

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων  
λυμάτων**

**ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Διονύσιος Ματζαβίνος (Επιβλέπων)

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκη

Νικόλαος Καλογεράκης

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος ( αναπληρωματικός )

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

### ***Ευχαριστίες***

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τους κύριους Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο και Ματζαβίνο Διονύσιο για την πολύτιμη βοήθεια τους.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	5
<b>Κεφάλαιο 1.....</b>	<b>6</b>
Εισαγωγή	
1.1. Γενικά .....	6
1.2. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	6
1.3. Οργανικοί μικρο-ρύποι .....	8
1.4. Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) .....	10
1.4.1. Οζόνωση .....	12
1.4.2. Υπεριώδη ακτινοβολία .....	12
1.4.3. Ηλεκτρόλυση .....	13
1.5. Ηλεκτροχημική απομάκρυνση Bisphenol A.....	21
1.6. Σκοπός της παρούσας μελέτης .....	23
<b>Κεφάλαιο 2.....</b>	<b>24</b>
Πειραματικό Μέρος	
2.1. Ηλεκτρολυτικό σύστημα.....	24
2.2. Απολύμανση.....	27
2.3. Ηλεκτροχημική οξείδωση BPA.....	28
<b>Κεφάλαιο 3.....</b>	<b>32</b>
Αποτελέσματα και συζήτηση	
3.1. Απολύμανση με ένταση ρεύματος 1 και 2 A.....	32
3.1.1. Οικονομική Διάσταση της Μεθόδου της Ηλεκτρόλυσης στην απολύμανση.....	35
3.2. Ηλεκτρητική οξείδωση BPA .....	36
3.2.1 Οικονομική Διάσταση της Μεθόδου της Ηλεκτρόλυσης στην οξείδωσης BPA.....	44

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

<b>Κεφάλαιο 4.....</b>	<b>45</b>
Γενικά Συμπεράσματα	
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I.....</b>	<b>46</b>
Βιβλιογραφία.....	48

## Περίληψη

Η απολύμανση των υγρών αποβλήτων, προτού απελευθερωθούν στους υδάτινους αποδέκτες (π.χ. θάλασσα, λίμνες, ποτάμια κ.τ.λ.), καθώς και η απορρύπανση αυτών από επικίνδυνους ρύπους που μπορούν να επιφέρουν σοβαρά προβλήματα ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, θεωρείται μέγιστης σημασίας στις μέρες μας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η ικανότητα της ηλεκτρόλυσης για την απολύμανση υγρών αποβλήτων από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων. Επιπλέον εξετάστηκε η ικανότητα της μεθόδου αυτής για την οξείδωση της χημικής ουσίας bisphenol A, ενός ιδιαίτερα επικίνδυνου μικρο-ρύπου.

Η απολύμανση των λυμάτων από τους παθογόνους μικροοργανισμούς, πριν αυτά απελευθερωθούν, θεωρείτε επιτακτική για την προστασία των φυσικών αποδεκτών. Στη πρώτη φάση πειραμάτων εξετάστηκε η ικανότητα της ηλεκτρόλυσης για την απολύμανση και την πιθανή αντικατάσταση των ήδη χρησιμοποιούμενων μεθόδων. Έτσι στα πειράματα της πρώτης φάσης χρησιμοποιήθηκε ένταση ρεύματος (1 A και 2 A), ενώ δείγματα λαμβάνονταν κάθε 2 ή 3 λεπτά ανάλογα με την πειραματική διαδικασία. Το πείραμα διαρκούσε 8-9 λεπτά, με τα αποτελέσματα να είναι αρκετά ικανοποιητικά, ιδιαίτερα στα πειράματα με ένταση ρεύματος 2 A.

Η χημική ουσίας bisphenol A συναντάτε κυρίως στα βιομηχανικά κράτη (Η.Π.Α., Ιαπωνία) και θεωρείται υπεύθυνη για ορμονικές διαταραχές. Έτσι, για την οξείδωση της χημικής ουσίας bisphenol A χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερο εύρος τιμών έντασης ρεύματος (2,3 – 20 A). Στη φάση αυτή δείγματα λαμβάνονταν κάθε 30 λεπτά με το πείραμα να διαρκεί 2 ώρες. Για την μέτρηση της ουσίας αυτής χρησιμοποιήθηκαν οι αναλυτικές τεχνικές HPLC και TOC. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά.

## **Κεφάλαιο 1**

### **Εισαγωγή**

#### **1.1. Γενικά**

Τα τελευταία χρόνια, με τη συνεχή επέμβαση του ανθρώπου στο περιβάλλον και την ολοένα αυξανόμενη υποβάθμισή του από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, η προστασία του περιβάλλοντος αποτελεί επιτακτική ανάγκη.

Το νερό είναι απαραίτητο συστατικό για τη ζωή των ανθρώπων αλλά και όλων των υπόλοιπων ζωντανών οργανισμών. Καθώς ο πληθυσμός της γης αυξάνεται, αυξάνονται ταυτόχρονα και οι εκροές από τα υγρά απόβλητα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, είτε αστικών είτε βιομηχανικών. Το γεγονός αυτό επιφέρει την αύξηση του ρυπαντικού φορτίου στη φύση, καθώς και την απελευθέρωση σε αυτήν επικίνδυνων ουσιών από βιομηχανικές δραστηριότητες. Έτσι η ανάπτυξη μεθόδων για την επεξεργασία αυτών των εκροών και των επικίνδυνων ουσιών είναι απαραίτητες για να έχουμε όσο το δυνατόν μικρότερη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ικανότητα της ηλεκτρόλυσης στην απολύμανση υγρών αστικών αποβλήτων από βιολογικό καθαρισμό από το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Επίσης μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής στην οξείδωση της ουσία Bisphenol A, ουσίας ιδιαίτερα επιβλαβούς.

#### **1.2. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων**

Στις μέρες μας θεωρείται απαραίτητη ανάγκη για έναν οικισμό, η ύπαρξη ενός συστήματος διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων και η διασφάλιση αποδεκτής ποιότητας για το περιβάλλον. Το πόσιμο νερό μετά την χρήση του μετατρέπεται σε μη επιθυμητά υγρά απόβλητα. Η απευθείας αποχέτευση των υγρών αποβλήτων σε ένα φυσικό αποδέκτη δεν αποτελεί λύση στο πρόβλημα της διαχείρισης αυτών. Τα υγρά αστικά και βιομηχανικά απόβλητα πρέπει να περνούν μία σειρά από στάδια επεξεργασία πριν την απόχυση τους στους υδάτινους αποδέκτες ( λίμνες, ποτάμια, θάλασσα). Αυτή η επεξεργασία πρέπει να υφίσταται έτσι ώστε να καταστραφούν οι οργανικοί και

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

ανόργανοι ρύποι που περιέχονται σε αυτά, οι οποίοι εγκυμονούν κινδύνους για τους φυσικούς αποδέκτες. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας αυτών των υγρών αποβλήτων είναι η βιολογική επεξεργασία.

Τα βασικά στάδια της βιολογικής επεξεργασίας είναι το εσχάρισμα, η αμμοσυλλογή, πρωτοβάθμια καθίζηση, δεξαμενή αερισμού, δευτεροβάθμια καθίζηση και η απολύμανση. Με όλα τα στάδια να είναι εξίσου σημαντικά για την ομαλή λειτουργία ενός βιολογικού καθαρισμού. Στην έξοδο κάθε τέτοιας βιολογικής μονάδας παρουσιάζετε μία πληθώρα από μικροοργανισμούς, οι οποίοι μπορεί να προκαλέσουν ιδιαίτερα προβλήματα. Έτσι η απολύμανση του ρεύματος εξόδου σε μία τέτοια μονάδα είναι αναγκαία. Η απολύμανση των αστικών λυμάτων γίνεται για την αποφυγή μικροβιολογικής μόλυνσης των αποδεκτών όπου γίνεται η διάθεσή τους. Τέτοιοι αποδέκτες μπορεί να είναι υδατικά αποθέματα από τα οποία παραλαμβάνεται νερό που πρόκειται να υποβληθεί σε επεξεργασία προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως πόσιμο (π.χ. λίμνες) ή και υδατικά αποθέματα τα οποία προορίζονται για χρήσεις όπως κολύμβηση και αλιεία. Με τον όρο απολύμανση αναφερόμαστε στην αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών ώστε να μην είναι ικανοί για τη μετάδοση των αντίστοιχων ασθενειών. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αδρανοποίηση δεν σημαίνει απαραίτητα την θανάτωση αλλά μπορεί να σημαίνει παρεμπόδιση της ανάπτυξης ή της δυνατότητας αναπαραγωγής.

Το πιο διαδεδομένο απολυμαντικό μέσο στις μέρες μας είναι το χλώριο και οι ενώσεις του (π.χ. υποχλωριώδες νάτριο NaClO). Στην μέθοδο της χλωρίωσης, το χλώριο που χρησιμοποιείται για απολύμανση είναι δυνατόν να τροφοδοτείται είτε ως μοριακό χλώριο από φιάλες ή δεξαμενές ( υπό πίεση ) που περιέχουν υγροποιημένο χλώριο είτε να βρίσκεται υπό μορφή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl) είτε ακόμη να προκύπτει από επί τόπου διαλυτοποίηση υποχλωριώδους ασβεστίου [Ca (OCl)<sub>2</sub>]. Το χλώριο είναι αέριο κάτω από κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, έχει πρασινοκίτρινο χρώμα και είναι 2,5 φορές βαρύτερο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το χλώριο είναι ερεθιστικό του αναπνευστικού συστήματος και ταξινομείται ως δηλητηριώδες, με συγκεντρώσεις στον αέρα πάνω από 10 ppm μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες ή θάνατο. Με την προσθήκη χλωρίου στα λύματα λαμβάνει χώρα η αντίδραση (1) με παραγωγή ισχυρού υδροχλωρικού οξέος και ασθενούς υποχλωριώδους οξέος που διασπάται σε υποχλωριώδες ιόν, σύμφωνα με την αντίδραση (2).

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων



Αν η χλωρίωση είναι μία από τις βασικότερες μεθόδους απολύμανσης έχει σημαντικά μειονεκτήματα. Ο σχηματισμός χλωριωμένων παραπροϊόντων απολύμανσης τα οποία είναι καρκινογόνα (π.χ. αλογονομεθάνιο) είναι ίσως το ποιο βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής. Άλλες μέθοδοι απολύμανσης είναι η οξώνοση και υπεριώδης ακτινοβολία.

[Τσώνης 2004]

### 1.3.Οργανικοί μικρο-ρύποι

Η προστασία των αποθεμάτων νερού από την ρύπανση έχει γίνει επιτακτική στις μέρες μας. Έχει εκφραστεί ένα μεγάλο ενδιαφέρων για την προστασία της ανθρώπινης υγείας αλλά και της οικολογικής ισορροπίας από διάφορους επικίνδυνους μικρο-ρύπους που προσφέρουν βελτιωμένη ζωή και οικονομική ανάπτυξη. Ένας μεγάλος αριθμός χημικών από τις διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες ελευθερώνονται στο περιβάλλον οδηγώντας σε ρύπανση του νερού, του εδάφους και του αέρα. Στα νερά και στα υγρά απόβλητα έχει εντοπιστεί ένα ευρύ φάσμα από οργανικούς ρύπους, όπως πρόσθετα καυσίμων, υδρογονάνθρακες, φυτοφάρμακα κ.τ.λ.. Παρόλο που πολλές από αυτές τις ενώσεις έχουν βρεθεί σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (mg/L, µg/L), αποτελούν ένα μεγάλο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία αφού είναι ιδιαίτερα τοξικές ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Βασικοί οργανικοί μικρό-ρύποι είναι οι 17-β-estradiol (E2), 17-α-ethinylestradiol (EE2), nonyphenols, octylphenols και bisphenol A. Οι οργανικοί αυτοί μικρό-ρύποι αποτελούν σοβαρό πρόβλημα για την ανθρώπινη υγεία αλλά και των υπόλοιπων ζώντων οργανισμών. Έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν στο ενδοκρινικό σύστημα των οργανισμών. Έχει αποδειχθεί ή υπάρχει η υποψία ότι οι ουσίες αυτές έχουν την ικανότητα να μιμούνται ή να παρεμβαίνουν στο ορμονικό σύστημα των οργανισμών και να καταστρέφουν την ομαλή βιολογική ανάπτυξη, οδηγώντας σε εκθηλυσμό. Αξίζει να

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

σημειώθει ότι η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ενδιαφερθεί ιδιαίτερα για την αντιμετώπιση των παραπάνω ρύπων.

Η χημική ένωση bisphenol A ( 2,2-bis (4' – hydroxyphenyl) propane) (BPA) έχει εκτεταμένη χρήση ως βιομηχανικό υλικό για την δημιουργία πολυανθρακικών πολυμερών, συγκολλητικής ρητίνης και ως αντιοξειδωτικό ή σταθεροποιητικό των πλαστικών. Η οικιακή της χρήση παρουσιάζεται στα σκεύη φαγητού και ποτών, στα μπουκάλια των μωρών (πολύ-ανθρακικά), σε οδοντιατρικά σφραγίσματα και στεγανοποιητικά μέσα. Υπολογίζεται ότι περίπου 200.000 τόνοι Bisphenol A (BPA) παράγονται κάθε χρόνο στην Ιαπωνία, ενώ έχει ανιχνευτεί αρκετά υψηλή συγκέντρωση ( 0,14-12,0 µg/L ) σε ποταμούς στις Η.Π.Α.

[Murugananthan et. al. 2007, Kuramitz et. al. 2004]

Με την εκτίμηση για πιθανές επιπτώσεις σε ανθρώπους έγιναν έρευνες, οι οποίες έδειξαν ότι ακόμα και πολύ μικρές συγκεντρώσεις της BPA μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις, όπως ανώμαλες φυσικές αλλαγές, αναπαραγωγικές βλάβες, και καρκίνο (μαστού και όρχεων). Σε αντίθεση, επιστήμονες βιομηχανικού συμφέροντος έχουν αναφέρει ότι μικρές συγκεντρώσεις της BPA στους ανθρώπους δεν προκαλεί αρνητικές επιδράσεις. Τέλος έχει αναφερθεί ότι μικρές δόσεις μπορεί να προκαλέσει πρόωρη εφηβεία. Βλέποντας αυτή την σειρά από τις αρνητικές επιδράσεις της BPA στην ανθρώπινη υγεία αλλά και στο περιβάλλον, απαιτείται άμεσα η δημιουργία μιας μεθόδου για την απομάκρυνση και αποσύνθεσης της από το νερό και τα υγρά απόβλητα.

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι τα υγρά απόβλητα (κυρίως βιομηχανικά) είναι μία σημαντική πηγή τέτοιων ρύπων. Δυστυχώς η βιολογική διαδικασία οξειδωσης δεν μπορεί να αντιμετωπίσει το πρόβλημα. Ενώ η χρησιμοποίηση μεμβρανών και υπερδιήθισης με αντίστροφη όσμωση δεν έλυναν το πρόβλημα απλά το μετέφεραν. Η συμμετοχή των προχωρημένων μεθόδων απολύμανσης ήταν μία λύση, καθώς στηριζόμενη στην μεγάλη οξειδωτική δράση των ριζών υδροξυλίου πραγματοποιήθηκε καταστροφή αυτών των ρυπαντών.

[Murugananthan et. al. 2007]

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

#### 1.4.Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)

Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων αποτελεσματικότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον μεθόδων για την καταστροφή των διαφόρων παθογόνων μικροοργανισμών που συναντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα αλλά και άλλων τοξικών και βλαβερών ουσιών, έχουν αναπτυχθεί διαφορές μέθοδοι οι οποίες ονομάζονται Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, (Advanced Oxidation Processes) (ΠΟΜΑ). [Τσάνης 2004, Σταυριδού 2007]:

Οι πιο συνηθισμένες ΠΟΜΑ είναι οι εξής [Σταυριδού 2007]:

- Οξονόλυση σε αλκαλικό περιβάλλον
- Οξονόλυση παρουσία  $H_2O_2$
- Ηλεκτροχημική οξείδωση
- Υγρή οξείδωση
- Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες
- Χρήση υπερήχων – Σονόλυση
- Φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία, (UV)
- Φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία υπό κενό, VUV
- $H_2O_2/UV$
- $O_3/UV$
- $O_3/H_2O_2/UV$
- Αντίδραση Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )
- Αντίδραση Photo-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )
- Ετερογενής φωτοκατάλυση

Χαρακτηριστικά των ΠΟΜΑ [Σταυριδού 2007]:

- Αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρές οξειδωτικές μεθόδους, και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες .

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

- Σημαντικό πλεονέκτημά τους είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λύματων με κάποια από τις ΠΟΜΑ διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια, αλλά και ακριβότερα.
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.
- Έχουν σχετικά υψηλό κόστος.

Η ραγδαία ανάπτυξη των ΠΟΜΑ οφείλεται [*Σταυρίδου 2007*]:

- Στην αναποτελεσματικότητα των κλασικών φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων, οι οποίες δεν μπορούν από μόνες τους να αδρανοποιήσουν πολύπλοκα μόρια, και τοξικές ουσίες (τασιενεργές ουσίες, χρωστικές, φυτοφάρμακα κ.α.).
- Στην ανικανότητα άλλων χημικών οξειδωτικών να αδρανοποιούν πολλούς οργανικούς ρύπους (λόγω της χαμηλής οξειδωτικής τους δράσης), καθώς επίσης και στη δημιουργία χλωριωμένων οργανικών παραγώγων (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα) στις περιπτώσεις που εφαρμόζεται χλωρίωση.
- Στην ικανότητα των ΠΟΜΑ να αδρανοποιούν τις βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες και να τις μετατρέπουν σε ακίνδυνες μορφές ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.
- Στους ολοένα και πιο αυστηρούς κανονισμούς που θέτει σε εφαρμογή η Ευρωπαϊκή Ένωση αναφορικά με τα ανώτατα όρια συγκεντρώσεων ορισμένων οργανικών ενώσεων.

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

Παρακάτω αναλύονται μερικές από τις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.).

### 1.4.1.Οζόνωση

Το όζον χρησιμοποιείται κυρίως ως εναλλακτική μέθοδος για την απολύμανση του πόσιμου νερού. Όμως τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να εξετάζεται η χρησιμοποίηση όζοντος για την απολύμανση επεξεργασμένων λυμάτων, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου τα επεξεργασμένα λύματα δεν πρέπει να περιέχουν παραπροϊόντα χλωρίωσης και όταν απαιτείται μετά από τη χλωρίωση και ένα ακόλουθο στάδιο αποχλωρίωσης. Το όζον είναι μια τριατομική αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου, είναι παρόν στην ατμόσφαιρα αλλά απαντάται πάντοτε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Όταν προστίθεται όζον στα λύματα αρχίζει να επιδρά και να οξειδώνει μερικά συστατικά των λυμάτων, ενώ παράλληλα παράγονται ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου οι οποίες με την σειρά τους συνεισφέρουν στην διαδικασία. [Τσώνης 2004]

### 1.4.2.Υπεριώδη ακτινοβολία

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

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

για την αναπαραγωγή του κυττάρου και η καταστροφή του έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της κυτταρικής ανάπτυξης. [Τσώνης 2004]

#### 1.4.3. Ηλεκτρόλυση

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

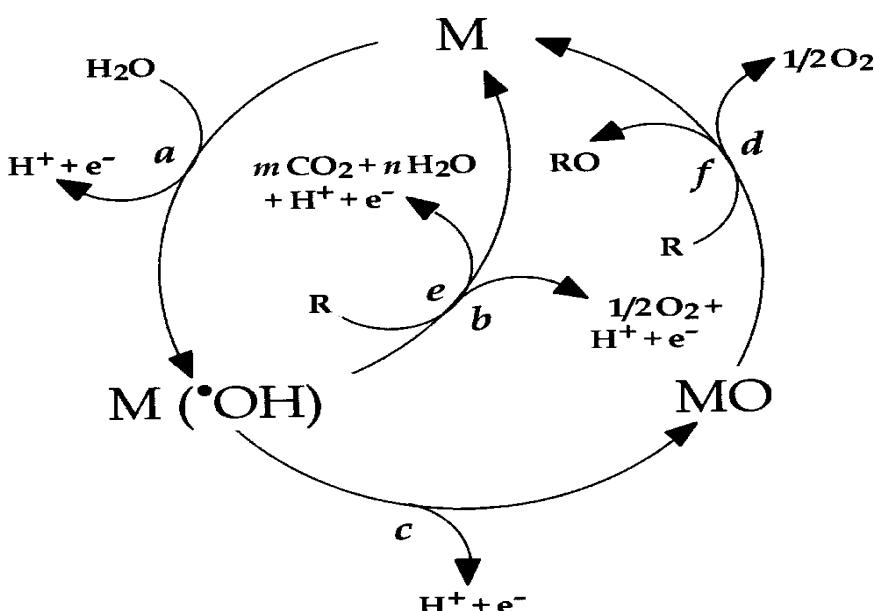
Η ηλεκτρόλυση ως μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αναπτύχθηκε τις τελευταίες δεκαετίες και προσφέρει μία εναλλακτική και αρκετά αξιόπιστη λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος της απολύμανσης καθώς και της οξείδωσης επικίνδυνων ρύπων οι οποίοι αποντώνται στα υγρά απόβλητα. Η αρχή της μελέτης της ηλεκτροχημικής οξείδωσης για την επεξεργασία υγρών απόβλητων πηγαίνει πίσω στον 19<sup>ο</sup> αιώνα, όταν άρχισε η έρευνα για την ηλεκτροχημική διάσπαση του κυανιούχου καλίου. Όμως εκτεταμένες έρευνες αυτής της τεχνολογίας άρχισαν από την δεκαετία του 1970. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην αποδοτικότητα της μεθόδου για διάφορες ρυπογόνες ουσίες, καθώς και για την αντοχή και σταθερότητα των υλικών κατασκευής των ηλεκτροδίων. Επίσης εξετάστηκε ο μηχανισμός και η κινητική της χημικής αποδόμησης των ρύπων. [Guohua 2003]

Μέχρι τώρα πολλά είδη ρύπων έχουν υποστεί επεξεργασία με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης και έχουν δείξει ότι μετατρέπονται πλήρως μέσω της αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίων(  $OH^\bullet$  ) που παράγονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, όπως φαινόλες και χλωροφαινόλες (με απόδοση 100%). Επίσης η χρησιμοποίηση της μεθόδου αυτής για την μείωση του δείκτη COD σε απόβλητα με μεγάλο οργανικό φορτίο έχει δείξει ικανοποιητικά αποτελέσματα (βιομηχανικά απόβλητα με COD=1500-8000mg/l είχαν μείωση 85-100% ). Επιπλέον έχει παρατηρηθεί η αντιμετώπιση νιτρικών ιόντων σε υψηλές συγκεντρώσεις (μείωση αυτών 10-30%). [Panizza, Carisola 2005]

Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης έχει επιπλέον μελετηθεί με σκοπό την αύξηση της αποδοτικότητας στην διαδικασία της απολύμανσης νερού. Η καλή ηλεκτροχημική

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

σταθερότητα και η υψηλή δυναμικότητα της ηλεκτρόλυσης στο νερό επιτρέπει την δημιουργία ενός μείγματος από ισχυρά οξειδωτικά κάτω από πολλούς απολυμαντικούς μηχανισμούς, χωρίς την προσθήκη επιπλέον χημικών. Εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου ( $\text{OH}^\bullet$ ) που αναπτύσσονται απευθείας από την ηλεκτρόλυση του νερού, το παραγόμενο χλώριο μετατρέπεται σε ελεύθερες ρίζες χλωρίου που βοηθούν στην διαδικασία της απολύμανσης. Η μέθοδος αυτή έχει με επιτυχία χρησιμοποιηθεί εναντίων πολλών βακτηριών, πρωτόζωων και ιών όπως *Escherichia coli*, *Marine Bacteria H40* με την καταστροφή τους να είναι τρεις φορές πιο γρήγορη από ότι με την συμβατική δόση χλωρίου. [Panizza, Carisola 2005]



Σχήμα 1. κυκλική οξειδωτική διαδικασία κατά την ηλεκτρόλυση

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται η οξειδωτική διαδικασία των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου.

- δημιουργία ριζών υδροξυλίου OH<sup>•</sup> από το νερό,
- παραγωγή οξυγόνου μέσο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης των ριζών υδροξυλίου OH<sup>•</sup>
- σηματισμός υψηλού σθένους μεταλλικού οξειδίου
- παραγωγή οξυγόνου μέσο της χημικής αποσύνθεσης του υψηλού σθένους μεταλλικού οξειδίου
- οξείδωση των οργανικών ενώσεων, R, μέσω των ριζών υδροξυλίου OH<sup>•</sup>
- οξείδωση των οργανικών μέσω των υψηλών σθένους μεταλλικών οξειδίων

[Marselli et. al. 2002]

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αλλά δεν έχει γίνει μέχρι σήμερα αποκλειστικά χρήση της για απολύμανση υγρών αποβλήτων παρά μόνο πόσιμου νερού.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δεν είναι εντελώς γνωστές. Για την ώρα μόνο υποθέσεις μπορούν να γίνουν, βάσει των παραγώγων που προσδιορίζονται ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{ClOH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  &  $\text{CO}_2$ ). Ένας πιθανός μηχανισμός ηλεκτρόλυσης περιγράφεται παρακάτω.

Έτσι σύμφωνα με το σχήμα 1 παρατηρούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις σε όξινο περιβάλλον με το M να χαρακτηρίζεται σαν δραστικό μέρος στην επιφάνια της ανόδου:

Σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου από την υδάτινη φάση:



Η ηλεκτροχημική και χημική αντιδραστικότητα στην απορρόφηση των ριζών υδροξυλίου από τα ηλεκτρόδια εξαρτάται άμεσα από την φύση των ηλεκτροδίων. Δύο είναι τα είδη των ηλεκτροδίων, που καθορίζονται, σαν δραστικά και σαν μη-δραστικά.

Τα δραστικά ηλεκτρόδια έχουν μία ισχυρή αλληλεπίδραση με τις ριζες υδροξυλίου και την επιφάνια τους. Σε αυτή την περίπτωση οι απορροφόμενες ριζες υδροξυλίου από την επιφάνια του ηλεκτροδίου μπορούν να μετατραπούν σε μία διαφορετική μορφή, όπως φαίνεται παρακάτω (c)

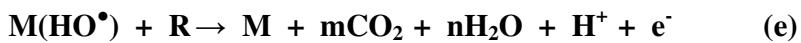


Τα υδροξύλια που είναι παγιδευμένα στην επιφάνια των ηλεκτροδίων συμμετέχουν στην οξείδωση των οργανικών (f). Αυτή η αντίδραση είναι ανταγωνιστική με την δημιουργία οξυγόνου μέσο των ριζών (d):

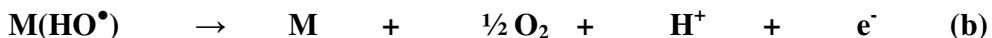


## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

Στα μη δραστικά ηλεκτρόδια δεν υπάρχει αλληλεπίδραση των ριζών υδροξυλίου και της επιφάνια των ηλεκτροδίων. Η οξείδωση των οργανικών σε αυτήν την περίπτωση γίνεται από τις ίδιες τις ρίζες υδροξυλίου, που μπορούν να προκαλέσουν την πλήρη οξείδωση με προϊόντα όπως το CO<sub>2</sub>. Στη παραπάνω αντίδραση το R είναι ένα οργανικό κλάσμα, όχι ετερο-ατομικό, το οποίο χρειάζεται ένα άτομο οξυγόνου για την πλήρη οξείδωση του. (e)

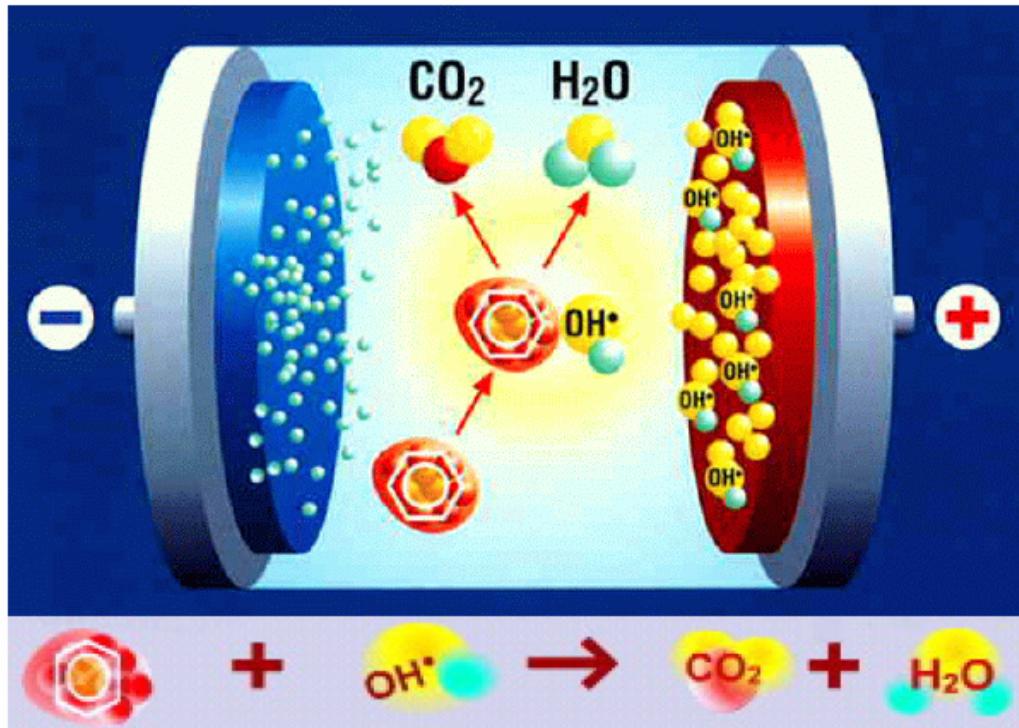


Αυτή η αντίδραση είναι ανταγωνιστική με την δημιουργία οξυγόνου μέσο των ριζών υδροξυλίου χωρίς την συμμετοχή της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Η αντίδραση (d) είναι πιο επιλεκτική από ότι η (b).



Στα μη-δραστικά ηλεκτρόδια, οι επιφάνια δεν συμμετέχει άμεσα στην κύρια διαδικασία της οξείδωσης αλλά σαν μια αδρανή πηγή εκπομπής και απορρόφησης ηλεκτρονίων.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση (ή ανοδική οξείδωση) δεν χρειάζεται μεγάλες ποσότητες από χημικά ή εμπλουτισμό με οξυγόνο και επιπλέον η μη παραγωγή δευτεροβάθμιων αποβλήτων είναι μερικά από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου. Αυτά τα πλεονεκτήματα καθιστούν την μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πιο ελκυστική από άλλες μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω. [Marselli et. al. 2002]



Σχήμα 2. απεικόνιση της μείωσης των χημικών ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα  
[Δεληγιώργης 2007]

Τα ηλεκτρόδια είναι το πιο σημαντικό κομμάτι της μεθόδου της ηλεκτρόλυσης. Έτσι το είδος του υλικού που είναι κατασκευασμένο το ηλεκτρόδιο πρέπει να επιλεγεί προσεκτικά, αφού το υλικό αυτό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά και την επιλεκτικότητα αλλά και την αποδοτικότητα της διαδικασίας. Για την επιλογή του κατάλληλου υλικού για την κατασκευή του ηλεκτροδίου, έτσι ώστε να έχει αυτό την κατάλληλη σταθερότητα και υψηλές αποδόσεις, χρειάστηκε να χρησιμοποιηθούν πολλών ειδών υλικά. Τα περισσότερα από αυτά παρουσίασαν γρήγορη απώλεια της αποτελεσματικότητας λόγω της επιμόλυνσης της επιφάνειας, άλλα έδιναν επιλεκτική οξείδωσή ( $\text{IrO}_2$ ), άλλα ελευθέρων τοξικά ιόντα ( $\text{PbO}_2$ ) και άλλα είχαν πολύ μικρή διάρκεια ζωής ( $\text{SnO}_2$ ).

Σε αντίθεση με όλα τα παραπάνω, το διαμάντι με εμπλουτισμό βορίου (BDD), λόγω της μεγάλης αντοχής του και της ευρείας ικανότητας του στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, έχει αποδειχθεί αναμφισβήτητα ως εξαιρετικό υλικό για την πλήρη

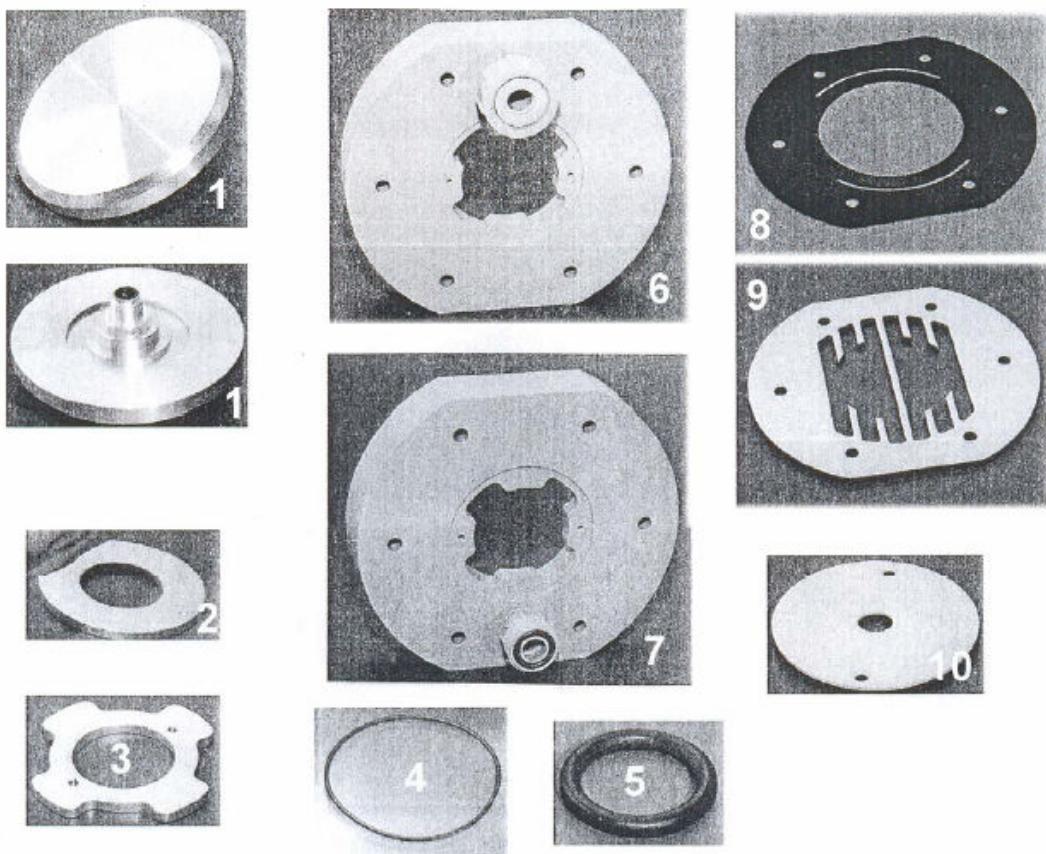
## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

καταστροφή των οργανικών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα, καθώς και στην απολύμανση νερού ή υγρών αποβλήτων. [Panizza, Carisola 2005]

Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δυο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι κατασκευασμένα από ένα λεπτό στρώμα διαμαντιού με προσθήκη βορίου. Τα υλικά αυτά δίνουν στα ηλεκτρόδια την μέγιστη δυνατή αντοχή έτσι ώστε αυτά να μην φθείρονται κατά την διάρκεια της λειτουργίας του. Πάνω στα ηλεκτρόδια διαμαντιού σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου οι οποίες είναι δυνατόν να ανιχνευτούν με παγίδευση τους με κατάλληλα αντιδραστήρια. [Marselli et. al. 2002]

Η κατασκευή των ηλεκτροδίων απαιτεί την επίστρωση του λεπτού στρώματος διαμαντιού εμπλουτισμένου με βόριο σε κατάλληλο υπόστρωμα και θα πρέπει να έχει ορισμένες ιδιότητες. Το υπόστρωμα θα πρέπει να έχει καλή αγωγιμότητα, επαρκή μηχανική αντοχή και ηλεκτροχημική αδράνεια. Επιπλέον το κόστος του δεν θα πρέπει να είναι απαγορευτικό. Πολλά υλικά χρησιμοποιήθηκαν, όπως το νίοβιο, ταντάλιο, βιολφράμιο (Nb, Ta, W), αλλά το κόστος τους ήταν απαγορευτικό για την ευρεία χρήση. Το τιτάνιο και το πυρίτιο, όμως διαθέτουν όλες τις παραπάνω ιδιότητες για να γίνει το υπόστρωμα που θα συνοδεύει το BDD. [Guohua 2003]

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

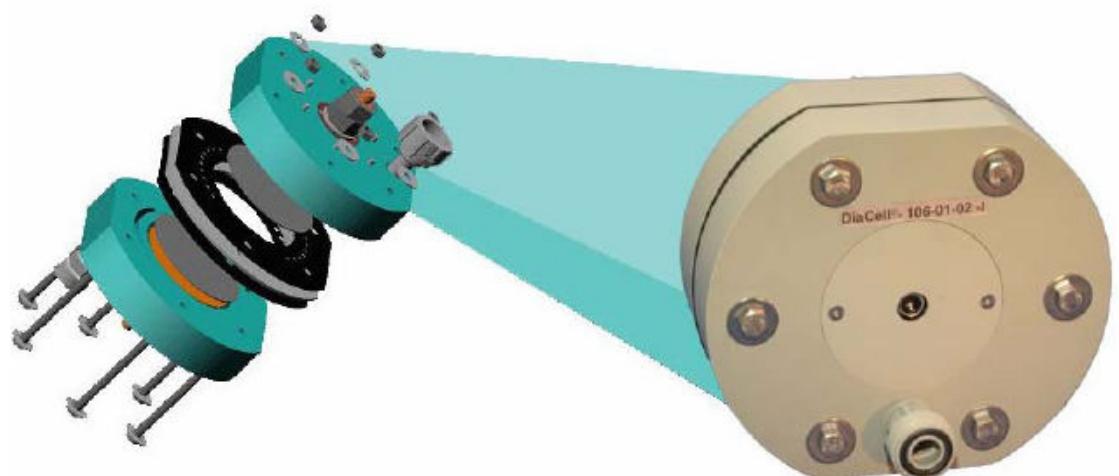
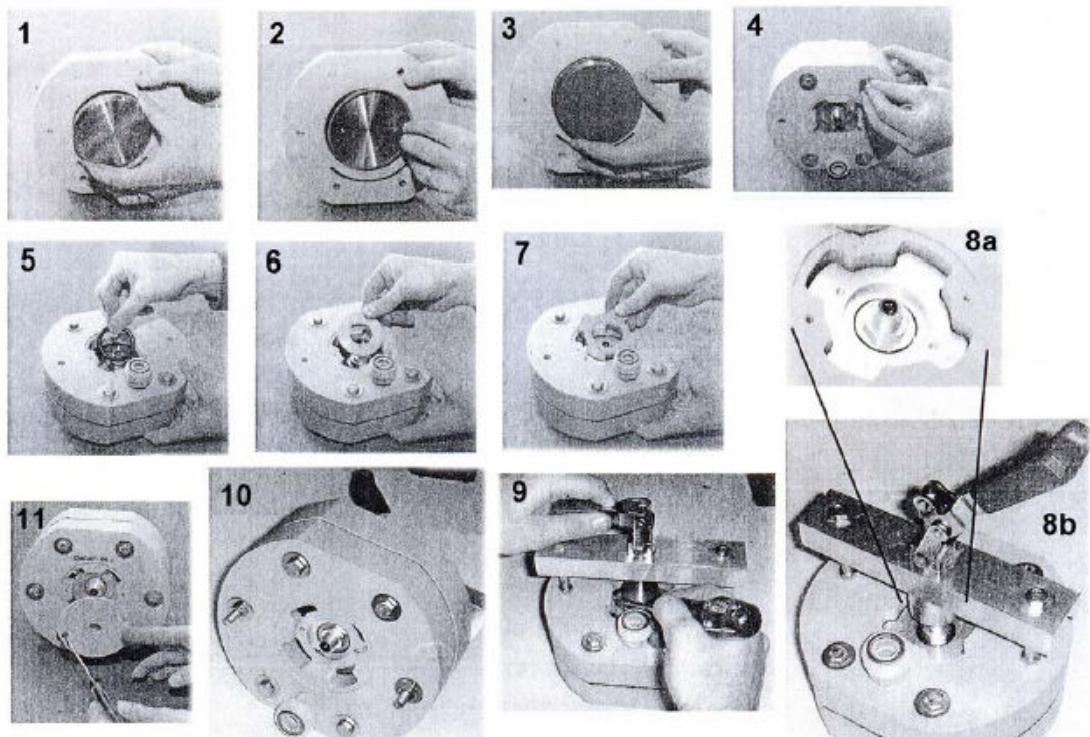


Σχήμα 3. αναλυτική ανάλυση μελών ηλεκτροδίου,

1.Υποστήριγμα ηλεκτροδίου, 2.Ροδέλα 60mm, 3.Σταυρός 78mm, 4.Δακτύλιος στεγανοποίησης 94\*3mm, 5.Δακτύλιος στεγανοποίησης 38\*7mm, 6.Συσκευή συγκράτησης ηλεκτροδίου (Είσοδος), 7.Συσκευή συγκράτησης ηλεκτροδίου (Εξοδος), 8.Φλάντζα, 9.Εξάρτημα δημιουργίας διαστήματος 10mm PP, 10.PP 89.9mm κάλυμμα [Δεληγιώργης 2007].

Τα μέρη σε επαφή με το προς επεξεργασία ρευστό είναι από πολυπροπυλένιο (PP) ή ελαστομερές προκειμένου να εγγυηθεί η μακροζωία τους. Ο τρόπος συναρμολόγησης του κελιού BDD που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται στο εικόνα 4.

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων



Σχήμα 4. συναρμολόγηση ηλεκτρολυτικού κελίου σε 11 βήματα.  
[Δεληγιώργης 2007]

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

### 1.5. Ηλεκτροχημική απομάκρυνση Bisphenol A

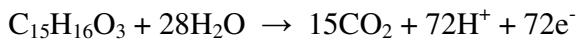
Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της BPA έχουν εξεταστεί πολλές διαδικασίες, όπως χημικές, βιολογικές, φωτοχημικές και ηλεκτροχημικές. Η ηλεκτροχημικές μέθοδοι για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν οργανικά έχουν μία σειρά από πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. Η επεξεργασία των αποβλήτων με βιολογικές διαδικασίες επηρεάζεται από την τοξικότητα των αποβλήτων, ενώ οι υπόλοιπες διεργασίες προκαλούν δευτερεύοντα απόβλητα (π.χ. χλώριο και όζον). Σε αντίθεση, η ηλεκτροχημική μέθοδος προκαλεί ελάχιστα δευτερεύοντα απόβλητα. Έχουν εξεταστεί αρκετά ήδη ηλεκτροδίων για την αντιμετώπιση της BPA όπως ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt), ηλεκτρόδιο τιτανίου (Ti), ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου-τιτανίου (Pt/Ti), ηλεκτρόδιο κασσίτερου-τιτανίου ( $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ ) και ηλεκτρόδιο άνθρακα. Άλλα τα ηλεκτρόδια Pt, Ti, Pt/Ti δεν ήταν αποτελεσματικά για την πλήρη απομάκρυνση της BPA λόγω της δημιουργίας μικρής ποσότητας ριζών υδροξυλίου, ενώ στην περίπτωση του ηλεκτροδίου άνθρακα, η BPA αν και έχει απομακρυνθεί ως πολυμερικό προϊόν, η μεμβράνη πρέπει να προσεχθεί κατά τον καθαρισμό της για να αποφευχθεί μία ενδεχόμενη δευτερογενή ρύπανση. Τα τελευταία χρόνια ηλεκτρόδια τύπου BDD έχει αποδειχθεί με επιτυχία ότι διασπά μια ποικιλία από οργανικά όπως φαινόλη και 4-χλωροφαινόλη. Η διάσπαση αυτή οφείλεται στην μεγάλη παραγωγή ριζών υδροξυλίου από την διάσπαση του νερού, όπως δείχνει η παρακάτω αντίδραση.



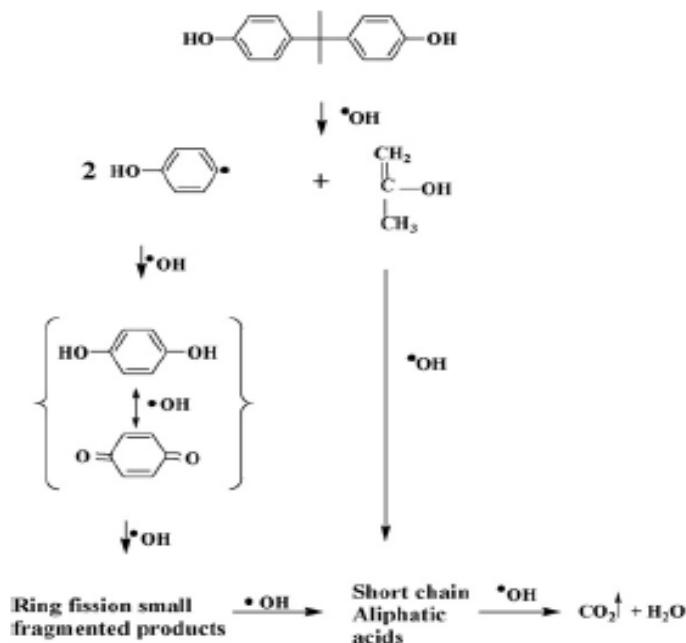
Από πρόσφατες μελέτες με ηλεκτρόδια τύπου BDD έχει παρατηρηθεί ότι η BPA διασπάται σχεδόν εξολοκλήρου μετά από την επεξεργασία της για 4-5 ώρες σε ένταση ρεύματος στα  $35,7 \text{ mAcm}^{-2}$ . Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι σε μικρότερες συγκεντρώσεις υπάρχει γρηγορότερη οξείδωση. Έτσι για συγκέντρωση  $10 \text{ mg/L}$  η BPA έχει απομακρυνθεί σε 4 ώρες ενώ για συγκεντρώσεις  $20 \text{ mg/L}$  και  $30 \text{ mg/L}$ , 5 ώρες επεξεργασίας είναι αρκετές για την πλήρη απομάκρυνση της.

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

Επιπλέον έχει βρεθεί ότι η κατάληξη από την ανοργανοποίηση της BPA οδηγεί σε πλήρη διάσπαση του μορίου της και την δημιουργία διοξειδίου του άνθρακα ( CO<sub>2</sub> ) ως τελικό προϊόν. Παρακάτω φαίνεται η τελική αντίδραση της διαδικασίας.



Τέλος στο σχήμα που ακολουθεί μπορούμε να δούμε την οξείδωση του μορίου της BPA από τις ρίζες υδροξυλίου ( OH<sup>•</sup> ) και την εμφάνιση αρχικά φαινόλης και ισοπροπυλικής αλκοόλης με το σπάσιμο των γειτονικών δεσμών σε μεθύλιο. Η ισοπροπυλική αλκοόλη θα οξειδωθεί περαιτέρω από τις ρίζες υδροξυλίου ( OH<sup>•</sup> ) για να δώσει μικρά καρβολυλικά οξέα, τα οποίες καταλήγουν να μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα. [Murugananthan et. al. 2007]



Σχήμα 1. Οξείδωση του μορίου της BPA από τις ρίζες υδροξυλίου

[Murugananthan et. al. 2007]

### **1.6.Σκοπός της παρούσας μελέτης**

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο έλεγχος της ικανότητας της ηλεκτρόλυσης για την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα πριν αυτά ελευθερωθούν στους υδάτινους αποδέκτες και αν μπορεί να αντικαταστήσει την πιο ευρείας χρησιμοποιήσιμη μέθοδο, την χλωρίωση. Για τον έλεγχο αυτό χρησιμοποιήθηκε μικρή ένταση ρεύματος (1 Α και 2 Α) και χρόνος παραμονής περίπου 10 λεπτά.

Επιπλέον, ελέγχθηκε αν η μέθοδος αυτή είναι ικανή να αντιμετωπίσει έναν οργανικό μικρό-ρύπο, την BPA, η οποία ανήκει σε μία κατηγορία ιδιαίτερα επικίνδυνων ρύπων που συναντάτε στα βιομηχανικά κράτη. Για τον συγκεκριμένο έλεγχο χρησιμοποιήθηκε ένταση ρεύματος (2,3 Α με 20 Α) χρόνος παραμονής 120 λεπτά. Ενώ χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικές τεχνικές HPLC και TOC για τον εντοπισμό της ουσίας αυτής.

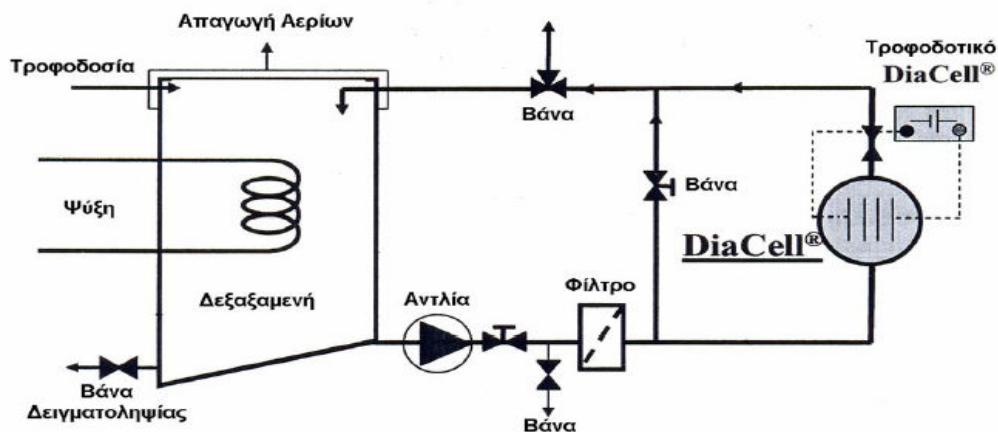
Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

## Κεφάλαιο 2

### Πειραματικό Μέρος

#### **2.1. Ηλετρολυτικό σύστημα**

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία δίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. μονάδα επεξεργασίας.

[Δεληγιώργης 2007]

Αποτελούμενη από :

Την δεξαμενή, ένα δοχείο το οποίο περιέχει μία ποσότητα (10L) λυμάτων προς επεξεργασία.

Την αντλία, η οποία χρησιμοποιείτε για την ανακυκλοφορία των λυμάτων. Τα χαρακτηρίστηκα της οποίας φαίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά αντλίας

Παροχή~600 lt/hr	0,5 Hp	Hm 20/10	1MP
0.37 Kw	230 V	2.5 A	50Hz
3000rpm	Cl. F, Sl	IP 44	12 µF/450v

Το φίλτρο, χρησιμοποιείτε για την απομάκρυνση στερεών και την διασφάλιση για τυχών ζημιών του συστήματος.

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων

Το κελί, αποτελεί το κύριος μέρος της μονάδας επεξεργασίας. Αποτελείτε από ηλεκτρόδια διαμαντιού με προσθήκη βορίου και είναι το μέρος όπου γίνεται η επεξεργασία των αποβλήτων. Το εμβαδόν της επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι  $70 \text{ cm}^2$  ενώ ο όγκος του κελιού είναι  $70 \text{ cm}^3$ . Ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στο κελί υπολογίζεται από:

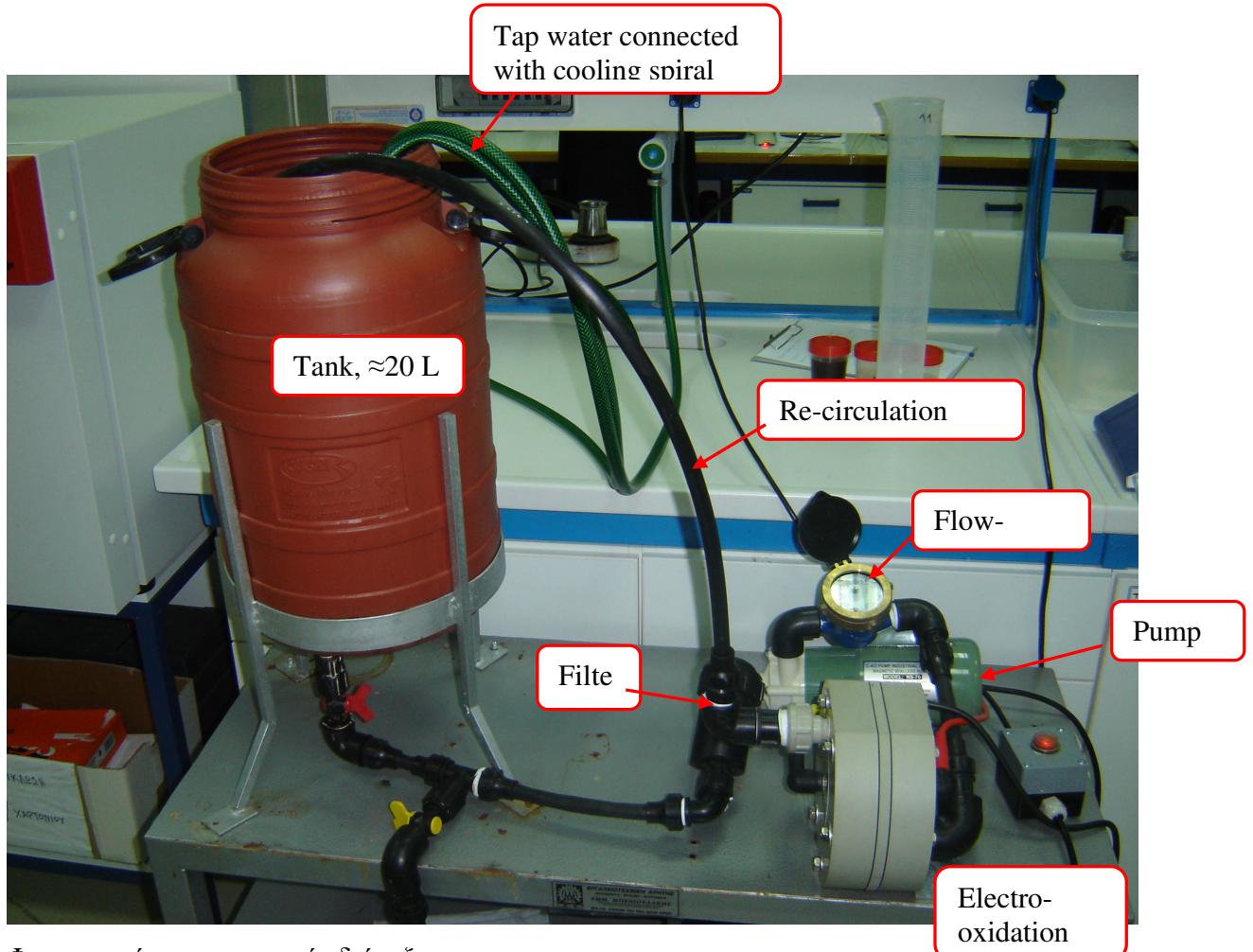
$$t = \text{όγκος κελιού} / \rho \eta \rightarrow t = 0.42 \text{ sec}$$

Το τροφοδοτικό, είναι το μηχάνημα το οποίο μετατρέπει το εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνεχές και δίνει την δυνατότητα να αυξομειώνουμε την ένταση του ρεύματος, έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ένταση ρεύματος.

Το σύστημα ψύξης, το οποίο βοηθάει στην μείωση της θερμότητας που αναπτύσσεται στο λύμα λόγω της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας. Το σύστημα αυτό αποτελείται από μία σιδερένια σπείρα στην οποία ανακυκλοφορούσε νερό. Η θερμοκρασία αυτή δεν πρέπει να υπερβαίνει τους  $35^\circ\text{C}$  για να αποφευχθεί ζημιά στα ηλεκτρόδια. Στα πειράματα απολύμανσης η θερμοκρασία δεν υπερέβαινε τους  $25^\circ\text{C}$  ενώ, στα πειράματα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της BPA η θερμοκρασία ανερχόταν στους  $30^\circ\text{C}$ .

Παρακάτω φαίνεται μια φωτογραφία της πειραματικής διάταξης:

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένων λυμάτων



Φωτογραφία πειραματικής διάταξης

## 2.2. Απολύμανση

Για τα πειράματα απολύμανσης χρησιμοποιήθηκαν 10 L λύματος από το δεύτερο στάδιο επεξεργασίας του βιολογικού της πόλης των Χανίων. Η ποσότητα αυτή τοποθετούταν στην δεξαμενή του συστήματος επεξεργασίας και έπειτα μέσο του τροφοδοτικού ρυθμιζόταν η επιθυμητή ένταση ρεύματος. Το σύστημα ψύξης τεθόταν σε λειτουργία για την μείωση της θερμοκρασίας. Τα δείγματα που λαμβάνονταν ακολουθούσαν μια διαδικασία για την μέτρηση των μικροοργανισμών. Στα πειράματα αυτά μετρήθηκαν πληθυσμοί ολικών και κοπρανωδών κολοβακτηριδίων (total, fecal). Οι μετρήσεις τους έγιναν με την μέθοδο της διήθησης με μεμβράνες. Για την μέτρηση των μικροοργανισμών ακολουθούνταν η διαδικασία αραίωσης με απιονισμένο νερό και την χρήση ογκομετρικών σωλήνων 250 mL και ογκομετρικών κυλίνδρων 100 mL, τις τάξεις του  $10^4$  έως  $10^1$ . Αυτό γινόταν έτσι ώστε να μπορούν να μετρηθούν οι μικροοργανισμοί. Έπειτα χρησιμοποιούνταν 100 mL από κάθε δείγμα και διηθούνταν σε φίλτρα διαμέτρου 47 mm και πάχους 0,45 μm (Whatman Schleider & Schuell), έτσι ώστε αυτά να δεσμεύσουν τους μικροοργανισμούς. Μετά από αυτή την διαδικασία και ενώ πάντα χρησιμοποιούνταν αποστειρωμένη με φλόγα λαβίδα έτσι ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης των άλλων δειγμάτων, τοποθετούνταν τα φίλτρα σε κατάλληλα τριβλία με την προσθήκη του απαραίτητου θρεπτικού υλικού. Τα τριβλία (ADVANTEC MFS, Inc) που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαστάσεις 50 \* 11 mm. Το θρεπτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε διέφερε ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών που μετριόντουσαν. Έτσι για τα ολικά κολοβακτηρίδια (total) χρησιμοποιήθηκε θρεπτικό υλικό m-Endo Coliform Broth. Για την κατηγορία των κοπρανωδών κολοβακτηριδίων (fecal) χρησιμοποιούνταν θρεπτικό υλικό m-Fc with Rosilic Acid Broth. Τα τριβλία αυτά τοποθετούνταν σε φούρνους με σταθερή θερμοκρασία διαφορετική για κάθε είδος μικροοργανισμού. Έτσι για τα ολικά κολοβακτηρίδια χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασία 35 °C, ενώ για την κατηγορία των κοπρανωδών κολοβακτηριδίων χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασία 44.5 °C. Με την διαδικασία αυτή τα βακτήρια είχαν τις καλύτερες δυνατές συνθήκες για την ανάπτυξη τους. Τα τριβλία παρέμεναν στο φούρνο για περίπου 24 ώρες, έτσι ώστε να αναπτυχθούν αποικίες και να μπορέσουν να έχουν την δυνατότητα να μετρηθούν. Ξέροντας ότι για κάθε αποικία αντιστοιχούσε ένας μικροοργανισμός ήταν

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

εύκολο να υπολογιστή ο αριθμό των μικροοργανισμών που υπήρχαν στο αντίστοιχο δείγμα. Ο αριθμός αυτός πολλαπλασιαζόταν με την αντίστοιχη τάξη αραίωσης, που είχε υποστεί το αρχικό δείγμα έτσι ώστε να υπολογιστή ο ακριβή αριθμό των μικροοργανισμών.

### 2.3. Ηλεκτροχημική οξείδωση BPA

Για την ηλεκτροχημική οξείδωση της BPA η τεχνολογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η HPLC, καθώς και μέτρηση TOC ( ολικός οργανικός άνθρακας ). Βασική προϋπόθεση για την εκκίνηση της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και για την μέτρηση των συγκεντρώσεων της BPA (με HPLC) στα δείγματα είναι η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης. Η HPLC διαθέτη ανιχνευτές τύπου DAD για την ανίχνευση σε όλο το φάσμα της UV ακτινοβολίας, καθώς και ανιχνευτή φθορισμού (RF). Για την έκλουση του εκάστοτε δείγματος από την στήλη της HPLC χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο και δίπλα απιονισμένου νερό σε αναλογία 80-20, αντίστοιχα. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου C-18.

Για την κατασκευή της καμπύλης αυτής έγιναν αραιώσεις δείγματος BPA το οποίο ήταν διαλυμένο σε λύμα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας από τον βιολογικό Χανίων. Η ποσότητα της BPA που διαλύθηκε στο λύμα ήταν της τάξης 30 mg BPA / L λύματος. Η περιοχή απορρόφησης (UV) που εξετάστηκε ήταν στα 278 nm.

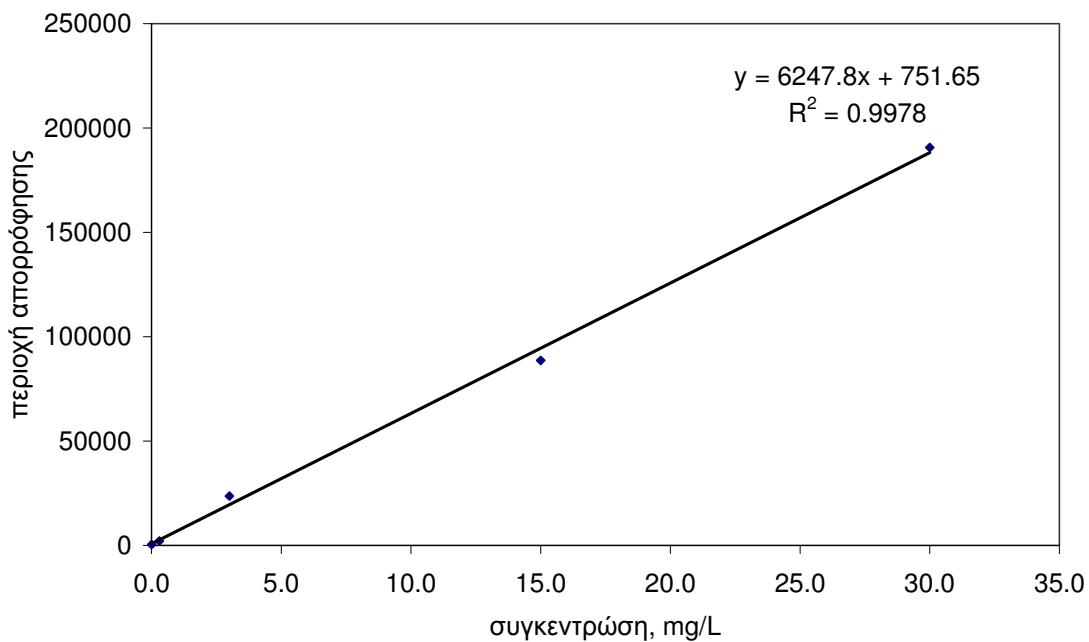
Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα βαθμονόμησης (σχήμα 1) καθώς και ο πίνακας από τον οποίο προήλθε (πίνακας 1).

πίνακας 1. απορρόφηση της BPA σε μήκος κύματος  $\lambda=278$  nm

% συγκέντρωση BPA	συγκέντρωση BPA, mg/L	περιοχή απορρόφησης $\lambda=278$ nm
100	30.0	190706
50	15.0	88611
10	3.0	23644
1	0.3	2142
0	0.0	426

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

καμπύλη βαθμονόμησης UV



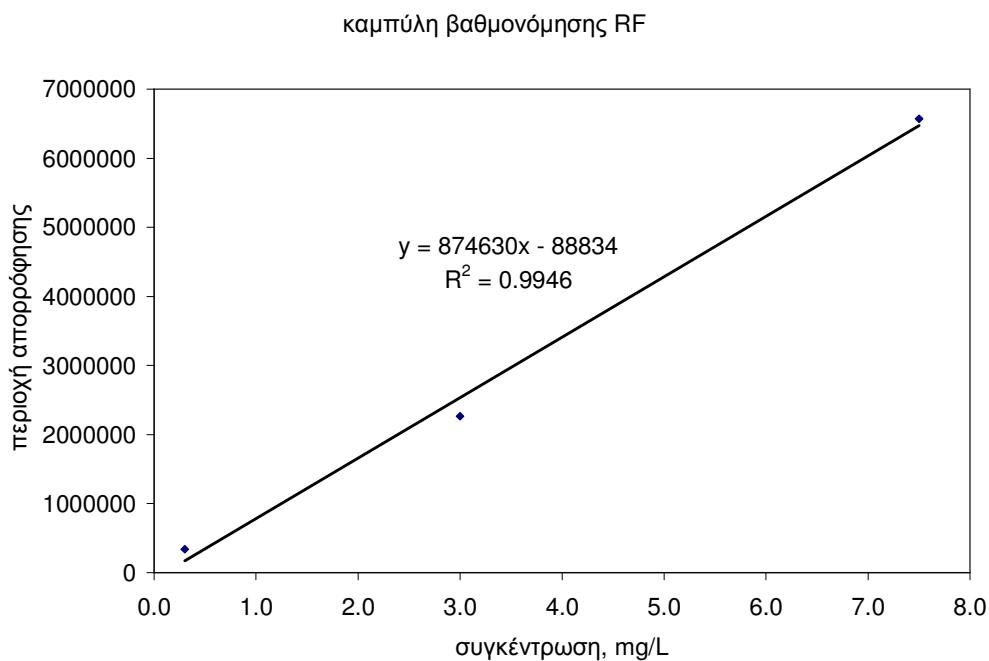
σχήμα 1. γράφημα της καμπύλης βαθμονόμησης σε λύμα με UV ακτινοβολία

Χρησιμοποιώντας τα ίδια δείγματα, όπως και παραπάνω, δημιουργήθηκε μια καμπύλη βαθμονόμησης για την μέθοδο φθορισμού (RF) (πίνακας 2, σχήμα 2). Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας του οργάνου αυτού, μας έδινε τιμές μόνο για πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν.

πίνακας 2. απορρόφηση της BPA με φθορισμό

συγκέντρωση BPA mg/L	RF φθορισμός
7.5	6571372
3.0	2267100
0.3	341027

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων



σχήμα 2. γράφημα της καμπύλης βαθμονόμησης σε λύμα με φθορισμό

Στα πειράματα αυτού του μέρους μελετήθηκε η διάσπασης της BPA με ηλεκτρόλυση. Τα πειράματα έγιναν σε όγκο 10 λίτρων δείγματος λυμάτων δευτεροβάθμιας επεξεργασίας από το βιολογικό της πόλης των Χανίων. Η ποσότητα αυτή τοποθετούνταν στην δεξαμενή του συστήματος επεξεργασίας και έπειτα μέσο του τροφοδοτικού ρυθμιζόταν η επιθυμητή ένταση ρεύματος. Το σύστημα ψύξης τεθόταν σε λειτουργία για την μείωση της θερμοκρασίας. Η BPA έχει σημαντική δυσκολία στην διάλυση της στο νερό και έτσι χρησιμοποιήθηκε ο διαλύτης ακετονιτρίλιο (Acetonitrille), που λόγω και της καλής πολικότητας, μπορεί να αναμιχθεί με το νερό. Ο όγκος του ακετονιτριλίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί δεν πρέπει να ξεπερνά το 1% του όγκου του συνολικού δείγματος. Στα πειράματα που διεξαχθήκαν χρησιμοποιήθηκε 0,75-2 mL ακετονιτριλίου. Έπειτα το διάλυμα αναμειγνύόταν με το συνολικό όγκο του λύματος που θα επεξεργαζόμασταν. Για την αύξηση της έντασης του ρεύματος χρησιμοποιήθηκε θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Τα δείγματα που λαμβανόντουσαν περνούσαν από διαδικασία διηθήσεις με φίλτρα τύπου Sartorius Biolab, διαμέτρου πόρων 0,45 μμ για την απομάκρυνση στερεών. Έπειτα τα δείγματα αυτά τοποθετιόντουσαν στο μηχάνημα της HPLC για μέτρηση.

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Για τις μετρήσεις την μέθοδο μέτρησης TOC ακολουθήθηκε διαφορετική προετοιμασία. Έτσι, η διάλυση της BPA έγινε από την προηγούμενη μέρα με ανάδευση και θέρμανση (περίπου 35-40 °C) μίας ποσότητας λύματος με το δείγμα της BPA. Αυτό έγινε γιατί το ακετονιτρίλιο είναι οργανικός διαλύτης και έτσι θα επηρέαζε την μέτρηση του άνθρακα (TOC). Βέβαια, λόγω της ύπαρξης οργανικού άνθρακα στο λύμα δεν μπορούσε να υπολογιστή η ακριβή οξείδωση της BPA καθώς είχαμε οξείδωση και του άνθρακα του λύματος, καθώς και πιθανές αδρανείς δευτερογενείς ενώσεις του άνθρακα που προέρχονταν από την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Πριν την μέτρηση του TOC τα δείγματα περνούσαν από διαδικασία διηθήσεις με φίλτρα τύπου Sartorius Biolab, διαμέτρου πόρων 0,45 μμ, όπως και στην HPLC, για την απομάκρυνση στερεών. Επίσης εφαρμοζόταν διαδικασία απομάκρυνσης του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα που θα επηρέαζε τις μετρήσεις. Αυτό γινόταν με την προσθήκη HCl (υδροχλωρικό οξύ) και τον αερισμό του δείγματος για 10 λεπτά.

## **Κεφάλαιο 3**

### **Αποτελέσματα και συζήτηση**

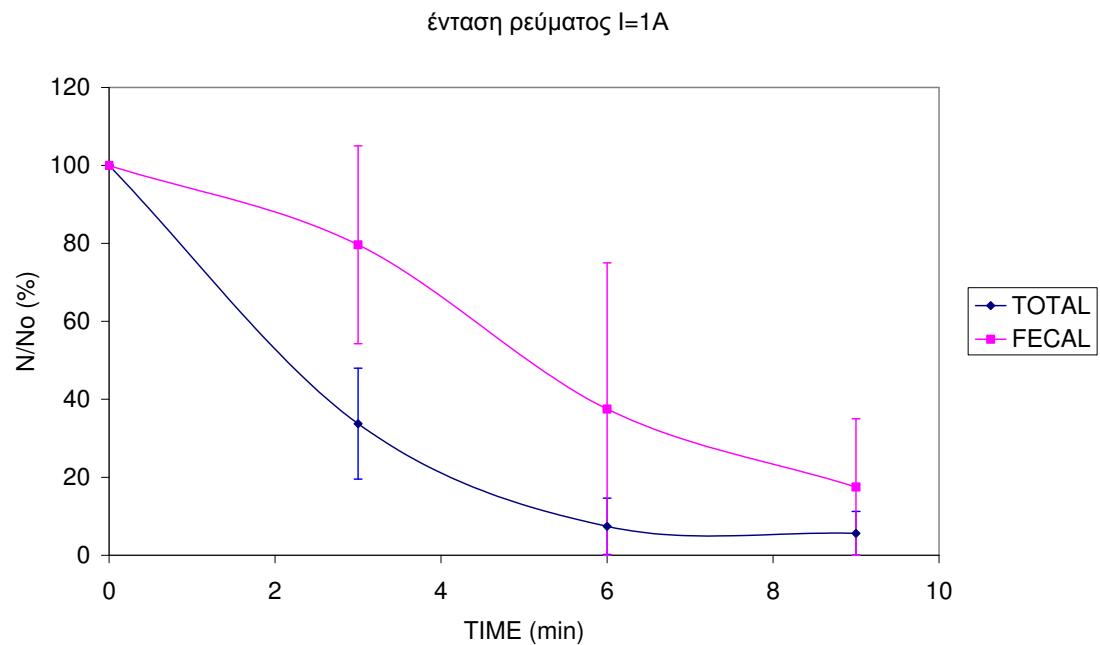
#### **3.1. Απολύμανση με ένταση ρεύματος 1 και 2 Α.**

Τα πειράματα που ακολουθούν έγιναν σε όγκο 10 λίτρων δείγματος. Αρχικά έγινε έλεγχος για την πιθανή θανάτωση των μικροοργανισμών από ‘μηχανικό στρες’ χωρίς δηλαδή την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού αλλά μόνο με την ανακυκλοφορία τους μέσα στο σύστημα. Διαπιστώθηκε ότι ο πληθυσμός των μικροοργανισμών δεν μεταβλήθηκε.

Στη συνέχεια εφαρμόστηκε ρεύμα της τάξεις του 1 (Α) αμπέρ και διαφορά δυναμικού να κυμαίνεται μεταξύ 21-28 (V) volt. Η ένταση του ρεύματος που αναπτύχθηκε προερχόταν μόνο από την αγωγιμότητα του ίδιου του λύματος, χωρίς δηλαδή την προσθήκη κάποιου ηλεκτρολύτη. Δείγματα σε αυτήν την σειρά πειραμάτων λαμβάνονται ανά 3 λεπτά, με το πείραμα να διαρκεί 9 λεπτά.

Παρακάτω φαίνεται η γραφική παράσταση που δείχνει την μείωση των πληθυσμών των δύο κατηγοριών, ενώ φαίνεται και το εύρος των τιμών από επαναληπτικά πειράματα.

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων



Σχήμα 1. μείωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών σε σχέση με τον χρόνο.

Κατά την μέτρηση των δειγμάτων παρουσιάζεται μια σταδιακή μείωση των και στις δύο κατηγορίες κολοβακτηριδίων (total & fecal) χωρίς όμως να παρατηρείται πάντα μηδενισμός των πληθυσμών αυτών. Με αρχικό πληθυσμό (total) να είναι της τάξης του  $70 \times 10^3$  και σταδιακή μείωση αυτών με το χρόνο με κατάληξη μιας τάξης μικρότερο  $28 \times 10^2$ . Για την κατηγορία των (fecal), ο αρχικός πληθυσμός ήταν της τάξης του  $36 \times 10^3$  και σταδιακή μείωση αυτών με το χρόνο με κατάληξη μιας τάξης μικρότερο  $7 \times 10^2$ .

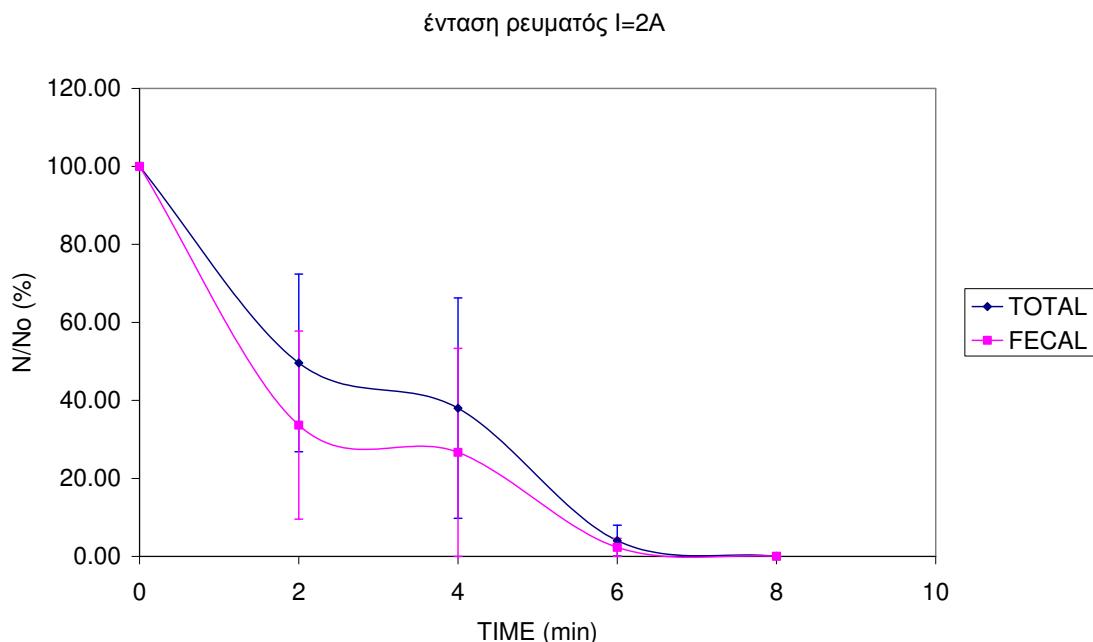
Πιο συγκεκριμένα, στο παραπάνω σχήμα διαπιστώνεται η μείωση που υφίστανται οι μικροοργανισμοί κατά το πέρας του χρόνου. Στο σχήμα 1 μπορεί να παρατηρηθεί η μείωση των μικροοργανισμών περίπου κατά 20% και 60% μέσα στα πρώτα 3 λεπτά για κάθε μία από τις κατηγορίες (fecal και total) αντίστοιχα. Στα επόμενα λεπτά εξακολουθεί να παρατηρείται αυτός ο ρυθμός μείωση των μικροοργανισμών με κατάληξη την μείωση των μικροοργανισμών fecal και total σε ποσοστά 80% και 90% αντίστοιχα.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι πήραμε μέτρηση του δείκτη COD του αρχικού δείγματος, αλλά το φορτίο του ήταν πολύ μικρό (περίπου 20 mg/L) και έτσι δεν κρίθηκε σκόπιμο να υπεισέλθουμε περαιτέρω, καθώς και ο χρόνος παραμονής του λύματος στο σύστημα ήταν μικρός.

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Σαν συμπέρασμα των παραπάνω παρατηρήσεων μπορεί να αναφερθεί η αναμφισβήτητη ικανότητα της ηλεκτρόλυσης για την καταστροφή των μικροοργανισμών μέσω των ριζών υδροξυλίου που σχηματίζονται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, όπως διαπιστώνεται και παρακάτω, η ένταση του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε για αυτή την σειρά πειραμάτων ήταν αρκετή για να επιφέρει καταστροφή ενός μεγάλου αριθμού μικροοργανισμών μέσα σε ένα χρονικό όριο 10 λεπτών περίπου, αλλά όχι, πάντα αρκετά μεγάλη για τον μηδενισμό αυτών των πληθυσμών.

Στην συνέχεια εφαρμόστηκε ρεύμα τάξεις 2 (A) αμπέρ και διαφορά δυναμικού να κυμαίνεται μεταξύ 40-48 (V) volt. Δείγματα σε αυτήν την σειρά πειραμάτων λαμβανόταν ανά 2 λεπτά, με το πείραμα να διαρκεί 6 ή 8 λεπτά. Παρακάτω φαίνεται η γραφική παράσταση που δείχνει την μείωση των πληθυσμών των δύο κατηγοριών.



Σχήμα 2. μείωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών σε σχέση με τον χρόνο.

Κατά την μέτρηση των δειγμάτων, σαν μέσος όρος, παρουσιάζεται μια σταδιακή μείωση των και στις δύο κατηγορίες κολοβακτηριδίων ( total & fecal) και εν τέλη τον μηδενισμό των πληθυσμών τους. Με αρχικό πληθυσμό ολικών (total) να είναι της τάξης

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

του  $35*10^3$  και σταδιακή μείωση αυτών με το χρόνο, στα 6 λεπτά αριθμούσαν  $34*10^1$  και με κατάληξη στα 8 λεπτά να μηδενίζονται ( αριθμούσαν  $4-7*10^0$  ή 0). Για την κατηγορία των (fecal), ο αρχικός πληθυσμός ήταν της τάξης του  $7*10^3$  και σταδιακή μείωση αυτών με το χρόνο, στα 6 λεπτά είχαν σχεδόν μηδενιστεί ( αριθμούσαν  $5*10^1$ ) με κατάληξη στα 8 λεπτά να μηδενίζονται.

Στο σχήμα 2 βλέπουμε την μείωση των μικροοργανισμών. Παρατηρείται μείωση του πληθυσμού και των δύο κατηγοριών (total & fecal). Στα πρώτα 2 λεπτά παρατηρείται μείωση περίπου 50% και 60% για τις κατηγορίες total και fecal αντίστοιχα, ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος έχουν σχεδόν μηδενιστεί οι πληθυσμοί τους. Επίσης παρατηρείται μία σταθεροποίηση του πληθυσμού τους στο χρονικό διάστημα 2-4 λεπτών, κάτι που πιθανών να οφείλεται σε αντίσταση αυτών.

### 3.1.1. Οικονομική Διάσταση της Μεθόδου της Ηλεκτρόλυσης στην απολύμανση

Το κύριο λειτουργικό κόστος της διεργασίας είναι το ηλεκτρικό ρεύμα που καταναλώνεται από την μονάδα επεξεργασίας του ηλεκτρολυτικού κελίου. Αυτό λοιπόν μπορεί εύκολα να υπολογιστεί εφόσον είναι γνωστά η ένταση (I) και η τάση (V) που χρησιμοποιήθηκε. Έτσι για κάθε ένα από τα πειράματα που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουμε και διαφορετική κατανάλωση. Στην πρώτη περίπτωση  $I= 1A$  και  $V = 25V$ . Έτσι γνωρίζοντας αυτά τα μεγέθη σε συνδυασμό με το χρονικό διάστημα (9 λεπτών) που εφαρμόστηκαν υπολογίζεται η κατανάλωση ενέργειας. Για την δεύτερη περίπτωση ισχύει  $I= 2A$  και  $V = 48V$ . Επιπλέον, πρέπει να υπολογίσουμε και το ρεύμα που καταναλώνει η αντλία ανακυκλοφορίας ( $I= 2,5A$  και  $V = 220V$ ).

Έτσι για κάθε ένα από τα παραπάνω πειράματα και ανάλογα με τις σταθερές του, υπολογίστηκε η ενέργεια που καταναλώθηκε για κάθε ένα από αυτά (πίνακας 1), καθώς και το κόστος, παίρνοντας σαν τιμή βιομηχανικής κλίμακας τα  $0,08 \text{ €/kwh}$  [11].

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Πίνακας 1. ενέργεια – κόστος που καταναλώθηκε στα πειράματα απολύμανσης.

Χρόνος(min)	Ισχύς(watt)	E(kWh)	Κόστος (€/10L )	Κόστος (€/m <sup>3</sup> )
9	25	$3,75 \times 10^{-3}$	$0,3 \times 10^{-3}$	0.03
8	96	$12 \times 10^{-3}$	$1.024 \times 10^{-3}$	0.1

### 3.2. Ηλεκτρητική οξείδωση BPA

Τα πειράματα που ακολουθούν έγιναν σε όγκο 10 λίτρων δείγματος με διάλυση BPA έτσι ώστε να υπάρξει συγκέντρωση 20 mg/L. Στα πειράματα που διεξαχθήκαν χρησιμοποιήθηκε 0,75-2 mL ακετονιτριλίου για την διάλυση της BPA. Έπειτα το διάλυμα αναμειγνύόταν με το συνολικό όγκο του λύματος που θα επεξεργαζόμασταν. Οι χρονικές στιγμές κατά τις οποίες λαμβανόταν δείγμα για ανάλυση ήταν ανά 30 λεπτά και το πείραμα διαρκούσε 2 ώρες. Δείγματα λαμβανόταν επίσης και πριν την αρχή του πειράματος. Η ένταση του ρεύματος σε αυτή την φάση ήταν 2,3 A, ουσιαστικά η ένταση αυτή ήταν η μέγιστη που μπορούσε το λύμα να αποκτήσει λόγω της αγωγιμότητας του ίδιου του λύματος. Ξέροντας ότι η BPA έχει μέγιστο βαθμό απορρόφησης στα 278 nm λαμβανόντουσαν οι αντίστοιχες τιμές εμβαδού από τα διαγράμματα απορρόφησης που παρουσίαζε η HPLC. Οι τιμές αυτές μετατρέπονταν σε συγκεντρώσεις της BPA με την χρήση των αντίστοιχων εξισώσεων που προέκυψαν από την καμπύλη βαθμονόμησης. Επίσης πρέπει να αναφερθεί και η χρήση της μεθόδου φθορισμού (RF), που χρησιμοποιήθηκε εξίσου για την μέτρηση των συγκεντρώσεων της BPA. Η μέθοδος αυτή όμως έχοντας ιδιαίτερη ευαισθησία στις συγκεντρώσεις της BPA που χρησιμοποιήθηκε δεν έδινε μετρήσιμες τιμές.

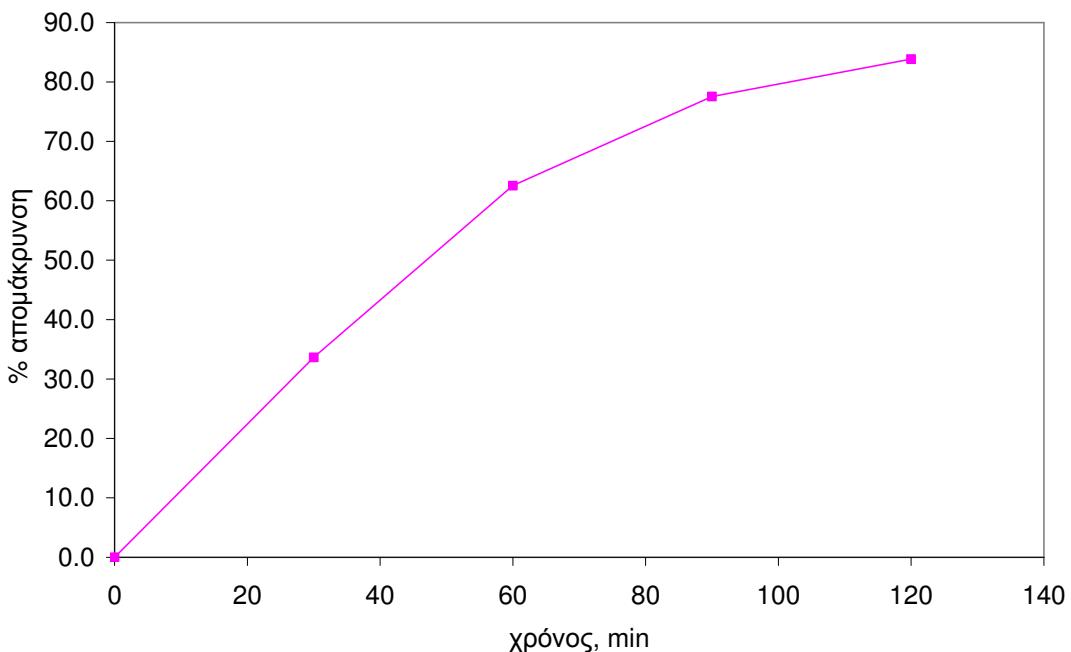
Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 1) φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης της BPA, καθώς και η εκατοστιαία μείωση που υπέστη η BPA κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Στην συνέχεια παρουσιάζεται η γραφική παράσταση (σχήμα 1), εκατοστιαίας μείωσης και συγκέντρωση (mg/L) σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

πίνακας 1. μείωση της BPA με τον χρόνο

	συγκέντρωση (mg/L)	Απομάκρυνση %
χρόνος (min)	$\lambda = 278 \text{ (nm)}$	$\lambda = 278 \text{ (nm)}$
0	23.16	0
30	15.37	33.65
60	8.67	62.56
90	5.20	77.55
120	3.74	83.86

ένταση ρεύματος  $I=2.3A$

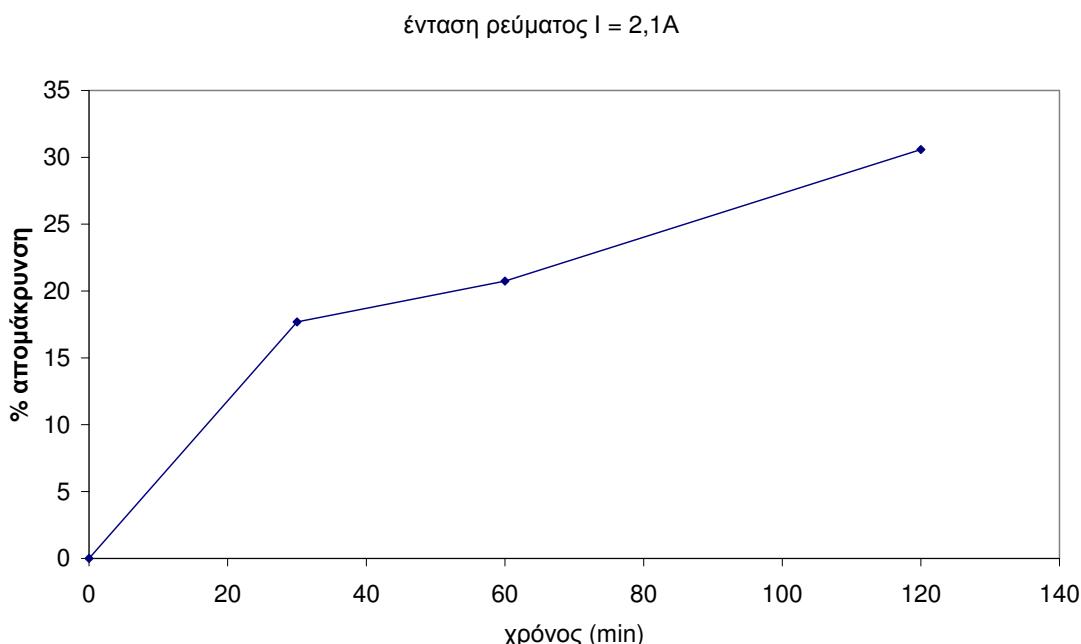


σχήμα 1. γράφημα εκατοστιαίας απομάκρυνσης 10 mg/L BPA με τον χρόνο

Οι μετρήσεις του TOC έγινε με τις ίδιες συνθήκες ρεύματος αλλά με διαφορετική συγκέντρωση BPA, που ανερχόταν στα 10 mg/L. Αυτό έγινε γιατί δεν κρίθηκε σκόπιμο να προσθέσουμε παραπάνω ουσία αφού και το ίδιο το λύμα θα διέθετε μία ποσότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το αρχικό λύμα είχε τιμή TOC στα 7,21 ppm, ενώ μετά την προσθήκη της BPA έφτασε την τιμή 12,55 ppm, όπου και είναι η τιμή που ξεκίνησαν τα πειράματα.

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Έτσι στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 2) μπορούμε να παρατηρήσουμε την εκατοστιαία μείωση του οργανικού άνθρακα σε σχέση με τον χρόνο.



Σχήμα 2. γράφημα εκατοστιαίας απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα με τον χρόνο

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις παρουσιάζεται μια σταδιακή μείωση τις συγκέντρωσης της BPA σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αυτό φαίνεται ιδιαίτερα από το σχήμα 1 και την μέτρηση με HPLC. Από περίπου τα 20 mg/L BPA που υπήρχε ως αρχική συγκέντρωση στο λύμα καταλήγει σε μια πολλή χαμηλότερη συγκέντρωση, περίπου 3 mg/L. Έτσι για την πρώτη ώρα του πειράματος παρατηρείτε μία μείωση του ρύπου περίπου κατά 50%. Στον υπόλοιπο χρόνο του περάματος μπορεί να παρατηρηθεί μια συνέχιση της μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου της BPA, αλλά, αυτή την φορά, όχι με τον ίδιο ρυθμό όπως στην πρώτη μία ώρα του πειράματος. Αυτό οφείλεται στην κινητική, που λόγω της μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας στο δείγμα έχει και ανάλογη μείωση της απόδοσης. Παρόλα αυτά η μείωση εξακολουθεί να είναι πολύ ικανοποιητική και να φτάνει 84% στο τέλος του πειράματος.

Στη μέτρηση του TOC η μείωση του άνθρακα δεν ξεπερνάει το 50 %. Αλλά αυτό πιθανόν να οφείλεται στα μη εύκολα διασπώμενα συστατικά που περιέχει το λύμα και σε

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

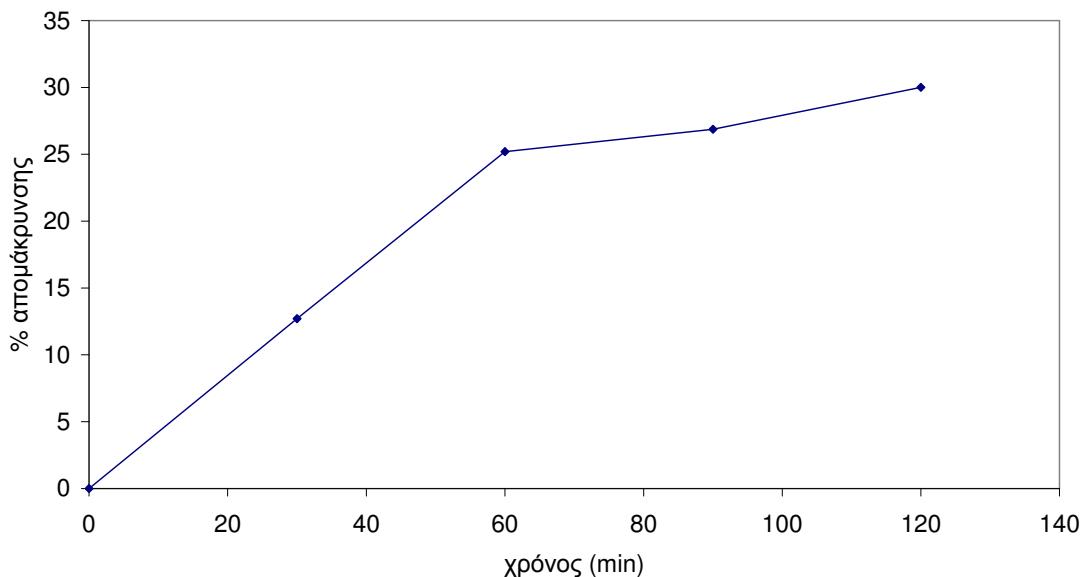
πιθανές αδρανείς, μη εύκολα διασπώμενες δευτερογενείς ενώσεις του άνθρακα που προέρχονται από την διαδικασία της οξείδωσης.

Με την μείωση της BPA που παρατηρείται, και γνωρίζοντας την επικινδυνότητα αυτής της ουσίας, μπορεί να αναφερθεί ότι η ηλεκτρόλυση είναι μια μέθοδος που θα μπορούσε να δώσει μια ουσιαστική λύση για την αντιμετώπιση ρυπασμένων υγρών αποβλήτων κυρίως βιομηχανικών από αυτήν την ουσία.

Στην δεύτερη αυτή φάση, έχοντας παρατηρήσει ότι η BPA διασπάτε σχεδόν εξολοκλήρου, μελετήθηκε μόνο ο δείκτης TOC. Έτσι χρησιμοποιήθηκε θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ως ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να ανέβει την ένταση του ρεύματος και άρα την απόδοση στην οξείδωση της BPA. Η ποσότητα του ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) που τοποθετήθηκε στο δείγμα ήταν 10 και 50 g για τα 10 L δείγματος. Η ένταση του ρεύματος αυξήθηκε περίπου στα 6 A και 20 A αντιστοίχως. Η συγκέντρωση της BPA που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 mg /L για κάθε ένα από τα πειράματα

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα διαγράμματα με διαφορετικές συνθήκες. Έτσι όπως φαίνεται στο σχήμα 3 με προσθήκη 10 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και αύξηση του ρεύματος στα 6 A περίπου.

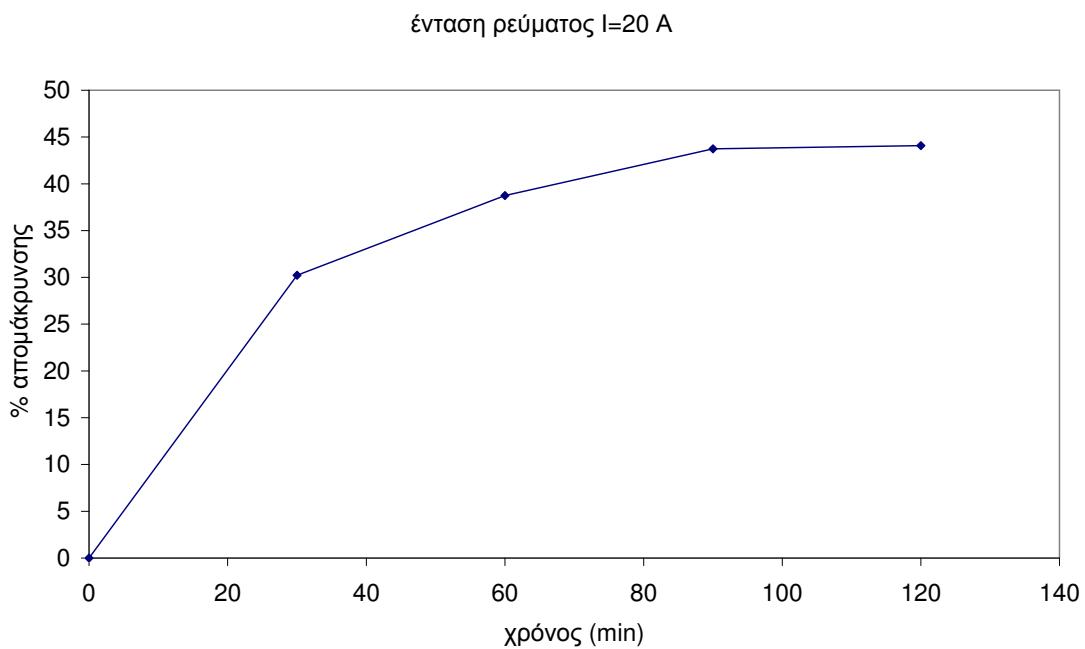
ένταση ρεύματος 5.8 A



Σχήμα 3. γράφημα εκατοστιαίας απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα λύματος με προσθήκη BPA με τον χρόνο, με προσθήκη 10g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

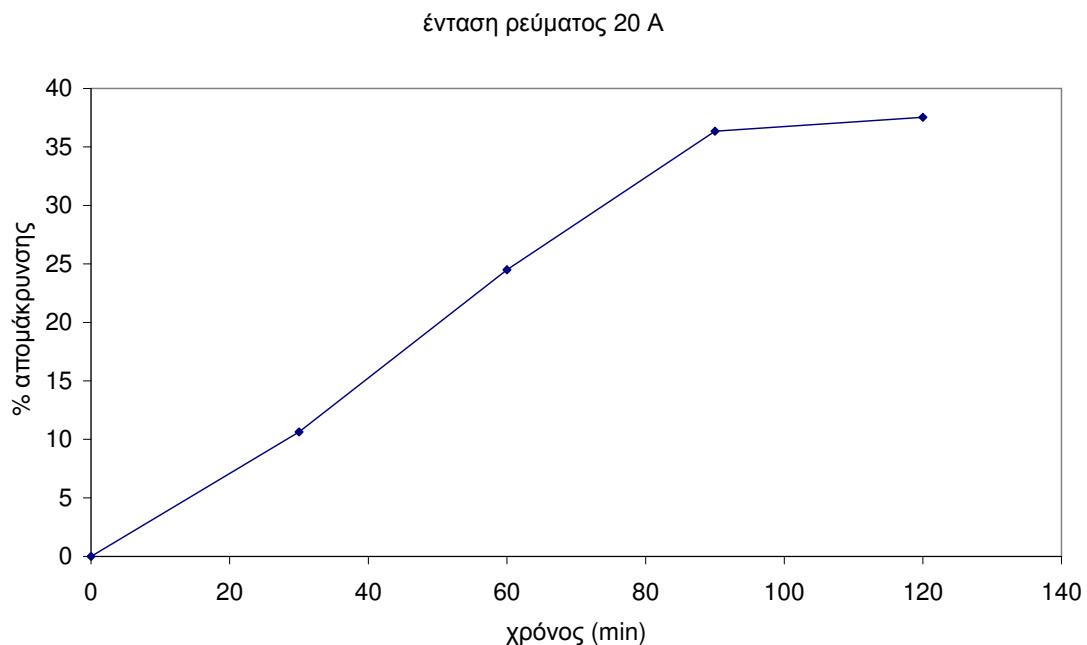
Έπειτα παρουσιάζονται τρία γραφήματα (σχήματα 4,5,6) με ίδιες εντάσεις ρεύματος (20 A), (50 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), αλλά διαφορετικό είδος περιεχομένου λύματος. Έτσι για το σχήμα 4 έχουμε λύμα από δευτεροβάθμια επεξεργασία χωρίς την προσθήκη BPA.



Σχήμα 4. γράφημα εκατοστιαίας απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα λύματος με τον χρόνο, με προσθήκη 50g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Για το σχήμα 5 χρησιμοποιούμε σαν δείγμα απιονισμένο νερό με την προσθήκη 10 mg/L BPA.

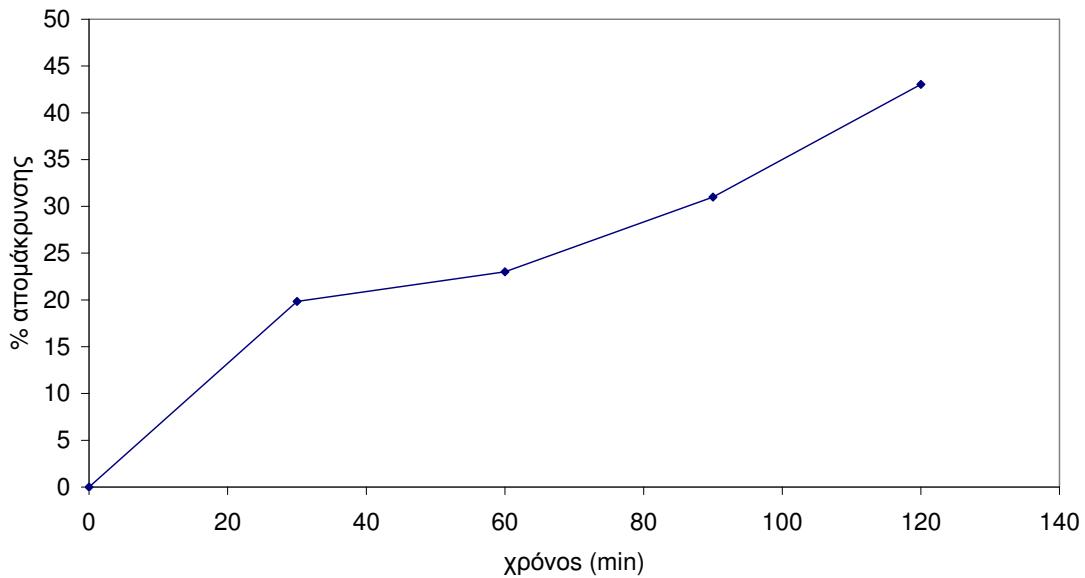


Σχήμα 5. γράφημα εκατοστιαίας απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα απιονισμένου νερό με 10 mg BPA/L με τον χρόνο, με προσθήκη 50g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Για το σχήμα 6 χρησιμοποιούμε σαν δείγμα λύματος από δευτεροβάθμια επεξεργασία με την προσθήκη 10 mg/L BPA.

ένταση ρεύματος  $I=20$  A



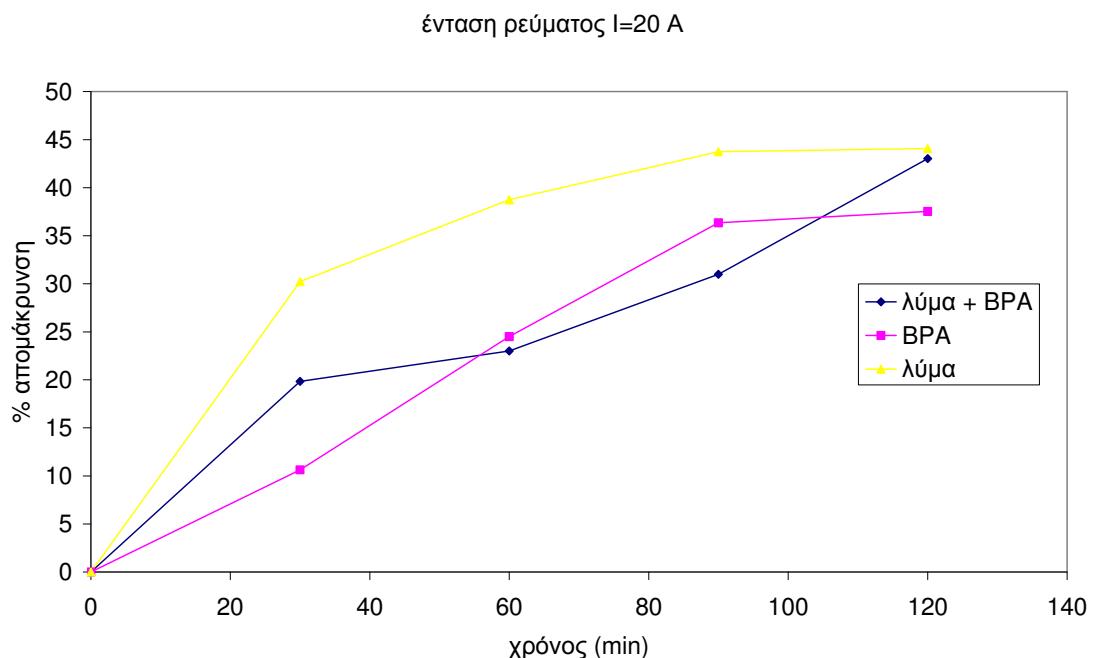
Σχήμα 6. γράφημα εκατοστιαίας απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα λύματος με 10 mg BPA/L με τον χρόνο, με προσθήκη 50g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τα παραπάνω διαγράμματα, υφίσταται μείωση του οργανικού άνθρακα των δειγμάτων αλλά χωρίς αυτή να ξεπερνά το 50 % τις αρχικής ποσότητας οργανικού άνθρακα. Πιο αναλυτικά, για δείγμα λύματος παρατηρείται μείωση του οργανικού άνθρακα έως 45 % (σχήμα 4). Αυτό οφείλεται σε ανθεκτικά οργανικά που περιέχει το λύμα. Για το δείγμα απιονισμένου νερού με BPA παρατηρείται μείωση του οργανικού άνθρακα έως 30 % (σχήμα 5). Όπως είναι κατανοητό δεν είναι δυνατόν να υπολογίσουμε ακριβώς την μείωση της BPA. Σύμφωνα όμως με τις μετρήσεις από την HPLC, που παρουσιάστηκαν παραπάνω με μικρότερη ένταση ρεύματος, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα BPA έχει οξειδωθεί. Η τιμή που παρουσιάζεται οφείλεται σε ενώσεις του άνθρακα που είναι ιδιαίτερα δύσκολο να διασπαστούν και οι

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

οποίες προήλθαν από την διάσπαση της BPA. Για το δείγμα λύματός με BPA παρατηρείται μείωση του οργανικού άνθρακα έως 45 % (σχήμα 6).

Τέλος παρουσιάζεται ένα συνολικό γράφημα (σχήμα 7) από το οποίο μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι η οξειδωτική διαδικασία δεν επηρεάζεται από το είδος του ρυπαντή που έχει προστεθεί στα λύματα.



Σχήμα 7. γράφημα εκατοστιαίας απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα με τον χρόνο για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις, με προσθήκη  $50\text{g Na}_2\text{SO}_4$

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός λύματος με BPA δεν μειώνει τον βαθμό απόδοσης οξειδωσης του οργανικού άνθρακα. Παρατηρώντας επίσης ότι το φορτίο του λύματος, αν και δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλο, μειώνεται περίπου 50% και ότι η BPA οξειδώνετε σχεδόν εξολοκλήρου μπορεί να προταθεί η μέθοδος αυτή ως ένα τελικό στάδιο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τα οποία είναι επιβαρυμένα με την συγκεκριμένη ουσία.

## Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

### 3.2.1 Οικονομική Διάσταση της Μεθόδου της Ηλεκτρόλυσης στην οξείδωσης BPA

Λόγω του ότι δε μπορεί να γίνει μέτρηση της BPA στην δεύτερη σειρά πειραμάτων θα μελετήσουμε το κόστος μόνο για το πρώτο σκέλος (  $I = 2,3 \text{ A}$  ).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το ρεύμα που καταναλώθηκε αντιστοιχεί στο ρεύμα που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή του πειράματος ( $I = 2,3 \text{ A}$  και  $V = 48 \text{ V}$ ). Συνεπώς για τις δύο ώρες που διάρκεσε το πείραμα έχουμε την ενέργεια που καταναλώθηκε:

$$E = I * V * t = 0,22 \text{ kWh}$$

Άρα θα υπάρξει ένα κόστος **0,0176 €** για την μείωση της BPA κατά 85 % περίπου. Δηλαδή για την διάσπαση περίπου 85 mg BPA σε ένα συνολικό δείγμα 10L λύματος.

Μπορεί επίσης να υπολογιστή η απόδοση της ηλεκτρόλυσης μέσο της παραμέτρου SEC, όπως φαίνεται στην συνέχεια.

$$\text{SEC} = g \text{ TOC} / \text{kWh}$$

Έτσι για κάθε ένα από τα παραπάνω πειράματα μπορεί να υπολογιστή ο δείκτης SEC:

Πειράματα	I (A)	V (v)	g TOC που απομακρύνθηκαν	kWh	Κόστος (€/m <sup>3</sup> )	SEC (gTOC/kWh)
λύμα+ BPA	2,1	48	38.4	0.2	1.6	$192*10^{-3}$
λύμα+ BPA	5,8	48	20.7	0.56	4.48	$37.6*10^{-3}$
λύμα	20	48	31	1.92	15.4	$16.14*10^{-3}$
Απιονισμένο νερό + BPA	20	48	24.6	1.92	15.4	$12.8*10^{-3}$
Λύμα+BPA	20	48	43.6	1.92	15.4	$22.7*10^{-3}$

## **Κεφάλαιο 4**

### **Γενικά Συμπεράσματα**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω η ηλεκτρόλυση μπορεί να εφαρμοστεί για την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς να απαιτείται μεγάλος χρόνος παραμονής (10 λεπτά), αλλά και χωρίς μεγάλη ένταση ρεύματος (1-2 Α). Στην περίπτωση της οξείδωσης της BPA, η ηλεκτρόλυση έδωσε εξίσου ενθαρειντηκά αποτελέσματα. Με την ένταση του ρεύματος να κυμαίνετε από 2 έως 20 Α και κυρίως τον χρόνο (120 λεπτά) στην συγκεκριμένη περίπτωση να είναι αυξημένα λόγω και τις πιο απαιτητικής διεργασίας που ελάμβανε μέρος. Παρατηρώντας μείωση της τάξεις του 80 % (με μικρές εντάσεις ρεύματος) μπορούμε να θεωρήσουμε την ηλεκτρόλυση μία εξαιρετική λύση για την οξείδωση αυτής της ουσίας. Αν και δεν μετρήθηκαν πληθυσμοί μικροοργανισμών στα πειράματα για την οξείδωση της BPA, μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι μικροοργανισμοί έχουν καταστραφεί, λαμβάνοντας υπόψη τον υψηλό χρόνο παραμονής του λύματος στον αντιδραστήρα, την νέα αυξημένη ένταση ρεύματος καθώς και τα αποτελέσματα από την πρώτη φάσης πειραμάτων. Έτσι πραγματοποιώντας επεξεργασία για την οξείδωση της BPA έχουμε ταυτόχρονα και απολύμανση από τους παθογόνους μικροοργανισμούς που περιέχονται στα λύματα. Τέλος ο οργανικός άνθρακας, αν και βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, υφίσταται μία σημαντική μείωση περίπου 50%. Κρίνοντας από το πόσο σημαντικό είναι το μέρος της απολύμανσης λυμάτων αλλά και αυτό της οξείδωσης επικίνδυνων μικρορύπων και λαμβάνοντας υπόψη το όχι και τόσο απαγορευτικό κόστος μπορούμε να θεωρήσουμε την μέθοδο αυτή αρκετά υποσχόμενη.

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι**

πίνακες διαγραμμάτων απολύμανσης

πίνακας 1.

TIME	I (A)	V(volt)	T(CFUs/100ml)	F(CFUs/100ml)	T (100%)	F(100%)
0	-	-	70500	36000	100	100
3	1.1	27.5	28000	20500	33.8	79.6
6	1.1	27	3097.5	2000	7.4	37.5
9	1.1	26.9	2300	650	5.6	17.5

πίνακας 2.

TIME	I (A)	V(volt)	T(CFUs/100ml)	F(CFUs/100ml)	T (100%)	F(100%)
0	-	-	34825	6375	100	100
2	1.9	48	11200	1150	49.6	33.7
4	2	48	5700	600	38	26.8
6	2	48	340	51.8	4	2.3
8	2.1	48	7	0	0.01	0

πίνακες διαγραμμάτων (TOC) οξείδωση BPA

πίνακας 2.

χρόνος (min)	TOC (ppm)	μείωση (%)
0	12.55	0
30	10.33	17.69
60	9.95	20.74
120.	8.71	30.58

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

πίνακας 3.

χρόνος (min)	TOC (ppm)	μείωση (%)
0	11.73	0
30	10.24	12.7
60	8.58	25.2
90	8.77	26.86
120	9.66	30,01

πίνακας 4.

χρόνος (min)	TOC (ppm)	μείωση (%)
0	7.04	0
30	4.91	30.22
60	4.31	38.74
90	3.96	43.74
120	3.94	44.08

πίνακας 5.

χρόνος (min)	TOC (ppm)	μείωση (%)
0	6.56	0
30	5.86	10.64
60	4.95	24.5
90	4.18	36.34
120	4.1	37.53

πίνακας 6.

χρόνος (min)	TOC (ppm)	μείωση (%)
0	10.12	0
30	8.11	19.84
60	7.79	23
90	6.98	30.99
120	5.76	43.03

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

### **Βιβλιογραφία**

Application of diamond electrodes to electrochemical processes, M. Panizza, G. Cerisola. April 2005, Electrochimica Acta 51 (2005), 191-199

Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode, Hideki Kuramitz, Minako Matsushita, Shunitz Tanaka. February 2004, Water Research 38 (2004), 2331-2338

Electrochemical technologies in wastewater treatment, Guohua Chen. October 2003, Separation and Purification Technology 38 92004) 11-41

Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, Ch. Comninellis. September 2002, journal of The Electrochemical Society, 150 (3), D79-D83

Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode, M. Murugananthan, S. Yoshihara, T. Rakuma, T. Shirakashi. October 2007, Journal of Hazardous Materials xxx (2007), xxx-xxx, Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

New UV irradiation and direct electrolysis – promising methods for water disinfection, Henry Bergmann, Tatiana Iourtchouk, Kristin Shops, Karel Bouzek. April 2001, Chemical Engineering Journal 85 (2002) 111-117

Διπλωματική εργασία, εφαρμογή PHOTO FETON στη διάσπαση υδατικών διαλυμάτων ενεργών ουσιών φαρμακευτικών σκευασμάτων ευρείας χρήσης στην Κύπρο, Σταυρίδου Μιράντα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Οκτώβριος 2007.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ , Στυλιανός Π. Τσώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών, Εκδόσεις Παπασωτηρίου , Αθήνα 2004.

Ηλεκτροχημική επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Μεταπτυχιακή εγρασία, Ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτου κατεργασίας βρώσιμης ελιάς σε ηλεκτρόδιο αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο, Δεληγιώργης Αναστάσιος, Χανιά 2007.

Διαδίκτυο

Δ1. [www.dei.gr](http://www.dei.gr)