



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**Παρασκευή και χαρακτηρισμός σταθερού
ηλεκτροδίου (DSA) για χρήση σε ηλεκτροχημικά
κελιά.**

Επιβλέπων Καθηγητής
Κατσαούνης Αλέξανδρος

Διπλωματική διατριβή
Δήμου Ανδρέας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	4
2.1. Υγρά απόβλητα από την κατεργασία ελιάς.....	4
2.1.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.....	4
2.1.2. Νομοθεσία και πολιτική για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου.....	6
2.2. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρύπανσης (ΠΟΜΑ).....	7
2.2.1. Φωτοκατάλυση.....	8
2.2.2. Υγρή Οξείδωση.....	10
2.2.3. Αερόβιες βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας.....	11
2.2.4. Ηλεκτρόλυση.....	11
2.2.5. Συνδυασμός ΠΟΜΑ με άλλες μεθόδους επεξεργασίας.....	20
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ – ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	24
3.1. Παρασκευή ηλεκτροδίων Ti/IrO ₂	24
3.2. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας.....	25
3.3. Κυκλική βολταμμετρία χρησιμοποιώντας οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fe ³⁺ /Fe ²⁺	29
3.4. Ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων σε άνοδο Ti/IrO ₂	33
3.4.1. Υλικά.....	33
3.4.2. Κυκλική βολταμμετρία παρουσία οργανικού φορτίου.....	34
3.4.3. Ηλεκτρόλυση σε άνοδο Ti/IrO ₂	34
3.5. Τεχνικές ανάλυσης.....	35
3.5.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	35
3.5.2. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC).....	36
3.5.3. Ολικές φανόλες (TPh).....	36
3.5.4. Τοξικότητα.....	37
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	38
4.1. Έλεγχος ηλεκτροχημικής δραστηριότητας ηλεκτροδίου Ti/IrO ₂ χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας, παρουσία οργανικού φορτίου.....	38
4.2. Έλεγχος ηλεκτροχημικής δραστηριότητας ηλεκτροδίου Ti/IrO ₂ με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης.....	44
4.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας.....	44
4.2.2. Επίδραση του είδους της οργανικής ένωσης – ρύπου.....	52
4.2.3. Επίδραση της προσθήκης άλατος.....	54
4.2.4. Επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος.....	56
4.2.5. Τοξικότητα.....	57
4.3. Συμπεράσματα.....	58

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κλάδος της Ηλεκτροχημείας είναι το κομμάτι της Φυσικοχημείας που ασχολείται με τις πιο άμεσες εφαρμογές τόσο για την παραγωγή προϊόντων και ηλεκτρικής ενέργειας, όσο και για τη μελέτη ή τον επηρεασμό φυσικοχημικών φαινομένων. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αντιστοιχούν σε μεγάλο βαθμό σε διεργασίες με μεγάλη πρακτική σημασία, όπως η εκλεκτική σύνθεση και η ηλεκτρολυτική παραγωγή χημικών ενώσεων, οι διεργασίες επιμετάλλωσης και οι κατεργασίες υλικών, διάφορες καταλυτικές και βιολογικές διεργασίες, τα φαινόμενα διάβρωσης και η παραγωγή και αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας.

Αντικείμενο της Ηλεκτροχημείας είναι η μελέτη χημικών μετασχηματισμών ως αποτέλεσμα αντιδράσεων στις οποίες λαμβάνει χώρα συνεχής μεταφορά ηλεκτρονίων, καθώς και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ως αποτέλεσμα χημικών μετασχηματισμών. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις γίνονται σε ηλεκτρισμένες διεπιφάνειες ηλεκτρονιακών / ιοντικών αγωγών ως αποτέλεσμα της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια.

Τα σταθερής διάστασης ηλεκτρόδια, Dimensionally Stable Anodes (DSA), είναι ηλεκτρόδια που αποτελούνται από ένα μεταλλικό φορέα (συνήθως Ti) και ένα ενεργό ηλεκτροκαταλυτικό στρώμα. Η ηλεκτροκαταλυτική τους δραστηριότητα οφείλεται τόσο σε φυσικά φαινόμενα (ηλεκτρονιακή συνεισφορά) όσο και σε επιφανειακές ιδιότητες (γεωμετρική συνεισφορά). Η ηλεκτρονιακή συνεισφορά οφείλεται στο δεσμό μεταξύ της ενδιάμεσης αντίδρασης και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, ενώ η γεωμετρική συνεισφορά σχετίζεται με την έκταση του επιφανειακού εμβαδού του ηλεκτροδίου.

Στην παρούσα εργασία έγινε παρασκευή σταθερού ηλεκτροδίου Ti/IrO₂ με τη μέθοδο της θερμικής διάσπασης και μελετήθηκε η ηλεκτροχημική του συμπεριφορά. Σε δεύτερο στάδιο, μελετήθηκε η εφαρμογή της ηλεκτροχημικής οξειδωσης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂, τόσο σε πρότυπα διαλύματα οργανικών ενώσεων, όσο και σε υγρά απόβλητα ελαιουργείων της ευρύτερης περιοχής των Χανίων. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ηλεκτρόλυσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων πολυφαινολικών ενώσεων, που συνήθως απαντώνται στα απόβλητα ελαιοτριβείου, καθώς και πραγματικών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Κατά τη διάρκεια της εργασίας μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων όπως το είδος

της οργανικής ένωσης που ηλεκτρολύεται, η θερμοκρασία ηλεκτρόλυσης, ο χρόνος επεξεργασίας και η προσθήκη NaCl σε διάφορες συγκεντρώσεις. Επίσης έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης των συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή απόδοση ως προς τη μείωση των δεικτών του COD, TOC, ολικών φαινολών και χρώματος.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Υγρά απόβλητα από την κατεργασία ελιάς.

2.1.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων (κατσίγαρος) αποτελούνται από τα νερά πλύσης και τα λεπτά κομμάτια των ελαιοκαρπών, τα οποία αναμιγνύονται με νερά που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια της παραγωγής ελαιολάδου. Αυτά τα απόβλητα αποτελούνται από νερό (80-83%), οργανικές (15-18%) και ανόργανες (2%) ενώσεις.

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται από έντονο και σκούρο καφέ ως μαύρο χρώμα και έντονη όξινη οσμή λαδιού. Οι τυπικές τιμές διαφόρων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων ενός ελαιοτριβείου φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Τυπικές τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (Niaounakis &Halvadakis, 2006).

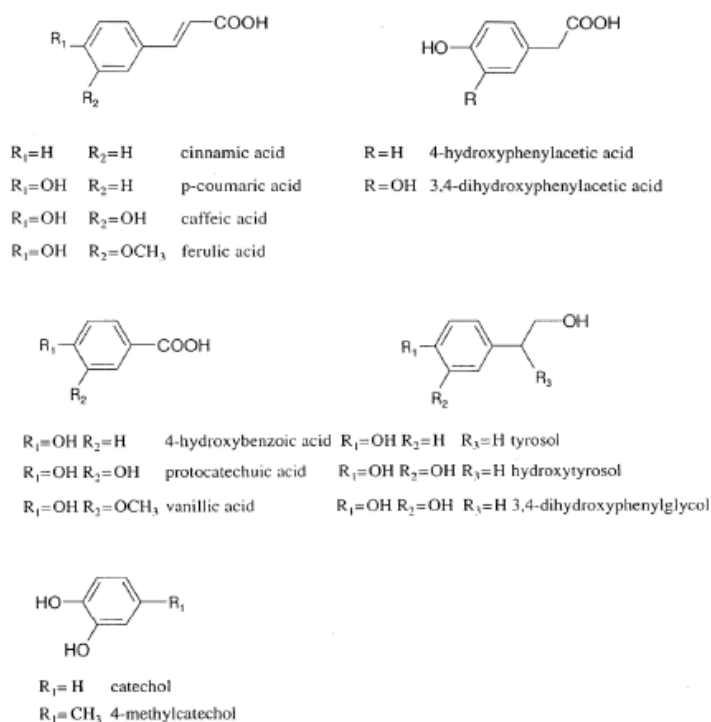
Χαρακτηριστικά	Υγρά Απόβλητα ελαιουργείου
COD, g/L	40 – 195
Ολικές Φαινόλες (TPh), g/L	3 – 24
Αιωρούμενα Στερεά, g/L	1 – 9
BOD ₅ , g/L	35 – 100
pH	4.5 – 6
Αγωγιμότητα, mS/cm	8 – 16

Από τις περιεχόμενες ενώσεις των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου αυτές που έχουν ιδιαίτερη σημασία είναι οι πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στα φύλλα και τους καρπούς του ελαιόδεντρου. Εξαιτίας της μεγάλης υδατοδιαλυτότητας τους, το μεγαλύτερο μέρος αυτών των ενώσεων απαντάται κυρίως στην υδατική παρά στην ελαιώδη φάση. Επομένως, κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου από τις ελιές, το μεγαλύτερο μέρος των πολυφαινολικών ενώσεων χάνεται στα υγρά απόβλητα της διεργασίας, ενώ το ποσοστό των πολυφαινολικών ενώσεων που παραμένει στο ελαιόλαδο είναι μικρότερο του 1% (Niaounakis &Halvadakis, 2006).

Στα απόβλητα ελαιοτριβείου έχουν ταυτοποιηθεί έως σήμερα περισσότερες από 30 φαινολικές ενώσεις. Η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στα απόβλητα κυμαίνεται από 0.5 έως 24 g/L, και ποικίλλει ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής ελαιολάδου που χρησιμοποιείται. Οι πολυφαινολικές ενώσεις που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων διακρίνονται σε δύο ομάδες, ως εξής:

1. Στις απλές φαινολικές ενώσεις (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, συρινγικό, καφεϊκό, βανιλικό, π-κουμαρικό, κιναμικό οξύ, κ.α.), η χημική δομή των οποίων φαίνεται στο Σχήμα 2.1, ταννίνες χαμηλού μοριακού βάρους και φλαβονοειδή.
2. Στις πολυφαινολικές ενώσεις, οι οποίες προέρχονται από τον πολυμερισμό και την αυτοοξειδωση των ενώσεων της πρώτης ομάδας. Πρόκειται για σκουρόχρωμα πολυμερή τα οποία προσδίδουν κυρίως το χρώμα στο απόβλητο του ελαιοτριβείου.

Είναι γνωστό ότι η αντιοξειδωτική δράση και η θρεπτική ικανότητα του ελαιολάδου οφείλεται κυρίως στις πολυφαινολικές του ενώσεις. Εν τούτοις, όταν αυτές βρεθούν σε υδατικό διάλυμα παρουσιάζουν ισχυρή φυτοτοξική και αντιβακτηριακή δράση. Αυτός είναι ο λόγος που δεν μπορεί να γίνει ασφαλής διάθεση των αποβλήτων στο περιβάλλον. Η ισχυρή τοξικότητα τους αποδίδεται καταρχήν στις εμπεριεχόμενες πολυφαινολικές ενώσεις και δευτερευόντως στα λιπαρά οξέα, τα οποία βρίσκονται στα υπολείμματα λαδιού των υγρών αποβλήτων (Niaounakis & Halvadakis, 2006).



Σχήμα 2.1. Πολυφαινολικές ενώσεις που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (Niaounakis & Halvadakis, 2006).

2.1.2. Νομοθεσία και πολιτική για τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου

Σύμφωνα με την ισχύουσα ελληνική νομοθεσία περί επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου και παρόμοιων αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων, αυτά ανήκουν στις εγκαταστάσεις που αφορούν παραγωγή και επεξεργασία φυτικών, ζωικών λιπών και ελαίων. Βάσει του Προεδρικού Διατάγματος 1180/1981 (ΦΕΚ 293/τ.α./6-10-1981) δίνονται κατευθυντήριες γραμμές για τον καθορισμό των ανώτερων επιτρεπόμενων ορίων διαφόρων δεικτών ρύπανσης των αποβλήτων σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες. Όσον αφορά τις μονάδες κατεργασίας ελιάς, οι τιμές αυτές ανηγμένες στον όγκο του παραγόμενου αποβλήτου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Για την αναγωγή των τιμών, από τόνους προϊόντος (ελαιολάδου) σε λίτρα αποβλήτου, έχει θεωρηθεί ότι για την παραγωγή 1 τόνου ελαιολάδου απαιτούνται 10 τόνοι ελαιοκάρπων, οπότε προκύπτουν 10 m³ υγρών αποβλήτων (Tsagaroulakis et al., 2005).

Πίνακας 2.2 Κατευθυντήριες γραμμές για τις ανώτατες τιμές δεικτών ρύπανσης κατά τη διάθεση υγρών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες σύμφωνα με το ΠΔ 1180/1981 (Μιχαλοπούλου, 2004).

Είδος εγκατάστασης	Χαρακτηριστικά αποβλήτων	Ανώτατη μέση τιμή 24ώρου		Μέσος όρος τιμών για 30 συνεχείς ημέρες	
		kg/tn ελαιολάδου	mg/L αποβλήτου	kg/tn ελαιολάδου	mg/L αποβλήτου
Παραγωγή, επεξεργασία φυτικών, ζωικών λιπών και ελαίων	BOD ₅	4	400	2	200
	COD	6	600	3	300
	Αιωρούμενα Στερεά	5	500	2	200
	Λίπη και έλαια	1	100	0.5	50
	pH	6 – 9			

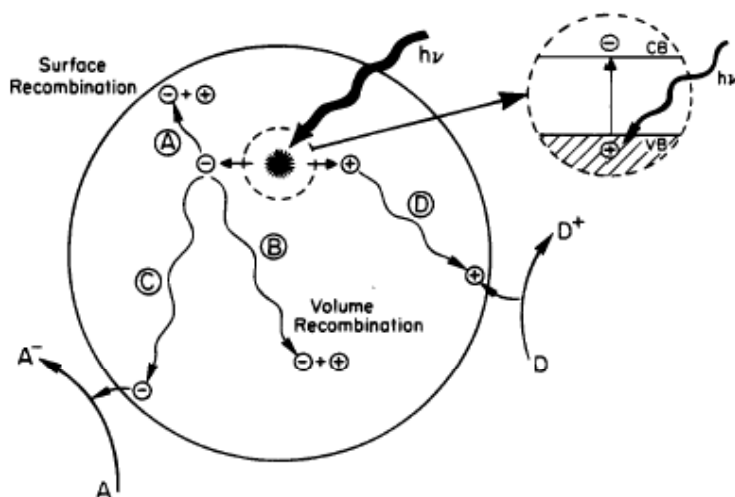
2.2. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρύπανσης (ΠΟΜΑ)

Στο πλαίσιο αναζήτησης εναλλακτικών μεθόδων, φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των ΠΟΜΑ. Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στη χρήση μεθόδων όπως ο οζονισμός (O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2), η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV), το αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) και φωτο-Fenton ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$), η ηλεκτροχημική οξείδωση, η οξείδωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (καταλυτική ή μη), η χρήση υπερήχων, κ.α. Η ραγδαία ανάπτυξη τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητα τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολόένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται κυρίως, αλλά όχι αποκλειστικά, στη δημιουργία ελεύθερων ριζών υδροξυλίου OH^* , οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο, και επιπλέον δε ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας ή και δημιουργώντας υπεροξειδωτικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων των αποβλήτων (Carp et al., 2004).

2.2.1. Φωτοκατάλυση

Διεργασίες UV/TiO₂ (ετερογενής φωτοκατάλυση)

Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά το φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού / ηλεκτρολύτη με τεχνητό ή ηλιακό φως. Οι ρίζες OH^{*} αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια του αποβλήτου και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO₂ και ανόργανα άλατα (Carp et al., 2004). Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ZΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ZA) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g). Κατά το φωτισμό ενός φωτοευαίσθητου ημιαγωγού υλικού, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ZΣ (e) διεγείρονται, απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (hν ≥ E_g), και μεταπηδούν στην ZA δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές (h⁺) στην ZΣ. Τα φωτο-παραγόμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, όπως το TiO₂, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια, όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτο-παραγόμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH⁻ ή με τα μόρια του H₂O, που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (OH^{*}) (Σχήμα 2.2). Ακολούθως οι ρίζες υδροξυλίου και υπερυδροξυλίου δύνανται να ανοργανοποιήσουν τις περισσότερες εκ των οργανικών ενώσεων συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο σημαντικά στη μείωση του COD των αποβλήτων.



Σχήμα 2.2. Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγωγικής σκόνης, κατά τη φωτοδιέγερση του από ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$ (A) και (B) επανασύνδεση ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του κόκκου αντίστοιχα, (C) αναγωγή του δείκτη A και (D) οξείδωση του δότη D (Carp et al., 2004).

Διεργασίες UV/H₂O₂

Η διεργασία UV/H₂O₂ στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων σχετίζεται με την ακτινοβόληση του αποβλήτου, σε μήκη κύματος στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας, παρουσία H₂O₂. Από αυτή τη διεργασία παράγονται ρίζες OH^{*}, που αποτελούν το κύριο οξειδωτικό σώμα στην απορρύπανση των αποβλήτων (Parsons, 2004).

Την τελευταία δεκαετία υπήρξε ραγδαία ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης ως μέθοδος αντιρύπανσης λόγω του ότι πρόκειται για μια διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον (Openlander, 2003; Parsons 2004). Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται τα εξής (Παπαδάμ & Μαντζαβίνος, 2005):

- Η χρήση σχετικά χαμηλού κόστους φωτοκαταλυτών.
- Η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, γεγονός που συνεπάγεται αφενός τη μείωση του λειτουργικού κόστους της μεθόδου,

αφετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.

- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

2.2.2 Υγρή Οξειδωση

Τα τελευταία χρόνια η υγρή οξειδωση αποτελεί μία ελκυστική μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων, των οποίων η βιοαποδομησιμότητα είναι πολύ χαμηλή ώστε να εισέλθουν σε συμβατικές εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων. Σήμερα λειτουργούν περίπου 100 μονάδες υγρής οξειδωσης αποβλήτων σε βιομηχανική κλίμακα. Αυτά τα απόβλητα προέρχονται κυρίως από πετροχημικές, χημικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες καθώς και υπολείμματα ενεργού ιλύος από τις εγκαταστάσεις λυμάτων με συμβατικές βιολογικές μεθόδους (Parsons, 2004; Bhargava et al., 2006).

Η υγρή οξειδωση (WAO, wet air oxidation) μπορεί να οριστεί ως η επεξεργασία οργανικών και ανόργανων ουσιών σε υδατικά διαλύματα ή αιωρήματα παρουσία οξυγόνου ή αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η υγρή οξειδωση είναι μια διεργασία που λαμβάνει χώρα σε υδατική φάση, όπου το νερό είναι ένα αναπόσπαστο μέρος της αντίδρασης (Parsons, 2004).

Από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι:

- Τα παραπροϊόντα παραμένουν στην υγρή φάση, χωρίς να προκαλείται αέρια ρύπανση, καθώς η αέρια φάση αποτελείται κυρίως από την περίσσεια οξυγόνου και διοξείδιο του άνθρακα.
- Η μέθοδος γίνεται ενεργειακά αυτοσυντηρούμενη για απόβλητα με οργανικό φορτίο μεγαλύτερο των 15g/L COD.
- Οι συνθήκες λειτουργίας μπορούν εύκολα να ρυθμιστούν έτσι ώστε η μέθοδος να εφαρμοστεί για πλήρη ή μερική οξειδωση των αποβλήτων.

Από την άλλη πλευρά, το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό πάγιο και λειτουργικό της κόστος, που οφείλεται τόσο στις ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου, όσο και στα υλικά κατασκευής που πρέπει να αντέχουν τους υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης (Κατσώνη & Μαντζαβίνος, 2007).

2.2.3. Αερόβιες βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας χωρίζονται στις αερόβιες και τις αναερόβιες διεργασίες. Και οι δύο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία ελιάς (McNamara et al., 2008). Οι αερόβιες διεργασίες είναι αυτές που στηρίζονται σε μικροοργανισμούς που δρουν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών ενώ οι αναερόβιες διεργασίες στηρίζονται σε μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται απουσία οξυγόνου.

Η αερόβια επεξεργασία αποβλήτων απαιτεί σχετικά απλές και φθηνές εγκαταστάσεις, των οποίων ο έλεγχος κατά τη διάρκεια της λειτουργίας είναι πολύ απλός. Από την άλλη οι αερόβιες διεργασίες απαιτούν υψηλές ποσότητες αέρα ή οξυγόνου για τη λειτουργία τους ενώ συγχρόνως σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες ύψους, της οποίας η επεξεργασία και ασφαλής διάθεση στο περιβάλλον είναι δύσκολη. Επιπλέον, η απόδοση του συστήματος είναι χαμηλή για ρύπους όπως οι πολυφαινόλες, ενώ το χρώμα των αποβλήτων δεν απομακρύνεται, δεδομένου ότι η κινητική απομάκρυνσης του αδρανούς κλάσματος είναι πολύ αργή (Rozzi & Malpei, 1996). Η τεχνική της αερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων με χρήση ενεργού ύψους στηρίζεται στη δημιουργία και συντήρηση ενός πληθυσμού αερόβιων μικροοργανισμών παρέχοντας θρεπτικές ενώσεις και υψηλές ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου σε αυτούς. Αυτοί οι μικροοργανισμοί οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις και χρησιμοποιούν ένα μέρος τους για την παραγωγή βιομάζας (νέων κυττάρων), η οποία πρέπει να απομακρυνθεί από το επεξεργασμένο απόβλητο (Niaounakis & Halvadakis, 2004).

2.2.4 Ηλεκτρόλυση

Τα πρότυπα για το πόσιμο νερό και οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί, σχετικά με τη διάθεση των αποβλήτων γίνονται ολοένα και πιο αυστηροί. Έτσι, οι τεχνολογίες

ηλεκτροχημικής επεξεργασίας έχουν συγκεντρώσει, τις δυο τελευταίες δεκαετίες, το παγκόσμιο ενδιαφέρον.

Τα πλεονεκτήματα είναι :

- Καταλληλότητα για πλήθος εφαρμογών (οξειδωση, διαχωρισμός φάσεων, συγκέντρωση ή διάλυση, απολύμανση) και σε ποικιλία μέσων (αέρια, υγρά, στερεά) ανεξαρτήτως του όγκου επεξεργασίας.
- Καλή ενεργειακή απόδοση, καθώς οι ηλεκτροχημικές διεργασίες γενικά έχουν μικρότερες θερμοκρασιακές απαιτήσεις. Τα ηλεκτρόδια και τα ηλεκτρολυτικά κελιά μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να ελαχιστοποιούν τις απώλειες ισχύος που προκαλούνται από τη μη ομογενή κατανομή του ρεύματος, πτώσεις της τάσης και παράπλευρες αντιδράσεις.
- Δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας, μέσω του εύκολου ελέγχου των μεταβλητών (δυναμικό ηλεκτροδίου και ένταση ρεύματος, παροχή, κλπ.).
- Το κόστος είναι σχετικά χαμηλό δεδομένου ότι η κατασκευή των ηλεκτρολυτικών κελιών είναι αρκετά απλή και με σωστό σχεδιασμό μπορεί να είναι οικονομική.
- Δεν απαιτείται η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων χημικών στο απόβλητο.

Ειδικότερα, οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων καθώς η βιομηχανική χρήση ηλεκτροδίων τύπου DSA (dimensionally stable anodes) έχει επιφέρει μείωση στο λειτουργικό και πάγιο κόστος των μονάδων ηλεκτρόλυσης (Trasatti, 2000). Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου παρασκευάζονται με την εναπόθεση ενός ηλεκτροχημικά ενεργού οξειδίου πάνω σε υπόστρωμα κατάλληλου μετάλλου. Τα οξείδια του μετάλλου μπορεί να είναι IrO₂, RuO₂ – SnO₂, Ta₂O₅, SnO₂, PtOx, κ.α., τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Επιπρόσθετα, το υπόστρωμα μετάλλου (συνήθως Ti) χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα διασποράς και συγκράτησης του καταλύτη πάνω στην επιφάνειά του καθώς και υψηλή αντιδιαβρωτική ικανότητα (Comninellis & Vercesi, 1991).

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια η ηλεκτροχημική οξειδωση με χρήση ηλεκτροδίων διαμαντιού εμπλουτισμένο με βόριο (boron-doped diamond, BDD) φαίνεται να είναι μια ακόμη πιο πολλά υποσχόμενη τεχνολογία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το ηλεκτρόδιο αυτό θεωρείται ιδανική άνοδος για την οξειδωση οργανικών ρύπων

καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρικής ενέργειας (Comninellis et al., 2008).

Με τον όρο ηλεκτρόλυση εννοούμε τη διεργασία που λαμβάνει χώρα σε κελί, όπου βρίσκεται το διάλυμα του αποβλήτου και τα δύο ηλεκτρόδια (άνοδος, κάθοδος). Το σύστημα τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα από έναν ανορθωτή, τα άκρα του οποίου συνδέονται με τα ηλεκτρόδια του συστήματος, (το θετικό άκρο λειτουργεί ως άνοδος και το αρνητικό ως κάθοδος), οπότε πραγματοποιούνται οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις και στα δύο ηλεκτρόδια.

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

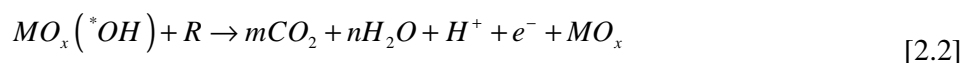
- Άμεση οξείδωση, η οποία λαμβάνει χώρα πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.
- Έμμεση οξείδωση των ρύπων από κατάλληλα οξειδωτικά μέσα που προϋπάρχουν στο διάλυμα ή σχηματίζονται κατά τη διάρκεια οξειδωαναγωγικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Ένας γενικευμένος μηχανισμός των αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου (MO_x) κατά την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου, φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Από αυτό φαίνεται ότι αρχικά λαμβάνει χώρα η διάσπαση του μορίου του H_2O πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου (MO_x), και η παραγωγή ριζών υδροξυλίου HO^* , σύμφωνα με την αντίδραση (Comninellis, 1994; Foti et al., 1997):



Το σθένος του δεσμού των *OH με το οξείδιο του μετάλλου, εξαρτάται από τη φύση του τελευταίου. Έτσι ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο είναι δυνατή η οξείδωση μιας οργανικής ένωσης με δύο τρόπους:

- Μη ενεργά ηλεκτρόδια. Οι ρίζες υδροξυλίου, βρίσκονται ασθενώς ροφημένες στο ηλεκτρόδιο και επομένως μπορούν να δράσουν οι ίδιες ως οξειδωτικά μέσα σύμφωνα με την αντίδραση [2.2]:

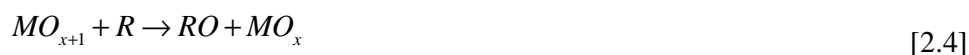


Σε αυτήν την περίπτωση λαμβάνει συνήθως χώρα πλήρης οξείδωση του οργανικού φορτίου προς CO₂.

- Ενεργά ηλεκτρόδια. Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν ισχυρά με το ηλεκτρόδιο, οξειδώνοντας το προς οξείδιο ανώτερου βαθμού:



Το οξείδιο αυτό με τη σειρά του δρα ως οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση της οργανικής ένωσης, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σε αυτήν την περίπτωση αντιδράσεις μερικής οξείδωσης είναι συνήθως αυτές που παρατηρούνται.

Και στις δύο περιπτώσεις λαμβάνει χώρα η ανταγωνιστική αντίδραση έκλυσης οξυγόνου:

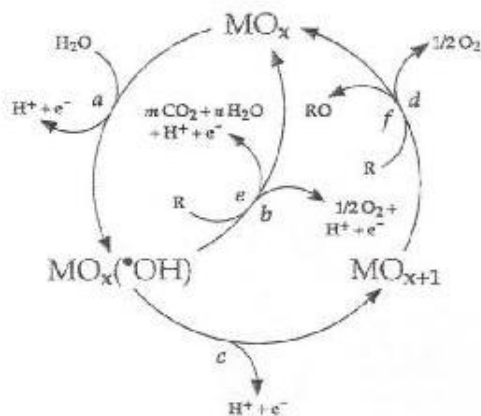


(non active)



(active)

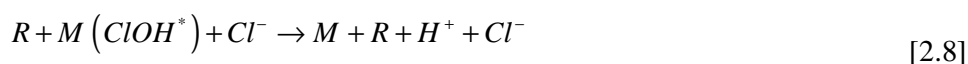
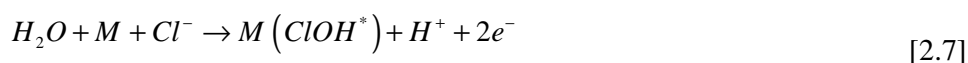
Παραδείγματα ενεργών ηλεκτροδίων είναι τα RuO₂, IrO₂, κ.α. και μη ενεργών ηλεκτροδίων είναι PbO₂, SnO₂, BDD, κ.α.



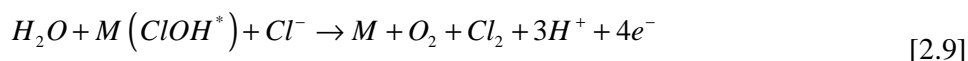
Σχήμα 2.3. Γενικευμένο σχήμα άμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου σε όξινο περιβάλλον: (a) Αντίδραση (2.1), (b) Αντίδραση (2.2), (c) Αντίδραση (2.3), (d) Αντίδραση (2.4), (e) Αντίδραση (2.5), (f) Αντίδραση (2.6) (Foti et al., 1997).

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

Για παράδειγμα, παρουσία NaCl, το οποίο είναι ένα ευρέως υποστηρικτικό άλας κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, σχηματίζονται χλωρο-υδροξυ ρίζες πάνω στην επιφάνεια της ανόδου οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνουν το οργανικό φορτίο (Israilides et al., 1997), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



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



Επιπρόσθετα, υποχλωρίτες μπορούν να σχηματιστούν ως εξής:



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

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

Από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων είναι το υλικό κατασκευής της ανόδου. Είναι γνωστό ότι η αντίδραση των οργανικών ενώσεων με ηλεκτροπαραγόμενες ρίζες υδροξυλίου (Αντίδραση 2.5) είναι ανταγωνιστική με την παράπλευρη αντίδραση έκλυσης O_2 (Αντίδραση 2.2). Αναλυτικότερα, η δραστηριότητα (ρυθμός αντιδράσεων 2.5 και 2.2) αυτών των ριζών υδροξυλίου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την αλληλεπίδραση τους με το υλικό κατασκευής της ανόδου. Γενικά, ισχύει ότι όσο μικρότερη είναι αυτή η αλληλεπίδραση (μη ενεργή άνοδος), τόσο χαμηλότερη είναι η ηλεκτροχημική δραστηριότητα (μικρός ρυθμός αντίδρασης 2.2 ως προς την έκλυση O_2 (άνοδος υψηλής υπέρτασης οξυγόνου) και τόσο υψηλότερη είναι η ηλεκτροχημική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (Kapalka et al., 2008b).

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

Σύμφωνα με την παραπάνω προσέγγιση που αφορά την οξειδωτική ικανότητα σε όξινο περιβάλλον των διαφόρων ανόδων, είναι δυνατή η κατάταξη τους όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Οξειδωτική ικανότητα ανόδων κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε όξινο περιβάλλον (Karalka et al., 2008b).

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

Στον Πίνακα 2.3 φαίνεται ότι το δυναμικό οξείδωσης της ανόδου (που αντιστοιχεί στο δυναμικό εκκίνησης της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου) σχετίζεται άμεσα με την υπέρταση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου και την ενθαλπία προσρόφησης των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια της ανόδου. Με άλλα λόγια, για ένα συγκεκριμένο υλικό ανόδου όσο υψηλότερη είναι η υπέρταση του οξυγόνου τόσο υψηλότερη είναι η οξειδωτική του ικανότητα.

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

Από την άλλη πλευρά, η υψηλή οξειδωτική ικανότητα μιας ανόδου χαρακτηρίζεται από την ασθενή αλληλεπίδραση του ηλεκτροδίου με τις ρίζες υδροξυλίου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (υψηλή υπέρταση ανόδου) και την υψηλή χημική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (υψηλή αποδοτικότητα ρεύματος για την οξείδωση των οργανικών). Το ηλεκτρόδιο BDD ανήκει στις ανόδους υψηλής οξειδωτικής ικανότητας καθώς έχει υψηλό δυναμικό οξείδωσης. Επίσης, ηλεκτρόδια υψηλής υπέρτασης είναι τα PbO₂ και SnO₂, τα οποία είναι σχετικά φθηνά και εύκολα στην κατασκευή τους, εν τούτοις παρουσιάζουν μικρή ηλεκτροχημική σταθερότητα. Επομένως, τα ηλεκτρόδια BDD αποτελούν τις καλύτερες ανόδους, με υψηλή αποδοτικότητα ρεύματος (Fujishima et al., 2005; Kapalka et al., 2008b).

Μια σημαντική παράμετρος, που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης των αποβλήτων, είναι η αποδοτικότητα ρεύματος (current efficiency). Για τον προσδιορισμό της λαμβάνονται υπόψη οι αντιδράσεις (2.5) (κύρια αντίδραση) και (2.2) (δευτερεύουσα αντίδραση), οι οποίες πραγματοποιούνται παράλληλα. Η αποδοτικότητα του ρεύματος ορίζεται ως το ποσοστό του ρεύματος που καταναλώνεται για την καταστροφή των ρύπων επί του συνολικά διερχόμενου ρεύματος. Η παράμετρος αυτή εξαρτάται, εκτός από τη σύσταση του διαλύματος και την υδροδυναμική (σχεδιασμός, συνθήκες ροής) του ηλεκτρολυτικού κελιού, και από την επιλογή του υλικού του ανοδικού ηλεκτροδίου ώστε να καταλύει εκλεκτικά την καταστροφή του ρύπου και να παρεμποδίζει τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις (Gotsi et al., 2005; Chatzisyμεon et al., 2006; Kapalka et al., 2008b).

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

$$ICE = \frac{COD_0 - COD_t}{8I\Delta t} FV \quad [2.10]$$

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

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

I: η ένταση του ρεύματος (A),

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

V: ο όγκος του ηλεκτρολύτη (L),

και το δ είναι η γραμμοϊσοδύναμη μάζα του οξυγόνου (1/geq).

Πρόσφατες έρευνες

Μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων έχει ασχοληθεί με τη μελέτη της ηλεκτροχημικής οξειδωσης πρότυπων υδατικών διαλυμάτων οργανικών ενώσεων, που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, με χρήση ανοδικών ηλεκτροδίων που έχουν ως βάση το τιτάνιο με διάφορες επικαλύψεις οξειδίων των μετάλλων όπως IrO_2 , RuO_2 και SnO_2 (Comninellis & Pulgarin, 1991; Comninellis & Pulgarin, 1993; Comninellis & Nerini, 1995; Longhi et al., 2001; Saracco et al., 2001; Trabelsi et al., 2004; Khoufi et al., 2004). Από την άλλη πλευρά είναι πολύ μικρότερος ο αριθμός των εργασιών που έχουν δημοσιευθεί και αφορούν την ηλεκτροχημική οξειδωση πραγματικών αποβλήτων ελαιοτριβείου με χρήση ηλεκτροδίων κατασκευασμένα από οξείδια των μετάλλων. Αναλυτικότερα, έχει διερευνηθεί η ηλεκτρόλυση πραγματικών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο Ti/TiRuO_2 (Panizza & Cerisola, 2006). Παρατηρήθηκε ότι ηλεκτρόλυση για 30 h σε ένταση ρεύματος 5 A, παρουσία 5 g/L NaCl επέφερε πλήρη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, και του χρώματος. Επίσης, παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση των COD, TPh, της θολότητας και των λιπιδίων μετά από 8 h επεξεργασίας σε ηλεκτρόδιο Ti/RuO_2 , στα 135 mA/cm^2 , παρουσία 2 M NaCl, στους 20 °C. Επιπρόσθετα, άλλα συμβατικά ηλεκτρόδια έχουν χρησιμοποιηθεί ως άνοδοι για την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση τέτοιων αποβλήτων σε άνοδο Ti/Pt (Israilides et al., 1997), όπου σημειώθηκε 93, 80 και 99% απομάκρυνση των COD, TOC και TPh, αντίστοιχα, μετά από ηλεκτρόλυση 10 h, παρουσία 4% (w/v) NaCl και 0.26 A/cm^2 . Όσον αφορά την άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir έχει αναφερθεί μείωση COD κατά 71% μετά από 8 h ηλεκτρόλυσης, παρουσία 3% (w/v) NaCl και 16 V τάση ρεύματος (Giannis et al., 2007). Ωστόσο, σε άλλη έρευνα (Gotsi et al., 2005), παρόλο που επιτεύχθηκε πλήρης αποχρωματισμός και απομάκρυνση των ολικών πολυφαινολικών ενώσεων στην πρώτη ώρα της επεξεργασίας, η μείωση του COD δεν ξεπερνούσε ποτέ το 40% ακόμη και μετά από 4 h ηλεκτρόλυσης. Τέλος, η

ηλεκτρο-κροκκίδωση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, με χρήση ανοδικών ηλεκτροδίων από σίδηρο ή αλουμίνιο, έχει εκτενώς μελετηθεί (Inan et al., 2004; Adhoum & Monster, 2004; Un et al., 2006; Khoufi et al., 2007; Un et al., 2008). Παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος αυτή είναι αποδοτική όσον αφορά την μείωση του οργανικού φορτίου και τον αποχρωματισμό του αποβλήτου. Πρόσφατες έρευνες αναφέρουν τη χρήση ηλεκτροδίων BDD στην επεξεργασία πρότυπων υδατικών διαλυμάτων φαινόλης (Iniesta et al., 2001; Polcaro et al., 2003) και άλλων οργανικών ενώσεων που συνήθως απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (Canizares et al., 2005; Canizares et al., 2006a). Παρόλο που η χρήση BDD έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη οξείδωση του οργανικού φορτίου σε πρότυπα διαλύματα, οι δημοσιεύσεις που αφορούν την επεξεργασία πραγματικών αποβλήτων είναι ελάχιστες. Έως τώρα, έχει μελετηθεί η ηλεκτροοξείδωση, σε BDD, αποβλήτων ελαιοτριβείου τα οποία έχουν υποστεί φυσικοχημική επεξεργασία (Canizares et al., 2006b). Αναλυτικότερα, τα απόβλητα αυτά προέρχονταν από μια εγκατάσταση επεξεργασίας, η οποία αποτελούνταν από ένα στάδιο οξείδωσης σύμφωνα με την αντίδραση Fenton και ένα δεύτερο στάδιο καθίζησης και διήθησης του αποβλήτου μέσα από αμμόφιλτρα. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί και πρόσφατη έρευνα που αφορά την ηλεκτροχημική οξείδωση, με χρήση BDD, υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την κατεργασία επιτραπέζιας ελιάς, όπου μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας ως προς την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων (Deligiorgis et al., 2008).

2.2.5. Συνδυασμός ΠΟΜΑ με άλλες μεθόδους επεξεργασίας

Γενικά, η επιλογή της κατάλληλης επεξεργασίας για την απορρύπανση υγρών αποβλήτων γίνεται με βάση τα όρια των ρύπων, που έχουν τεθεί από εθνικούς και διεθνείς κανονισμούς για την ασφαλή διάθεση τους στο περιβάλλον καθώς και με βάση το οικονομικό κόστος της επεξεργασίας. Επίσης, βασικό κριτήριο στην επιλογή της μεθόδου είναι ο τύπος του αποβλήτου, η σύσταση του, η συγκέντρωση των ρύπων, η βιοαποδομησιμότητα και η τοξικότητα του. Ειδικότερα, στην περίπτωση που το απόβλητο είναι βιοαποδομήσιμο επιλέγεται μια βιολογική μέθοδος επεξεργασίας εκτός και αν ήδη πληρούνται τα όρια, όσον αφορά το οργανικό φορτίο, την τοξικότητα και άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους, για την ασφαλή διάθεσή του

στο περιβάλλον. Οι κλασικές βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι προς το παρόν οι πιο φθηνές και περιβαλλοντικά φιλικές σε σχέση με όλες τις άλλες. Στην περίπτωση που το απόβλητο δεν είναι βιοαποδομήσιμο, τότε, ανάλογα με τη σύσταση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ενδείκνυται η εφαρμογή μιας κατάλληλης ΠΟΜΑ είτε σε συνδυασμό με βιολογική επεξεργασία είτε όχι (Comninellis et al., 2008).

Τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στο συνδυασμό ΠΟΜΑ με βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι πολύ τοξικά ώστε να υποστούν μόνο βιολογική επεξεργασία. Η βασική αρχή της σύζευξης αυτών των διεργασιών είναι το ότι ένα χημικό στάδιο προ-επεξεργασίας έχει τη δυνατότητα να μετατρέψει το μεγαλύτερο μέρος των μη βιοαποδομήσιμων ρύπων, που συνήθως απαντώνται στα βιομηχανικά απόβλητα, σε βιοαποδομήσιμα ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία με τη σειρά τους μετατρέπονται σε βιομάζα, βιοαέριο και νερό αφού υποστούν βιολογική επεξεργασία. Ωστόσο, σε μερικές περιπτώσεις, έχει παρατηρηθεί το αντίθετο καθώς το χημικό στάδιο επεξεργασίας οδηγεί στο σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία είναι περισσότερο μη βιοαποδομήσιμα ή τοξικά απ' ό,τι το αρχικό απόβλητο. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται διαφορετική σειρά σύζευξης των διεργασιών, κατά την οποία ένα στάδιο βιολογικής προ-επεξεργασίας ακολουθείται από περαιτέρω χημική επεξεργασία (Mantzavinos et al., 2004).

Γενικά, η απόδοση των ΠΟΜΑ όσον αφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εξαρτάται (α) από τη σύσταση και τη συγκέντρωση του φορτίου του αποβλήτου και (β) από τις προδιαγραφόμενες τιμές του τελικού αποβλήτου, ως προς τους εμπιερχόμενους ρύπους, μετά το πέρας της επεξεργασίας του. Στην πραγματικότητα, όσο υψηλότερο είναι το οργανικό φορτίο και ο απαιτούμενος βαθμός απορρύπανσης, τόσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες λειτουργίας που απαιτούνται κατά την επεξεργασία του αποβλήτου. Από αυτήν την άποψη, η απόδοση της επεξεργασίας μπορεί να αυξηθεί μέσω του συνδυασμού διαφόρων διεργασιών ως ακολούθως (Comninellis et al., 2008):

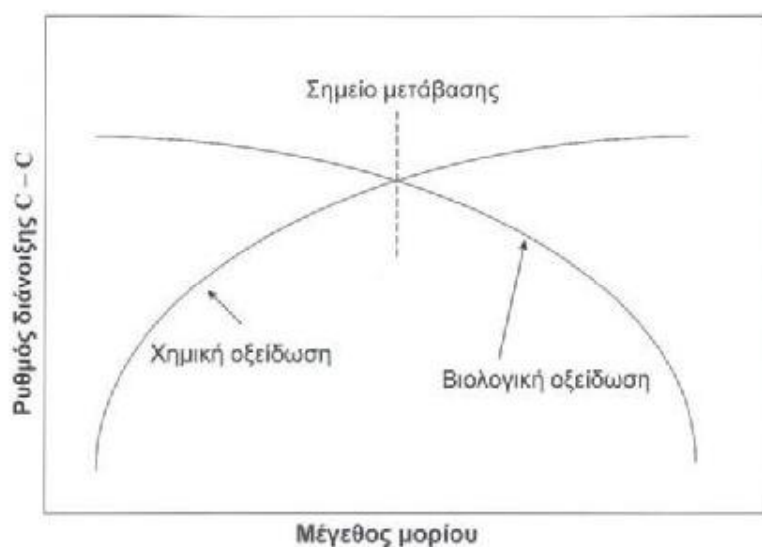
- Ταυτόχρονη εφαρμογή διαφορετικών ΠΟΜΑ ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός οξείδωσης των οργανικών ενώσεων. Τυπικά παραδείγματα είναι οι περιπτώσεις συνδυασμού των UV/H₂O₂, UV/O₃, O₃/H₂O₂, UV/ O₃/ H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, US/Fenton, WAO/H₂O₂, ηλεκτρόλυση/Fenton και πολλές άλλες, που στοχεύουν κυρίως στην αύξηση της ταχύτητας σχηματισμού των

οξειδωτικών μέσων, σε σχέση με τις αντίστοιχες ταχύτητες που σημειώνονται για την κάθε μια διεργασία χωριστά.

- Διαδοχική εφαρμογή διαφόρων ΠΟΜΑ ώστε να ενισχυθεί η εκλεκτικότητα της διεργασίας. Αυτός ο τρόπος επεξεργασίας μπορεί να είναι κατάλληλος για υγρά απόβλητα που εμπεριέχουν πολλά κλάσματα οργανικών ενώσεων, τα οποία παρουσιάζουν διαφορετικά επίπεδα οξειδωσιμότητας από διάφορα οξειδωτικά μέσα.
- Εφαρμογή μιας μεθόδου, η οποία να προηγείται της επεξεργασίας με ΠΟΜΑ και να μεταφέρει τους ρύπους από την υγρή σε μια άλλη φάση καθιστώντας έτσι πιο εύκολη την επεξεργασία τους. Για παράδειγμα, απόβλητα που εμπεριέχουν πτητικά οργανικά ή στερεά είναι δυνατόν προηγουμένως να υποστούν επεξεργασίες όπως κροκίδωση, συσσωμάτωση, καθίζηση και διήθηση ώστε να απομακρυνθούν όλες οι πιο πάνω ενώσεις.
- Εφαρμογή των ΠΟΜΑ ως στάδιο προεπεξεργασίας προκειμένου να αυξηθεί η βιοαποδομησιμότητα και να μειωθεί η τοξικότητα των αποβλήτων, για να ακολουθήσει ένα βιολογικό στάδιο επεξεργασίας. Αυτή η πρακτική εφαρμόστηκε πολύ τα τελευταία χρόνια κυρίως επειδή, πρώτον, η βιολογική επεξεργασία είναι πιθανώς πιο οικονομικά συμφέρουσα και περιβαλλοντικά φιλική από κάθε άλλη μέθοδο και, δεύτερον, η πλήρης ανοργανοποίηση των ρύπων του αποβλήτου με χρήση μόνο των ΠΟΜΑ έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση του κόστους, καθιστώντας αυτές τις μεθόδους μη εφαρμόσιμες, καθώς τα υψηλά οξειδωμένα τελικά προϊόντα, που σχηματίζονται από χημική οξείδωση, έχουν την τάση να ανοργανοποιούνται δύσκολα από χημικά οξειδωτικά μέσα. Ωστόσο, αυτά τα τελικά προϊόντα, τα οποία είναι συνήθως μικρά καρβοξυλικά οξέα, βιοαποδομούνται εύκολα βιολογικά. Λαμβάνοντας υπόψη τις δύο παραπάνω παρατηρήσεις όπως και τον ρυθμό διάσπασης του δεσμού C – C από χημικά και βιολογικά μέσα, η ιδέα μιας συνδυασμένης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορεί να παρασταθεί γραφικά από το σχήμα 2.3. Όπως φαίνεται υπάρχει ένα σημείο μετάβασης όσον αφορά στο μέγεθος των μορίων των ρύπων, πέρα από το οποίο οι χημικές διεργασίες γίνονται πιο ελκυστικές από ότι οι βιολογικές ως προς την ταχύτητα διάσπασης του δεσμού C – C. Αυτό συμβαίνει γιατί ο ρυθμός διάνοιξης του δεσμού άνθρακα – άνθρακα είναι αντιστρόφως

ανάλογος του μεγέθους του μορίου για τις βιολογικές διεργασίες, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τις χημικές διεργασίες. Είναι προφανές από το σχήμα ότι υπάρχει κάποιο σημείο στην οξειδωση, όπου οι ταχύτητες διάσπασης με βιολογικές και χημικές διεργασίες είναι περίπου ίσες και στο σημείο αυτό θα έπρεπε να γίνει η μετάβαση από τη χημική στη βιολογική επεξεργασία. Για το σωστό προσδιορισμό του <<σημείου μετάβασης>> απαιτείται λεπτομερής γνώση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη χημική προεπεξεργασία, καθώς και οι επιπτώσεις στην βιοαποδομησιμότητα του αποβλήτου κατά τη διάρκεια αυτής (Comninellis et al., 2008).

- Σύνθετη επεξεργασία που αποτελείται από διάφορες φυσικές, ΠΟΜΑ και βιολογικές διεργασίες. Αυτές συνήθως εφαρμόζονται σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 2.4. Η έννοια της συνδυασμένης χημικής και βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων (Comninellis et al., 2008).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ – ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.1. Παρασκευή Ti/IrO₂ ηλεκτροδίων

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν τύπου DSA και συγκεκριμένα Ti/IrO₂. Παρασκευάστηκαν με θερμική διάσπαση χρησιμοποιώντας H₂IrCl₆ σαν πρόδρομη ένωση. Το IrO₂ τοποθετήθηκε σε κυκλική βάση διαμέτρου 15mm και ύψους 0.5mm πάνω σε πλάκα Ti (25 x 25mm). Η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου ήταν 1.77cm².

Κατά την παρασκευή των ηλεκτροδίων ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

1. Αμμοβολή των πλακών του Ti,
2. Πλύσιμο με αποσταγμένο νερό,
3. Βύθιση των υποστρωμάτων Ti σε 1M οξαλικό οξύ για 1 ώρα στους 95 -100 °C,
4. Ξέβγαλμα με υπέρ-αποσταγμένο νερό,
5. Έκχυση με μικροπιπέτα 30μl πρόδρομου διαλύματος 50mM H₂IrCl₆ x H₂O (ABCR 99.9%) σε ισοπροπανόλη,
6. Ξήρανση για 10 min στους 70 °C για να εξατμιστεί ο διαλύτης,
7. Πυρόλυση για 10 min στους 500 °C,
8. Ζύγιση του δείγματος,
9. Τα τέσσερα τελευταία βήματα (5-8) επαναλαμβάνονται έως ότου επιτευχθεί το επιθυμητό φορτίο, και τελικά,
10. Πυρόλυση για 1 ώρα στους 500 °C.

Παρασκευάστηκαν 4 ηλεκτρόδια με διαφορετικό φορτίο τα οποία ονομάστηκαν L_x, όπου ο δείκτης x αναφέρεται στην ποσότητα του φορτίου του εκάστοτε ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόδια παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 3.1. Χαρακτηριστικά των 4 ηλεκτροδίων που παρασκευάστηκαν.

Στρώσεις	2	4	8	20
Φορτίο (mg/cm ²)	0.35	0.73	1.53	3.60
Ηλεκτρόδιο	L _{0.35}	L _{0.73}	L _{1.53}	L _{3.60}

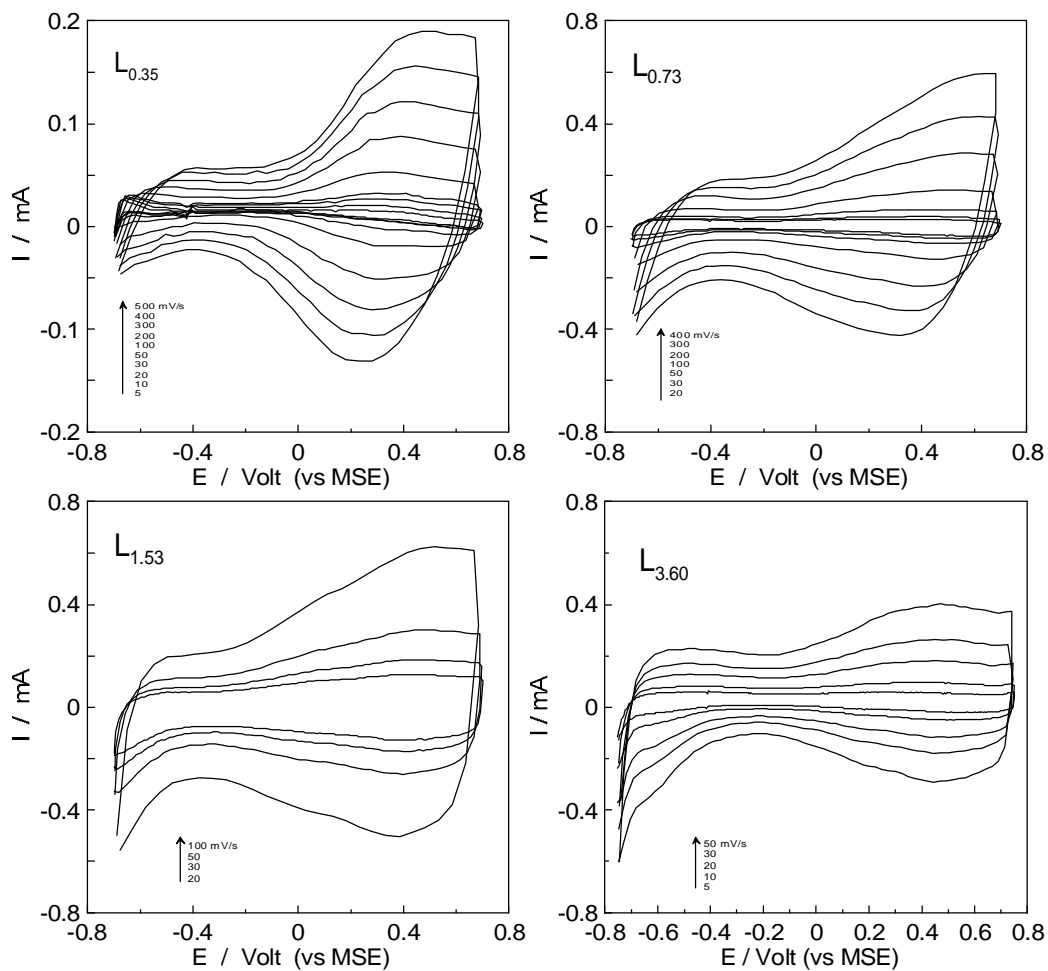
3.2. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός ηλεκτροδίου με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας

Η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας είναι ουσιαστικά μία από τις πολλές τροποποιημένες μεθόδους της κλασικής πολαρογραφίας. Με την πολαρογραφία είναι δυνατή η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός ανόργανων και οργανικών ηλεκτρενεργών ουσιών, δηλαδή μορίων ή ιόντων που μπορούν να αναχθούν ή να οξειδωθούν στα ηλεκτρόδια. Ειδικότερα, η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται για τη μελέτη του μηχανισμού οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και το χαρακτηρισμό των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των διαφόρων ενώσεων. Στην κυκλική βολταμετρία εφαρμόζεται επί του ηλεκτροδίου εργασίας τριγωνικό κύμα δυναμικού, πρώτα προς μια διεύθυνση και ύστερα συμμετρικά στην αντίθετη διεύθυνση, που επαναλαμβάνεται ταχέως. Το πολαρογράφημα (καμπύλη έντασης – τάσης ρεύματος) που καταγράφεται αποτελείται από ένα καθοδικό και ένα ανοδικό κύμα. Στις αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις, οι κορυφές του καθοδικού και ανοδικού ρεύματος είναι ίσες και η διαφορά των δυναμικών της ανοδικής (E_{α}) και καθοδικής (E_{κ}) κορυφής δίνεται από την εξίσωση:

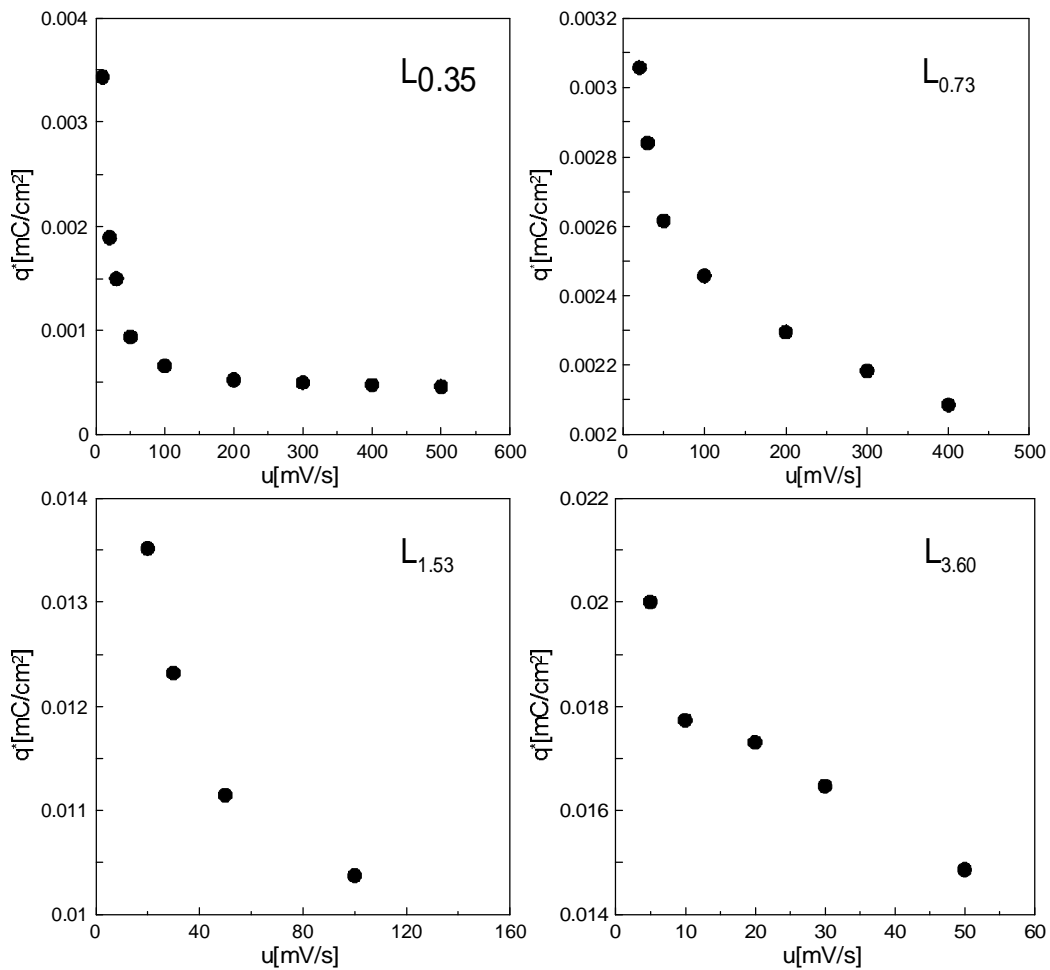
$$E_{\alpha} - E_{\kappa} = \frac{2.22 \times R \times T}{n \times F} = \frac{57}{n} (mV) \text{ στους } 25 \text{ }^{\circ}C \quad [3.1]$$

όπου n ο αριθμός ηλεκτρονίων της ημιαντίδρασης. Το $E_{1/2}$ βρίσκεται στο μέσο της απόστασης μεταξύ E_{α} και E_{κ} και αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά για κάθε ηλεκτρενεργό ουσία (σε συνδυασμό με το είδος του φέροντος ηλεκτρολύτη και του διαλύτη) και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της (Χατζηϊωάννου & Κουπάρης, 1990).

Τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε ένα συμβατικό κελί τριών ηλεκτροδίων με τη βοήθεια ενός ποτενσιοστάτη (AMEL 2053) και μιας γεννήτριας λειτουργίας (AMEL 7800). Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο του Ti/IrO_2 , ως αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο υδραργύρου (MSE) $Hg/Hg_2SO_4K_2SO_4$ (sat) και ως βοηθητικό ένα ηλεκτρόδιο Pt. Σε κάθε μέτρηση, λαμβάνονται αρκετές σαρώσεις σε συγκεκριμένη περιοχή δυναμικού. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας 1 M $HClO_4$ ως κύριο ηλεκτρολύτη.

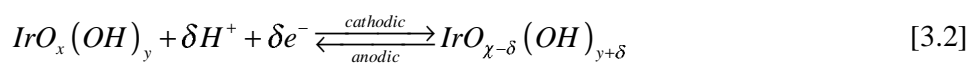


Σχήμα 3.1: Κυκλικά βολταμμογραφήματα για τα ηλεκτρόδια $L_{0.35}$, $L_{0.73}$, $L_{1.53}$, $L_{3.60}$ για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης σε περιοχή δυναμικού από $-0,7$ έως $+0,7$ V. Ηλεκτρολύτης: 1 M $HClO_4$. $T = 25$ °C.



Σχήμα 3.2: Εξάρτηση του φορτίου q σε σχέση με τον ρυθμό σάρωσης σε περιοχή δυναμικού από $-0,7$ έως $+0,7V$ για τα ηλεκτρόδια $L_{0.35}$, $L_{0.73}$, $L_{1.53}$, $L_{3.60}$. Ηλεκτρολύτης: $1 M HClO_4$. $T = 25 ^\circ C$.

Όπως ήταν αναμενόμενο, το βολταμετρικό φορτίο μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης του δυναμικού σε όλα τα ηλεκτρόδια. Από τη βιβλιογραφία αυτό αποδίδεται στην προσβασιμότητα των ενεργών κέντρων του ηλεκτροδίου. Η μείωση της φόρτισης όταν αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης οφείλεται στον αποκλεισμό, του εσωτερικού μέρους του ηλεκτροδίου (καθώς εφαρμόζεται ο ρυθμός σάρωσης) εξαιτίας της αργής διάχυσης των πρωτονίων διαμέσου του πορώδους του ηλεκτροδίου. Η φόρτιση αποδίδεται στα επιφανειακά οξειδωαναγωγικά ζεύγη σύμφωνα με την εξίσωση (3.2).



Η συνολική φόρτιση στο ηλεκτρόδιο μπορούμε να πούμε ότι οφείλεται σε δύο παράγοντες:

α) Εξαιτίας της φόρτισης στη διπλοστιβάδα (q_{dl}) η οποία κυριαρχεί σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης δυναμικού και είναι ανεξάρτητη του ρυθμού σάρωσης.

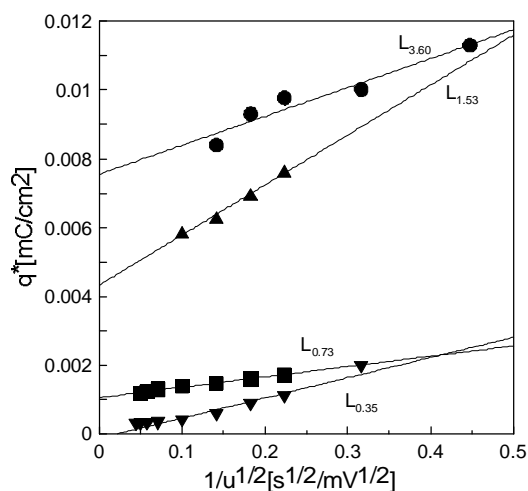
β) Εξαιτίας της οξειδοαναγωγικής επιφανειακής δραστηριότητας στο επικαλυπτικό στρώμα (q_{redox}) σύμφωνα με την αντίδραση [3.2]. Αυτή η διαδικασία φόρτισης κυριαρχεί σε χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης δυναμικού (Calderon et al. 2008).

Για τον υπολογισμό του q_{dl} μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω σχέση (Trassati et al. 1990):

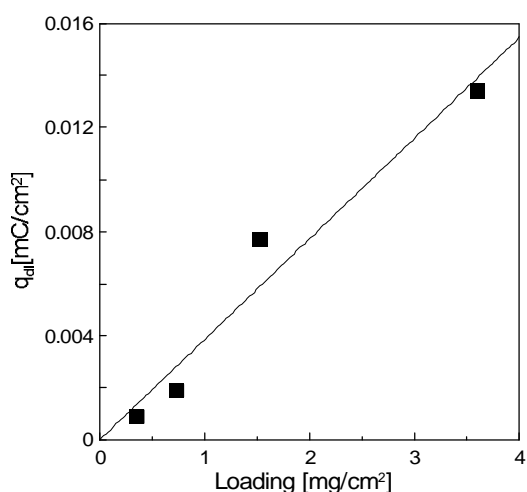
$$q(u) = q_{dl} + const \left(\frac{1}{u^{1/2}} \right)$$

[3.3]

Από την αποτέμνουσα των ευθειών στο διάγραμμα (3.3) για $1/U^{1/2}=0$ που συμβαίνει για $U=\infty$ μπορεί να υπολογιστεί το q_{dl} .



Σχήμα 3.3: Γραφική απεικόνιση της εξίσωσης [3.3] για τον προσδιορισμό του q_{dl} . Περιοχή δυναμικού από -0,7 έως +0,7V για τα ηλεκτρόδια $L_{0.35}$, $L_{0.73}$, $L_{1.53}$, $L_{3.60}$. Ηλεκτρολύτης: 1 M HClO₄. T = 25 °C.



Σχήμα 3.4: Σχέση q_{dl} με το φορτίο IrO_2 . Περιοχή δυναμικού από $-0,7$ έως $+0,7\text{V}$ για τα ηλεκτρόδια $L_{0.35}$, $L_{0.73}$, $L_{1.53}$, $L_{3.60}$. Ηλεκτρολύτης: 1 M HClO_4 . $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 3.4 η φόρτιση της διπλοστοιβάδας που συνδέεται άμεσα με την ενεργή εξωτερική επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του ηλεκτροδίου σε IrO_2 .

3.3. Κυκλική Βολταμετρία χρησιμοποιώντας οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

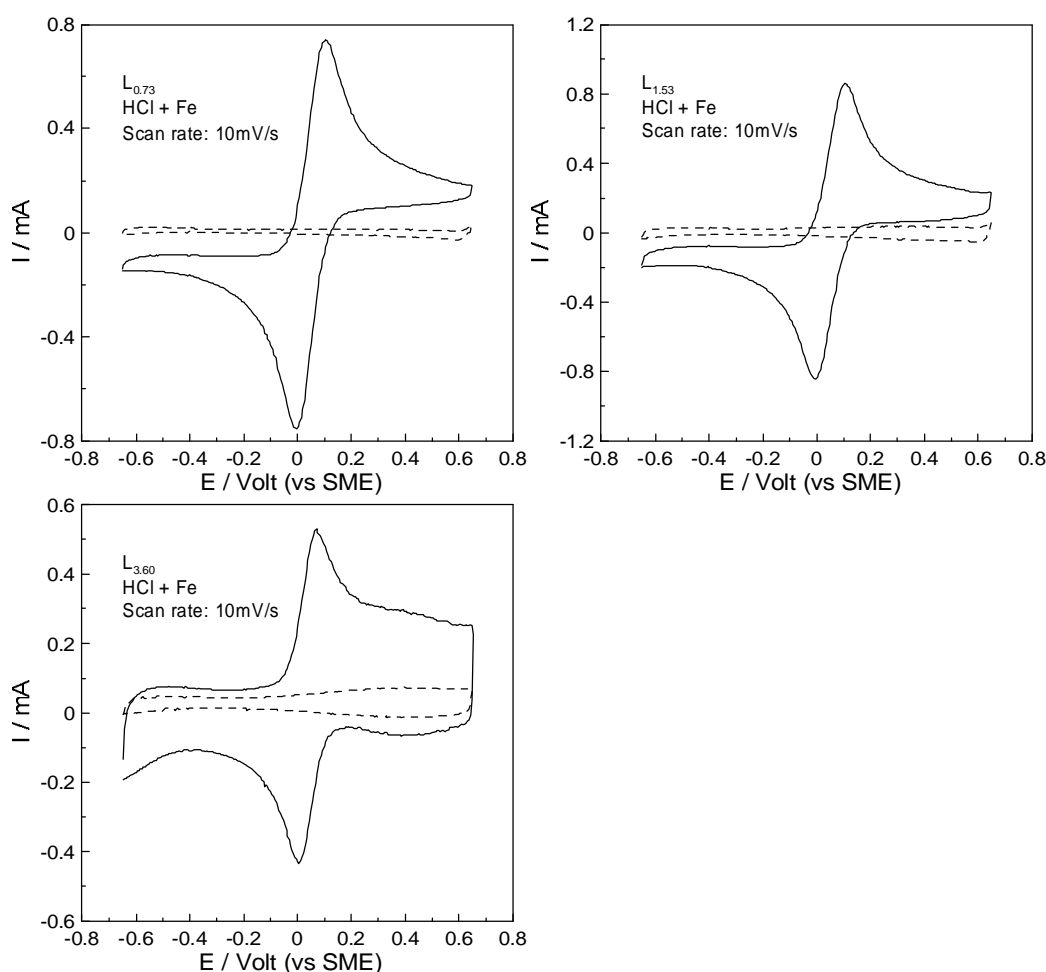
Στο παρόν κομμάτι χρησιμοποιήθηκε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ για να μελετηθεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου Ti/IrO_2 .

Το ζεύγος αυτό θεωρείται ιδανικό για την αξιολόγηση ηλεκτροδίων καθώς η κινητική της μεταφοράς φορτίου αυτής της αντίδρασης έχει μετρηθεί επαρκώς χρησιμοποιώντας διάφορα μεταλλικά ηλεκτρόδια (Pt , Au , Pd) και ηλεκτρολύτες των οποίων τα αποτελέσματα υπάρχουν σε διάφορες ανασκοπήσεις (Calderon et al 2008). Επίσης η αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι πολύ γρήγορη και μ' αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η μελέτη της εξωτερικής επιφάνειας (πρώτα μονομοριακά στρώματα) του ηλεκτροδίου.

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1M HCl ως ηλεκτρολύτης στο οποίο προστέθηκαν $50\text{ mM FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 50\text{ mM FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας τρία ηλεκτρόδια με διαφορετικό φορτίο IrO_2 , $L_{0.73}$, $L_{1.53}$ και $L_{3.60}$.

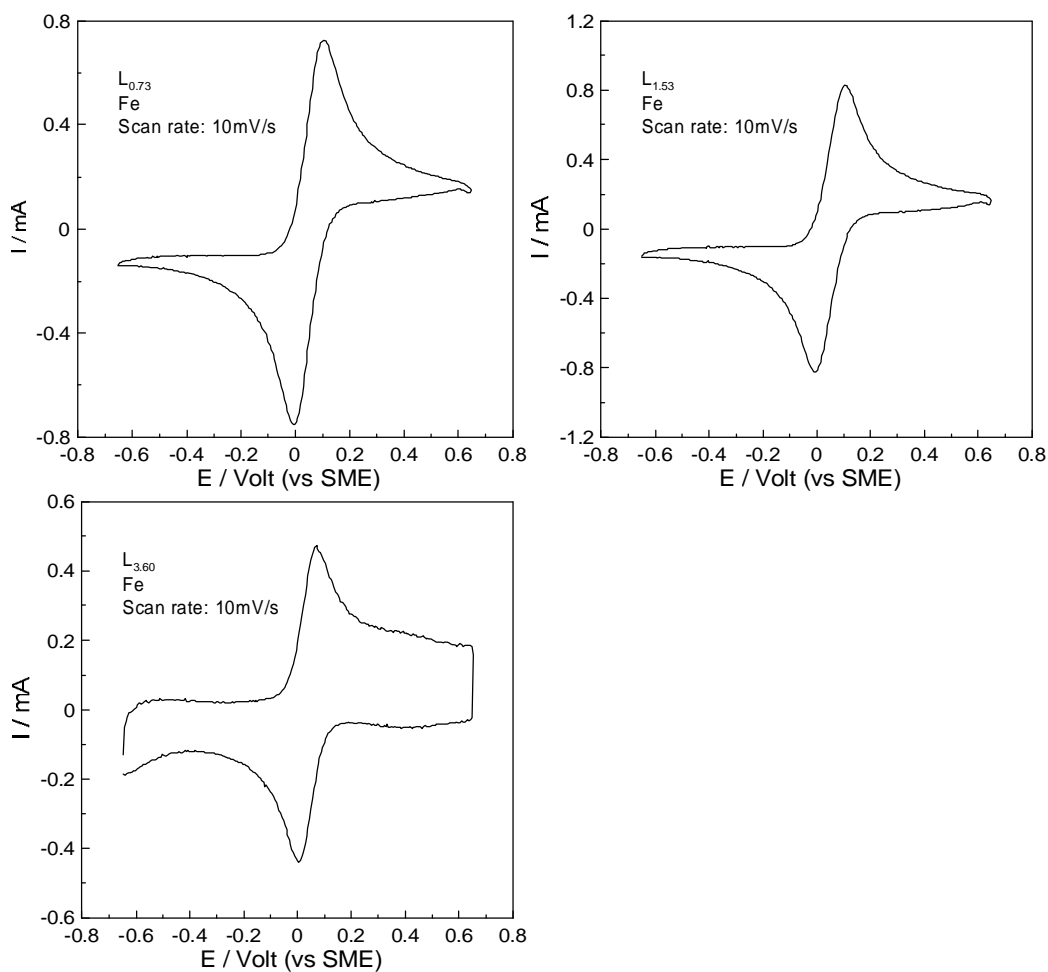
Στο Σχήμα 3.5 φαίνονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για τα τρία ηλεκτρόδια (για $U=0\text{mV/s}$) παρουσία του $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ καθώς και το αντίστοιχο βολταμμογράφημα παρουσία μόνο του ηλεκτρολύτη (1M HCl). Είναι φανερό ότι όσο μεγαλώνει το φορτίο του καταλύτη η επίδραση από τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας γίνεται μεγαλύτερη. Οι δύο κορυφές που παρατηρούμε, στο ανοδικό και καθοδικό τμήμα είναι αντίστοιχα η αντίδραση οξείδωσης του Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$) και αναγωγής του Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$).



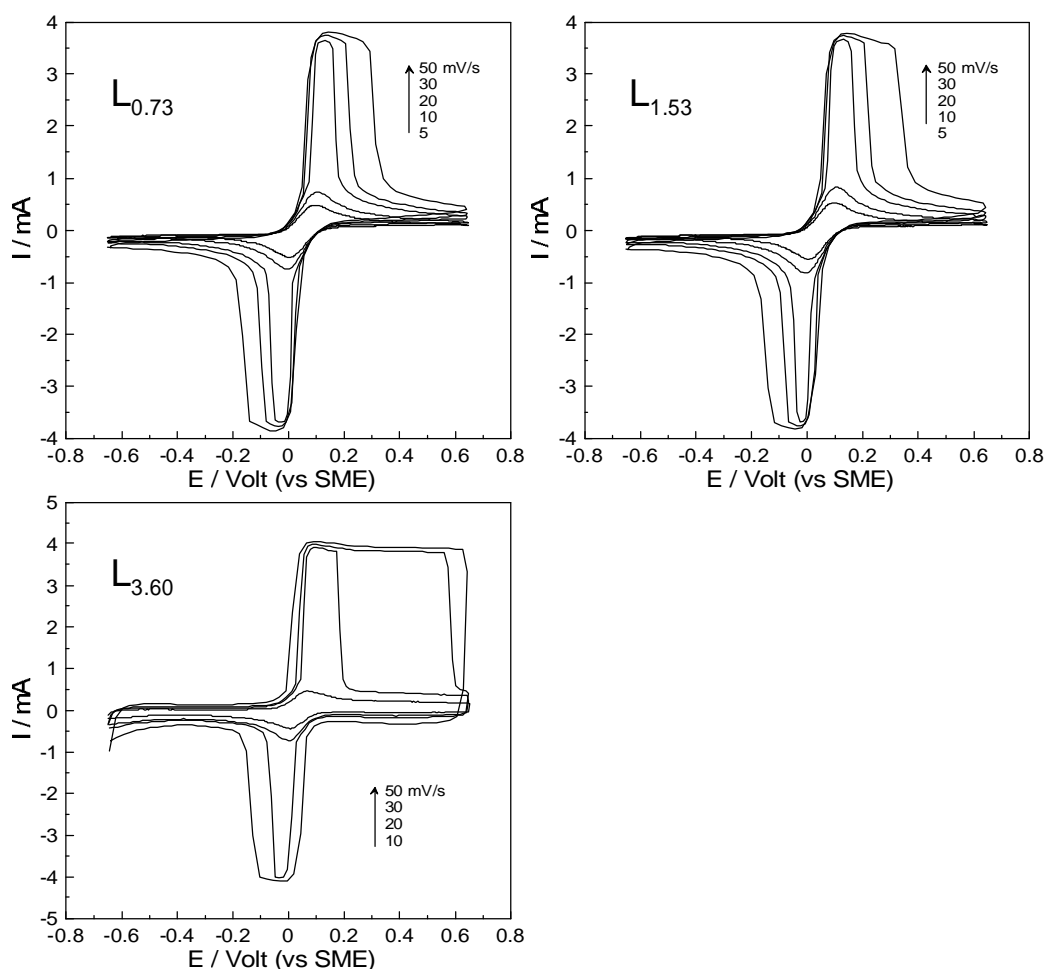
Σχήμα 3.5: Κυκλικά βολταμμογραφήματα για τα ηλεκτρόδια $L_{0.73}$, $L_{1.53}$, $L_{3.60}$. Ηλεκτρολύτης: 1 M HCl (διακεκομμένη γραμμή), 1 M HCl + 50mM $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Για να προκύψουν τα βολταμμογραφήματα της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μπορεί κανείς να αφαιρέσει από τις καμπύλες του Σχήματος 3.5. τις τιμές των

διακεκομμένων καμπύλων. Τα διαγράμματα που προκύπτουν φαίνονται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Διορθωμένα κυκλικά βολταμμογραφήματα για τα ηλεκτρόδια $L_{0.73}$, $L_{1.53}$, $L_{3.60}$. Ηλεκτρολύτης: 1 M HCl + 50mM Fe^{3+}/Fe^{2+} . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 3.7: Διορθωμένα κυκλικά βολταμμογραφήματα για τα ηλεκτρόδια $L_{0.73}$, $L_{1.53}$, $L_{3.60}$, σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης δυναμικού. Ηλεκτρολύτης: 1 M HCl + 50mM Fe^{3+}/Fe^{2+} . $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Επίσης στο Σχήμα 3.7 φαίνονται διορθωμένα βολταμμογραφήματα για διάφορους ρυθμούς σάρωσης από 10 — 50 mV/s. Όσο αυξάνει ο ρυθμός σάρωσης αυξάνει και η διαφορά δυναμικού των κορυφών οξειδωσης – αναγωγής (λόγω αύξησης της ωμικής υπέρτασης IR drop) ενώ παράλληλα για μεγάλους ρυθμούς στο παχύ ηλεκτρόδιο παρατηρείται αδυναμία λήψης σωστών βολταμμογραφημάτων.

3.4. Ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων σε άνοδο Ti/IrO₂

3.4.1. Υλικά

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες ενώσεις που τυπικά απαντώνται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων, όπως π-κουμαρικό οξύ ($C_9H_8O_3 \geq 98\%$, Sigma-Aldrich), καφεϊκό οξύ ($C_9H_8O_4 \geq 97\%$, Sigma-Aldrich), κινναμικό οξύ ($C_9H_8O_2 \approx 99\%$, Sigma-Aldrich) και φαινόλη ($C_6H_6O \geq 99\%$, Fluka). Αυτές οι τέσσερις χημικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή προτύπων υδατικών διαλυμάτων, των οποίων το αρχικό COD ήταν περίπου 1300 ($\pm 5\%$) mg/L, παρόμοιο με τα αραιωμένα απόβλητα ελαιοτριβείου που μελετήθηκαν. Όλες οι παραπάνω ενώσεις διαλύθηκαν σε ηλεκτρολύτη 1 M HClO₄. Πρέπει να σημειωθεί ότι το κινναμικό οξύ (από το οποίο προέρχονται το π-κουμαρικό και καφεϊκό οξύ) είναι μια αρωματική και όχι φαινολική ένωση. Παρόλα αυτά, όλες οι παραπάνω ενώσεις στην παρούσα εργασία θα αναφέρονται ως φαινολικές. Ακόμη, κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξειδωσης χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι πρόσθετοι ηλεκτρολύτες, όπως το χλωριούχο νάτριο (NaCl, Riedel) και το θειικό νάτριο (Na₂SO₄, Riedel).

Η συλλογή των πραγματικών υγρών αποβλήτων έγινε από το τριφασικό ελαιουργείο <<ΦΡΑΝΤΖΕΣΚΑΚΗΣ Ι. & ΣΙΑ Ο.Ε.>> της ευρύτερης περιοχής του Ν. Χαλίων. Τα υγρά απόβλητα υποβλήθηκαν σε διήθηση (φίλτρα με διάμετρο πόρων 190 μm), προτού λάβει χώρα οποιαδήποτε περαιτέρω επεξεργασία τους, ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος των ολικών τους στερεών. Τα απόβλητα είχαν έντονη μυρωδιά λαδιού, σκούρο καφέ – μαύρο χρώμα και τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους πριν και μετά τη διήθηση, φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου πριν και μετά τη διήθηση τους.

Χαρακτηριστικά	Υγρά Απόβλητα ελαιουργείου πριν τη διήθηση	Υγρά Απόβλητα ελαιουργείου μετά τη διήθηση
COD, g/L	47	40
Ολικές φαινόλες (TPh), g/L	8.1	3.5
Ολικά Στερεά, g/L	50.3	0.6
TOC, g/L	16.9	14
pH	4.6	4.4
Αγωγιμότητα, mS/cm	17	18

Το ηλεκτρόδιο εργασίας Ti/IrO_2 παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της θερμικής διάσπασης κατάλληλης μεταλλικής πρόδρομης ένωσης H_2IrCl_6 (Acros Organics, 40 %), διαλυμένης σε ισοπροπανόλη (Fluka, 99,5%), πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου. Η διαδικασία εναπόθεσης του IrO_2 ήταν ακριβώς η ίδια με αυτή που αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.1 με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε διάλυμα πρόδρομης ένωσης συγκέντρωσης 250 mM. Η τελική συγκέντρωση του IrO_2 πάνω στο ηλεκτρόδιο τιτανίου ζυγίστηκε ίση με $0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

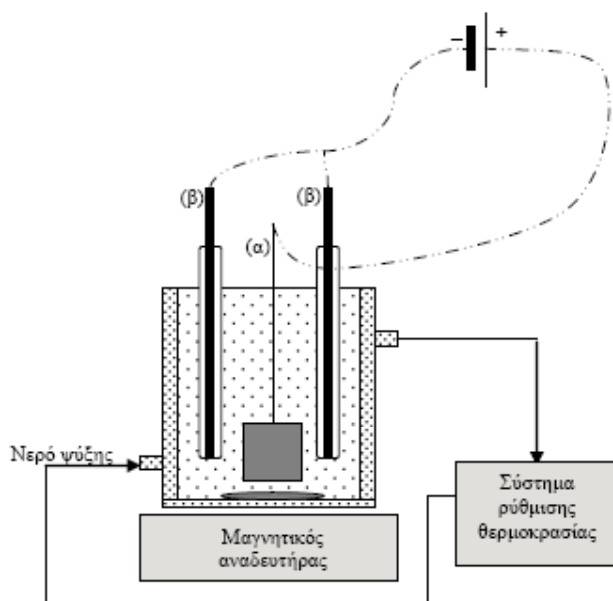
3.4.2. Κυκλική βολταμμετρία παρουσία οργανικού φορτίου

Τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε συμβατικό κελί τριών ηλεκτροδίων το οποίο αναλύθηκε στην παράγραφο 3.2. Εξετάστηκαν δύο περιοχές δυναμικών. Η πρώτη μεταξύ $0 - 1.23\text{V}$ vs SHE (πριν από την περιοχή έκλυσης οξυγόνου) και η δεύτερη στα $1.4 - 1.54\text{V}$ vs SHE (περιοχή έκλυσης οξυγόνου). Τα διαλύματα αναδεύονταν μαγνητικά για 20 min πριν από κάθε μέτρηση, ώστε να διασφαλιστεί η πλήρης ανάμιξη των στερεών χημικών ενώσεων με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

3.4.3. Ηλεκτρόλυση σε άνοδο Ti/IrO_2

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας (Σχήμα 3.7). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από άνοδο Ti/IrO_2 με ενεργό επιφάνεια ίση με 12.5 cm^2 και δύο καθόδους από ζirkονία, οι οποίες εσωκλείονται σε γυάλινο σωλήνα κλεισμένο στο κάτω μέρος με πορώδες, κεραμικό. Με τον τρόπο αυτό διευκολύνεται η διέλευση του αερίου H_2 από τον κύριο όγκο του διαλύματος. Το διάλυμα των αποβλήτων βρίσκεται υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή με τη βοήθεια ενός συστήματος ελέγχου της θερμοκρασίας. Ακόμη, χρησιμοποιείται συμπυκνωτής ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση του υγρού στις υψηλές θερμοκρασίες. Ο όγκος του διαλύματος είναι 110 mL. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όξινες συνθήκες χρησιμοποιώντας 1 M HClO_4 ως κύριο ηλεκτρολύτη. Κατά τη διάρκεια του κάθε πειράματος λαμβάνονται δείγματα των 3 mL από το εσωτερικό του αντιδραστήρα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, τα οποία διηθούνται, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν

στερεά και αναλύονται όσον αφορά το υπολειμματικό τους COD, TPh, TOC και χρώμα. Αντιπροσωπευτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν τρεις φορές υπό τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας ώστε να εκτιμηθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου, η οποία παρατηρήθηκε ότι είναι αρκετά καλή με σφάλμα $\pm 5\%$.



Σχήμα 3.7. Απεικόνιση ηλεκτρολυτικού κελιού εργαστηριακής κλίμακας, όπου (α) ηλεκτρόδιο ανόδου Ti/IrO_2 και (β) ηλεκτρόδια καθόδου κατασκευασμένα από ζιρκονία.

3.5. Τεχνικές ανάλυσης

3.5.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Η πρώτη μέθοδος προσδιορισμού του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand – COD) περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού $Cr_2O_7^{2-}$, ενός καταλύτη (συνήθως άλας Ag) και θεικού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Κατόπιν, το δείγμα θερμαίνεται για 2 ώρες στους $150\text{ }^\circ C$ και τέλος μέσω της μέτρησης της απορρόφησης του προσδιορίζεται η συγκέντρωση του COD. Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 ml κατάλληλα αραιωμένου διαλύματος και προστίθενται σε διάλυμα που περιέχει τα κατάλληλα αντιδραστήρια (86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου). Το μίγμα αφού

αναδευτεί καλά αφήνεται να θερμανθεί στους 150 °C για 2 ώρες. Έπειτα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο (Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας HACH, DR/2010), σε μήκος κύματος 620 nm. Η αρχική αραιώση του διαλύματος πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ένδειξη του COD να βρίσκεται στην περιοχή μέτρησης του εμπορικού φιαλιδίου που χρησιμοποιείται, δηλαδή 0-1500 mg/L (APHA,1989).

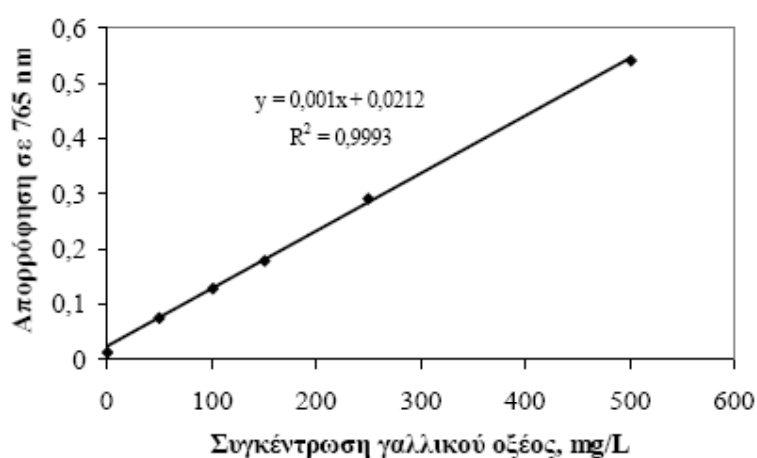
3.5.2. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) των αποβλήτων μετρήθηκε με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός TOC αναλυτή 5050A της εταιρίας SHIMADZU. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το δείγμα ομογενοποιείται και αραιώνεται καταλλήλως ενώ μια μικροποσότητα αυτού εισάγεται στον αντιδραστήρα υψηλών θερμοκρασιών, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται κατάλληλος καταλύτης οξειδωσης. Το νερό ατμοποιείται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται προς CO₂ και H₂O. Το CO₂ από την οξείδωση του οργανικού και ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ενός αερίου ρεύματος προς μέτρηση σε έναν ανιχνευτή υπερύθρου (non-dispersive infrared analyzer) (APHA, 1989).

3.5.3. Ολικές φαινόλες (TPh)

Οι ολικές φαινόλες (Total Phenols, TPh) του αποβλήτου μετρήθηκαν με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu (Singleton et al., 1999). Ο προσδιορισμός τους βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (η οποία προσδιορίζεται ως ισοδύναμα mg/L γαλλικού οξέος) κατά την ανάμιξη τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετικό χρώμα, οπότε και διαφορετική απορρόφηση. Έτσι κατασκευάζοντας την καμπύλη βαθμονόμησης (απορρόφηση στα 765 nm συναρτήσει της ισοδύναμης συγκέντρωσης γαλλικού οξέος σε mg/L, Σχήμα 3.5), επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός των TPh σε ένα άγνωστο διάλυμα μέσω της μέτρησης της απορρόφησης του.

Αναλυτικότερα, σε πλαστικές κυψελίδες των 2 mL προστίθενται 20 μ L δείγματος, 1.58 mL απεσταγμένου νερού, 100 mL αντιδραστηρίου Folin αφήνονται για 2-3 λεπτά και στη συνέχεια προστίθενται 300 mL Na_2CO_3 . Τα δείγματα αφήνονται στο σκοτάδι για δυο ώρες και στην συνέχεια μετρούνται ως προς την απορρόφηση τους στα 765 nm, σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu. Η μετρούμενη τιμή απορρόφησης, μετατρέπεται σε ισοδύναμα mg/L γαλλικού οξέος βάσει της καμπύλης βαθμονόμησης (Σχήμα 3.8), οπότε και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των TPh, ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος.



Σχήμα 3.8. Καμπύλη βαθμονόμησης της συγκέντρωσης TPh, ως ισοδύναμα mg/L γαλλικού οξέος, σε υδατικό διάλυμα.

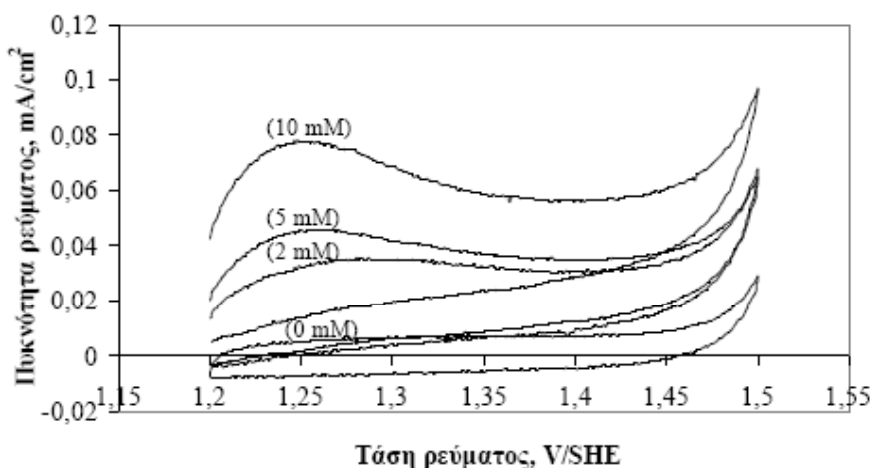
3.5.4. Τοξικότητα

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

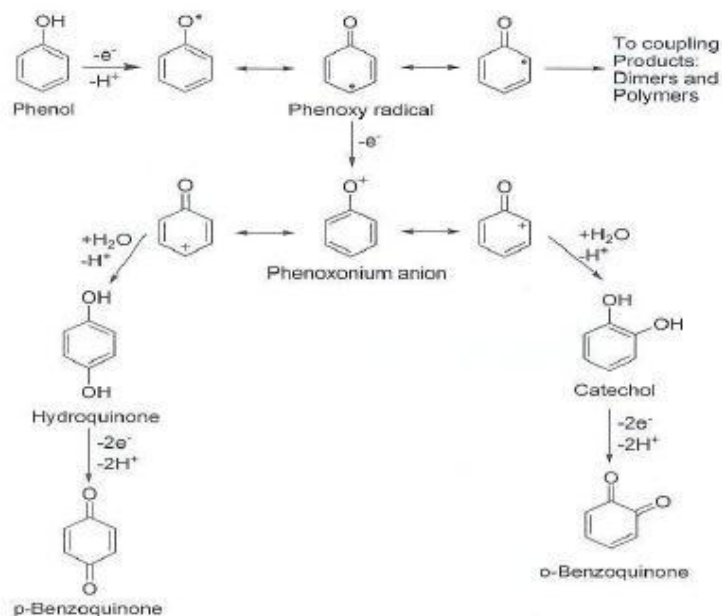
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Έλεγχος ηλεκτροχημικής δραστηριότητας ηλεκτροδίου Ti/IrO₂ με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, παρουσία οργανικού φορτίου

Μελετήθηκε η ηλεκτροχημική δραστηριότητα του ηλεκτροδίου Ti/IrO₂ χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα 1 M HClO₄. Όπως αναφέρθηκε, μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικές περιοχές δυναμικών. Η πρώτη κυμαίνεται στα 0 – 1.23V vs SHE (πριν από την περιοχή έκλυσης οξυγόνου) και η δεύτερη στα 1.4 – 1.54V vs SHE (περιοχή έκλυσης οξυγόνου). Στο σχήμα 4.1 φαίνονται τυπικές καμπύλες βολταμετρίας (πρώτο κυκλικό βολταμογράφημα) για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος φαινόλης σε 1 M HClO₄ και για ταχύτητα σάρωσης ίση με 10 mV/s. Οι κορυφές οξείδωσης (ή πυκνότητα ρεύματος) αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης της φαινόλης, για τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Μια κορυφή οξείδωσης παρατηρείται στα 1.25 V/SHE περίπου. Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί στο σχηματισμό φαινόξυ-ριζών ως ενδιάμεσων προϊόντων κατά την οξείδωση της φαινόλης σύμφωνα με την αντίδραση που φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Οι φαινόξυ-ρίζες είναι υπεύθυνες για τις αντιδράσεις πολυμερισμού κατά την οξείδωση της φαινόλης, γ' αυτό και ο ρυθμός σχηματισμού των παραπροϊόντων μειώνεται παρεμποδίζοντας την ανοργανοποίηση της φαινόλης (λόγω απενεργοποίησης της ανόδου). Ακόμη, από το διάγραμμα του Σχήματος 4.1 επιβεβαιώνεται ότι η συγκέντρωση των ριζών μπορεί να περιοριστεί μειώνοντας τη συγκέντρωση φαινόλης και ελαχιστοποιώντας την πυκνότητα ρεύματος (Cattrell & Kirk, 1990).

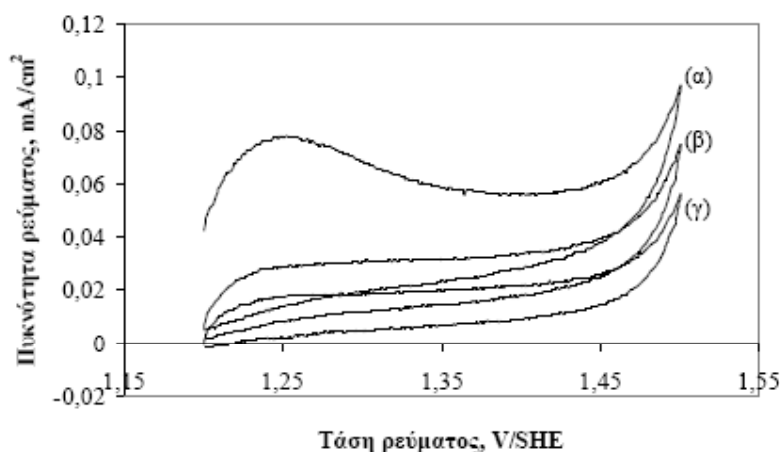


Σχήμα 4.1. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (πρώτη κυκλική σάρωση) κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση 0,2,5 και 10 mM διαλύματος φαινόλης σε 1 M HClO₄, πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂. Ταχύτητα σάρωσης: 10 mV/s, T = 25 °C.



Σχήμα 4.2. Μηχανισμός οξείδωσης της φαινόλης (Gattrel & Kirk, 1990).

Στο Σχήμα 4.3 φαίνονται διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂ κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαλύματος 10 mM φαινόλης σε 1M HClO₄. Παρατηρείται ότι καθώς ο αριθμός των κυκλικών σαρώσεων αυξάνει, οι κορυφές ανοδικού ρεύματος μειώνονται έως ότου επιτευχθεί η κατάσταση ισορροπίας, (μετά από πέντε διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα). Αυτή η μείωση της δραστηριότητας του ηλεκτροδίου αποδίδεται στην εναπόθεση κολλοειδών πολυμερικών παραπροϊόντων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

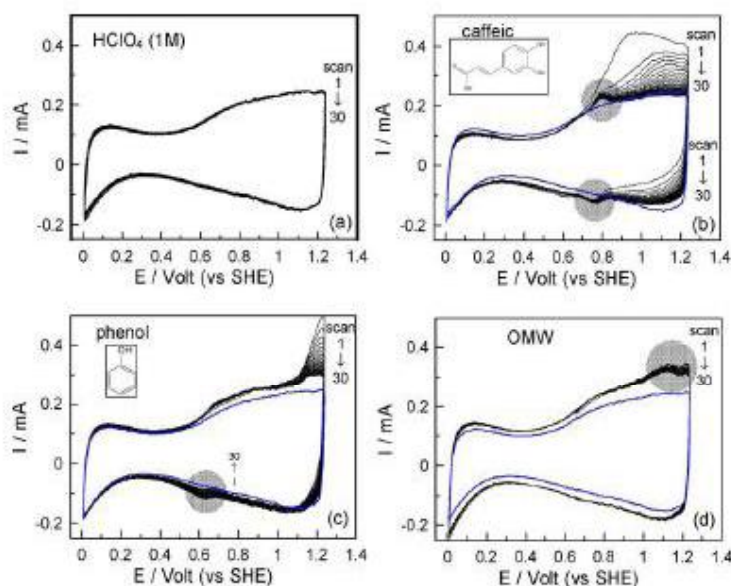


Σχήμα 4.3. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαλύματος 10 mM φαινόλης σε 1 M HClO₄, σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂. (α) πρώτη κυκλική σάρωση, (β) δεύτερη κυκλική σάρωση, (γ) μετά από πέντε κυκλικές σαρώσεις. Ταχύτητα σάρωσης: 10mV/s, T = 25°C.

Επίσης, η μέθοδος της κυκλικής βολταμμετρίας χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης υδατικών διαλυμάτων καφεϊκού οξέως καθώς και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου, πάνω σε άνοδο Ti/IrO₂. Η αρχική συγκέντρωση της κάθε οργανικής ένωσης στο υδατικό της διάλυμα επιλέχθηκε έτσι ώστε το αρχικό COD του κάθε διαλύματος να είναι παρόμοιο με αυτό των πραγματικών αραιωμένων υγρών αποβλήτων (~1300 mg/L). Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν διαλύματα 4.51 mM καφεϊκού οξέως και 5.8 mM φαινόλης. Στο Σχήμα 4.4a παρατηρείται η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του κύριου ηλεκτρολύτη 1 M HClO₄, απουσία οργανικών ενώσεων κατά τη λήψη κυκλικών βολταμμογραφημάτων στην περιοχή 0 – 1.23 V/SHE. Παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει έκλυση οξυγόνου (όπως ήταν

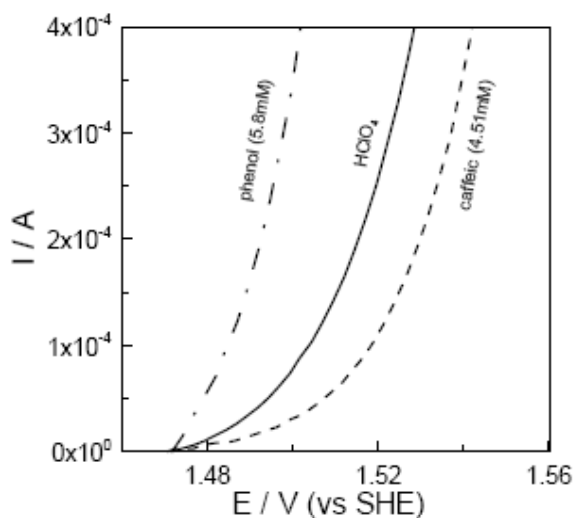
αναμενόμενο), σε αυτή την περιοχή, είναι αξιοσημείωτη η σταθερότητα του ηλεκτροδίου. Το κυκλικό βολταμμογράφημα δε μεταβάλλεται, από τη μία σάρωση στην επόμενη, ενώ καταγράφεται ένα γνωστό ζεύγος ανοδικών και καθοδικών κορυφών στα 1.1 V/SHE, το οποίο οφείλεται στην οξείδωση του IrO_2 σε IrO_3 και στην αναγωγή του IrO_3 σε IrO_2 , αντιστοίχως. Στο σχήμα 4.4b φαίνονται διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά τη διάρκεια της οξείδωσης διαλύματος καφεϊκού οξέος. Το ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2 παρουσιάζει μια σημαντική και γρήγορα εναλλασσόμενη καταλυτική δραστηριότητα. Παρατηρούνται διάφορες κορυφές οξείδωσης και αναγωγής και ανάμεσα σε αυτές μία υψηλή κορυφή οξείδωσης περίπου στα 0.79 V/SHE (εξαιτίας της οξείδωσης του καφεϊκού οξέος), η οποία μειώνεται δραματικά μετά το δεύτερο κυκλικό βολταμμογράφημα, οπότε και ένα ζεύγος ανοδικής και καθοδικής κορυφής παραμένει περίπου στα 0.8 V/SHE και 1.1 V/SHE μετά από την σταθεροποίηση του συστήματος. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι για θεωρητικά άπειρο αριθμό κυκλικών βολταμμογραφημάτων το σύστημα θα αποκτήσει την ίδια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με την περίπτωση διαλύματος όπου δεν έχει γίνει προσθήκη οργανικής ένωσης (μπλε γραμμή αναφέρεται σε 1 M HClO_4). Λαμβάνοντας υπόψη πρόσφατες μελέτες (Fierro et al., 2007; Karalka et al., 2008a), η σταθερότητα των ηλεκτροδίων συσχετίζεται κυρίως με την εναπόθεση πολυμερικών παραπροϊόντων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και λιγότερο με τη μείωση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στη μικροπεριοχή κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Ο παραπάνω ισχυρισμός ενισχύεται από το γεγονός ότι το τελευταίο κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχήματος 4.4b είναι πολύ καλά επαναλήψιμο ακόμα και όταν μετά το πείραμα επαναλάβουμε μια μέτρηση κυκλικής βολταμμετρίας με νέο διάλυμα καφεϊκού οξέος χωρίς να προηγηθεί καθαρισμός του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες το ηλεκτρόδιο του Ti/IrO_2 μπορεί να είναι ένα τυπικό παράδειγμα ενεργού ηλεκτροδίου (το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους $\text{IrO}_2/\text{IrO}_3$ είναι κοντά στο πρότυπο δυναμικό της έκλυσης οξυγόνου 1.23 V/SHE) και επομένως κατάλληλο για ηλεκτροσύνθεση και μερική οξείδωση οργανικών ενώσεων. Όπως θα φανεί στις επόμενες παραγράφους, το καφεϊκό οξύ είναι πολύ δύσκολο να οξειδωθεί κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με την υπόθεση ότι κατά την ηλεκτρόλυση σχηματίζονται πολυμερικές ενώσεις που αποτίθενται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, έχοντας ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη (φαινόμενο fouling). Από την άλλη πλευρά, ο ρυθμός

απενεργοποίησης της ανόδου φαίνεται να είναι πιο αργός στην περίπτωση της οξείδωσης της φαινόλης. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.4c το σύστημα σταθεροποιείται μετά από 10 διαδοχικά κυκλικά βολταμμογραφήματα και αυτή η συμπεριφορά συμφωνεί με το γεγονός ότι, η ηλεκτρόλυση της φαινόλης είναι σχετικά εύκολη όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD. Ακόμη, η εμφάνιση δυο ζευγών ανοδικών και καθοδικών κορυφών περίπου στα 0.8 και 1.1 V/SHE για το καφεϊκό οξύ και στα 0.6 V/SHE για την φαινόλη είναι μια απόδειξη σχηματισμού ενδιάμεσων παραπροϊόντων (τα οποία μπορεί να είναι για παράδειγμα φαινόξυ ρίζες ή ενώσεις με δομή κινίνων για την περίπτωση της φαινόλης) κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Η συμπεριφορά του συστήματος κατά την οξείδωση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου φαίνεται στο Σχήμα 4.4d και είναι συγκρίσιμη με την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του διαλύματος ηλεκτρολύτη 1 M HClO₄, απουσία οργανικών ενώσεων (μπλε γραμμή στο Σχήμα 4.4d). Ενώ κάποιος θα περίμενε στην περίπτωση των πραγματικών υγρών αποβλήτων των ύπαρξη πολλών κορυφών οξείδωσης και αναγωγής, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει. Ο λόγος γι' αυτή τη συμπεριφορά μπορεί να είναι είτε η υπό μελέτη περιοχή δυναμικού που επιλέχθηκε, όπου εξαιτίας της μη έκλυσης οξυγόνου οι αντιδράσεις οξείδωσης πραγματοποιούνται με πολύ αργούς ρυθμούς, είτε η πολύ γρήγορη απενεργοποίηση της ανόδου εξαιτίας των υψηλών ποσοτήτων πολυμερικών παραπροϊόντων οξείδωσης που αποτίθενται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου.



Σχήμα 4.4. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαφόρων ενώσεων πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO_2 , χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη 1 M HClO_4 και (a) απουσία οργανικών ενώσεων, (b) παρουσία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ($\text{COD}_0=1300 \text{ mg/L}$), (c) παρουσία 4.51 mM καφεϊκού οξέος και (d) παρουσία 5.8 mM φαινόλης. Κυκλικά βολταμμογραφήματα με διαδοχικές σαρώσεις (scan 1→30), ταχύτητα σάρωσης 20 mV/s, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιήθηκαν και στην περιοχή έκλυσης οξυγόνου (1.4 – 1.54 V vs SHE), καθώς κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων εφαρμόζονται συνήθως υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Τα αποτελέσματα που αφορούν την οξείδωση του καφεϊκού οξέος και της φαινόλης δείχνουν ότι το σημείο εκκίνησης έκλυσης οξυγόνου μετατοπίζεται σε χαμηλότερα δυναμικά, γεγονός το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι η φαινόλη μπορεί εύκολα να οξειδωθεί σε αυτές τις συνθήκες. Αυτή είναι μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά συγκρίνοντας τη με την περίπτωση οξείδωσης διαλύματος φαινόλης σε ηλεκτρόδιο Pt που έχει προηγουμένα μελετηθεί (Comninellis & Pulgarin, 1991). Από την άλλη πλευρά, κατά την οξείδωση διαλύματος καφεϊκού οξέος το σημείο εκκίνησης έκλυσης οξυγόνου μετατοπίζεται σε υψηλότερα δυναμικά, υποδηλώνοντας ότι το καφεϊκό οξύ δεν οξειδώνεται τόσο εύκολα ηλεκτρολυτικά όσο η φαινόλη. Και στις δύο περιπτώσεις η επίδραση του τύπου της οργανικής ένωσης στο σημείο εκκίνησης έκλυσης οξυγόνου αποδεικνύει το γεγονός ότι οι πυκνότητες ρεύματος, οι οποίες είναι ικανές να προκαλέσουν έκλυση οξυγόνου, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τον ρυθμό των οξειδωτικών αντιδράσεων.



Σχήμα 4.5. Κυκλικά βολταμογραφήματα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαφόρων οργανικών ενώσεων όπως 5.8 mM (phenol) και 4.51 mM καφεϊκού οξέος (caffeic acid) σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂. Ηλεκτρολύτης : 1 M HClO₄, T = 30 °C.

4.2. Έλεγχος ηλεκτροχημικής δραστηριότητας ηλεκτροδίου Ti/IrO₂ με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης

4.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Πρότυπες οργανικές ενώσεις

Πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα ηλεκτρόλυσης διαλύματος 11 mM φαινόλης στις θερμοκρασίες των 30 °C, 60 °C και 80 °C. Η απομάκρυνση του COD ήταν 61 και 8% στους 80 και 30 °C, αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι εξώθερμες, η εφαρμογή της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ευνοείται και συνίσταται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση των COD, TOC και της συγκέντρωσης φαινόλης, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος 11 mM φαινόλης, μετά από 48 Ah/L διερχόμενου φορτίου. $j=50 \text{ mA/cm}^2$.

Θερμοκρασία °C	Απομάκρυνση COD %	Απομάκρυνση TOC %	Απομάκρυνση φαινόλης %
30	8	8	42
60	39	22	72
80	61	60	72

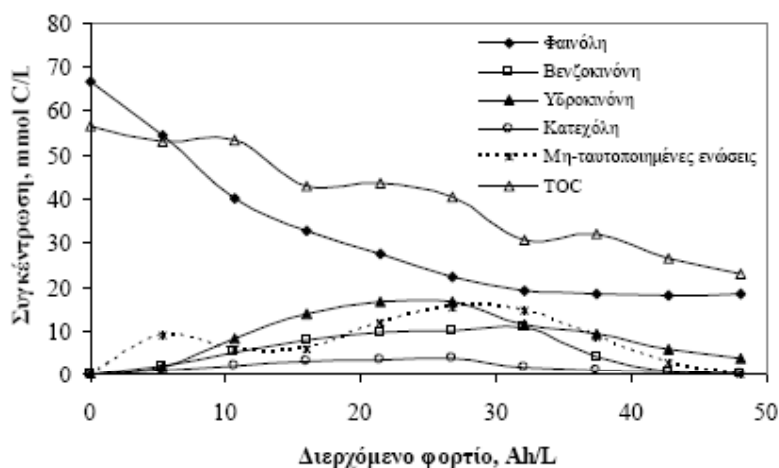
Από τις μετρήσεις των COD και TOC κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος 11 mM φαινόλης στους 80 °C προκύπτουν χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά στο μηχανισμό οξείδωσης της οργανικής ένωσης πάνω σε άνοδο τύπου Ti/IrO. Στο σχήμα 4.6 φαίνεται ότι καθώς μειώνεται η συγκέντρωση της φαινόλης, σχηματίζονται νέες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις όπως η υδοκινόνη, η βενζοκινόνη και η κατεχόλη, τα οποία είναι τα κύρια ενδιάμεσα παραπροϊόντα κατά την οξείδωση της φαινόλης (Gattrel & Kirk, 1990). Επιπρόσθετα, η τιμή του TOC δηλώνει το συνολικό ποσό του

οργανικού άνθρακα που παραμένει στο υγρό διάλυμα του αποβλήτου. Επομένως, εύκολα υπολογίζεται η ποσότητα του CO₂ που παράχθηκε κατά την οξείδωση, ως η διαφορά των:

$$[\text{CO}_2]_t = [\text{TOC}]_0 - [\text{TOC}]_t \quad (4.1)$$

Παρατηρείται ότι το 60% περίπου της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου σε οργανικές ενώσεις (TOC) έχει μετατραπεί σε CO₂ μετά από 48 Ah/L ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας. Επιπρόσθετα, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των υπολοίπων οργανικών ενώσεων, οι οποίες δεν έχουν ταυτοποιηθεί και μετρηθεί. Η συγκέντρωση αυτών των μη ταυτοποιημένων ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων εκτιμήθηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$[\text{Μη ταυτοποιημένες}]_t = [\text{φαινόλη}]_0 - [\text{φαινόλη}]_t - [\text{υδροκινόνη}]_t - [\text{βενζοκινόνη}]_t - [\text{κατεχόλη}]_t \quad (4.2)$$



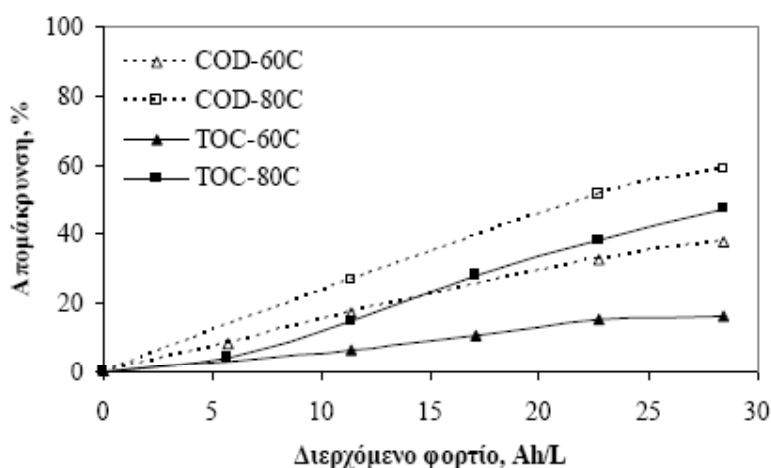
Σχήμα 4.6. Συγκέντρωση των φαινόλης, βενζοκινόνης, υδροκινόνης, κατεχόλης, μη ταυτοποιημένων ενδιάμεσων προϊόντων και TOC, συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου, κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος 11 mM φαινόλης σε 1 M HClO₄ πάνω σε άνοδο Ti/IrO₂ Ti/IrO₂, T = 80 °C. j = 50mA/cm².

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η συγκέντρωση της φαινόλης μειώνεται μέχρι της τιμής των 20 mmol C/L. Πέρα από αυτήν την τιμή η συγκέντρωση της φαινόλης

παραμένει πρακτικά σταθερή συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό ενός πολύ λεπτού στρώματος πολυμερικών ενώσεων και την απόθεση του πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ανόδου, το οποίο παρεμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση της φαινόλης. Ωστόσο, σχεδόν όλες οι υπόλοιπες ενδιάμεσες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται πλήρως στο τέλος της επεξεργασίας από ηλεκτρο-παραγόμενες ρίζες OH στο κυρίως διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

Ακόμη, η σταθερότητα του υλικού της ανόδου είναι πάντα ένας σημαντικός παράγοντας κατά την ηλεκτρόλυση οργανικών ενώσεων. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης παρατηρήθηκε ότι το δυναμικό του κελιού κυμαίνεται ανάμεσα στα 3.5 και 4.5 V υποδηλώνοντας ότι δεν υπάρχει σημαντική φθορά του υλικού κατασκευής της ανόδου. Η απόδοση του ρεύματος κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση 11 mM διαλύματος φαινόλης, πάνω σε Ti/IrO_2 , παραμένει σταθερή στα 0.08 κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Αυτό το γεγονός υποδηλώνει ότι το COD μειώνεται με σταθερό ρυθμό, ο οποίος είναι ανεξάρτητος από το διερχόμενο φορτίο.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας και για διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων σε οργανική ένωση (φαινόλη). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7, όπου φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των COD και TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση διαλύματος 5.8 mM φαινόλης στους 60 και 80 °C. Παρατηρείται ότι οξείδωση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς τόσο η απομάκρυνση του COD όσο και του TOC είναι υψηλότερη στη θερμοκρασία των 80 °C (38 και 59%, αντίστοιχα) από ότι στους 60 °C.



Σχήμα 4.7. Απομάκρυνση των COD και TOC κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος 5.8 mM φαινόλης, μετά από 28 Ah/L διερχόμενου φορτίου. $j = 50 \text{ mA/cm}^2$.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο το COD όσο και το TOC μειώνονται σχεδόν γραμμικά με το διερχόμενο φορτίο (ή το χρόνο), υποδεικνύοντας μια αντίδραση μηδενικής τάξης όσον αφορά στο οργανικό φορτίο. Με άλλα λόγια, η ηλεκτροχημική τους οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μερικών και ολικών αντιδράσεων ενώ σχηματίζονται παράλληλα ενδιάμεσες αρωματικές ενώσεις (Comninellis & Pulgarin, 1991; Miranda et al., 2001) και διοξείδιο του άνθρακα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με το γενικό μηχανισμό ηλεκτροχημικής οξείδωσης, ο οποίος προτάθηκε από Comninellis et al., 1994 και φαίνεται στο σχήμα 2.3.

Γενικότερα, είναι γνωστό ότι η μέτρηση του COD εμπεριέχει τόσο τη φαινόλη όσο και κάθε ένωση που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια οξείδωσης της και η οποία μπορεί να οξειδωθεί από το διχρωμικό κάλιο. Το TOC είναι ανεξάρτητο από το βαθμό οξείδωσης του οργανικού φορτίου και στη μέτρηση του δεν συμπεριλαμβάνονται άλλες οργανικά δεσμευμένες ενώσεις, οι οποίες όμως είναι πιθανόν να συνεισφέρουν στη μέτρηση του COD. Χρησιμοποιώντας τους δείκτες ρύπανσης των COD και TOC καθώς και τη μεταξύ τους σχέση μπορεί να προσδιοριστεί το κατά πόσον η οξείδωση μιας οργανικής ένωσης είναι ολική ή μερική καθώς και η μεταβολή του βαθμού οξείδωσης αυτής της ένωση (Zhang et. al., 2005). Υπάρχουν δύο εξισώσεις, οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση οξείδωσης υδατικών διαλυμάτων οργανικών ενώσεων. Η πρώτη, αφορά στον μέσο βαθμό οξείδωσης (Average Oxidation State of Carbon) AOSC, που σχετίζεται με τον βαθμό μετατροπής της δομής των οργανικών ενώσεων μετά από την οξείδωση τους και ορίζεται ως παρακάτω (Stumm and Morgan, 1996):

$$AOSC = 4 \times \left[1 - \frac{COD}{TOC} \right], \quad -4 < AOSC < 4 \quad (4.3)$$

Όπου το COD εκφράζεται σε moles O₂/L και το TOC σε C/L.

Η δεύτερη εξίσωση αφορά στον δείκτη μερικής οξείδωσης (Partial Oxidation Index) μ , ο οποίος δείχνει το κατά πόσον η οξείδωση μιας οργανικής ένωσης είναι μερική ($\mu=1$) ή ολική ($\mu=0$) και υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (Rivas et al., 2001a):

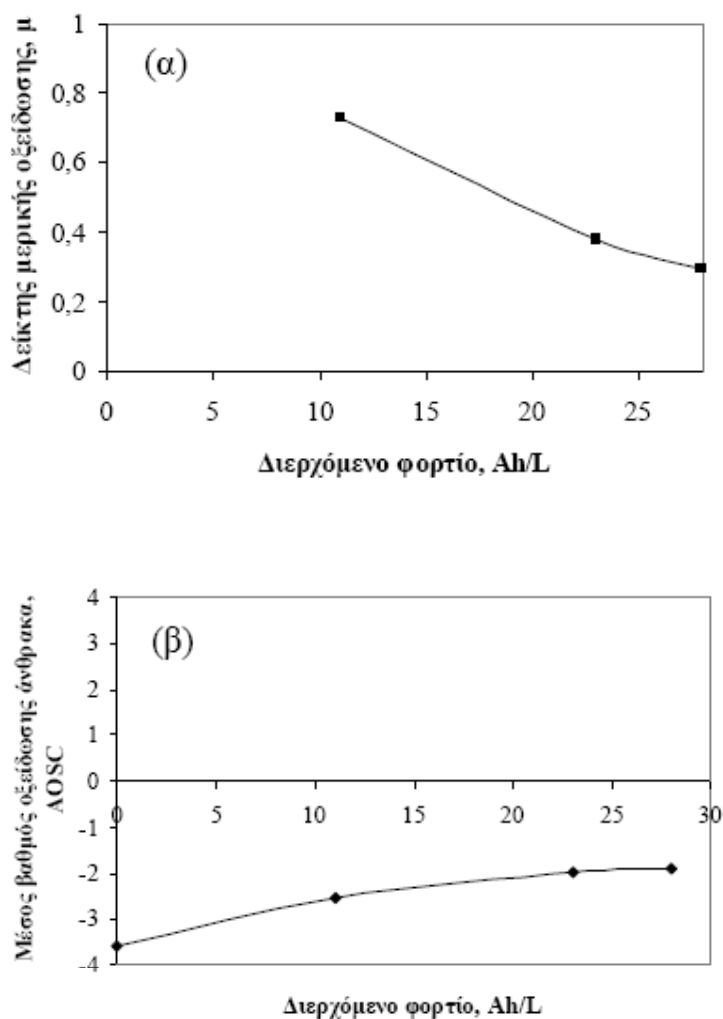
$$\mu = \frac{COD_{partox}}{COD_0 - COD}, \quad 0 < \mu < 1 \quad (4.4)$$

όπου

$$COD_{partox} = \left[\left(\frac{COD_0}{TOC_0} \right) - \left(\frac{COD}{TOC} \right) \right] TOC \quad (4.5)$$

Από τη γραφική παράσταση των δεικτών AOSC και μ (Σχήμα 4.8) παρατηρείται ότι στα πρώτα στάδια της διεργασίας πραγματοποιούνται κυρίως αντιδράσεις μερικής οξείδωσης καθώς το $\mu=0.7$ (Σχήμα 4.8α). Ωστόσο, στα τελευταία στάδια της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας η τιμή του μ μειώθηκε στα 0.3, γεγονός που δηλώνει ότι η οξείδωση των οργανικών ενώσεων λαμβάνει χώρα μέσω αντιδράσεων ολικής κυρίως οξείδωσης. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά που λαμβάνονται κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος 11 mM φαινόλης (Σχήμα 4.6) καθώς η φαινόλη μετατρέπεται σε ενδιάμεσα προϊόντα (αντιδράσεις μερικής οξείδωσης), τα οποία τελικά ανοργανοποιούνται προς CO₂ και H₂O (αντιδράσεις ολικής οξείδωσης). Επιπλέον, παρατηρείται ότι ο AOSC δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή από την

αρχή έως το πέρας της επεξεργασίας (Σχήμα 4.8.β). Με άλλα λόγια, δεν πραγματοποιείται σημαντική αλλαγή στη δομή των ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης πρότυπου διαλύματος φαινόλης. Η αύξηση του AOSC είναι μεγαλύτερη στα πρώτα 20 Ah/L της διεργασίας, καθώς πραγματοποιούνται περισσότερες αντιδράσεις μερικής οξείδωσης σχηματίζοντας έτσι ενδιάμεσα προϊόντα υψηλότερου βαθμού οξείδωσης. Στη συνέχεια και για διερχόμενο φορτίο > 20 Ah/L, ο AOSC πρακτικά παραμένει σταθερός καθώς το πλήθος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είναι ολικές, οι οποίες δεν επηρεάζουν ουσιαστικά την τιμή του AOSC.



Σχήμα 4.8. Τιμές του (α) μ και (β) AOSC, συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος 5.8 mM φαινόλης σε 1 M HClO₄ πάνω σε άνοδο Ti/IrO₂. T=80 °C. j =50 mA/cm².

Επομένως, και βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, λαμβάνονται ενδιαφέρουσες πληροφορίες που αφορούν στον μηχανισμό της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂. Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος φαινόλης πάνω σε άνοδο Ti/IrO₂ λαμβάνουν χώρα τόσο αντιδράσεις ολικής όσο και μερικής οξείδωσης. Ωστόσο, οι αντιδράσεις ολικής οξείδωσης υπερτερούν μετά τη διέλευση 20 Ah/L περίπου από το διάλυμα. Συνεπώς, ένα μέρος του αρχικού οργανικού άνθρακα μετατρέπεται σε CO₂ από τα πρώτα στάδια της οξείδωσης της φαινόλης και αυτό μπορεί επίσης να επιβεβαιωθεί από τον σταθερό ρυθμό απομάκρυνσης του TOC συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου. Αυτή η άμεση διάσπαση της φαινόλης σε CO₂ ή και των αρωματικών της ενδιάμεσων (υδροκινόνη, κατεχόλη, βενζοκινόνη) έχει επίσης αναφερθεί σε προηγούμενες εργασίες (Comninellis & Pulgarin, 1991) για την περίπτωση οξείδωσης της φαινόλης σε ηλεκτρόδιο Pt.

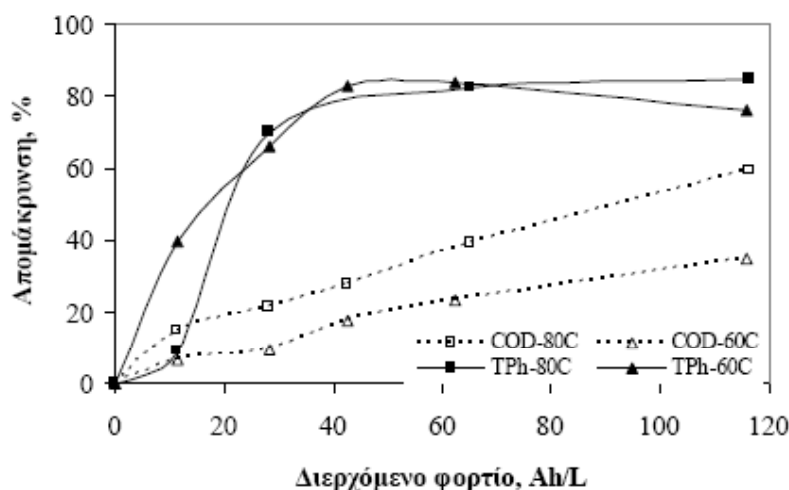
Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου

Μελετήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (60 και 80 °C) και τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 4.9. Τα υγρά απόβλητα αραιώθηκαν σε διάλυμα 1 M HClO₄ έως ότου αποκτήσουν την επιθυμητή αρχική συγκέντρωση οργανικού φορτίου (COD₀=1300 mg/L). Παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση των αποβλήτων είναι πιο αποδοτική στις υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνοντας ποσοστά απομάκρυνσης στους 80 °C ίσα με 85 και 60% για τις TPh και το COD. Οι αντίστοιχες τιμές για την ηλεκτρόλυση που πραγματοποιήθηκε υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες αλλά στους 60 °C ήταν 75 και 35%. Γενικότερα, η

μείωση του COD φαίνεται να μεταβάλλεται γραμμικά με τον χρόνο, υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση είναι ψευτομηδενικής τάξης όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD:

$$\frac{-dCOD}{dt} = k \Leftrightarrow COD_o - COD_t = kt \quad (4.6)$$

Όπου k είναι η φαινομενική σταθερά αντίδρασης.



Σχήμα 4.9. Επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση των COD και TPh κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικής οξείδωσης υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ($COD_o=1300$ mg/L). $j=50$ mA/cm².

Αν τα δεδομένα του Σχήματος 4.9 παρασταθούν γραφικά βάσει της εξίσωσης (4.6), προκύπτουν ευθείες γραμμές (δεδομένα δεν παρουσιάζονται), που περνάνε από την αρχή των αξόνων και προσαρμόζονται καλά στα πειραματικά δεδομένα (ο συντελεστής της γραμμικής παλινδρόμησης r , είναι ίσος με 0.96 και από τις κλίσεις των ευθειών γραμμών υπολογίζονται οι τιμές του k στα 52 και 26 mg/(Lh) για ηλεκτρόλυση στους 80 και 60 °C, αντίστοιχα. Επομένως, παρατηρείται ότι για υγρά απόβλητα με αρχική συγκέντρωση COD της τάξης των 1300 mg/L, ο ρυθμός των

αντιδράσεων οξείδωσης των οργανικών ρύπων ελέγχεται από τη συγκέντρωση των οργανικών μορίων που παράγονται ηλεκτροχημικά μέσα στο αντιδρών μίγμα αποβλήτων και δεν εξαρτάται από το COD₀ τους.

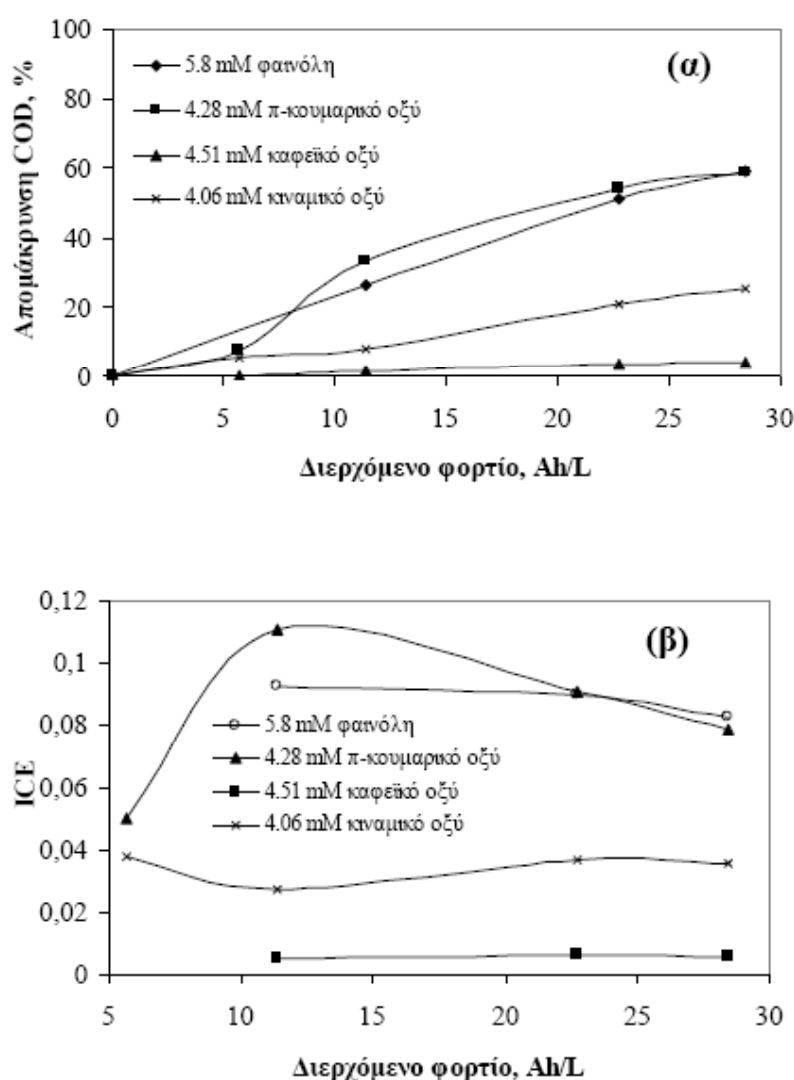
4.2.2. Επίδραση του είδους της οργανικής ένωσης - ρύπου

Πρότυπες οργανικές ενώσεις

Ακολούθως, διερευνήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση προτύπων διαλυμάτων πολυφαινόλικών ενώσεων που συνήθως απαντώνται σε απόβλητα ελαιοτριβείων, όπως το καφεϊκό, κιναμικό και το π-κουμαρικό οξύ. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος (50 mA/cm²) στους 80 °C. Αυτή η πυκνότητα ρεύματος επιλέχθηκε ώστε να βρισκόμαστε στην περιοχή έκλυσης οξυγόνου.

Στο Σχήμα 4.10.α φαίνεται η μείωση του COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου και παρατηρείται ότι η φαινόλη και το π-κουμαρικό οξύ οξειδώνονται σχετικά εύκολα επιτυγχάνοντας περίπου 60% απομάκρυνση του COD μετά από 28 Ah/L διερχόμενου φορτίου. Όσον αφορά τα ποσοστά απομάκρυνσης των TPh, αυτά είναι 93 και 87% για τη φαινόλη και το π-κουμαρικό οξύ, αντίστοιχα (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται). Κατά την ηλεκτρόλυση του κιναμικού και του καφεϊκού οξέος τα ποσοστά απομάκρυνσης COD ήταν μόλις ίσα με 25 και 5% αντίστοιχα, μετά από 28Ah/L. Παρατηρείται λοιπόν ότι το καφεϊκό οξύ δεν οξειδώνεται εύκολα (οι TPh απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 60% μετά από 28 Ah/L). Αυτό το γεγονός μπορεί να οφείλεται σε πιθανή εναπόθεση πολυμερικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπως αναφέρθηκε στην παρ. 4.1. Από την άλλη πλευρά, η ευκολία οξείδωσης της φαινόλης συμφωνεί με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας στην περιοχή έκλυσης οξυγόνου (Σχήμα 4.5). Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν επίσης με τις τιμές της στιγμιαίας απόδοσης ρεύματος (ICE) της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, όπως υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο των πειραματικών τιμών COD και την εξίσωση (2.2). Στο

Σχήμα 4.10β παρατηρείται ότι η φαινόλη και το π-κουμαρικό οξύ έχουν υψηλότερη απόδοση ρεύματος από ότι το καφεϊκό και κινναμικό οξύ, τα οποία είναι πιο δύσκολο να οξειδωθούν. Οι τιμές της στιγμιαίας απόδοσης ρεύματος (περίπου 0.1 για τη φαινόλη και το π-κουμαρικό) είναι σε συμφωνία με τις τιμές που έχουν παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες (Comninellis & Pulgarin, 1991), για παρόμοιες οργανικές ενώσεις και ηλεκτρόδια ανόδου.



Σχήμα 4.10. Ηλεκτροχημική οξείδωση προτύπων οργανικών διαλυμάτων που συνήθως απαντώνται σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j=50\text{ mA/cm}^2$. (α)

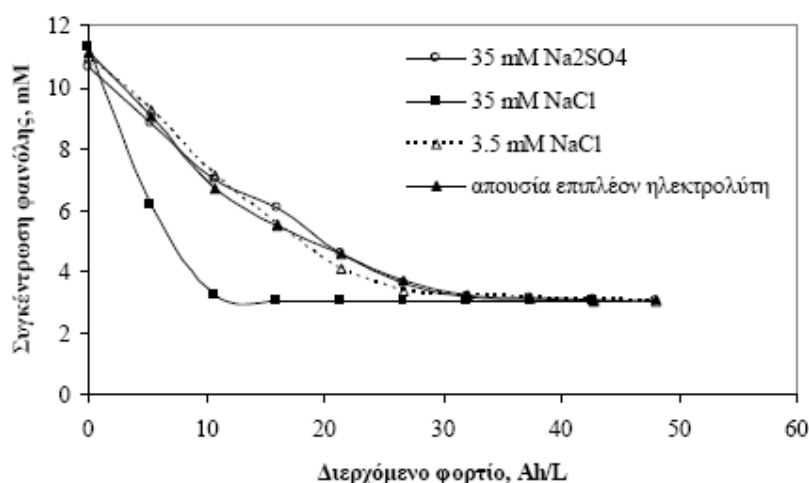
Απομάκρυνση COD συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου, και (β) τιμές ICE συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου.

Αν γίνει επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων του Σχήματος 4.10.α με βάση την εξίσωση (4.6), υπολογίζονται οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές για την οξείδωση των πρότυπων πολυφαινολικών ενώσεων στους 80 °C, φαινόλη στους 60 °C, π-κουμαρικό οξύ στους 80 °C, κινναμικό οξύ στους 80 °C και καφεϊκό οξύ στους 80 °C, αντίστοιχα, με τα νούμερα στις παρενθέσεις να αναφέρονται στους συντελεστές γραμμικής παλινδρόμησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων και τα πρότυπα διαλύματα πολυφαινολικών ενώσεων έχουν ένα κοινό αρχικό COD, οι τάξεις είναι σημαντικά διαφορετικές υποδηλώνοντας ότι η πολύπλοκη σύσταση των πραγματικών αποβλήτων πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη.

4.2.3. Επίδραση της προσθήκης άλατος

Πρότυπες οργανικές ενώσεις

Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της διεργασίας διερευνήθηκε η προσθήκη ενός επιπλέον οξειδωτικού μέσου κατά την ηλεκτρόλυση διαλυμάτων οργανικών ενώσεων, που συνήθως απαντώνται σε υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων. Έτσι πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτες όπως NaCl και Na₂SO₄, σε διάλυμα 11 mM σε όξινο περιβάλλον (1M HClO₄), στους 80 °C. Στο σχήμα 4.11 φαίνεται η μείωση της συγκέντρωσης φαινόλης παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών.



Σχήμα 4.11. Συγκέντρωση της φαινόλης συναρτήσει του διερχόμενου φορτίου κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης διαλύματος 11 mM φαινόλης σε 1 M HClO₄, σε άνοδο Ti/IrO₂, παρουσία 35 mM Na₂SO₄, παρουσία 35 mM NaCl, παρουσία 3.5 mM NaCl και απουσία επιπλέον ηλεκτρολύτη. T_α=80 °C. j= 50 mA/cm².

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η παρουσία Na₂SO₄ επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτρολυτική απόδοση. Από την άλλη πλευρά, παρουσία χλωριούχου νατρίου ο ρυθμός απομάκρυνσης της φαινόλης είναι υψηλότερος μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο της ηλεκτρόλυσης. Είναι γνωστό ότι παρουσία NaCl, χλωρο-υδροξυ ρίζες, ελεύθερο χλώριο και υποχλωρίτες σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια μεταφέρονται στο κυρίως διάλυμα, όπου οξειδώνουν το οργανικό φορτίο (Israilides et al., 1997).

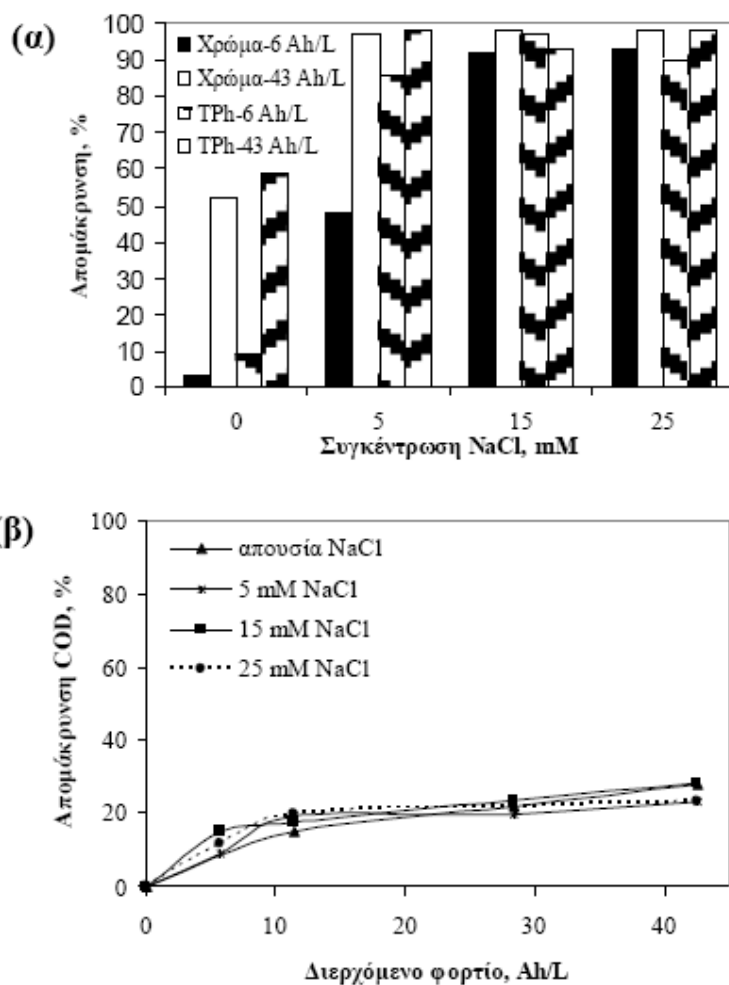
Η παρουσία του NaCl στο διάλυμα φαινόλης μείωσε τον χρόνο ηλεκτρόλυσης, υποδηλώνοντας έτσι ότι η διάσπαση της φαινόλης πραγματοποιείται και στο κυρίως διάλυμα από ενώσεις υποχλωριτών και ελεύθερο χλώριο. Ο σχηματισμός ελεύθερου χλωρίου είναι εμφανής κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης από τη χαρακτηριστική οσμή. Επομένως, συνιστάται η προσθήκη NaCl για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων αν και έχει αναφερθεί αύξηση της τοξικότητας των αποβλήτων, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό οργανο-χλωριωμένων ενώσεων (Gotsi et al., 2005; Chatzisymeon et al., 2006).

4.2.4. Επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος

Υγρά απόβλητα ελαιολιβείου

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων παρουσία NaCl στις συγκεντρώσεις τω 5, 15 και 25 mM (ή 0.0003, 0.0009, και 0.0015% w/v, αντίστοιχα) στο διάλυμα υγρών αποβλήτων, ώστε να μελετηθεί η ηλεκτρολυτική απόδοση της διεργασίας. Στο Σχήμα 4.12.α φαίνεται ότι σημειώθηκε πλήρης απομάκρυνση των TPh από τα πρώτα 6 Ah/L διερχόμενου φορτίου ακόμη και για μικρές συγκεντρώσεις NaCl. Αυτή συνοδεύεται από πολύ υψηλά ποσοστά αποχρωματισμού, υποδηλώνοντας ότι ορισμένες ενώσεις φαινολών είναι υπεύθυνες σε μεγάλο βαθμό για το σκούρο χρώμα των υγρών αποβλήτων (Gotsi et al., 2005). Αντίθετα, το ποσοστό αποχρωματισμού παραμένει στα 50% μετά από 43 Ah/L διερχόμενου φορτίου, απουσία NaCl. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι κάποιες ενώσεις φαινολών διασπώνται μόνο από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, όπως το ελεύθερο χλώριο, καθώς στις όξινες συνθήκες είναι το κυρίαρχο οξειδωτικό μέσο που εκλύεται κατά την ηλεκτρόλυση του χλωριούχου νατρίου (Israilides et al., 1997).

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η προσθήκη NaCl δεν επηρέασε την ολική απόδοση της μεθόδου όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD (Σχήμα 4.12.β), η οποία παρέμεινε σχεδόν σταθερή στο 30% περίπου. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στις παρακάτω αιτίες: (α) στη μέτρηση του COD εμπεριέχονται και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις εκτός των φαινολών, οι οποίες μπορεί να μην οξειδώνονται εύκολα, και (β) το ελεύθερο χλώριο πιθανόν δε σχηματίζεται σε ικανοποιητικές ποσότητες ώστε να ενισχύεται η έμμεση οξείδωση των οργανικών ρύπων των αποβλήτων στον κυρίως όγκο του διαλύματος ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 4.12. Ποσοστό απομάκρυνσης (α) TPh, χρώματος και (β) COD, κατά την ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου για διάφορες συγκεντρώσεις NaCl. $T=80^{\circ}\text{C}$. $j=50\text{mA}/\text{cm}^2$.

4.2.5. Τοξικότητα

Τα μη επεξεργασμένα υγρά απόβλητα μετρήθηκαν ισχυρά οικότοξικά και μη βιοαποδομήσιμα με δείκτη EC_{50} και λόγο BOD_5/COD ίση με 9 και 2%, αντίστοιχα. Ωστόσο, μετά από ηλεκτρολυτική επεξεργασία και 43 Ah/L διερχόμενου φορτίου, είτε παρουσία είτε απουσία 5 mM NaCl, παρατηρήθηκε πλήρης αποτοξικοποίηση των αποβλήτων, καθώς σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες το μεγαλύτερο μέρος του

εμπεριεχομένων φαινολικών ενώσεων των αποβλήτων έχει διασπαστεί (Σχήμα 4.12.α). Συνεπώς, η τοξικότητα φαίνεται να είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το ποσό των εμπεριεχομένων φαινολικών ενώσεων των αποβλήτων. Αντιθέτως, η αερόβια βιοαποδομησιμότητα παρέμεινε σταθερή και η τιμή του λόγου BOD₅/COD πρακτικά ίση με αυτή των μη επεξεργασμένων αποβλήτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι μετά από ηλεκτρόλυση παρουσία 25 mM NaCl, για 43 Ah/L, το τελικό διάλυμα απόβλητου προέκυψε σχεδόν το ίδιο τοξικό όσο και το αρχικό, μη επεξεργασμένο απόβλητο, αν και σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες, η μείωση των TPh ήταν υψηλή. Επομένως, η αύξηση της τοξικότητας σε αυτή την περίπτωση πιθανότητα οφείλεται: (α) στο σχηματισμό τοξικών οργανο-χλωριωμένων παραπροϊόντων (Gotsi et al., 2005) και (β) σε φαινόμενα ώσμωσης, τα οποία ευθύνονται για τη διάσπαση της μεμβράνης των μορίων. Η εμφάνιση των δύο παραπάνω φαινομένων ενοείται σε συνθήκες αυξημένης αλατότητας.

4.3. Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, μελετήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση φαινόλης, καφεϊκού, κινναμικού και π-κουμαρικού οξέος, καθώς και υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ηλεκτρόδιο ανόδου Ti/IrO₂ με τις τεχνικές της κυκλικής βολταμμετρίας και της ηλεκτρόλυσης. Μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας επιβεβαίωσαν τη χημική σταθερότητα του ηλεκτροδίου. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα του ηλεκτροδίου Ti/IrO₂ εξαρτάται από το κατά πόσον εφαρμόζονται ικανοποιητικές πυκνότητες ρεύματος για την πραγματοποίηση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου, καθώς και από το είδος της οργανικής ένωσης που οξειδώνεται. Για παράδειγμα, καθώς οι πολυφαινολικές ενώσεις υφίστανται οξειδωτικό πολυμερισμό, οι αποθέσεις πολυμερών πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να το απενεργοποιήσουν. Κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης διαλύματος φαινόλης πάνω σε Ti/IrO₂ σχηματίζονται ενδιάμεσα προϊόντα όπως η υδροκινόνη, η βενζοκινόνη και η κατεχόλη. Ωστόσο, ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πάνω σε ηλεκτρόδιο Ti/IrO₂ βασίζεται κυρίως σε ολικές οξειδώσεις της φαινόλης και των ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης προς CO₂, νερό και άλλα ανόργανα. Τέλος, η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων φαίνεται να ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης.

Επιπρόσθετα, η ηλεκτρόλυση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Ειδικότερα, η μείωση των COD και TPh ανέρχεται στα 60 και 85%, αντίστοιχα, μετά από ηλεκτρόλυση στους 80 °C για 116 Ah/L διερχόμενου φορτίου.

Επίσης, η προσθήκη NaCl στα υγρά απόβλητα είχε ως αποτέλεσμα την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του χρώματος και των TPh υποδεικνύοντας ότι μαζί με την άμεση, λαμβάνει χώρα και έμμεση οξείδωση των αποβλήτων στο κυρίως διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Όσο αφορά στη μείωση του COD η προσθήκη χλωριούχου νατρίου δεν επέφερε καμία σημαντική αλλαγή στην απόδοση της διεργασίας.

Στις πειραματικές συνθήκες λειτουργίας, που διερευνήθηκαν, επιτεύχθηκε πλήρης απομάκρυνση της τοξικότητας των υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι ισχυρά τοξικά αρχικά. Ωστόσο, παρουσία 25 mM (ή 0.0015%) NaCl η τοξικότητα των αποβλήτων παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

- Comnimellis, C., Pulgarin ., 1991. Anodfor wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 21, 703 – 708.
- Comnimellis, C., Pulgarin ., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry* 23, 108 – 112.
- Comnimellis, C., Vercesi, G.P., 1991. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition, *Journal of Applied Electrochemistry* 21, 136 – 142.
- Foti, G., Gandini, D., Comnimellis, C., 1997. Anodic Oxidation of Organics on Thermally Prepared Oxide Electrodes. *Current Topics in Electrochemistry* 5, 71 – 91.
- Chatzisyμεon, E., Xekoukoulotakis, N.P., Coz, A., Kalogerakis, N., Matzavinos, D., 2006. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. *Journal of Hazardous Materials* 137, 998 – 1007.
- Giannis, A., Kalaitzakis, M., Diamadopoulou, E., 2007. Electrochemical treatment of olive mill wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 82,663 – 671.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N, Psilakis, E., Samaras, p., Matzavinos, D., 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research* 39, 4177 – 4187.
- Trasatti, S., 2000. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA. *Electrochimica Acta* 45, 2377 – 2385.
- Trabelsi, S.K., Tahar, N.B., Abdelhedi, R., 2004. Electrochemical behavior of caffeic acid. *Electrochimica Acta* 49, 1647 – 1654.

Ελληνική βιβλιογραφία

- Γκότση, Μ., Καλογεράκης, Ν., 2004. Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση. *Μεταπτυχιακή διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης.*

Κατσώνη, Α. Μαντζαβίνος, Δ., 2007. Επεξεργασία αποβλήτου κατεργασίας βρώσιμης ελιάς με υγρή οξείδωση. Μεταπτυχιακή διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Παπαδάμ, Θ., Μαντζαβίνος, Δ., 2005. Συνεπεξεργασία οργανικών και μετάλλων με φωτοκατάλυση. Μεταπτυχιακή διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Στάμου, Α.Ι., 1995. Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων. 2^η Εκδ. Παπασωτηρίου, Ελλάδα.