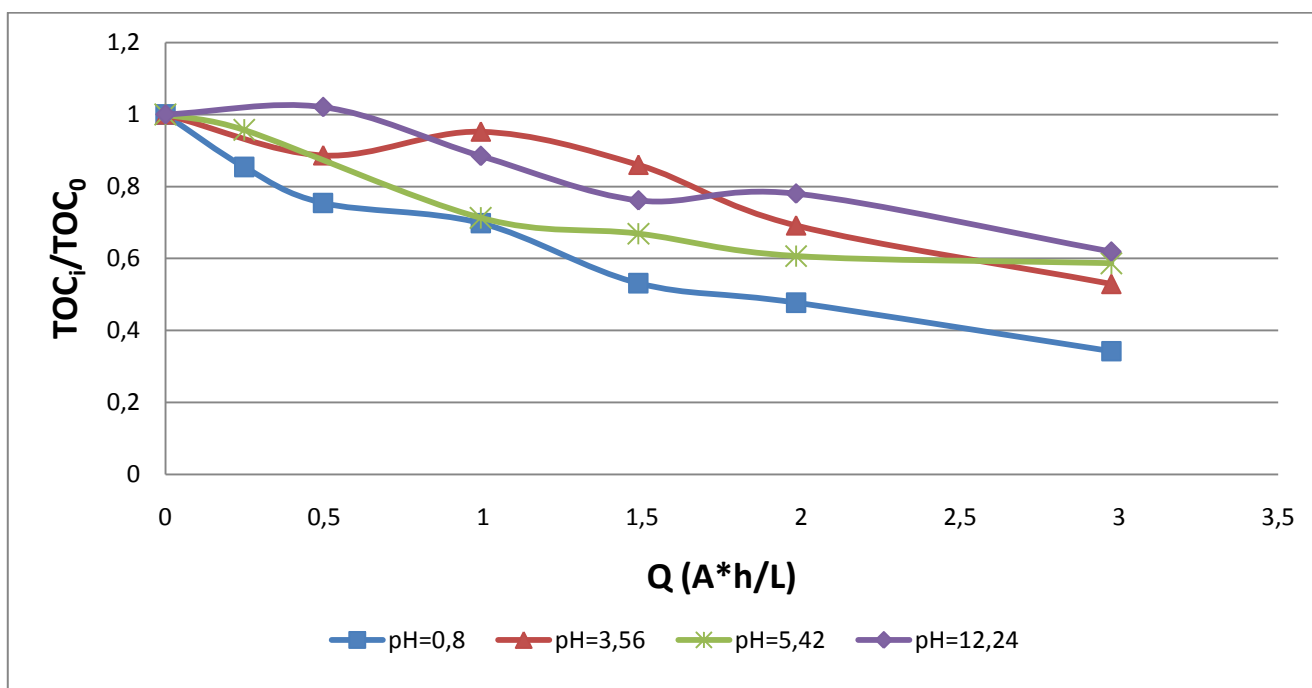
(B)



Γράφημα 10: (A) Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min, (B) μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές pH. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL $HClO_4$, 3 mL υπερκάθαρο νερό. (■) $pH_0=0,8$: $T=20^\circ C$, $pH(\text{τελικό})=2$, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (▲) $pH_0=3,56$: $T=20^\circ C$, $pH(\text{τελικό})=2,28$, Αγωγιμότητα(τελική)=22,9 mS/cm. (✱) $pH_0=5,42$: $T=22^\circ C$, $pH(\text{τελικό})=2,33$, Αγωγιμότητα(τελική)=23,4 mS/cm. (◆) $pH_0=12,24$: $T=22^\circ C$, $pH(\text{τελικό})=1,57$, Αγωγιμότητα(τελική)=28,9 mS/cm.

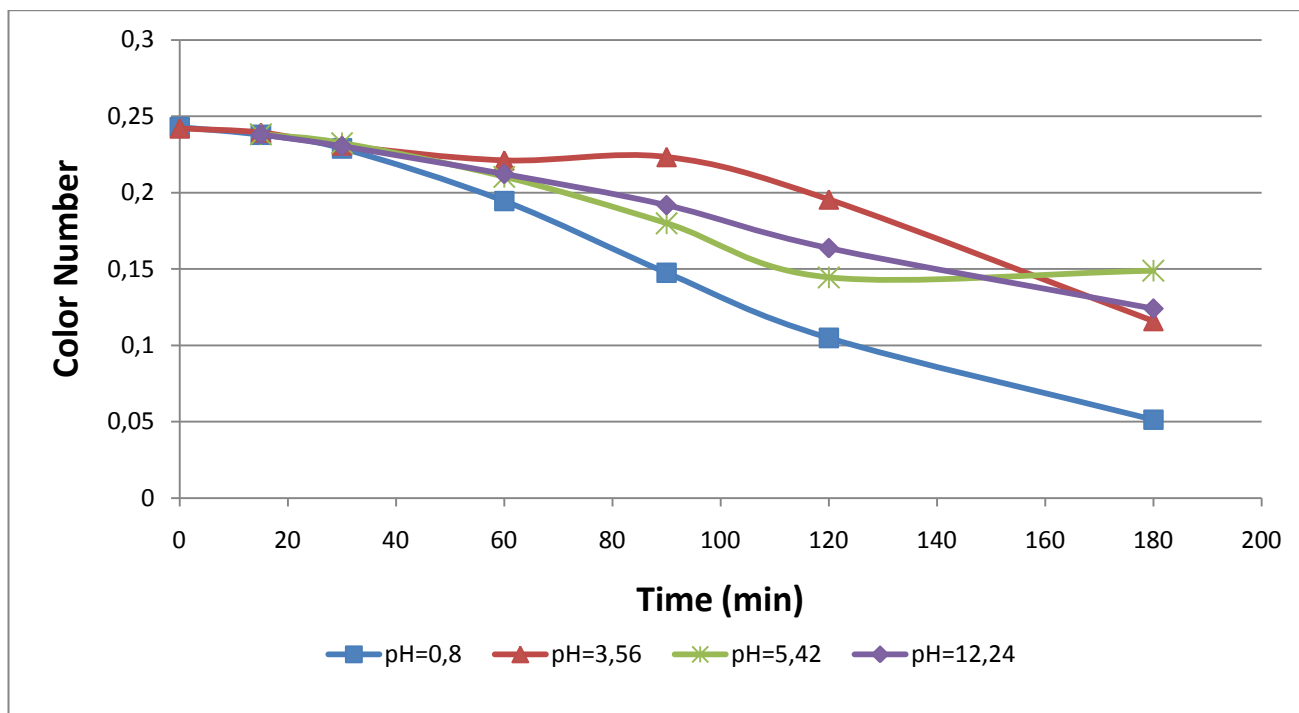
Βάσει του διαγράμματος (10A και 10B), όπου τα αποτελέσματα και στα δύο δίνουν παραπλήσια συμπεράσματα, παρατηρείται ότι τα επίπεδα του Ολικού οργανικού άνθρακα

μειώνονται αντίστοιχα και με τον ίδιο ρυθμό σε σχέση με τα επίπεδα της απαίτησης σε οξυγόνο, αλλά δεν καταλήγουν στο τέλος του πειράματος σε τιμές TOC ανάλογα με την εκάστοτε τιμή του pH. Επομένως, αν και η πορεία της τιμής του pH=3,56 σε όλο το πείραμα παρουσιάζει μειωμένη ανοργανοποίηση, καταλήγει σε χαμηλά επίπεδα ολικού άνθρακα, σε αναμενόμενες τιμές για την τιμή του αρχικού pH. Αντίθετα, το pH=5,42 διαγράφει πορεία ικανοποιητική με αυξημένη ανοργανοποίηση σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, αλλά τα τελευταία 60 min τα επίπεδα σε ολικό άνθρακα σταθεροποιούνται σε μια τιμή, όπου καταλήγει στο τέλος του πειράματος να είναι η μεγαλύτερη σχετικά με τις υπόλοιπες. Για τις άλλες τιμές pH, τη μεγαλύτερη και τη μικρότερη, η πορεία του βαθμού ανοργανοποίησης τους είναι αναμενόμενη.



Γράφημα 11: Μεταβολή Ολικού οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο Q ($A \cdot h/L$) για διαφορετικές τιμές pH. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL $HClO_4$, 3 mL υπερκάθαρο νερό. (■) $pH_0=0,8$: $T=20^\circ C$, $pH(\text{τελικό})=2$, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (▲) $pH_0=3,56$: $T=20^\circ C$, $pH(\text{τελικό})=2,28$, Αγωγιμότητα(τελική)=22,9 mS/cm. (✱) $pH_0=5,42$: $T=22^\circ C$, $pH(\text{τελικό})=2,33$, Αγωγιμότητα(τελική)=23,4 mS/cm. (◆) $pH_0=12,24$: $T=22^\circ C$, $pH(\text{τελικό})=1,57$, Αγωγιμότητα(τελική)=28,9 mS/cm.

Σε σχέση με τα προηγούμενα διαγράμματα ολικού οργανικού άνθρακα που εξετάζεται η πορεία των τιμών pH με το πέρασμα του χρόνου, το διάγραμμα (11) παρουσιάζει αναμενόμενα αποτελέσματα ανοργανοποίησης, με εξαίρεση το pH=3,56 το οποίο στα μέσα του πειράματος για σταθερό καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο διατηρεί υψηλά επίπεδα ολικού οργανικού άνθρακα, καταλήγοντας όμως σε επιθυμητά πλαίσια τιμών. Οι υπόλοιπες καμπύλες, παρουσιάζουν αναμενόμενη μείωση των τιμών TOC, καταλήγοντας σε επίπεδα ανοργανοποίησης δηλώνοντας ότι όσο μειώνεται το pH, τόσο αυξάνεται η ανοργανοποίηση.

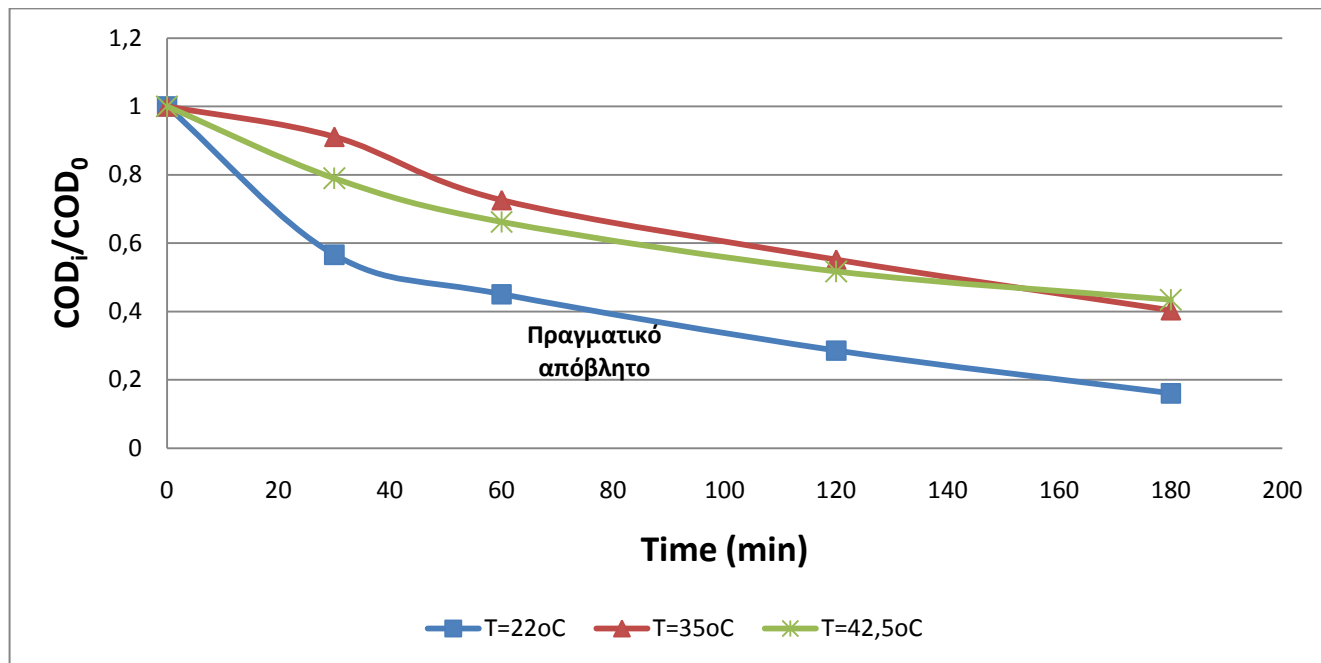


Γράφημα 12: Μεταβολή του Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές pH. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL HClO₄, 3 mL υπερκάρθαρο νερό. (■) pH₀=0,8: T=20°C, pH(τελικό)=2, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (▲) pH₀=3,56: T=20°C, pH(τελικό)=2,28, Αγωγιμότητα(τελική)=22,9 mS/cm. (✱) pH₀=5,42: T=22°C, pH(τελικό)=2,33, Αγωγιμότητα(τελική)=23,4 mS/cm. (◆) pH₀=12,24: T=22°C, pH(τελικό)=1,57, Αγωγιμότητα(τελική)=28,9 mS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα (12), για όλες τις τιμές pH, ο ρυθμός μείωσης του δείκτη χρώματος δεν είναι μεγάλος. Η τιμή του pH που παρουσιάζεται να έχει το μεγαλύτερο βαθμό και ρυθμό αποχρωματισμού είναι η μικρότερη, pH=0,8. Το pH=3,56 και pH=12,24

πετυχαίνουν μείωση χρώματος του αποβλήτου με διαφορετικές ταχύτητες αποχρωματισμού, όχι όμως με χαμηλές τιμές δείκτη χρώματος. Τέλος, για το $\text{pH}=5,42$ ενώ παρουσιάζεται να μειώνεται ο δείκτης CN μέχρι και τα 120 min, καταλήγει το διάλυμα να διατηρεί σταθερή τιμή στο δείκτη χρώματος, μέχρι και το τέλος του πειράματος.

4.4 Επίδραση Θερμοκρασίας

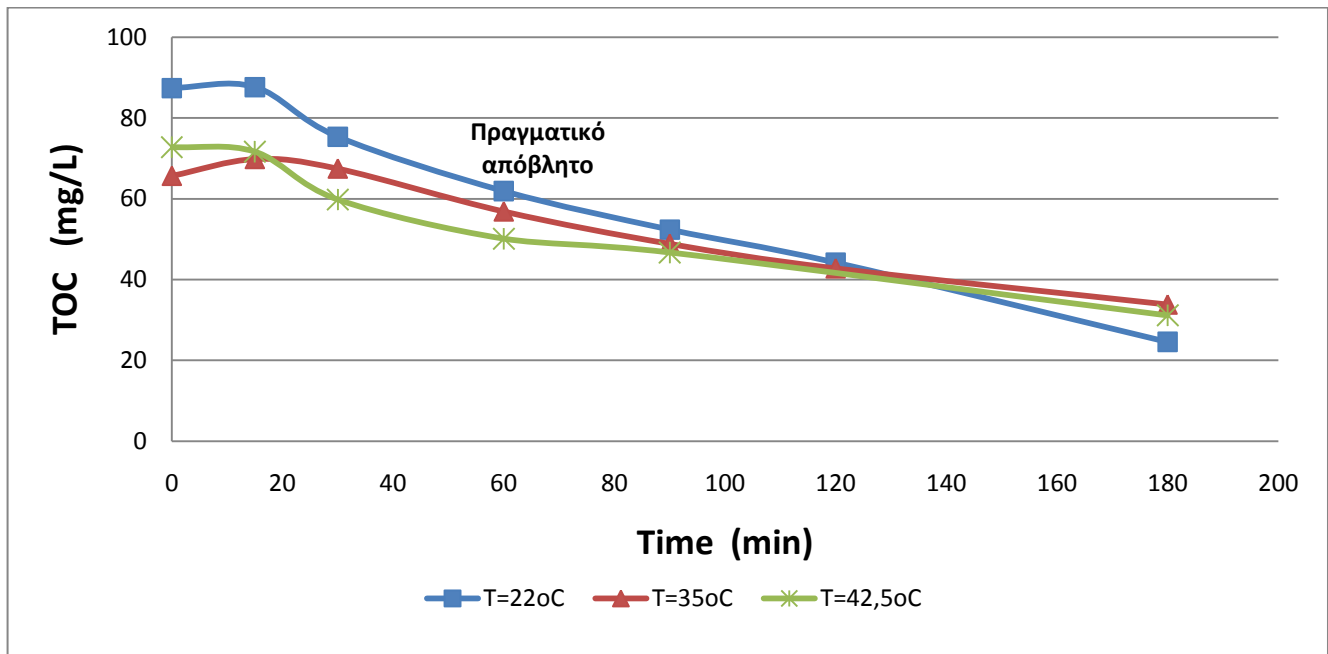


Γράφημα 13: Μεταβολή πηλίκου Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο COD_i/COD_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL $HClO_4$, 3 mL υπερκάρθαρο νερό. (■) $T=22^\circ C$, (χρήση πραγματικού αποβλήτου): $pH(αρχικό)=0,91$, $pH(τελικό)=0,92$, Αγωγιμότητα(τελική)=63,1 mS/cm. (▲) $T=35^\circ C$: $pH(αρχικό)=0,77$, $pH(τελικό)=0,82$, Αγωγιμότητα(τελική)=66,1 mS/cm. (✱) $T=42,5^\circ C$: $pH(αρχικό)=0,77$, $pH(τελικό)=0,82$, Αγωγιμότητα(τελική)=64 mS/cm.

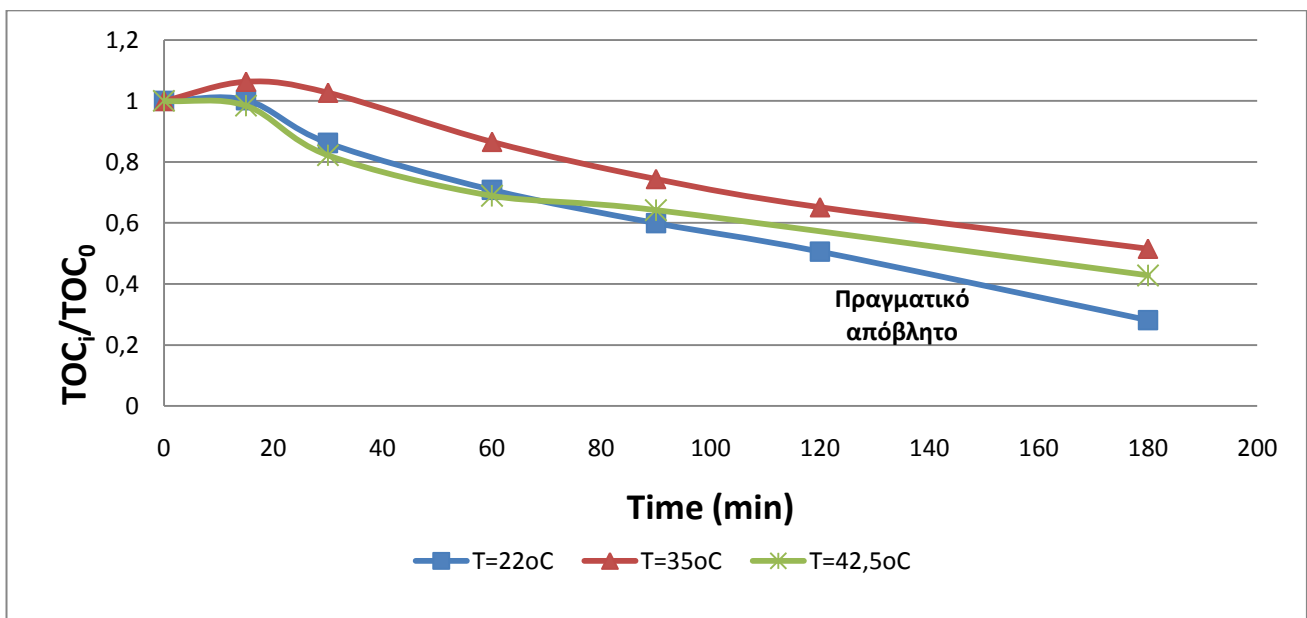
Παρατηρώντας το διάγραμμα (13), το πραγματικό απόβλητο, αν και με τη χαμηλότερη θερμοκρασία, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος παρουσιάζει περισσότερη οξειδωτική διαδικασία, όπου αρχικά μέχρι και τα πρώτα 35 min προκαλεί κατακόρυφη μείωση και ακολουθεί μια ανάλογη με το χρόνο μείωση, μέχρι και τα 180 min. Οι δύο μεγαλύτερες θερμοκρασίες κρατούν τα επίπεδα της απαίτησης σε οξυγόνο υψηλότερα, με την μεγαλύτερη από τις δύο ($T=42,5^\circ C$) σε γενικές γραμμές να έχει χαμηλότερες τιμές COD από την $T=35^\circ C$. Η λογική έκβαση των αποτελεσμάτων θα ήταν ότι όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία αποκτά το σύστημα, τόσο γρηγορότερα γίνεται η ηλεκτρόλυση, άρα και τα επίπεδα του COD μειώνονται γρηγορότερα. Επομένως, αν στη χαμηλότερη θερμοκρασία

χρησιμοποιούνταν συνθετικό απόβλητο και πάλι, τα επίπεδα του COD θα ήταν υψηλότερα σχετικά με τις άλλες δύο.

(A)

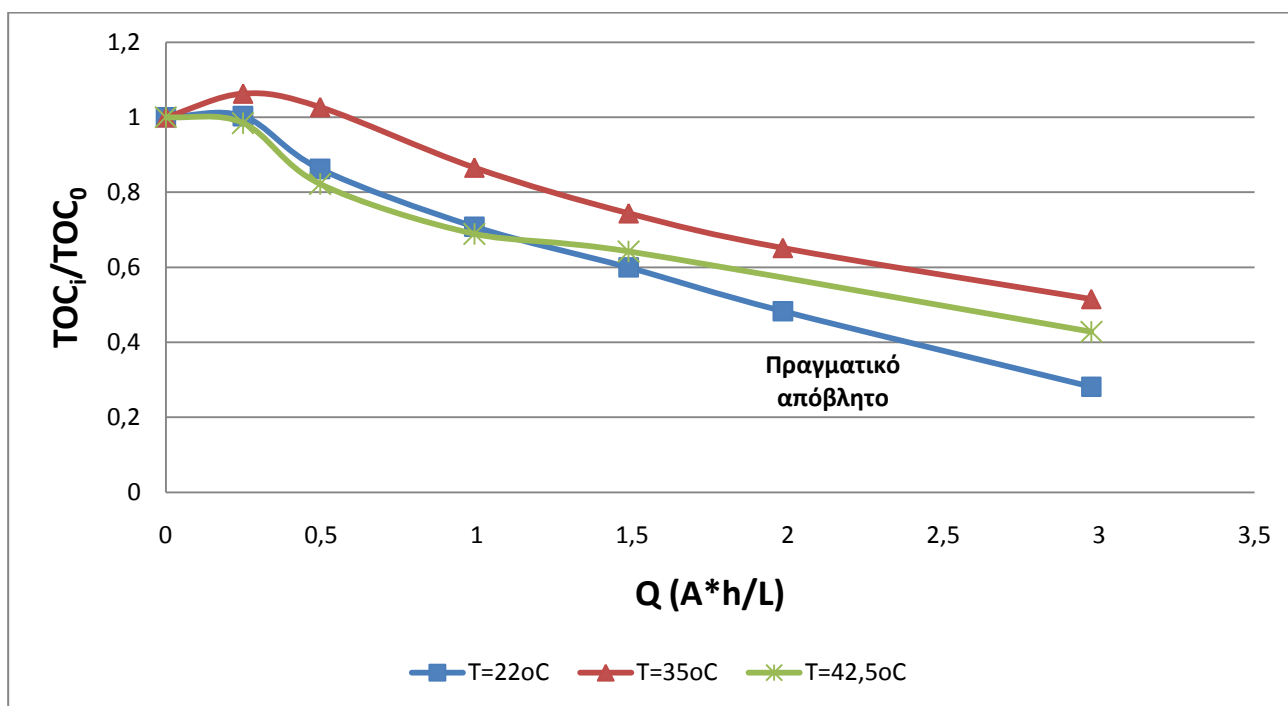


(B)



Γράφημα 14: (A) Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min, (B) μεταβολή Ολικού Οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL $HClO_4$, 3 mL υπερκάρθρο νερό. (■) $T=22^\circ C$, (χρήση πραγματικού αποβλήτου): $pH(\text{αρχικό})=0,91$, $pH(\text{τελικό})=0,92$, Αγωγιμότητα(τελική)=63,1 mS/cm. (▲) $T=35^\circ C$: $pH(\text{αρχικό})=0,77$, $pH(\text{τελικό})=0,82$, Αγωγιμότητα(τελική)=66,1 mS/cm. (✱) $T=42,5^\circ C$: $pH(\text{αρχικό})=0,77$, $pH(\text{τελικό})=0,82$, Αγωγιμότητα(τελική)=64 mS/cm.

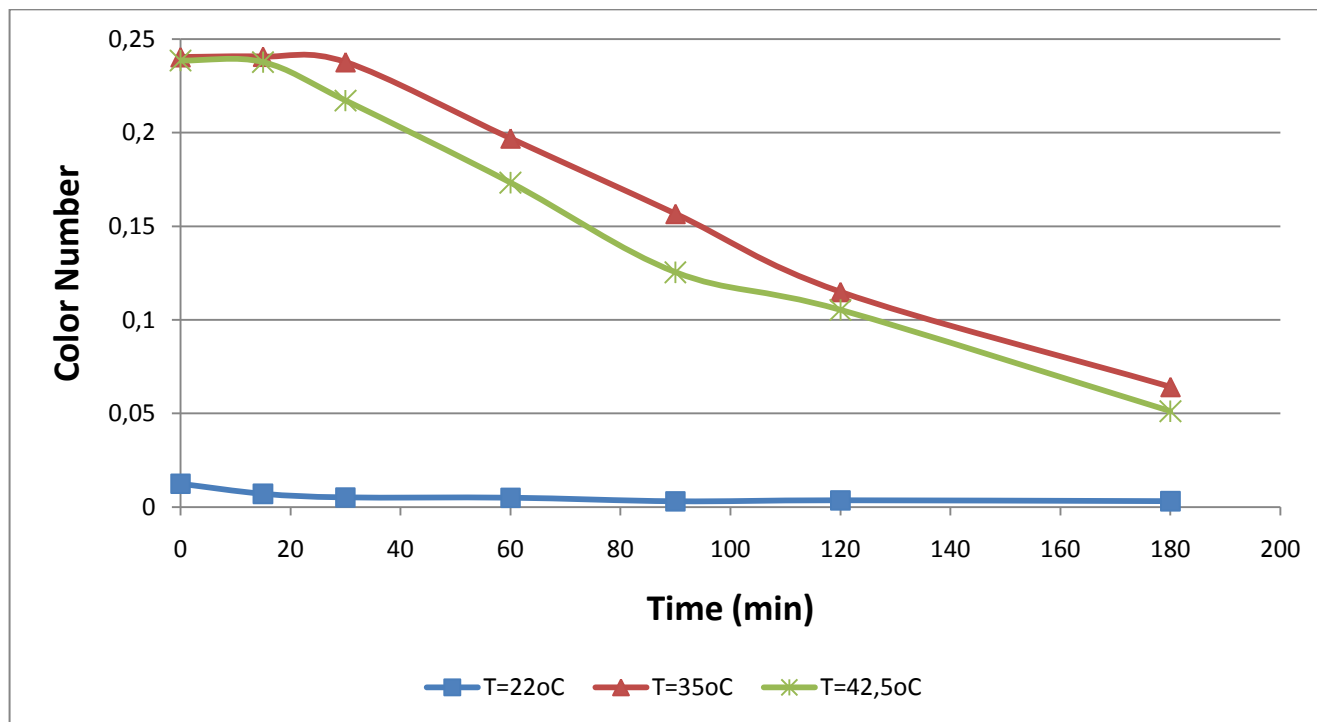
Από τα διαγράμματα (14Α) και (14Β) παρατηρείται ότι η χαμηλότερη θερμοκρασία που αντιστοιχεί παράλληλα στο πραγματικό απόβλητο διαγράφει διαφορετική πορεία σε σχέση με τις άλλες, αρχίζοντας από αρκετά υψηλότερες τιμές TOC (ίσως λόγω του ελαφρώς αυξημένου αρχικού pH διαλύματος σε σχέση με τα άλλα δύο) και καταλήγοντας στις χαμηλότερες, δηλώνοντας αυτόματα ιδιαίτερα υψηλή ανοργανοποίηση. Οι άλλες δύο θερμοκρασίες διαγράφουν αναμενόμενες καμπύλες καταλήγοντας σε τιμές TOC χαμηλότερες για την θερμοκρασία 42,5°C και υψηλότερες για την 35°C.



Γράφημα 15: Μεταβολή Ολικού οργανικού Άνθρακα TOC_i/TOC_0 σε σχέση με το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο Q (A*h/L) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL $HClO_4$, 3 mL υπερκάθαρο νερό. (■) $T=22^\circ C$, (χρήση πραγματικού αποβλήτου): $pH(αρχικό)=0,91$, $pH(τελικό)=0,92$, Αγωγιμότητα(τελική)=63,1 mS/cm. (▲) $T=35^\circ C$: $pH(αρχικό)=0,77$, $pH(τελικό)=0,82$, Αγωγιμότητα(τελική)=66,1 mS/cm. (✱) $T=42,5^\circ C$: $pH(αρχικό)=0,77$, $pH(τελικό)=0,82$, Αγωγιμότητα(τελική)=64 mS/cm.

Επειδή στην παρούσα ανάλυση η ένταση του ρεύματος είναι ίδια για κάθε πείραμα, όπως και οι άλλες παράμετροι που συντελούν τις τιμές του ηλεκτρικού φορτίου, το καταναλισκόμενο ηλεκτρικό φορτίο έχει κοινές τιμές για όλες τις θερμοκρασίες. Όσον

αφορά στα επίπεδα του TOC στο διάγραμμα (15), ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις με αυτές του διαγράμματος (14).

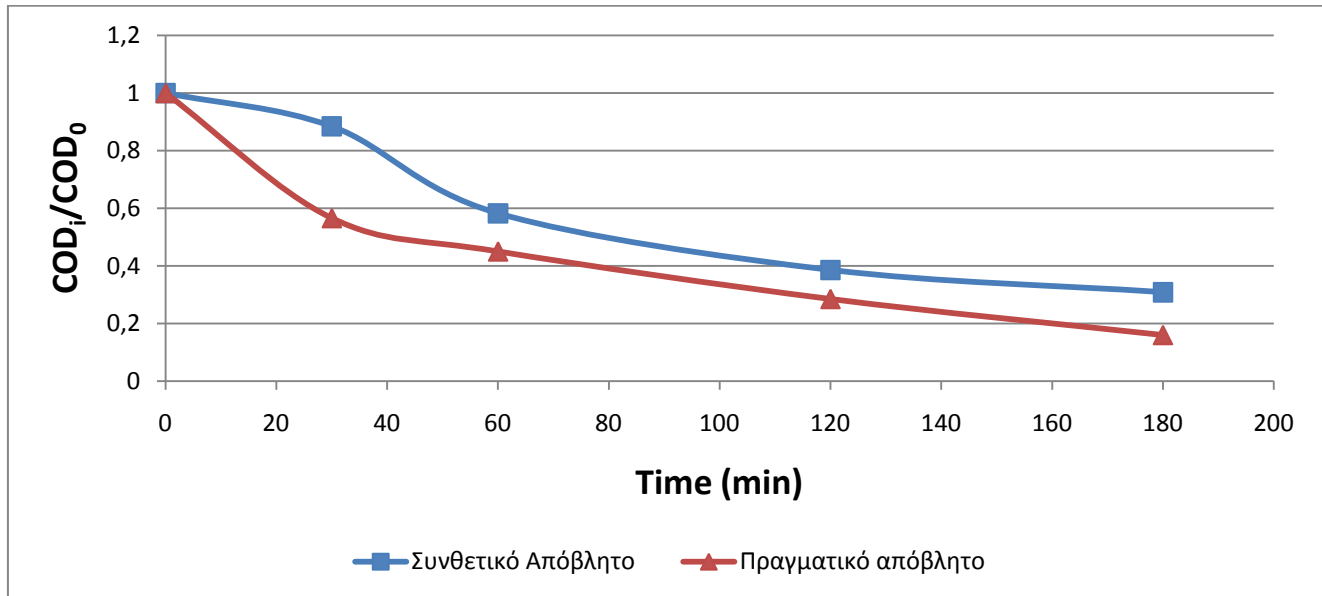


Γράφημα 16: Μεταβολή του Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό απόβλητο, 3 mL HClO₄, 3 mL υπερκάθαρο νερό. (■) T=22°C, (χρήση πραγματικού αποβλήτου): pH(αρχικό)=0,91, pH(τελικό)=0,92, Αγωγιμότητα(τελική)=63,1 mS/cm. (▲) T=35°C: pH(αρχικό)=0,77, pH(τελικό)=0,82, Αγωγιμότητα(τελική)=66,1 mS/cm. (✱) T=42,5°C: pH(αρχικό)=0,77, pH(τελικό)=0,82, Αγωγιμότητα(τελική)=64 mS/cm.

Σύμφωνα με το διάγραμμα (16), οι δύο μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουν αναμενόμενη πορεία αποχρωματισμού στο χρόνο, με τον παράγοντα της θερμοκρασίας να δηλώνει ότι όσο αυξάνεται, τόσο γρηγορότερα αποχρωματίζεται το διάλυμα, όχι όμως σε μηδενικό σημείο. Αντίθετα, το πραγματικό απόβλητο διατηρεί χαμηλά τον δείκτη χρώματος, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος έχοντας ως αποτέλεσμα τον πλήρη αποχρωματισμό του διαλύματος. Οι αρχικά πολύ χαμηλές τιμές του δείκτη για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία των 22°C δηλώνει την πιθανή έλλειψη κάποιων χημικών ουσιών ακόμη και χρωστικών,

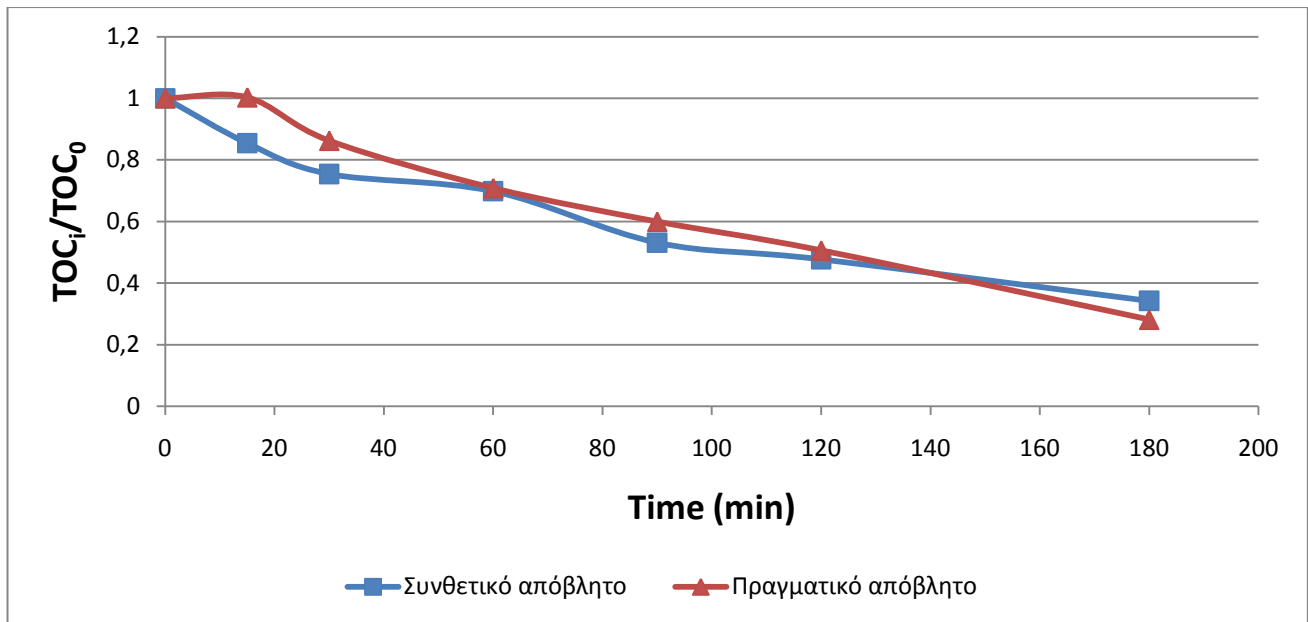
συγκριτικά με το συνθετικό απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε στα υπόλοιπα πειράματα, ώστε ο δείκτης χρώματος να βρίσκεται σε αντίστοιχο επίπεδο με αυτό του συνθετικού.

4.5 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Συνθετικού και Πραγματικού Αποβλήτου



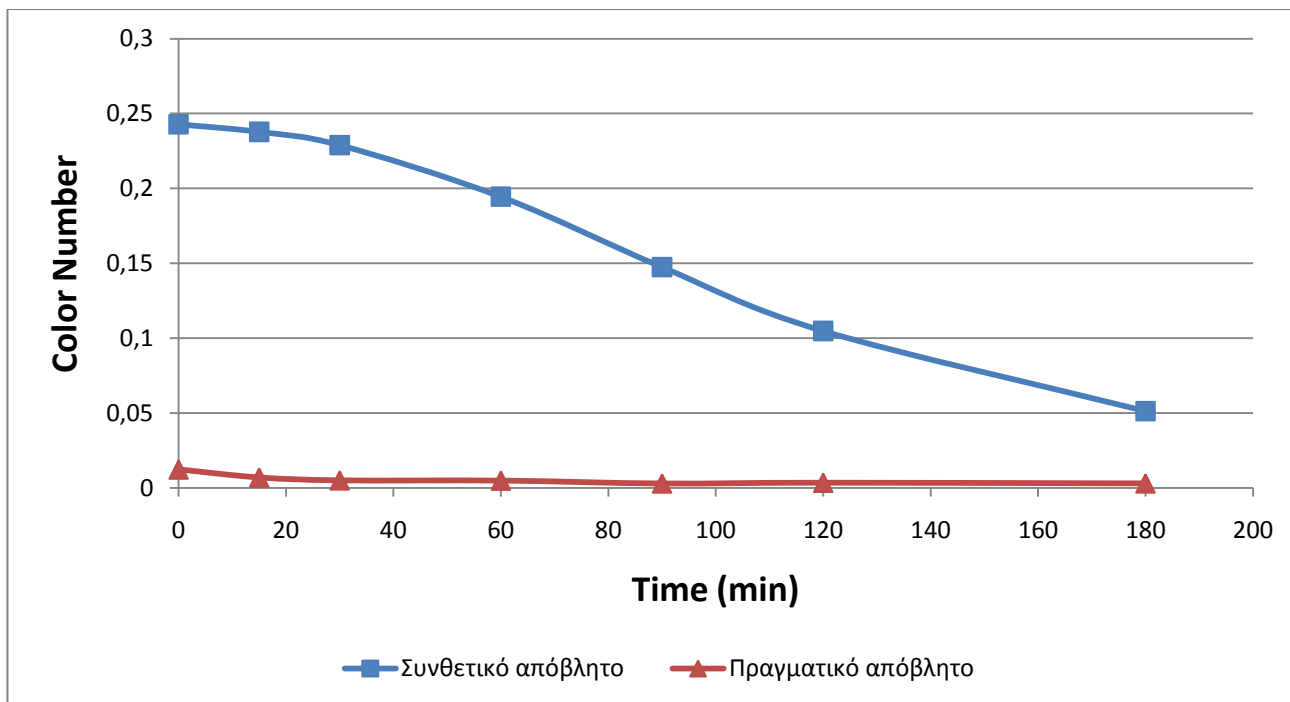
Γράφημα 17: Μεταβολή Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο COD_t/COD_0 σε σχέση με το χρόνο (min) για το συνθετικό και το πραγματικό απόβλητο. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. $T=22^{\circ}C$. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό/πραγματικό απόβλητο, 3 mL $HClO_4$, 3 mL υπερκάθαρο νερό. (■) Συνθετικό απόβλητο: $pH(αρχικό)=0,8$, $pH(τελικό)=2$, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (▲) $pH(αρχικό)=0,91$, $pH(τελικό)=0,92$, Αγωγιμότητα(τελική)=63,1 mS/cm.

Έχοντας ίδιες συνθήκες πειράματος (ένταση ρεύματος, θερμοκρασία και σύσταση διαλύματος) και για τα δύο είδη αποβλήτων, σύμφωνα με το διάγραμμα (17), παρατηρείται ότι το πραγματικό απόβλητο οδηγεί σε οξείδωση των χημικών ενώσεων με μεγαλύτερο ρυθμό σχετικά με το συνθετικό απόβλητο, διατηρώντας τη Χημική Απαίτηση σε Οξυγόνο σε πολύ χαμηλά επίπεδα.



Γράφημα 18: Μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) σε mg/L, σε σχέση με το χρόνο σε min για το συνθετικό και το πραγματικό απόβλητο. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. T=22°C. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό/πραγματικό απόβλητο, 3 mL HClO₄, 3 mL υπερκάθαρο νερό. (■) Συνθετικό απόβλητο: pH(αρχικό)=0,8, pH(τελικό)=2, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (▲) pH(αρχικό)=0,91, pH(τελικό)=0,92, Αγωγιμότητα(τελική)=63,1 mS/cm.

Όσον αφορά στην ανοργανοποίηση, το διάγραμμα (18) παρουσιάζει παραπλήσιες πορείες απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα και για τα δύο είδη αποβλήτων. Ο ρυθμός μείωσης του TOC βέβαια είναι μεγαλύτερος αλλά όχι σταθερότερος για το πραγματικό απόβλητο, το οποίο αν και τις δύο πρώτες ώρες διατηρεί χαμηλά επίπεδα Οργανικού Άνθρακα, καταλήγει σε ελάχιστα υψηλότερες τιμές TOC στο τέλος του πειράματος σε σχέση με το συνθετικό απόβλητο.



Γράφημα 19: Μεταβολή του Δείκτη Χρώματος (CN) σε σχέση με το χρόνο (min) για το συνθετικό και το πραγματικό απόβλητο. Ένταση ρεύματος συστήματος=0,12 A. $T=22^{\circ}\text{C}$. Σύσταση διαλυμάτων: 115 mL συνθετικό/πραγματικό απόβλητο, 3 mL HClO_4 , 3 mL υπερκάθαρο νερό. (■) Συνθετικό απόβλητο: $\text{pH}(\text{αρχικό})=0,8$, $\text{pH}(\text{τελικό})=2$, Αγωγιμότητα(τελική)=62,4 mS/cm. (▲) $\text{pH}(\text{αρχικό})=0,91$, $\text{pH}(\text{τελικό})=0,92$, Αγωγιμότητα(τελική)=63,1 mS/cm.

Το διάγραμμα (19) παρουσιάζει αρκετά μεγάλη απόκλιση των δύο αποβλήτων όσον αφορά στα αρχικά επίπεδα χρώματος των διαλυμάτων, αλλά και στην συνολική πορεία αποχρωματισμού τους. Παρατηρείται δηλαδή ότι ο δείκτης χρώματος του πραγματικού αποβλήτου είναι αρχικά σχεδόν μηδενικός, με αποτέλεσμα τον πλήρη αποχρωματισμό του διαλύματος αρκετή ώρα πριν το τέλος του πειράματος. Αντίθετα, το συνθετικό απόβλητο διαγράφει μια πορεία αποχρωματισμού με υψηλότερες τιμές του δείκτη (CN) αρχικά και καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, καταλήγοντας όμως σε τιμές αρκετά κοντά στο μηδέν.

5. Συμπεράσματα

- Στα πειράματα ηλεκτρόλυσης του συνθετικού αποβλήτου όπου εξετάζεται η επίδραση της έντασης του ρεύματος, παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ένταση ρεύματος (0,75 A) προκαλούν τη μεγαλύτερη οξείδωση των επιμέρους χημικών ενώσεων εντός του διαλύματος, διατηρώντας τα επίπεδα της Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο χαμηλά. Επίσης, η ίδια ένταση ρεύματος συμβάλλει στην γρηγορότερη ανοργανοποίηση του διαλύματος, στα πλαίσια της τρίωρης διαδικασίας του πειράματος.
- Η ένταση του ρεύματος η οποία καταναλώνει περισσότερη ενέργεια και ηλεκτρικό φορτίο κατά την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου είναι τα 0,75 A, όπου παράλληλα πετυχαίνει τη μεγαλύτερη ταχύτητα αποχρωματισμού. Αποτελεσματική πορεία αποχρωματισμού επίσης πετυχαίνει και η αμέσως επόμενη μεγαλύτερη ένταση 0,45 A, αν και έχει με μικρότερο ρυθμό αποχρωματισμού.
- Οι ποσότητες ηλεκτρολύτη (HClO_4) 6 mL και 3 mL με τροφοδοσία έντασης ρεύματος 0,12 A, δίνουν καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης των οργανικών και οξείδωσης των ουσιών, πετυχαίνοντας υψηλά επίπεδα αποχρωματισμού του αποβλήτου, με βέλτιστα αποτελέσματα να παρουσιάζει ο μεγαλύτερος όγκος ηλεκτρολύτη.
- Βέλτιστα αποτελέσματα οξείδωσης, ανοργανοποίησης και αποχρωματισμού δεν συναντώνται σε ουδέτερα και βασικά διαλύματα του αποβλήτου. Επομένως, η έλλειψη προσθήκης καυστικού Νατρίου (NaOH) δηλαδή μονάχα η προσθήκη ηλεκτρολύτη και υπερκάρου νερού στο απόβλητο, επιτυγχάνει πολύ χαμηλό pH ($\text{pH}_0=0,8$) και παράλληλα αποτελεσματικότερες συνθήκες γρηγορότερου αποχρωματισμού και απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου.

- Αυξημένες θερμοκρασιακές συνθήκες ηλεκτρόλυσης του αποβλήτου (43°C) προκαλούν επίσης βέλτιστα αποτελέσματα στα πειράματα, λόγω του καταλυτικού ρόλου της θερμοκρασίας στην αύξηση της ταχύτητας των φαινομένων εντός του ηλεκτροχημικού κελιού.
- Το πραγματικό απόβλητο για τις ίδιες συνθήκες πειραμάτων (ένταση ρεύματος, θερμοκρασία, συγκέντρωση ηλεκτρολύτη), διαγράφει διαφορετική πορεία αποτελεσμάτων σε σχέση με το συνθετικό απόβλητο. Αν και παρουσιάζει μεγαλύτερη οξειδωτική διαδικασία με χαμηλότερα επίπεδα Χημικής Απαίτησης Οξυγόνου σχετικά με το συνθετικό, η πορεία ανοργανοποίησης είναι σχεδόν παραπλήσια και στα δύο είδη. Πλήρης αποχρωματισμός επιτυγχάνεται με τη χρήση του πραγματικού αποβλήτου, το οποίο αρχικά διατηρεί πολύ χαμηλό Δείκτη χρώματος.

6. Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] C. Llerena, J. C. K. Ho, D. L Piron, "Effects of pH on Electroflotation of Sphalerite",
Chemical Engineering Communications, 155: 1, 217-218 (1996).
- [2] Guohua Chen (2003), "Electrochemical technologies in wastewater treatment",
Separation and Purification Technology, 1-31.
- [3] Vlyssides A. G., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A., Papaioannou (1999),
"Electrochemical treatment of textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode", Journal of
Hazardous Materials, B70, 41-52.
- [4] Tsai C. T., Lin S. T., Shue Y. C., Su P. L. (1997), "Electrolysis of soluble organic matter in
leachate from landfills", Wares Research, Vol. 31, No 12, pp. 3073-3081.
- [5] Szpyrkowicz L., Naumczyk J., Zilio-Grandi F. (1995), "Electrochemical treatment of
tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes", Water Research, 29 (2), 517
524.
- [6] Shen Z., Wang W., Jia J., Feng X., Hu W., Peng A. (2002), "Catalytically assisted
electrochemical oxidation of dye acid red B", Water Environmental Research, 74 (2), 117
121.
- [7] Vlyssides A. G., Karlis P. K., Loizidou M., Zorpas A., Arapoglou D. (2001), "Treatment of
leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system",

Environmental Technology, 22, 1467-1476.

- [8] Vlyssides A. G., Karlis P. K., Rori N., Zorpas A. A. (2002), "Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes", Journal of Hazardous Materials, 39, 1-12.
- [9] Vlyssides A. G., Israilides C. J., Loizidou M., Karvouni G., Mourafet V. (1997), "Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses", Water Science Technology, Vol. 36, pp. 271-278
- [10] S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, W. Suter (1989-1990), "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications".
- [11] R. Jain, N. Sharma and K. Radhapyari (2009), "Removal of hazardous azo dye metanil yellow from industrial wastewater using electrochemical technique".
- [12] Young H. Lee, Spyros G. Pavlostathis (2004), "Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions", Water Research 38, 1838-1852.
- [13] M. Marcucci, G. Ciardelli, A. Matteucci, L. Ranieri, M. Russo (2002), "Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes", Desalination 149 (2002) 137-143.
- [14] Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Zilio-Frandi F. (1996), "Electrochemical treatment textile wastewater", Water Science Technology, Vol. 34, No. 11, PP 17-24.

[15] Comninellis C. (1992), The electrochemical treatment of wastewater, GWA, 11, 792-797.

[16] E. Chatzisyneon, N.P. Xekoukoulotakis, A. Coz, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, “Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents”, J. Hazard Materials 137, (2006) 998-1007

[17] Eleni Tsantaki, Theodora Velegraki, Alexandros Katsaounis, Dionissios Mantzavinos, “Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on Boron-doped diamond electrode”, Department of Environmental Engineering, Technical University of Crete, J. Hazard Materials (2011).

7. Παραρτήματα

7.1 Αναλυτικοί Πίνακες μετρήσεων

7.1.1 Επίδραση έντασης ρεύματος

Ανάλυση 1 ^η		10/3/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=26°C		
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid		

Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	11,6	302	1:10	12973
15	11,0	264	1:10	10589
30	11,0	235	1:10	9952
60	10,9	210	1:10	9054
90	10,8	154	1:5	12482
120	10,5	113	1:5	10752
180	10,5	69	1:5	6777

Ανάλυση 2 ^η		15/3/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,75 A, T=25°C		
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid		

Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	26,1	315	1:10	10537
15	26,1	-	1:10	9804
30	26,3	212	1:10	8635
60	27,6	145	1:10	6404
90	27,7	-	1:5	7746
120	28,7	76	1:5	4889
180	22,8	43	1:5	3496

Ανάλυση 3 ^η 16/3/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,06 A, T=26°C				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	6,3	294	1:10	12259
15	6,1	-	1:10	11429
30	6,2	247	1:10	9976
60	6,2	207	1:10	8848
90	6,3	-	1:5	16576
120	6,3	141	1:5	12825
180	6,2	105	1:5	10110
Αγωγιμότητα=127 mS/cm pH=0,58				

Ανάλυση 4 ^η 17/3/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,45 A, T=25°C				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	16,4	295	1:10	12189
15	16,5	-	1:10	11149
30	16,6	229	1:10	8917
60	16,9	175	1:10	6946
90	18	-	1:5	10517
120	21	118	1:5	9588
180	19,2	71	1:5	9635
Αγωγιμότητα=131 mS/cm pH=0,63				

Ανάλυση 5 ^η 22/3/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,23 A, T=23°C				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	14,2	281	1:10	11964
15	14,1	-	1:10	12442
30	14,6	249	1:10	9652
60	16,5	189	1:10	8505
90	12,2	-	1:5	16026
120	12,7	140	1:5	12500
180	8,9	132	1:5	9986
Αγωγιμότητα=135,5 mS/cm pH=0,58				

7.1.2 Επίδραση ποσότητας Περχλωρικού Οξέος

Ανάλυση 1 ^η				23/3/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=20°C, pH ₀ =0,8				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	10,1	285	1:10	11630
15	8,6	-	1:10	9980
30	8,5	252	1:10	8847
60	8,5	166	1:10	8214
90	8,6	-	1:5	12342
120	8,8	110	1:5	11117
180	8,9	88	1:5	8061
Αγωγιμότητα=62,4 mS/cm pH=2				

Ανάλυση 2 ^η				26/3/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=20°C, pH ₀ =0,95				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 1 mL Perchloric Acid, 5 mL υπερκάθαρο νερό				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	17,3	289	1:10	12319
15	13,6	-	1:10	11572
30	14,9	287	1:10	10472
60	15,6	208	1:10	9423
90	15	-	1:5	18673
120	14,8	191	1:5	18655
180	13,9	147	1:5	13042
Αγωγιμότητα=23,8 mS/cm pH=1,43				

7.1.3 Επίδραση pH

Ανάλυση 1 ^η 7/4/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=22°C, pH ₀ =12,24				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	12,7	271	1:10	11582
15	12,5	-	1:10	11812
30	12,8	247	1:10	10282
60	12,6	201	1:10	8892
90	12,6	-	1:5	17902
120	12,8	167	1:5	14272
180	12,8	143	1:5	12033
Αγωγιμότητα=28,9 mS/cm pH=1,57				

Ανάλυση 2 ^η 15/4/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=20°C, pH ₀ =3,56				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	10,3	251	1:10	11133
15	11,7	-	1:10	11715
30	10	240	1:10	9905
60	10,2	216	1:10	10618
90	10,2	-	1:5	18934
120	10,1	169	1:5	15292
180	10	125	1:5	11774
Αγωγιμότητα=22,9 mS/cm pH=2,28				

Ανάλυση 3 ^η 21/4/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=22°C, pH ₀ =5,42				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	13,6	224	1:10	11028
15	12,6	-	1:10	10569
30	12,2	208	1:10	11582
60	12,3	134	1:10	7951
90	12,0	-	1:5	14652
120	12,1	106	1:5	13317
180	12,0	69	1:5	12891
Αγωγιμότητα=23,4 mS/cm pH=2,33				

7.1.4 Επίδραση θερμοκρασίας

Ανάλυση 1 ^η 26/4/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=35°C, pH ₀ =0,77				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	7,5	270	1:10	9685
15	7,5	-	1:10	10279
30	7,2	246	1:10	9941
60	6,3	196	1:10	8427
90	6,0	-	1:5	14262
120	5,5	149	1:5	12526
180	5,4	109	1:5	9970
Αγωγιμότητα=66,1 mS/cm pH=0,82				

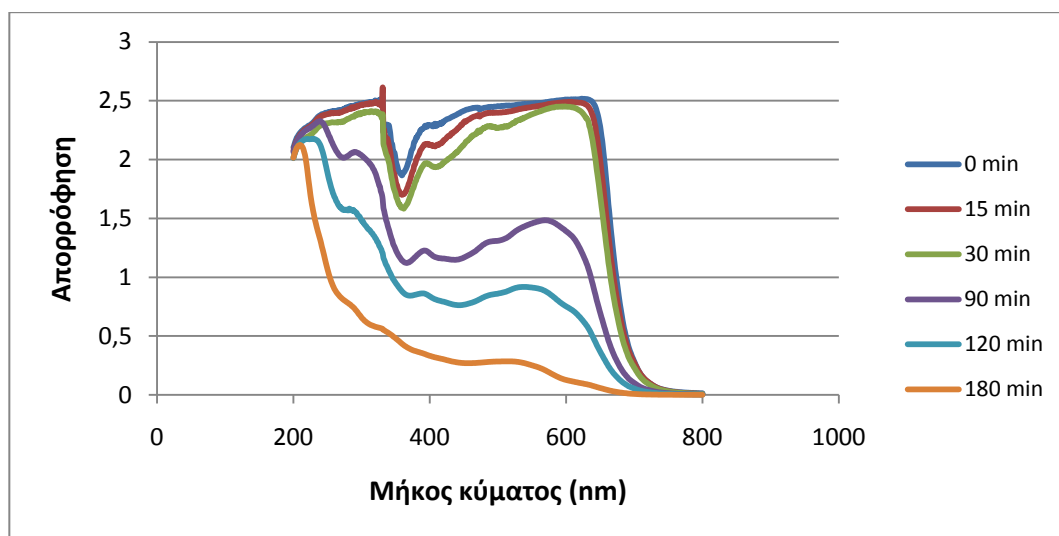
Ανάλυση 2 ^η 27/4/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=42,5°C, pH ₀ =0,77				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	7,6	290	1:10	10700
15	8,1	-	1:10	10537
30	8,9	229	1:10	8847
60	8,9	192	1:10	7466
90	8,7	-	1:5	13652
120	8,7	150	1:5	-
180	7,8	126	1:5	9205
Αγωγιμότητα=64 mS/cm pH=0,82				

Ανάλυση 3 ^η 29/4/10				
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=22°C, pH ₀ =0,91				
Σύσταση διαλύματος: 115 mL πραγματικό απόβλητο, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό				
Χρόνος (min)	Δυναμικό (V)	COD (mg/L)	Αραίωση διαλύματος	DC
0	12,5	424	1:10	12788
15	11,2	-	1:10	12823
30	9,7	240	1:10	11067
60	7,4	191	1:10	9147
90	7,3	-	1:5	15270
120	7,4	121	1:5	12936
180	7,5	68	1:5	7329
Αγωγιμότητα=63,1 mS/cm pH=0,92				

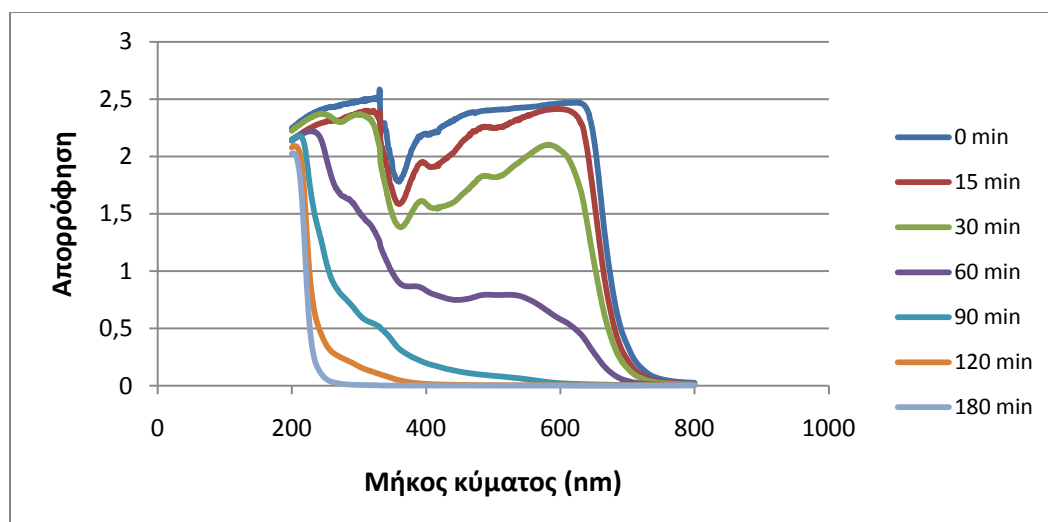
7.2 Διαγράμματα καμπύλων απορρόφησης-μήκους κύματος

7.2.1 Επίδραση έντασης ρεύματος

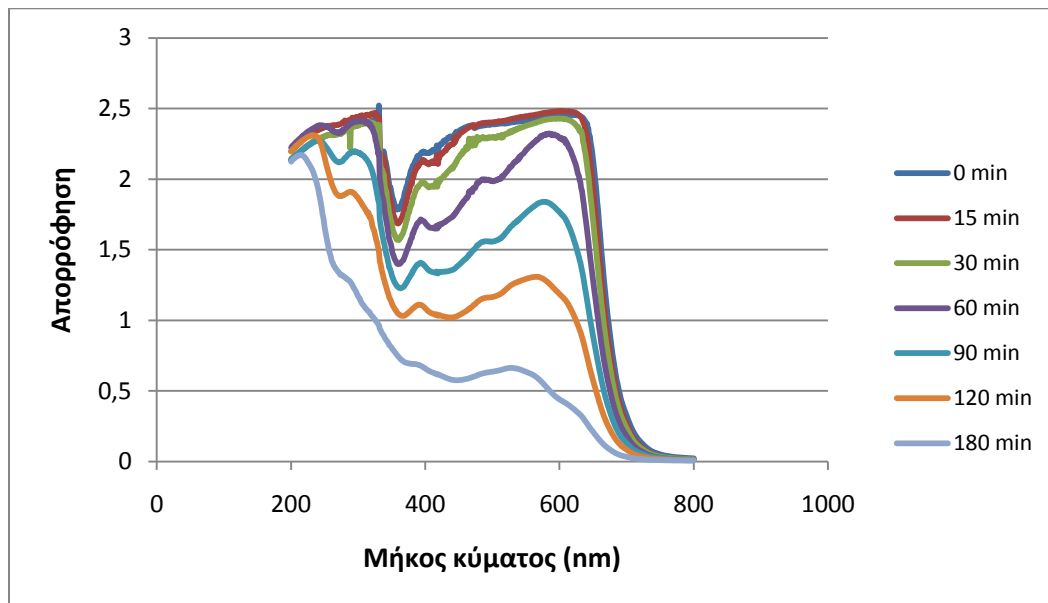
Ανάλυση 1 ^η	10/3/10
Συνθήκες πειράματος: $I=0,12\text{ A}$, $T=26^{\circ}\text{C}$	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid	



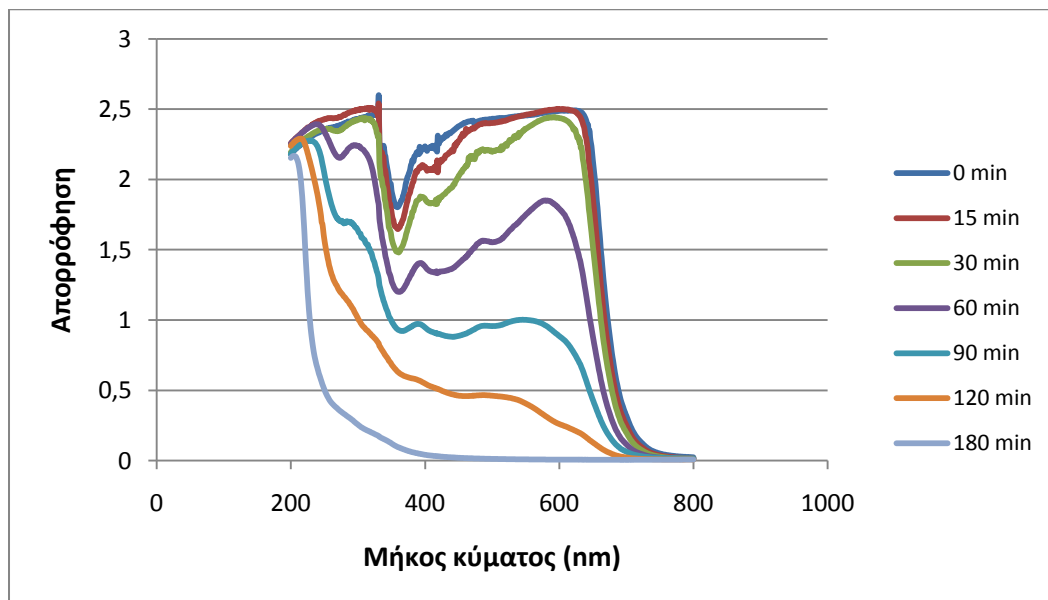
Ανάλυση 2 ^η	15/3/10
Συνθήκες πειράματος: $I=0,75\text{ A}$, $T=25^{\circ}\text{C}$	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid	



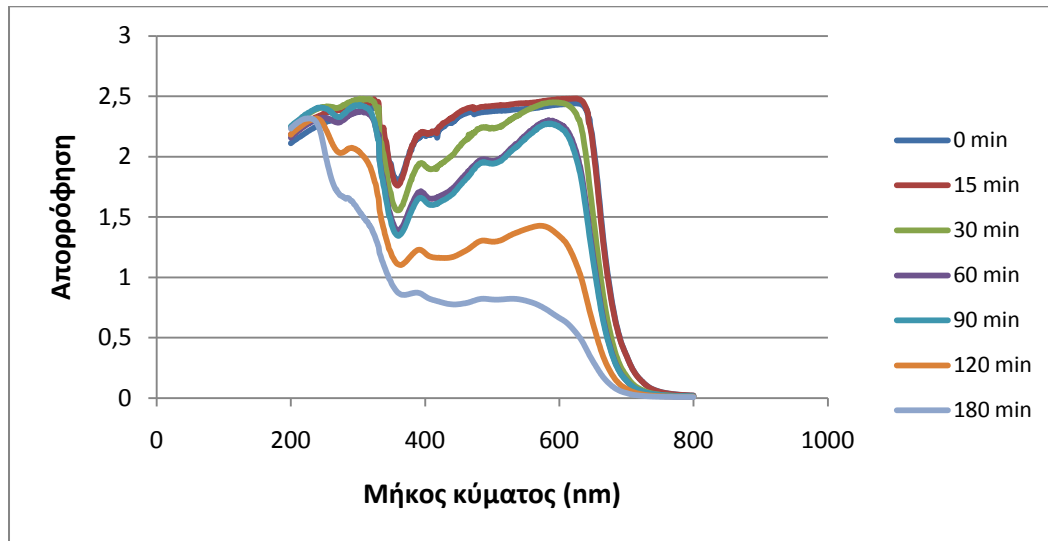
Ανάλυση 3 ^η	16/3/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,06 A, T=26°C	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid	



Ανάλυση 4 ^η	17/3/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,45 A, T=25°C	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid	

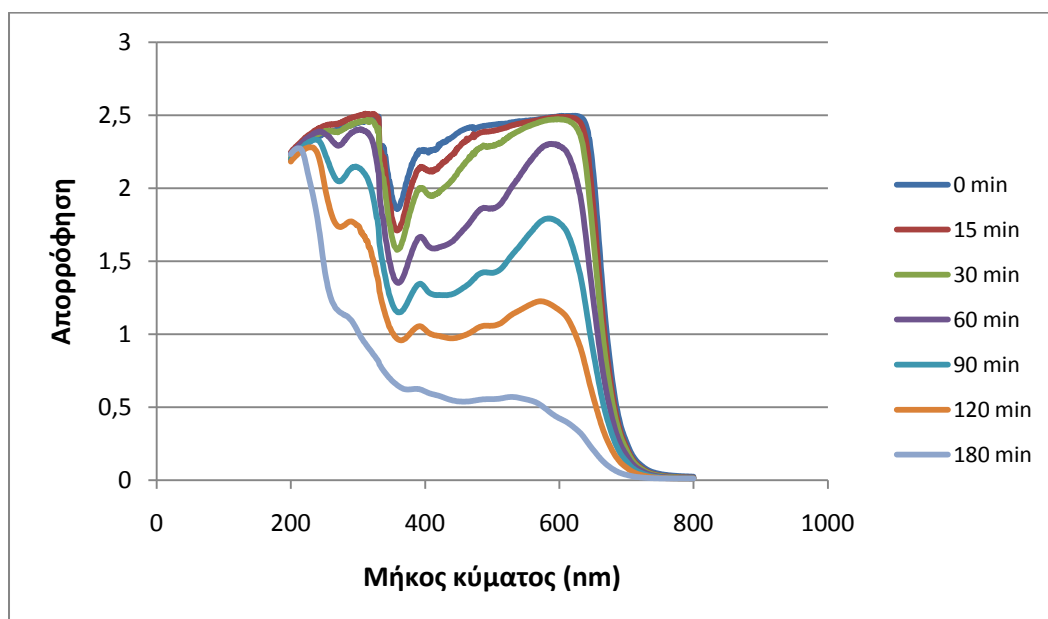


Ανάλυση 5 ^η	22/3/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,23 A, T=23°C	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 6 mL Perchloric Acid	

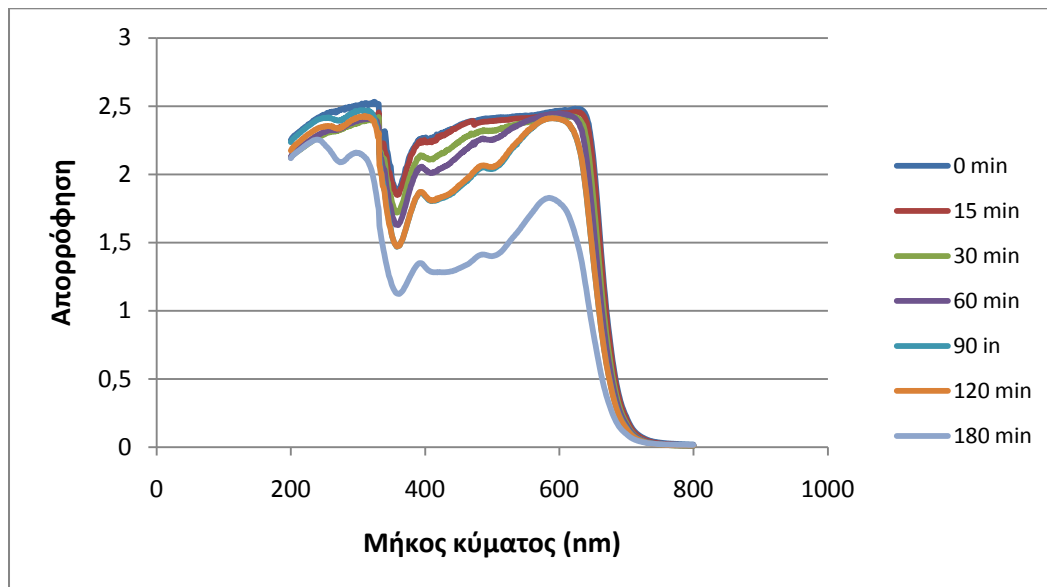


7.2.2 Επίδραση ποσότητας Περχλωρικού Οξέος

Ανάλυση 1 ^η	23/3/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=20°C, pH ₀ =0,8	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό	

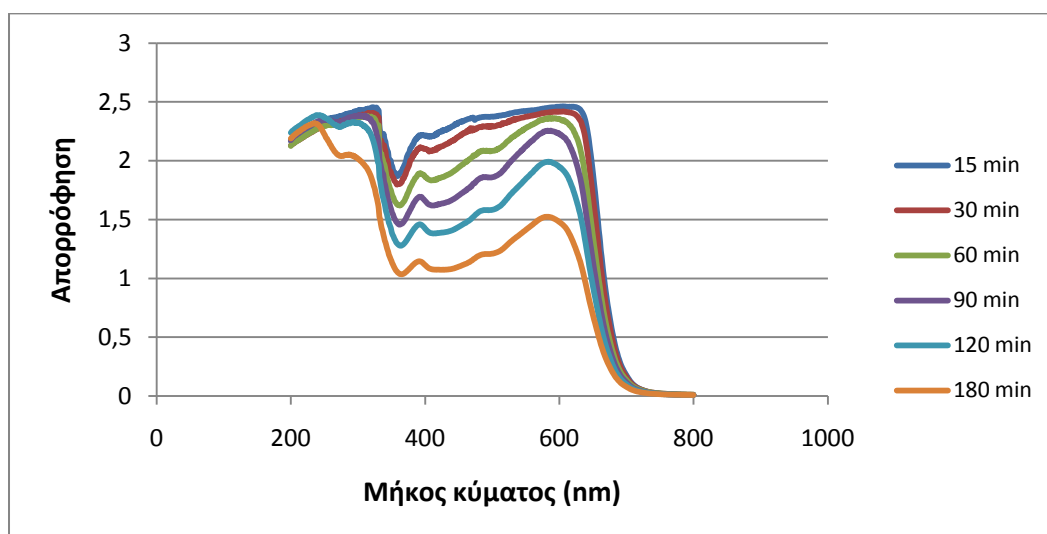


Ανάλυση 2 ^η	26/3/10
Συνθήκες πειράματος: $I=0,12$ A, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0=0,95$	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 1 mL Perchloric Acid, 5 mL υπερκάθαρο νερό	

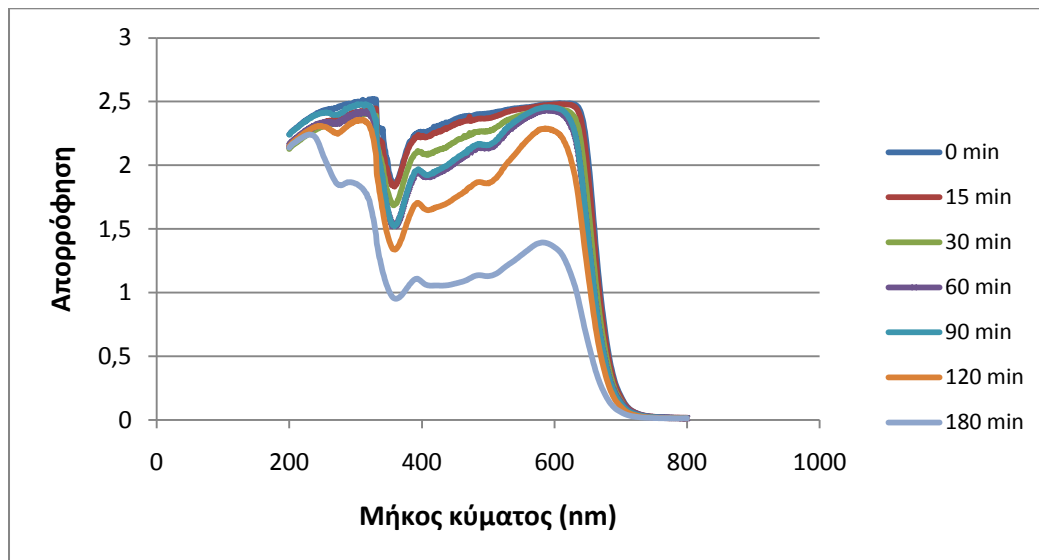


7.2.3 Επίδραση pH

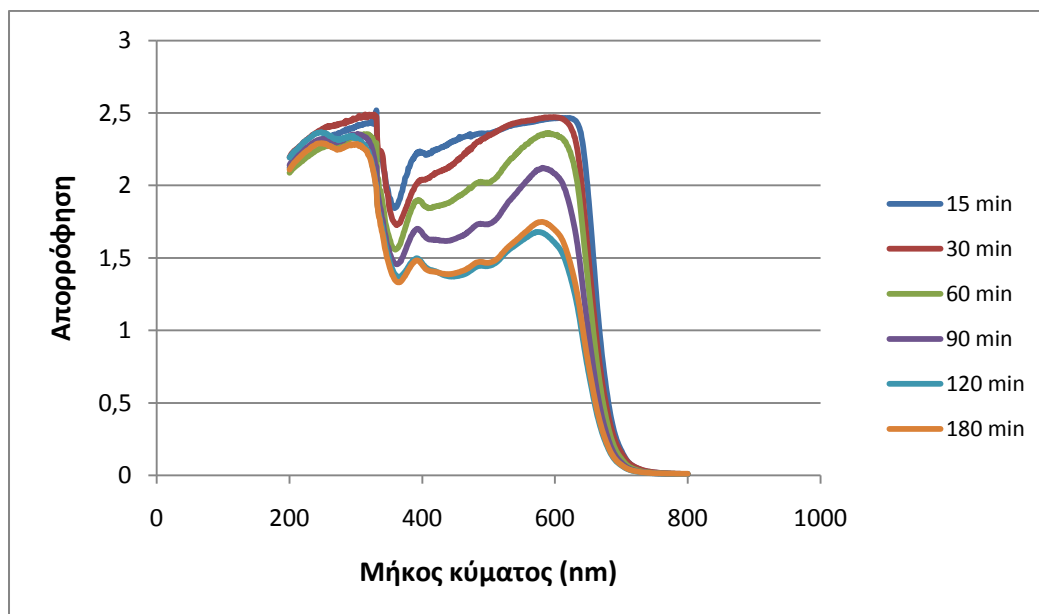
Ανάλυση 1 ^η	7/4/10
Συνθήκες πειράματος: $I=0,12$ A, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0=12,24$	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό	



Ανάλυση 2 ^η	15/4/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=20°C, pH ₀ =3,56	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό	

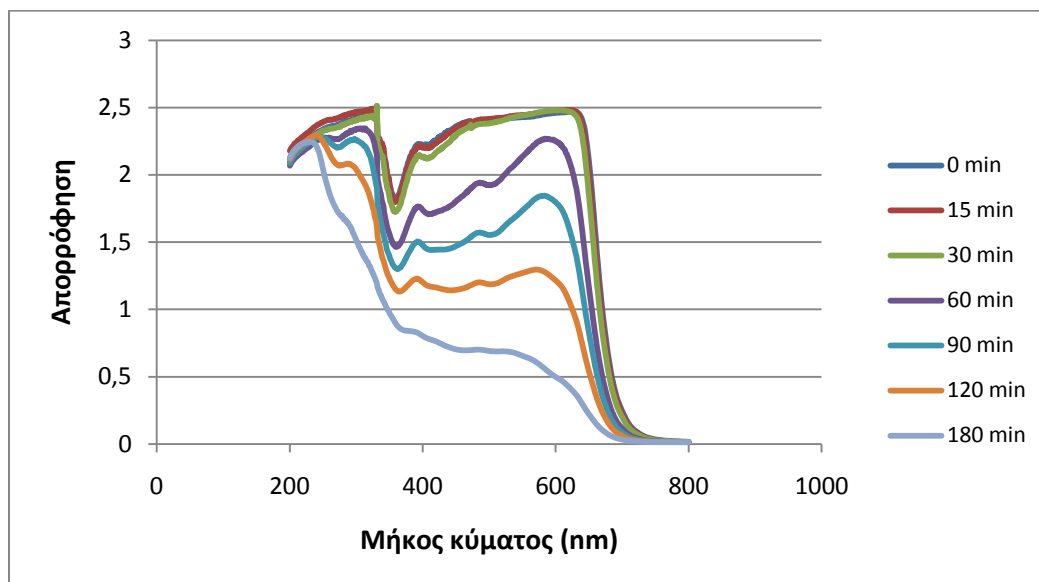


Ανάλυση 3 ^η	21/4/10
Συνθήκες πειράματος: I=0,12 A, T=22°C, pH ₀ =5,42	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάθαρο νερό	

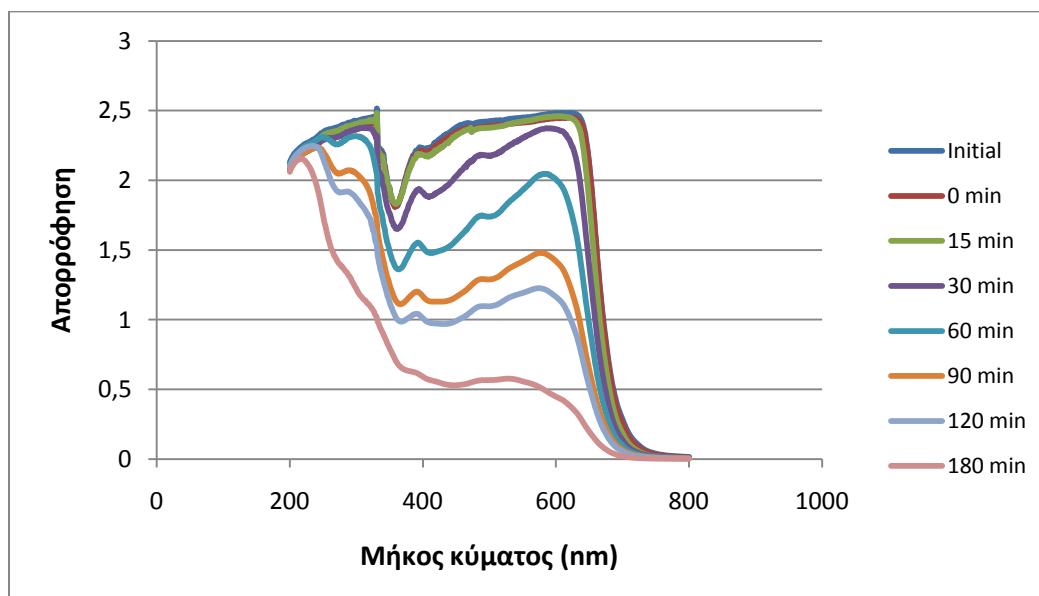


7.2.4 Επίδραση θερμοκρασίας

Ανάλυση 1 ^η	26/4/10
Συνθήκες πειράματος: $I=0,12$ A, $T=35^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0=0,77$	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάρθαρο νερό	



Ανάλυση 2 ^η	27/4/10
Συνθήκες πειράματος: $I=0,12$ A, $T=42,5^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0=0,77$	
Σύσταση διαλύματος: 115 mL Stock, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάρθαρο νερό	



Ανάλυση 3^η

29/4/10

Συνθήκες πειράματος: $I=0,12\text{ A}$, $T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0=0,91$

Σύσταση διαλύματος: 115 mL πραγματικό απόβλητο, 3 mL Perchloric Acid, 3 mL υπερκάρθο νερό

