

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>2</b>
2.1. Λειτουργία νηματοβαφείου .....	2
2.2. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βαφείου .....	4
<b>3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ .....</b>	<b>6</b>
3.1. Βασικές αρχές της μεθόδου .....	6
3.2. Μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ουσιών .....	8
<b>4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>12</b>
4.1. Πειραματική Διάταξη .....	12
4.2. Πειραματική διαδικασία .....	13
4.2.1. Πραγματικό απόβλητο βαφείου .....	13
4.2.2. Συνθετικό απόβλητο βαφείου .....	14
4.3. Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης.....	15
4.3.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	15
4.3.2. Χρώμα.....	15
4.3.3. pH.....	16
4.3.4. Τοξικότητα.....	16
<b>5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>17</b>
5.1. Επίδραση περιεκτικότητας σε NaCl .....	17
5.1.1. Χρώμα.....	18
5.1.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	20
5.1.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας.....	24
5.2. Επίδραση έντασης ρεύματος.....	28
5.2.1. Χρώμα.....	28
5.2.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	29
5.2.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας.....	31
5.3. Επίδραση του pH .....	33
5.3.1. Χρώμα.....	35
5.3.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	36
5.3.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας.....	38
5.3.4. Αλληλεπίδραση του pH και της συγκέντρωσης του NaCl .....	40
5.4. Επίδραση της παροχής της αντλίας .....	40
5.4.1. Χρώμα.....	41
5.4.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	42
5.4.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας.....	43
5.5. Επίδραση του ηλεκτρολύτη .....	45
5.5.1. Χρώμα.....	47
5.5.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	48
5.5.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας.....	49
5.6. Αποχρωματισμός των τεσσάρων βασικών χρωμάτων του αποβλήτου .....	51
5.7. Τοξικότητα.....	52
<b>6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>55</b>
<b>7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>57</b>
<b>8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.</b>

## 1. Περίληψη

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

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό κελλί με άνοδο Ti-Ta/Pt/Ir και κάθοδο SS 316, σε συνθήκες ανακυκλοφορίας. Μελετήθηκε η μείωση του οργανικού φορτίου, ο αποχρωματισμός και η τοξικότητα του υγρού αποβλήτου.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη λειτουργία του συστήματος είναι η ένταση του διερχόμενου από το κελλί ρεύματος, το pH, ο βαθμός αλατότητας του υγρού αποβλήτου, η παροχή του υγρού στο ηλεκτρολυτικό κελλί και το είδος του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Μελετήθηκε η συμπεριφορά του υγρού αποβλήτου συναρτήσει όλων των παραπάνω παραμέτρων του συστήματος.

Επίσης, κατασκευάστηκε και ηλεκτρολύθηκε συνθετικό διάλυμα υγρού αποβλήτου νηματοβαφείου, όμοιας σύστασης με το πραγματικό υγρό απόβλητο, υπό τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας με το πραγματικό απόβλητο.

Τελικά, παρατηρήθηκε ότι ο αποχρωματισμός του αποβλήτου είναι πολύ γρήγορος ακόμη και στις πιο ήπιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Επιτυγχάνεται 85% απομάκρυνση του COD από το συνθετικό απόβλητο, μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης στα 14 Ampere με 0,5% NaCl. Ενώ, η μέγιστη απομάκρυνση COD από το πραγματικό απόβλητο ανέρχεται στο 65%, μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης στα 5 Ampere με 1% NaCl. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν  $\text{FeCl}_3$  και  $\text{FeSO}_4$  ως ηλεκτρολύτες οι οποίοι όμως δεν είναι ανταγωνιστικοί σε σχέση με το NaCl. Η τοξικότητα των αποβλήτων αυξάνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας.

Συμπερασματικά, η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης φαίνεται να είναι μια αρκετά αποδοτική μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων νηματοβαφείου, όπως κρίνεται από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας.

## 2. Εισαγωγή

Είναι ευρέως γνωστό ότι οι βιομηχανίες βαφής νημάτων αντιμετωπίζουν σημαντικά προβλήματα ως προς τον ικανοποιητικό καθαρισμό των υγρών αποβλήτων της διεργασίας. Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από αυτές περιέχουν διάφορους ρύπους που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε οργανικό φορτίο, πολύ έντονο χρώμα, υψηλό pH, θερμοκρασία, και χαμηλή βιοδιασπασιμότητα. [Meric, 2004]

Οι σύγχρονες βαφές, οι οποίες μεταδίδουν το χρώμα τους στα υγρά απόβλητα των βαφείων, είναι ιδιαιτέρως σημαντικές στην κατεργασία των υγρών αποβλήτων. Αυτές, πρέπει να αποδώσουν ένα χρώμα το οποίο να είναι λαμπερό και να συγκρατείται καλά πάνω στο ύφασμα. Για αυτό, οι σύγχρονες βαφές κατασκευάζονται ώστε να είναι σταθερές υπό οποιασδήποτε συνθήκες (έκθεση στο φως του ηλίου, στο νερό, στο σαπούνι, κ.α.). Συνεπώς, η μεγάλη σταθερότητα των βαφών καθιστούν πολύ δύσκολη την απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα βαφείων. [Vlyssides, 2000]

### 2.1. Λειτουργία νηματοβαφείου

Μια τυπική μονάδα βαφής υφασμάτων παράγει διάφορους τύπους υγρών αποβλήτων, τα οποία διαφέρουν σε ποσότητα και ποιότητα. Αυτά, είναι συνήθως πλούσια σε χρώμα, περιέχουν υπολλείμματα χρωμάτων και χημικών και απαιτούν κατάλληλη επεξεργασία για την ασφαλή απόρριψή τους στο περιβάλλον. Ειδικότερα, τα υγρά απόβλητα ενός νηματοβαφείου περιέχουν ποσότητες από τα χρώματα βαφής των νημάτων,  $H_2O_2$  και  $NaOH$ , τα οποία προστίθενται για τη λεύκανση και τον μερσερισμό της ίνας αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, μπορεί να περιέχουν υπολλείμματα σαπουνιού ή μαλακτικού που χρησιμοποιούνται για την πλύση της ίνας στα διάφορα μπάνια καθώς και υπολλείμματα χημικών ουσιών που προστίθενται για την καλύτερη συγκράτηση του χρώματος στην ίνα.

Συνήθως απαιτείται μια προκατεργασία του νήματος προτού αυτό βαφεί. Πρέπει να πλυθεί ώστε να απομακρυνθούν οι κηροί και οι ακαθαρσίες και μερικές φορές λευκαίνεται. Το νήμα πρέπει να βράσει και να λευκανθεί ώστε να απομακρυνθούν οι πηκτίνες και οι σπόροι του βαμβακιού και τέλος μερσερίζεται. Παρακάτω φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής ενός νηματοβαφείου.

**Σχήμα 2.1.:** Διαγραμμα ροής της διεργασίας βαφής νημάτων.

## 2.2. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βαφείου

Τα υγρά απόβλητα βαφείων συνήθως κατεργάζονται με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων όπως είναι η βιολογική οξείδωση, η απορρόφηση, η κροκίδωση με άλατα του σιδήρου ή αργιλίου. Εξαιτίας της μεγάλης διακύμανσης της σύνθεσης των υγρών αποβλήτων βαφείου, οι περισσότερες από αυτές τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας είναι ακατάλληλες. Ο οζονισμός έχει προταθεί ως μια πιθανή εναλλακτική λύση. Αυτός φαίνεται να είναι αρκετά αποδοτικός ως προς τον αποχρωματισμό των αποβλήτων βαφείου παρόλο που δεν είναι τόσο αποδοτική στην μείωση του COD και του BOD<sub>5</sub>. Επιπρόσθετα το κόστος του οζονισμού για τέτοιους σκοπούς χρειάζεται μεγαλύτερη εξακρίβωση προκειμένου να διασφαλιστεί η ανταγωνιστικότητα της μεθόδου. [Vlyssides, 2000]

Η μικροβιακή μέθοδος κατεργασίας είναι απλή, γρήγορη και οικονομική για τον αποχρωματισμό των βαφών και μπορεί να έχει πιθανή εφαρμογή στη βιοεπεξεργασία των χρωματισμένων υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βαφεία. [Nigam, 1995]

Από τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους ανάλυσης οι **Kusvuran et al.** έδειξαν ότι η μέθοδος της ένυδρης (wet-air) οξείδωσης είναι η πιο αποδοτική μέθοδος για τον αποχρωματισμό του χρώματος εμπορικής ονομασίας **Reactive Black 5** (remazol black B) (συγκέντρωσης 40mg/l στο διάλυμα). Μετά από 10 min επεξεργασίας επιτεύχθηκε αποχρωματισμός της τάξης του 56%, 87% και 100% για θερμοκρασίες 200, 250 και 300° C αντίστοιχα. Επειδή στην υψηλότερη θερμοκρασία αυξάνει πολύ το λειτουργικό κόστος της μεθόδου προτιμάται η επεξεργασία στους 250° C, όπου σε 20 min επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος. Ακόμη πραγματοποιείται απομάκρυνση του TOC κατά 77%.

Οι **Merici et al.** απομάκρυναν το χρώμα RB5 από συνθετικό υγρό απόβλητο χρησιμοποιώντας ως μέθοδο επεξεργασίας αυτού το οξειδωτικό αντιδραστήριο Fenton. Παρακάτω αναφέρονται οι συνθήκες στις οποίες η απόδοση της μεθόδου ήταν βέλτιστη. Έτσι για συγκέντρωση του χρώματος RB5 στο απόβλητο ίση με 100mg/l απαιτείται pH = 3, προσθήκη 100mg/l FeSO<sub>4</sub> και 400mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση κατά 71% του COD και 99% του χρώματος. Αντίστοιχα για συγκέντρωση του χρώματος RB5 στο απόβλητο ίση με 200mg/l απαιτείται pH = 3, προσθήκη 225mg/l FeSO<sub>4</sub> και 1000mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, επιτυγχάνεται απομάκρυνση κατά 84% του COD και 99% του χρώματος. Η τοξικότητα του αποβλήτου απομακρύνθηκε

πλήρως και στις δυο περιπτώσεις. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι οι επιπτώσεις της τοξικότητας του RB5 γίνονται σημαντικές για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 75mg/l στο διάλυμα του συνθετικού αποβλήτου.

Αν και η μέθοδος οξείδωσης ρύπων με το αντιδραστήριο Fenton έχει καλές αποδόσεις αποχρωματισμού, δεν χρησιμοποιείται πολύ στην πράξη γιατί στα απόβλητα της επεξεργασίας υπάρχουν μεγάλες ποσότητες στερεού  $\text{Fe}^{+3}$ , για τον οποίο απαιτείται ειδική μέθοδος απόρριψης αυτού στο περιβάλλον.

Οι **Vlyssides et al.** χρησιμοποίησαν την ηλεκτροχημική μέθοδο ώστε να επεξεργαστούν υγρά απόβλητα νηματοβαφείου. Η άνοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατασκευασμένη από Ti/Pt και χρησιμοποιήθηκε NaCl ως ηλεκτρολύτης σε συγκεντρώσεις 1% και 4%. Το pH διατηρήθηκε στην τιμή 5 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και η θερμοκρασία στους 42°C. Τα υγρά απόβλητα του τελικού σταδίου βαφής είχαν αρχικές τιμές COD = 1250mg/l, BOD<sub>5</sub> = 450mg/l, TSS = 18mg/l, pH = 10 και μονάδες χρώματος: ADMI = 3450.Εξαιτίας του σχηματισμού ισχυρών οξειδωτικών όπως το χλώριο, το οξυγόνο και οι ρίζες υδραξυλίου υπήρξε σημαντική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (COD και BOD) καθώς και του χρώματος από τα υγρά απόβλητα. Μετά από 18min μόνο ηλεκτρόλυσης η απομάκρυνση του χρώματος ξεπέρασε το 80% σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ενώ το COD απομακρύνθηκε κατά 90%. Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης κρίθηκε αποδοτική για τα συγκεκριμένα απόβλητα.

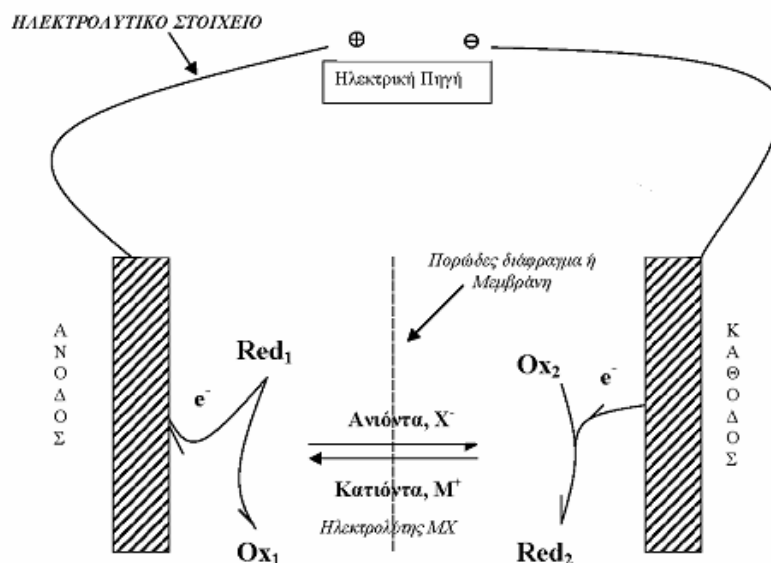
Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλο ενδιαφέρον ως προς τη χρήση των ηλεκτροχημικών μεθόδων για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Οι οργανικοί και τοξικοί ρύποι που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, όπως οι βαφές και οι φαινόλες συνήθως καταστρέφονται με άμεση ανοδική οξείδωση μέσω της παραγωγής οξειδωτικών όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου, το όζον, κ.α..

### 3. Ηλεκτρόλυση

#### 3.1. Βασικές αρχές της μεθόδου

Ως ηλεκτροχημική διεργασία ορίζεται το χημικό εκείνο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται μέσα σε μια ηλεκτροχημική κυψέλη ή ηλεκτρολυτικό κελί. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση μιας απλής ηλεκτροχημικής κυψέλης όπου διακρίνονται τα βασικά τμήματά της:

- Δύο *ηλεκτρόδια* (άνοδος και κάθοδος), κατασκευασμένα από ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, άνθρακα ή αγώγιμα πολυμερή) ή ημιαγωγούς.
- Δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη ουσιών ( $Ox_1/Red_1$  και  $Ox_2/Red_2$ ) όπου μια ουσία για κάθε ηλεκτρόδιο μεταπίπτει από την οξειδωμένη ( $Ox$ ) στην ανηγμένη ( $Red$ ) μορφή της με ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή θετικά φορτισμένων οπών. Το κάθε ηλεκτρόδιο μαζί με το οξειδοαναγωγικό του ζεύγος αποτελεί το ένα από τα δύο *ημιστοιχεία* της κυψέλης.
- Ένα *ηλεκτρολυτικό μέσο* (ή δύο αλλά πάντα σε ηλεκτρολυτική-ιονική επαφή μεταξύ τους) όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιονική μεταφορά των ευκίνητων ιόντων του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρολυτικό μέσο μπορεί να είναι είτε υγρό (π.χ. διάλυμα οξέος, βάσης ή άλατος ή τήγμα άλατος) είτε ιονικά αγώγιμο στερεό πολυμερές. Ο ηλεκτρολύτης δεν συμμετέχει στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις άμεσα και απλά άγει το ρεύμα μέσω ιονικής αγωγής («φέροντας ηλεκτρολύτης»).
- Κάποιο *πορώδες διαχωριστικό* ή *ιονικά αγώγιμη μεμβράνη* (πορώδες γυαλί ή πλαστικό, διάφραγμα ασβέστου, μεμβράνη πολυμερούς Nafion<sup>®</sup> ή Gortex, κ.λ.π.) που χρησιμοποιείται στις περισσότερες ηλεκτροχημικές εφαρμογές και παρεμποδίζει την ανάμιξη των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και των προϊόντων/αντιδρώντων γύρω από τα δύο ηλεκτρόδια.
- *Εξωτερικό κύκλωμα*, απαρτιζόμενο από μεταλλικούς συλλέκτες ρεύματος, επαφές και σύρματα, όπως επίσης και πηγή συνεχούς ρεύματος ή ηλεκτρική συσκευή/συσσωρευτή.



**Σχήμα 3.1.:** Απεικόνιση ηλεκτρολυτικού κελιού.

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

Κατά την ηλεκτροχημική μέθοδο οι ρύποι καταστρέφονται είτε με άμεση είτε με έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση. Στη μέθοδο της άμεσης ανοδικής οξείδωσης οι ρύποι απορροφούνται πρώτα στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια καταστρέφονται από την αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται στην άνοδο. Στην έμμεση μέθοδο οξείδωσης, ισχυρά οξειδωτικά όπως υποχλωρίτες, χλώριο, όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγονται ηλεκτροχημικά. Οι ρύποι τότε καταστρέφονται στο κυρίως διάλυμα με αντίδραση οξείδωσης εξαιτίας των παραγόμενων οξειδωτικών. Όλα τα οξειδωτικά παράγονται in-situ και χρησιμοποιούνται αμέσως [Σωτηρόπουλος, 2005]. Η απομάκρυνση των ρύπων είναι πιο αποδοτική κυρίως κατά την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση γιατί τα δευτερεύοντα οξειδωτικά δεν είναι ικανά να μετατρέψουν όλα τα οργανικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό [Vlyssides, 2000].

Η συμπεριφορά ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής οξείδωσης εξαρτάται από μια σειρά πειραματικών μεταβλητών. Η γενική απόδοση του συστήματος εξαρτάται



άμεσα από την περίπλοκη αλληλεπίδραση των παραγόντων αυτών. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν στο μεγαλύτερο βαθμό τον πειραματικό σχεδιασμό ενός συστήματος ηλεκτρολυτικής οξείδωσης είναι οι εξής: [Βλυσίδης, 2004]

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

### 3.2. Μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης οργανικών ουσιών

Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει οργανικά συστατικά με χρήση των παραδοσιακών ανόδων (Ti/Pt, Ti/PbO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> κλπ.) λαμβάνει χώρα κατά τα παρακάτω στάδια.

Η πρώτη αντίδραση είναι η ανοδική αποφόρτιση του νερού που οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ( $\text{OH}^\cdot$ ), οι οποίες και απορροφούνται από τις ενεργές επιφάνειες της ανόδου:



Κατά ένα δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα οξείδωση των οργανικών συστατικών από τις παραπάνω απορροφημένες ρίζες υδροξυλίου πάνω στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου:



Όπου με RO συμβολίζεται το προϊόν της ανοδικής οξείδωσης της οργανικής ουσίας από τις συνεχώς παραγόμενες και απορροφημένες στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου ρίζες υδροξυλίου.

Στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου λαμβάνει χώρα όμως και μια παράπλευρη ανοδική ανταγωνιστική αντίδραση, η οποία οδηγεί στην παραγωγή οξυγόνου:

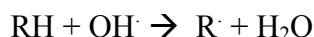


Η αντίδραση αυτή αποτελεί περιοριστικό παράγοντα της απόδοσης της ηλεκτροχημικής διεργασίας οξείδωσης. Στα ανοδικά ηλεκτρόδια, που χρησιμοποιούνται όμως στην πράξη, η θερμοδυναμική δυναμική της έκλυσης αυτής του οξυγόνου είναι σχετικά μικρή, ώστε να εξελιχθεί σε κύρια ανοδική δράση της ηλεκτροχημικής διεργασίας.

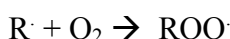
Παραγωγή οξυγόνου μπορεί να λάβει χώρα και κατά την παρακάτω αντίδραση:



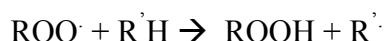
Η αντίδραση αυτή εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη η άνοδος που χρησιμοποιείται. Το  $\text{O}_2$  που παράγεται ανοδικά μπορεί να συμμετάσχει και αυτό σε ένα μηχανισμό οξείδωσης των οργανικών συστατικών. Οι υδροξυλικές ρίζες που παράγονται ανοδικά αντιδρούν με τα οργανικά συστατικά και ακολουθεί η δημιουργία ελεύθερων αλκαλικών ριζών:



Το οξυγόνο που παράγεται ανοδικά αντιδρά με τις ελεύθερες αλκαλικές ρίζες ως εξής:



Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα νέα δημιουργία αλκαλικής ρίζας κατά την αντίδραση:



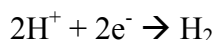
Τα οργανικά οξέα που παράγονται κατά αυτόν τον τρόπο οξειδώνονται πιο εύκολα ανοδικά. Οι ουσίες αυτές είναι επίσης συνήθως ασταθείς και αποδομούνται σε απλούστερες ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους. Οι ενώσεις αυτές οξειδώνονται και αυτές πιο εύκολα ανοδικά. Κατά αυτόν τον τρόπο η ανοδική οξείδωση των οργανικών ουσιών συνολικά γίνεται πιο αποτελεσματική, καθώς απλούστερες και πιο εύκολα οξειδούμενες ενώσεις υπόκεινται σε ηλεκτροχημική οξείδωση.

Όσον αφορά το μηχανισμό της ανοδικής ηλεκτροχημικής οξείδωσης πρέπει να τονιστεί ότι θεωρείται ότι οι ίδιες ενεργές επιφάνειες της ανόδου συμμετέχουν στην οξείδωση των οργανικών ουσιών και στην παραγωγή οξυγόνου. Ακόμη

θεωρείται ότι δεν λαμβάνει χώρα καμία άλλη αλληλεπίδραση μεταξύ ανόδου και οργανικών ουσιών.

Στην κάθοδο η κύρια ηλεκτροχημική δράση που λαμβάνει χώρα είναι η έκλυση υδρογόνου. Σε αλκαλικές περιοχές η έκλυση αυτή λαμβάνει χώρα κατά την αντίδραση:

Σε όξινες περιοχές η καθοδική έκλυση υδρογόνου λαμβάνει χώρα κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση:



Κατά τον παραπάνω ανοδικό μηχανισμό λαμβάνει χώρα μια απ' ευθείας οξείδωση των οργανικών συστατικών πάνω στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου. Η οξείδωση αυτή θεωρείται ως η "άμεση" ηλεκτροχημική οξείδωση των οργανικών συστατικών.

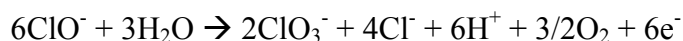
Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ουσιών είναι το άλας του NaCl. Η παρουσία χλωριόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει αναφερθεί ότι διαδραματίζει εξαιρετικά υποβοηθητικό ρόλο στην ηλεκτροχημική οξείδωση. Κατά την παρουσία των ιόντων αυτών λαμβάνει χώρα ηλεκτροχημική παραγωγή οξειδωτικών συστατικών, που αντιδρούν μέσα στο προς επεξεργασία διάλυμα με τις διάφορες ουσίες που περιέχονται σε αυτό.

Στην περίπτωση λοιπόν, ύπαρξης χλωριόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα λαμβάνουν χώρα διάφορες ακόμα παράπλευρες ανοδικές αντιδράσεις όπως:

- Παραγωγή υποχλωρικών ιόντων σε αλκαλικές και όξινες περιοχές κατά την αντίδραση:



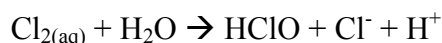
- Παραγωγή χλωρικών ιόντων σε αλκαλικές περιοχές με ανοδική οξείδωση των χλωρικών ιόντων, σε υψηλές θερμοκρασίες, κατά την αντίδραση:



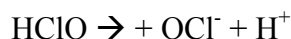
- Παραγωγή ελευθέρου χλωρίου σε όξινες περιοχές με οξείδωση των χλωριόντων στις ενεργές επιφάνειες της ανόδου, κατά την αντίδραση:



- Η παραγωγή χλωρίου συνοδεύεται από την εξής δευτερογενή αντίδραση υδρόλυσης αυτού μέσα στο προς επεξεργασία διάλυμα:



- Το υποχλωριώδες οξύ μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υποχλωρικών ιόντων:



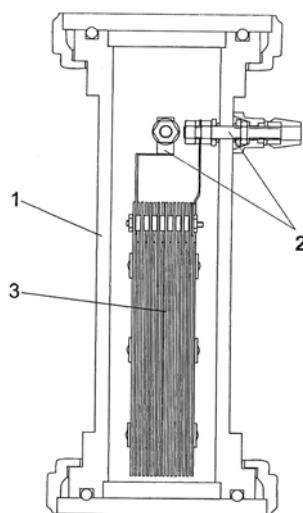
Το υποχλωριώδες οξύ και τα διάφορα χλωρικά ιόντα που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος που περιέχει χλωριόντα, οξειδώνουν τα οργανικά συστατικά που περιέχονται στο προς επεξεργασία διάλυμα. Κατά αυτόν τον τρόπο λαμβάνει χώρα μια δευτερογενής οξείδωση των οργανικών ουσιών μακριά από τις ενεργές επιφάνειες της ανόδου, με γενικότερη αύξηση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου. Η αντίδραση αυτή θεωρείται ως η “έμμεση” ηλεκτροχημική αντίδραση των οργανικών συστατικών.

Κατά τα παραπάνω είναι φανερό ότι η συνολική οξειδωτική ικανότητα ενός ηλεκτροχημικού συστήματος αυξάνεται σημαντικά παρουσία χλωριόντων. Κατά αυτόν τον τρόπο η χρήση  $\text{NaCl}$  ως ηλεκτρολύτη ενδείκνυται για περιπτώσεις εφαρμογής ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Βασικά στοιχεία που σχετίζονται με τον ηλεκτρολύτη είναι η ποσότητα αυτού που χρησιμοποιείται και το pH στο οποίο αυτός χρησιμοποιείται. [Βλυσίδης, 2004]

## 4. Πειραματικό μέρος

### 4.1. Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ηλεκτρολυτικό κελί με ανακυκλοφορία. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι κατασκευασμένο από τιτάνιο (grade II/VII), επικαλυμμένο με στρώμα τανταλίου και πλατίνας-ιριδίου (Ti/Ta/Pt/Ir) ενώ το υλικό της καθόδου είναι ανοξείδωτος χάλυβας SS316L. Η κάθοδος είναι κυλινδρικός σωλήνας στο κέντρο του οποίου είναι τοποθετημένη η άνοδος (σχήμα 1). Η άνοδος έχει διάμετρο 3cm και ύψος 11cm. Η επιφάνεια της ανόδου είναι 103,62cm<sup>2</sup>. Η κάθοδος έχει διάμετρο 5cm και ύψος 12cm. Η εσωτερική διάμετρος του κελιού είναι 10cm και το ύψος του 19cm.



**Σχήμα 4.1.:** Τομή του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα: (1) κυλινδρικός σωλήνας αντιδραστήρα – κάθοδος, (2) παροχέας ρεύματος, (3) άνοδος.

Το ηλεκτρολυτικό κελί είναι συνδεδεμένο με τροφοδοτικό μηχανήμα για την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Η διάταξη περιλαμβάνει επίσης δοχείο για την ανακυκλοφορία του υγρού αποβλήτου, μέσα στο οποίο είναι βυθισμένη περισταλτική αντλία, και σωλήνες με βάνες για τη ρύθμιση της παροχής. Μέσα στο δοχείο τοποθετείται σπειρωτός μεταλλικός σωλήνας για την ψύξη, που γίνεται με κυκλοφορία νερού βρύσης. Στην εικόνα 8.1 του παραρτήματος φαίνεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων.

## 4.2. Πειραματική διαδικασία

### 4.2.1. Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Το δείγμα του υγρού αποβλήτου που μελετήθηκε προέρχεται από το νηματοβαφείο «Επίλεκτος ABEE» που βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή της Λειβαδιάς. Πρόκειται για δείγμα που συλλέχθηκε την 05/05/2005, το οποίο διατηρήθηκε σε ψύξη, μέσα σε πλαστικό μπετόνι, έως το πέρας των εργαστηριακών πειραμάτων (24/06/2005). Το υγρό απόβλητο, όπως συλλέχθηκε την συγκεκριμένη ημέρα, είχε  $\text{pH}=9$  και  $\text{COD} = 400\text{mg/l}$ .

Σύμφωνα με τις πληροφορίες που συλλέχθηκαν για την συγκεκριμένη ημέρα από τους υπεύθυνους του νηματοβαφείου, τα υγρά απόβλητα περιέχουν τα χρώματα που καταγράφονται στον πίνακα 4.1. στις αντίστοιχες αναλογίες και συγκεντρώσεις. Επιπρόσθετα, το απόβλητο πιθανότατα περιέχει και άλλες ενώσεις που προέρχονται από τα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας. Αυτές είναι είτε ενώσεις που προστίθενται υποβοηθώντας τη διαδικασία της βαφής και τη λειτουργία όλης της μονάδας είτε ενώσεις που είναι προϊόντα αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της βαφής των νημάτων, οπότε και απορρίπτονται στα απόβλητα της διεργασίας.

Σχετικά με την πειραματική διαδικασία που ακολουθείται κατά την ηλεκτροχημική επεξεργασία του αποβλήτων, αυτή έχει ως παρακάτω. Τοποθετείται στο δοχείο ανακυκλοφορίας αρχικός όγκος υγρού αποβλήτου ίσος με 8 λίτρα. Το απόβλητο βαφείου ηλεκτρολύεται για 3 ώρες, υπό σταθερές συνθήκες. Ένα αρχικό δείγμα λαμβάνεται πριν την έναρξη της ηλεκτρόλυσης και κατόπιν δείγματα των 20 ml λαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα και γίνονται όλες οι απαραίτητες μετρήσεις και αναλύσεις. Για κάθε δείγμα που συλλέγεται γίνονται μετρήσεις ως προς το COD, το χρώμα, το pH, τη θερμοκρασία και την τοξικότητα που έχει αυτό. Προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες τιμές, όπου η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης παρουσιάζει τη μέγιστη απόδοσή της, μεταβάλλεται κάθε φορά κάποια από τις παραμέτρους λειτουργίας του συστήματος. Αυτές είναι η ένταση του ρεύματος, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ( $\text{NaCl}$ ), η παροχή της αντλίας ανακυκλοφορίας, το είδος του ηλεκτρολύτη και το pH του αρχικού δείγματος του αποβλήτου.

#### 4.2.2. Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούν τα υγρά απόβλητα βαφείου είναι τα υπολλείμματα χρώματος που φέρουν αυτά καθώς απορρίπτονται στο περιβάλλον. Συνεπώς, πέρα από τους υπολοίπους ρύπους που πρέπει να απομακρυνθούν, αυτό που προέχει είναι η απομάκρυνση του χρώματος από τα απόβλητα. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκε ένα συνθετικό απόβλητο βαφείου με το ίδιο περιεχόμενο σε χρώμα με το πραγματικό απόβλητο έτσι ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά των συγκεκριμένων χρωμάτων κατά την ηλεκτρολυτική τους επεξεργασία και οι ρυθμοί απομάκρυνσης αυτών από το υγρό απόβλητο.

Με βάση τα είδη των χρωμάτων που περιέχει το πραγματικό απόβλητο του νηματοβαφείου «Επίλεκτος ABEE», την 05/05/2005, κατασκευάστηκε ένα συνθετικό απόβλητο, το οποίο περιέχει τα ίδια χρώματα με τις ίδιες αναλογίες όπως συναντώνται και στα πραγματικά υγρά απόβλητα της διεργασίας. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα είδη των χρωμάτων, οι αναλογίες και οι συγκεντρώσεις αυτών τόσο στο συνθετικό όσο και στο πραγματικό απόβλητο του βαφείου.

**Πίνακας 4.1.:** Αναλογίες, συγκεντρώσεις και είδη χρωμάτων στο συνθετικό και στο πραγματικό απόβλητο βαφείου.

Χρώμα	Ποσοστό %	Συγκέντρωση στο πραγματικό απόβλητο (mg/L)	Συγκέντρωση στο συνθετικό απόβλητο (mg/L)
REMAZOL black B	43,74	99,33	158,93
REMAZOL red RB	10,25	23,29	37,26
REMAZOL yellow RNL	5,59	12,70	20,32
CIBACRON FN-R	0,03	0,07	0,11
CIBACRON FN-G	0,16	0,37	0,59
CIBACRON BLACK WNN	25,93	58,89	94,22
DRIMAREN orange X-3LG	0,02	0,04	0,07
DRIMAREN blue X-3LR	0,01	0,03	0,04
DRIMAREN violet K-2RL	0,07	0,16	0,26
DRIMAREN red K-8B	1,83	4,16	6,65
DRIMAREN scarlet K-2G	2,58	5,85	9,36
DRIMAREN yellow K-2R	3,32	7,53	12,05
DRIMAREN navy K-BNN	1,54	3,50	5,60
DRIMAREN red K-4BL	0,11	0,26	0,41
DRIMAREN blue K-2RL	0,71	1,62	2,59
DRIMAREN yellow K-4G	3,30	7,51	12,01
DRIMAREN tyroquoise K-2B	0,80	1,83	2,92

Πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του συνθετικού αποβλήτου σε χρώμα είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή του πραγματικού αποβλήτου. Δεδομένου ότι ο αποχρωματισμός του πραγματικού αποβλήτου ήταν πολύ γρήγορος (από τα τρία

πρώτα λεπτά της ηλεκτρόλυσης επιτυγχάνεται αποχρωματισμός της τάξης του 90%), κρίθηκε σκόπιμος ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του χρώματος για ερευνητικούς σκοπούς. Με τον τρόπο αυτό, διευκολύνεται η παρακολούθηση της πορείας του αποχρωματισμού του αποβλήτου καθώς μεγαλώνουν τα χρονικά διαστήματα που απαιτούνται για την απομάκρυνση του χρώματος από το απόβλητο.

Ακόμη, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων όπου ηλεκτρολύθηκαν χωριστά τα τέσσερα βασικά χρώματα του απόβλητου του βαφείου, δηλαδή τα Remazol black B, Remazol red RB, Cibacron black WNN και Remazol yellow RNL προκειμένου να διερευνηθεί ο ρυθμός αποχρωματισμού και ο βαθμός τοξικότητας αυτών.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται κατά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία του συνθετικού αποβλήτου, είναι όμοια με την αντίστοιχη επεξεργασία που υφίσταται και το πραγματικό απόβλητο, όπως αυτή περιγράφηκε στην παράγραφο 4.2.1.

### **4.3. Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης**

#### **4.3.1. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)**

Οι τιμές του COD των δειγμάτων προσδιορίζονται με τη χρωματομετρική μέθοδο. Κάθε δείγμα αφού αραιωθεί κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην περιοχή  $COD=0-1500\text{mg/L}$ , προστίθεται σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH, το οποίο περιέχει 86% θειϊκό οξύ, θειϊκό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Κατόπιν, τοποθετείται στον αντιδραστήρα COD (COD Reactor HACH, Model 45600) και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία  $150^{\circ}\text{C}$ . Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο (Portable Datalogging spectrophotometer της HACH, DR/2010), σε μήκος κύματος 620 nm. Ο θειϊκός υδράργυρος που περιέχει κάθε φιαλίδιο εξαλείφει την επίδραση των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωριόντων, ώστε να μην υπάρχει καμία παρεμβολή, είναι για τα συγκεκριμένα φιαλίδια  $2000\text{mg/L}$ .

#### **4.3.2. Χρώμα**

Το χρώμα του νερού αναφέρεται στο «πραγματικό χρώμα», δηλαδή σε αυτό από το οποίο έχει απομακρυνθεί η θολότητα. Έτσι, τα πιθανά στερεά που υπάρχουν



στα λαμβανόμενα δείγματα απομακρύνονται με φυγοκέντρωση, η οποία πραγματοποιείται σε φυγόκεντρο (Centrifuge 5415 D, eppendorf) για 15min και με 12,8 rpm.

Κάθε δείγμα μετράται στο μήκος κύματος όπου αυτό παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση. Γενικά, τα δείγματα από τα απόβλητα βαφείου καθώς και του συνθετικού χρώματος παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση σε ένα εύρος μήκους κύματος που κυμαίνεται στα 580-610 nm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονται σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό.

#### **4.3.3. pH**

Το pH των δειγμάτων μετράται σε ψηφιακό πεχάμετρο, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo instruments.

#### **4.3.4. 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 βακτηρία *Vibrio fischeri* ή *Photobacterium phosphoreum*. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σαν τιμές EC<sub>50</sub> και EC<sub>20</sub>. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του EC<sub>50</sub> τόσο υψηλότερη είναι η τοξικότητα του δείγματος.

## 5. Αποτελέσματα – Συζήτηση

### 5.1. Επίδραση περιεκτικότητας σε NaCl

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε τέσσερις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl): 0,5%, 1%, 2% και 4% (w/v) NaCl. Η ένταση του ρεύματος διατηρούνταν σταθερή στα 5A, ενώ η τάση του ρεύματος μειώνονταν από 12V, 8V, 6V έως 5V για τις παραπάνω αντίστοιχες αυξήσεις της συγκέντρωσης του NaCl στο διάλυμα του αποβλήτου. Η θερμοκρασία για τα τέσσερα πειράματα διατηρούνταν σταθερή στην τιμή των 25-28°C. Δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η παροχή του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα παραμένει ρυθμισμένη στα 0,81 l/s.

#### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Κατά τη διαδικασία της βαφής των υφασμάτων είναι γνωστό ότι προστίθεται αλάτι ώστε το χρώμα να συγκρατείται καλύτερα στο ύφασμα. Το πραγματικό απόβλητο ηλεκτρολύθηκε χωρίς την προσθήκη επιπλέον αλατιού ως ηλεκτρολύτη, προκειμένου να διερευνηθεί η απόδοση της ηλεκτρόλυσης του αποβλήτου χρησιμοποιώντας μόνο το υφιστάμενο αλάτι ως ηλεκτρολύτη.

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε τέσσερις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl): 0%, 1%, 2% και 4% (w/v) NaCl. Η ένταση του ρεύματος διατηρούνταν σταθερή στα 5A, ενώ η τάση του ρεύματος μειωνόνταν από 15V, 6V, 5V έως 4V για τις παραπάνω αντίστοιχες αυξήσεις της συγκέντρωσης του NaCl στο διάλυμα του αποβλήτου. Η θερμοκρασία για τα τέσσερα πειράματα διατηρούνταν σταθερή στην τιμή των 25-28°C. Δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η παροχή του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα παραμένει ρυθμισμένη στα 0,81lt/s. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας. Ο αφρός περιέχει σε διασπορά τα πολύ λεπτά αιωρούμενα σωματίδια. Αντιθέτως, κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου, ο αφρός που δημιουργείται είναι ελάχιστος αφού τα στερεά που περιέχει θεωρητικά είναι μηδαμινά. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται παρακάτω.

### 5.1.1. Χρώμα

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της ηλεκτρόλυσης λαμβανόταν δείγματα κάθε πέντε λεπτά για την πρώτη ώρα και κάθε μισάωρο για τις επόμενες δυο ώρες, για τη μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων. Οι μετρήσεις του χρώματος έγιναν στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης, το οποίο ήταν διαφορετικό για το κάθε πείραμα ηλεκτρόλυσης. Τα μήκη κύματος στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις κυμαινόταν στα 585 – 605nm. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το ποσοστό της απομάκρυνσης του χρώματος από το υγρό απόβλητο για τις διάφορες τιμές αλατότητας αυτού.

**Πίνακας 5.1.:** Ποσοστό (%) αποχρωματισμού του συνθετικού αποβλήτου, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

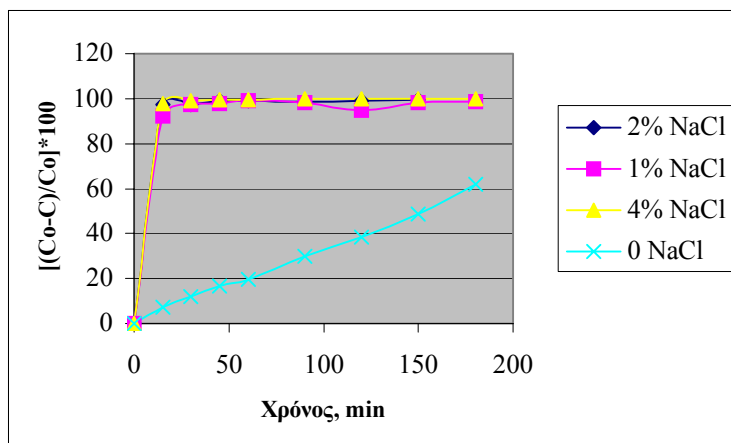
Περιεκτικότητα σε NaCl (%) Χρόνος κατεργασίας αποβλήτου (min)	0,5	1	2	4
5	39,16 %	49,79 %	70,21 %	68,74 %
10	78,33 %	93,49 %	96,12 %	96,57 %
15	91,09 %	96,42 %	99,20 %	98,74 %
30	96,84 %	99,26 %	99,99 %	100 %
60	99,49 %	100 %	100 %	100 %
120	99,98 %	100 %	100 %	100 %
180	100 %	100 %	100 %	100 %

Παρατηρείται ότι ο αποχρωματισμός του αποβλήτου αγγίζει τελικά το 100% σε όλες τις περιπτώσεις. Παρόλα αυτά είναι πιο γρήγορος για το 2% και το 4% NaCl, όπου ο αποχρωματισμός είναι πλήρης σε 30min. Για το 1% έχουμε πλήρη αποχρωματισμό στα 50min και για το 0,5% στα 120min. Παρατηρείται λοιπόν ότι όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του αποβλήτου σε NaCl τόσο πιο γρήγορος είναι ο αποχρωματισμός του κατά την ηλεκτρόλυση αυτού.

#### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της ηλεκτρόλυσης λαμβανόταν δείγματα κάθε δεκαπέντε λεπτά για την πρώτη ώρα και κάθε μισάωρο για τις επόμενες δυο ώρες, για τη μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων. Οι μετρήσεις του χρώματος έγιναν στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης, το οποίο ήταν διαφορετικό για το κάθε πείραμα ηλεκτρόλυσης. Τα μήκη κύματος στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι

μετρήσεις κυμαίνονταν στα 585 – 605nm. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται το ποσοστό της απομάκρυνσης του χρώματος από το υγρό απόβλητο για τις διάφορες τιμές αλατότητας αυτού.



**Σχήμα 5.1.:** Απομάκρυνση χρώματος από το πραγματικό απόβλητο βαφείου για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

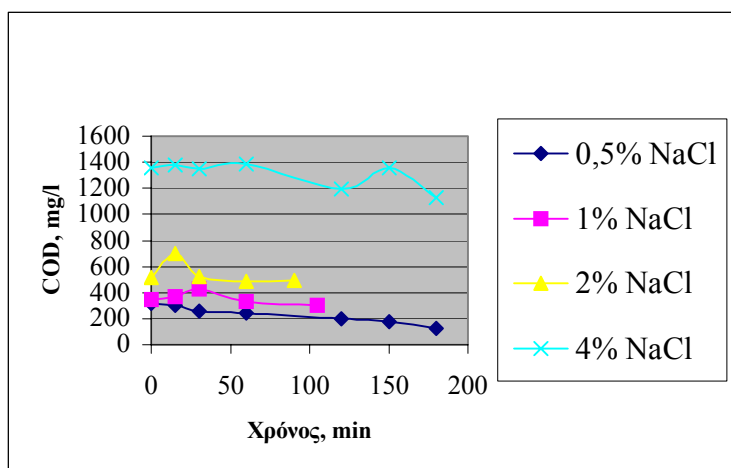
Στις περιπτώσεις όπου έχουμε συγκέντρωση 1%, 2%, 4% NaCl παρατηρούμε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ότι ο αποχρωματισμός είναι πάρα πολύ γρήγορος καθώς το απόβλητο αλλάζει χρώμα από τα τρία πρώτα λεπτά της επεξεργασίας. Λόγω τεχνικών δυσκολιών ήταν αδύνατη η λήψη δειγμάτων ανά λεπτό για μια πιο λεπτομερή καταγραφή της πορείας του αποχρωματισμού του αποβλήτου. Έτσι, όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα ο αποχρωματισμός είναι >97% από τα πρώτα 15 λεπτά της ηλεκτρόλυσης (χρόνος λήψης πρώτου δείγματος) και πολύ σύντομα αγγίζει το 100%. Όσον αφορά την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου, χωρίς την προσθήκη επιπλέον αλατιού (NaCl), παρουσιάζει ένα ικανοποιητικό ποσοστό αποχρωματισμού της τάξης του 62% μετά από τρεις ώρες ηλεκτρόλυσης, το οποίο όμως αδυνατεί να συγκριθεί με τον πλήρη αποχρωματισμό που υφίσταται το απόβλητο στις άλλες περιπτώσεις.

Τόσο στην περίπτωση του πραγματικού όσο και του συνθετικού αποβλήτου για συγκεντρώσεις 1%, 2%, 4% έχουμε πλήρη και σχετικά ταχύ αποχρωματισμό, καθιστώντας την ηλεκτρόλυση πολύ αποδοτική. Η επεξεργασία του αποβλήτου χωρίς την προσθήκη άλατος δεν είναι καθόλου ανταγωνιστική, ενώ για μικρή συγκέντρωση (0,5% NaCl) απαιτείται περισσότερος χρόνος ώστε να επιτευχθεί 100% αποχρωματισμός του αποβλήτου.

### 5.1.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

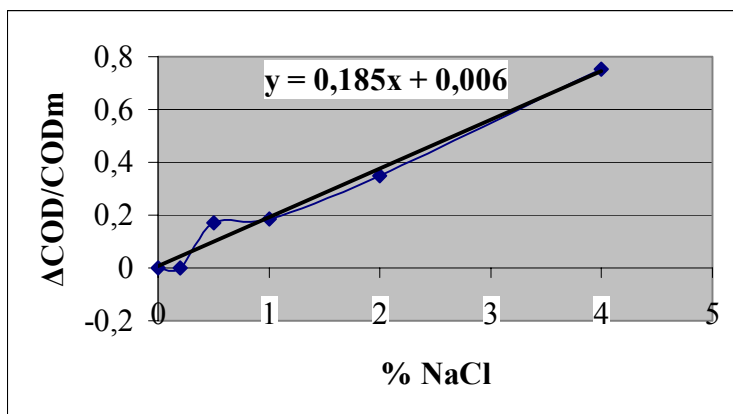
#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή του μετρηθέντος COD συναρτήσει του χρόνου.



**Σχήμα 5.2.:** Μεταβολή του COD συναρτήσει του χρόνου για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

Παρατηρείται ότι οι τιμές του COD είναι φαινομενικά υψηλότερες όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος σε NaCl. Αυτό οφείλεται στην παρεμβολή των ιόντων χλωρίου στη μέθοδο μέτρησης του COD. Τα Cl που ελευθέρωνονται κατά την επεξεργασία του υγρού αποβλήτου αυξάνουν το οργανικό του φορτίο επομένως αυξάνεται και το COD του διαλύματος. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του COD των αρχικών διαλυμάτων, πριν και μετά την προσθήκη NaCl. Διαπιστώθηκε ότι η απόκλιση της μετρούμενης τιμής COD σε σχέση με την τιμή χωρίς NaCl, εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του NaCl. Για τη διόρθωση των τιμών COD συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αλάτι, κατασκευάστηκε το ακόλουθο διάγραμμα, όπου  $\Delta\text{COD}$  είναι η απόκλιση της πραγματικής από τη μετρούμενη τιμή και  $\text{COD}_m$  η μετρούμενη τιμή.



**Σχήμα 5.3.:** Εξίσωση διόρθωσης COD από την παρεμβολή των χλωροϊόντων κατά τη μέτρησή του.

Η ποσότητα θειϊκού υδραργύρου, που περιέχει κάθε πρότυπο φιαλίδιο μέτρησης COD, εξαλείφει την επίδραση των ιόντων χλωρίου στη μέτρηση του COD. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωροϊόντων, ώστε να μην υπάρχει καμία παρεμβολή, είναι για τα συγκεκριμένα φιαλίδια 2000mg/L (0,2% NaCl). Για αυτό το λόγο η παρεμβολή των χλωροϊόντων στη μέτρηση του COD είναι μηδενική για συγκέντρωση 0,2% NaCl, στο διάλυμα του αποβλήτου.

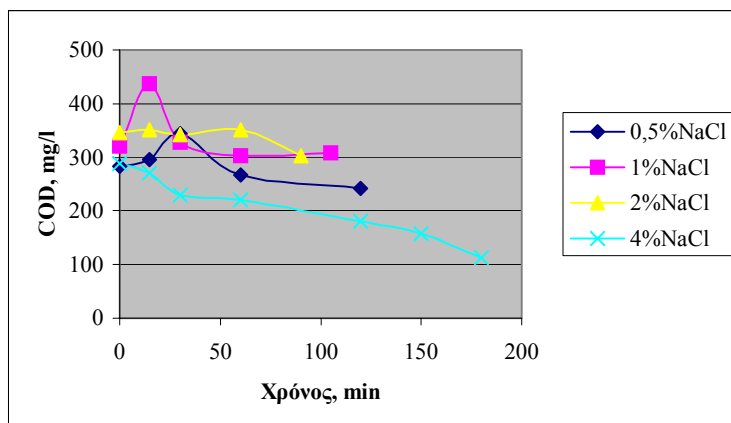
Με βάση το διάγραμμα η εξίσωση διόρθωσης είναι:

$$\Delta\text{COD}/\text{CODm} = 0,185 * (\% \text{NaCl}) + 0,006$$

Επομένως η διορθωμένη τιμή του COD είναι:

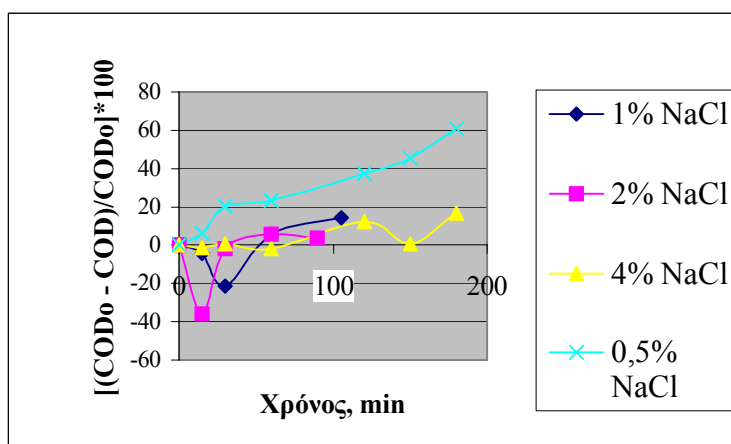
$$\text{COD}_{\text{cor}} = \text{CODm} - \Delta\text{COD} \Rightarrow \text{COD}_{\text{cor}} = \text{CODm} * \{1 - [0,185 * (\% \text{NaCl}) + 0,006]\}$$

Οι διορθωμένες τιμές του COD συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



**Σχήμα 5.4.:** Μεταβολή του COD (με διόρθωση ως προς το NaCl) συναρτήσει του χρόνου, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

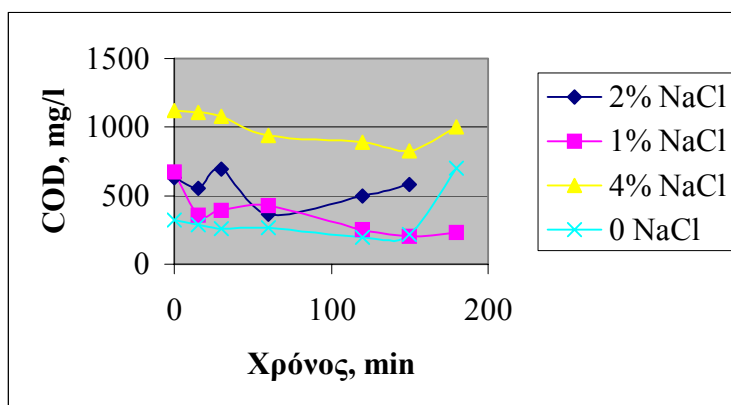
Όσον αφορά το ποσοστό απομάκρυνσης του COD από το συνθετικό απόβλητο παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα, συναρτήσει του χρόνου.



**Σχήμα 5.5.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το συνθετικό απόβλητο, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

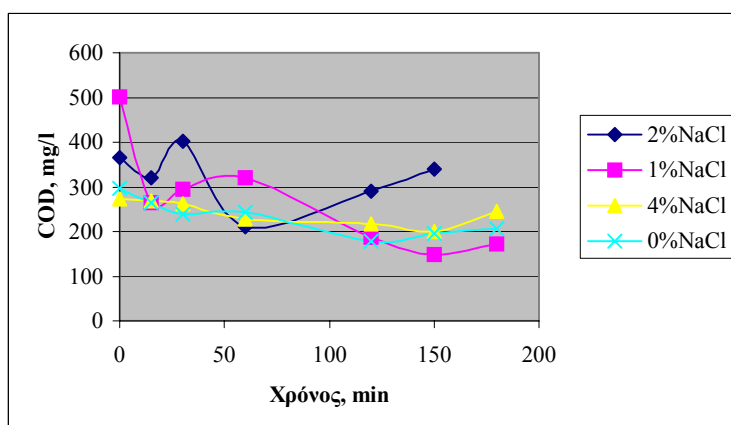
### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή του μετρηθέντος COD συναρτήσει του χρόνου, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης πραγματικού απόβλητου νηματοβαφείου.



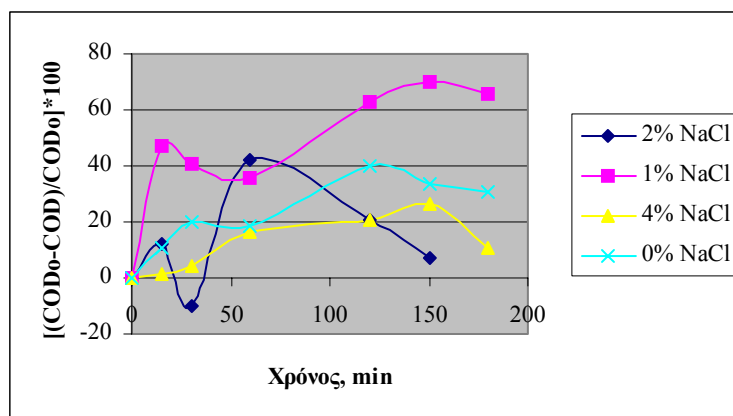
**Σχήμα 5.6.:** Μεταβολή του COD συναρτήσει του χρόνου για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

Παρατηρείται ότι οι τιμές του COD είναι φαινομενικά υψηλότερες όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος σε NaCl. Ομοίως με την περίπτωση του συνθετικού αποβλήτου γίνεται διόρθωση των τιμών του COD, οπότε προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα.



**Σχήμα 5.7.:** Μεταβολή του COD (με διόρθωση ως προς το NaCl) συναρτήσει του χρόνου, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).





**Σχήμα 5.8.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το πραγματικό απόβλητο, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

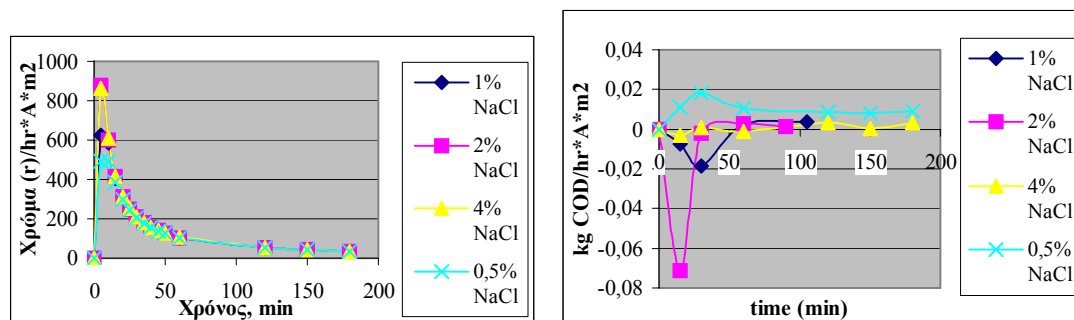
Όπως στο συνθετικό έτσι και στο πραγματικό απόβλητο παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του COD είναι χαμηλή για υψηλότερες περιεκτικότητες σε NaCl (4% και 2%), σε σχέση με τα ποσοστά απομάκρυνσης COD για 0%, 0.5%, 1%. Αυτό οφείλεται στο ότι τα ιόντα χλωρίου, του NaCl, δεσμεύουν τις ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα τελικά τη μείωση της απόδοσης της οξείδωσης, για υψηλές περιεκτικότητες NaCl.

### 5.1.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Η απόδοση του ηλεκτροδίου της ανόδου και η ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος υπολογίζονται συναρτήσει είτε του χρώματος είτε της ποσότητας του COD που απομακρύνεται από το απόβλητο. Στην προκειμένη περίπτωση του βαφείου, δίνεται ιδιαίτερη σημασία στην απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα της διεργασίας.

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Όπως φαίνεται στα σχήματα 5.9 και 5.10 η απόδοση της ανόδου μειώνεται ενώ η ειδική κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.



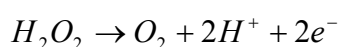
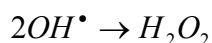
**Σχήμα 5.9.:** Απόδοση ανόδου του συστήματος ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

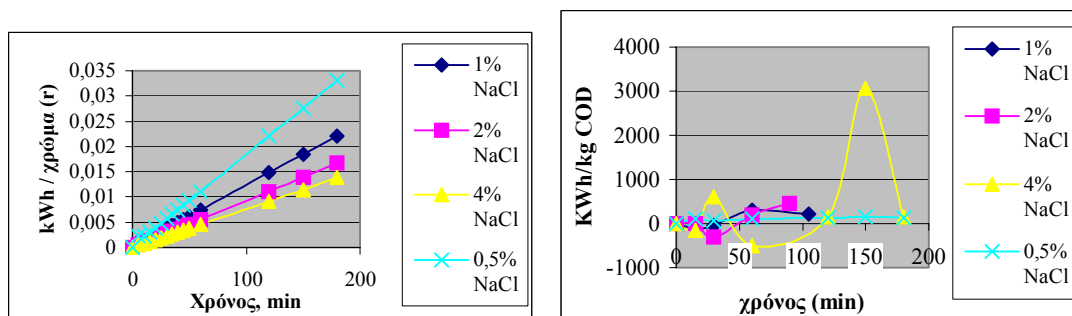
Η απόδοση της ανόδου γίνεται μέγιστη στα πρώτα 5min της ηλεκτρόλυσης, όπου εκεί γίνεται κυρίως η απομάκρυνση του χρώματος (ποσοστό αποχρωματισμού: 70%). Η απόδοση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου καθώς ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια (5min – 3hr) για την επίτευξη μικρότερων ποσοστών απομάκρυνσης του χρώματος (μετάβαση από το 70% στο 100% αποχρωματισμού του αποβλήτου).

Η σταδιακή μείωση της απόδοσης της ανόδου είναι ενδεικτική της αυξανόμενης δυσκολίας οξείδωσης των ενώσεων που παραμένουν στο απόβλητο. Η μείωση της απόδοσης της οξείδωσης οφείλεται στις παραπλεύρες αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου. Οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας που ισχύουν όταν οι οργανικές ενώσεις βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, τις εμποδίζουν να φτάσουν στην περιοχή της ανόδου και να αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου, που παράγονται σύμφωνα με την εξίσωση:



Έτσι οι ρίζες υδροξυλίου, λόγω της μεγάλης δραστητικότητάς τους υφίστανται άλλες αντιδράσεις, προς το σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο οξειδώνεται περαιτέρω προς οξυγόνο:

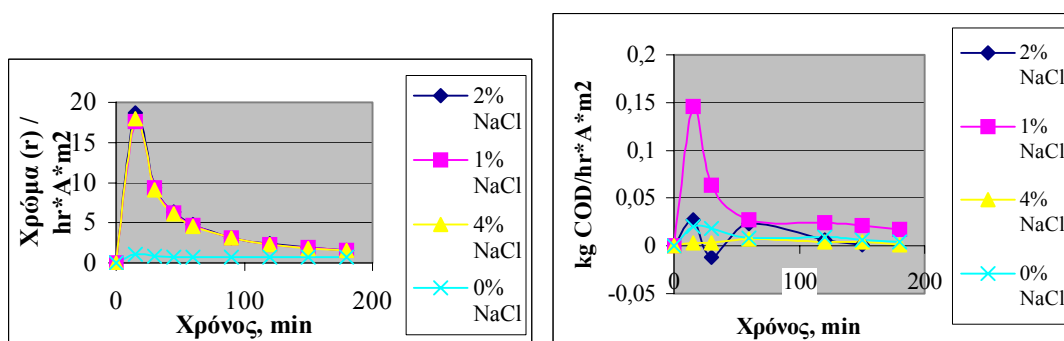




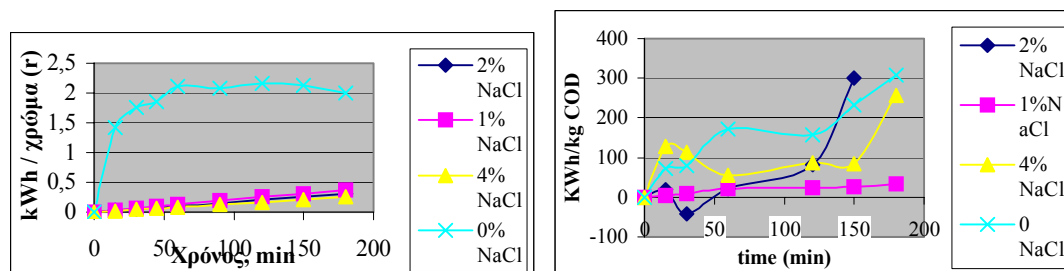
**Σχήμα 5.10.:** Ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

Παρατηρείται ότι η ειδική κατανάλωση ενέργειας, που αφορά την απομάκρυνση του χρώματος, είναι μεγαλύτερη για συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ίση με 0,5% ενώ μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Έτσι, για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση των 4% NaCl έχουμε τη μικρότερη ειδική κατανάλωση ενέργειας καθώς και τη μεγαλύτερη απόδοση ανόδου, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.9(α). Η καμπύλη ειδικής κατανάλωσης ενέργειας, βάσει του απομακρυνόμενου COD, παρουσιάζει πολλές διακυμάνσεις. Αυτές οφείλονται στο ότι η μέθοδος μέτρησης του COD, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, δεν έχει πολύ μεγάλη ακρίβεια. Γενικά, η ειδική κατανάλωση ενέργειας έχει αυξητική τάση με την πάροδο του χρόνου. Αυτό οφείλεται στη δυσκολία διάσπασης των μορίων που απομένουν προς το τέλος του πειράματος.

### Πραγματικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.11.:** Απόδοση ανόδου του συστήματος ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).



**Σχήμα 5.12.:** Ειδική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

Παρατηρείται ότι, βάσει του απομακρυνόμενου COD από το απόβλητο, η περιεκτικότητα 1% NaCl στο απόβλητο έχει τη μεγαλύτερη απόδοση ανόδου και τη μικρότερη ειδική κατανάλωση ενέργειας. Ακόμη, η ηλεκτρόλυση του αποβλήτου χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη δεν είναι καθόλου οικονομική από ενεργειακή άποψη.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η συνολική κατανάλωση ενέργειας, για κάθε πείραμα, μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης.

**Πίνακας 5.2.:** Συνολική κατανάλωση ενέργειας για το συνθετικό και το πραγματικό απόβλητο.

Περιεκτικότητα σε NaCl (%)	0	0,5	1	2	4
Συνολική κατανάλωση ενέργειας					
Συνθετικό απόβλητο (KWh)	—	0,18	0,12	0,09	0,075
Πραγματικό απόβλητο (KWh)	0,225	—	0,09	0,075	0,06

Παρατηρείται μείωση της απαιτούμενης συνολικής ενέργειας όσο αυξάνεται η αλατότητα του υγρού αποβλήτου. Γεγονός αναμενόμενο αφού το ηλεκτρικό ρεύμα άγεται πιο εύκολα μέσα από το ηλεκτρολυόμενο διάλυμα καθώς αυξάνεται η περιεχόμενη ποσότητα του ηλεκτρολύτη (NaCl). Τελικά, η ηλεκτρολυτική επεξεργασία του συνθετικού αλλά και του πραγματικού αποβλήτου είναι πιο ενεργοβόρα, σαν μέθοδος επεξεργασίας, όταν λαμβάνει χώρα σε χαμηλές τιμές αλατότητας του αποβλήτου.

Συμπερασματικά, η προσθήκη ποσότητας 4% NaCl δεν οδήγησε σε σημαντικά μεγαλύτερο ρυθμό αποχρωματισμού και μείωσης του COD σε σχέση με

την ποσότητα 2% NaCl, ενώ η κατανάλωση ενέργειας και στις δυο περιπτώσεις είναι της ίδιας τάξης περίπου. Φαίνεται λοιπόν ότι η απόδοση του συστήματος αυξάνει με την αύξηση της αλατότητας μέχρι μιας ορισμένης τιμής, πέραν της οποίας η απόδοση της μεθόδου πρακτικά δεν αυξάνεται.

## 5.2. Επίδραση έντασης ρεύματος

### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές έντασης του ρεύματος: 5A, 10A και 14A, ενώ η τάση του ρεύματος ήταν 12V, 19V και 25V αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη NaCl διατηρούνταν σταθερή στα 0,5%. Η θερμοκρασία για τα τέσσερα πειράματα διατηρούνταν σταθερή στην τιμή 25-28°C. Δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η τιμή του παραμένει στην περιοχή του σημειώνοντας αμελητέα αύξηση της τάξης του 0,5 κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας του αποβλήτου. Η παροχή του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα παραμένει ρυθμισμένη στα 0,81lt/s.

### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Το απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές έντασης του ρεύματος: 5A, 10A και 20A, ενώ η τάση του ρεύματος ήταν 4V, 6V και 8V αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη NaCl διατηρούνταν σταθερή στα 4%. Η θερμοκρασία για τα τέσσερα πειράματα διατηρούνταν σταθερή στην τιμή των 25-28°C. Δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η παροχή του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα παραμένει ρυθμισμένη στα 0,81lt/s Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται παρακάτω.

#### 5.2.1. Χρώμα

Τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων κυμαινόταν στα 585 – 605nm. Παρακάτω φαίνεται το ποσοστό της απομάκρυνσης του χρώματος από το υγρό απόβλητο.

**Συνθετικό απόβλητο βαφείου**

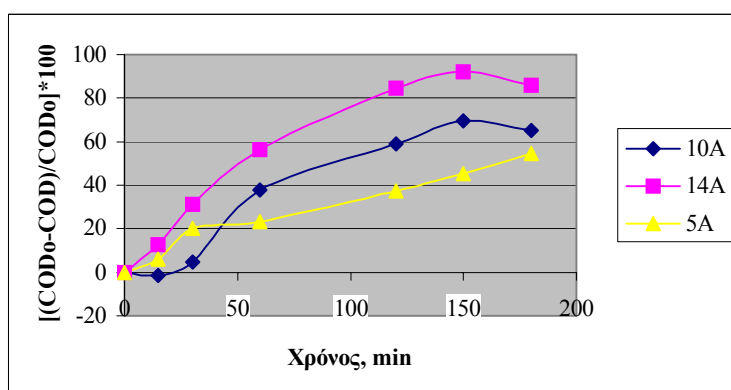
Ο αποχρωματισμός του αποβλήτου είναι πλήρης (100%) μετά το πέρας των τριών ωρών ηλεκτρόλυσης. Όπως φαίνεται και από τον παρακάτω πίνακα ο ρυθμός αποχρωματισμού αυξάνεται καθώς αυξάνει η ένταση του ρεύματος στην οποία λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση.

**Πίνακας 5.3.:** Ποσοστό (%) αποχρωματισμού του συνθετικού αποβλήτου, για διάφορες τιμές έντασης του ρεύματος.

Ένταση Ρεύματος (A)	5	10	14
Χρόνος κατεργασίας αποβλήτου (min)			
5	39,16 %	67,78 %	86,53 %
10	78,33 %	93,18 %	96,33 %
15	91,09 %	97,70 %	98,22 %
30	96,84 %	99,92 %	99,97 %
60	99,49 %	100 %	100 %

**Πραγματικό απόβλητο βαφείου**

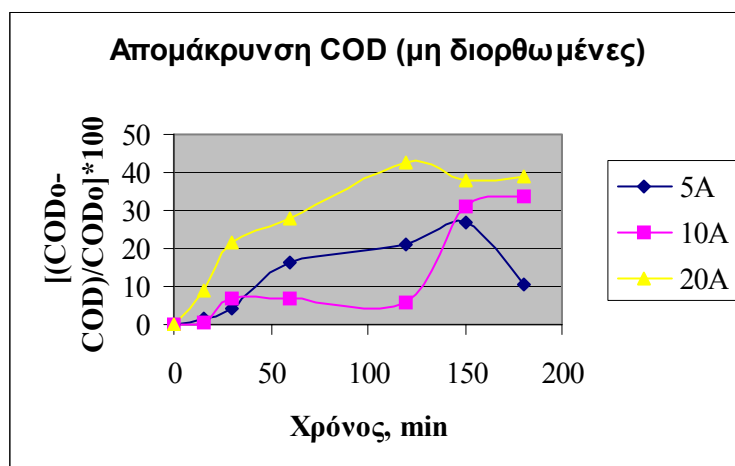
Από τα πρώτα τρία λεπτά της επεξεργασίας του αποβλήτου έχει κιόλας αλλάξει το χρώμα αυτού. Στα 15 λεπτά, οπότε λαμβάνεται το πρώτο δείγμα για τη μέτρηση του χρώματος, το ποσοστό αποχρωματισμού του αποβλήτου ξεπερνά το 97% και στις τρεις περιπτώσεις διαφορετικής έντασης του ρεύματος. Μετά το πέρας της κατεργασίας (3 ώρες) ο αποχρωματισμός είναι πλήρης και για τα τρία πειράματα.

**5.2.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)****Συνθετικό απόβλητο βαφείου**

**Σχήμα 5.13.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το συνθετικό απόβλητο, για διάφορες τιμές έντασης του ρεύματος.

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος τόσο αυξάνεται το ποσοστό απομάκρυνσης του COD, εξαιτίας των πιο έντονων συνθηκών ηλεκτρόλυσης. Έτσι σταδιακά αυξάνεται από 55%, 65%, 85% για ένταση ρεύματος 5A, 10A, και 14A αντίστοιχα.

#### Πραγματικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.14.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το πραγματικό απόβλητο, για διάφορες τιμές έντασης του ρεύματος.

Ομοίως με το συνθετικό απόβλητο βαφείου, έτσι και στο πραγματικό το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του COD αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του ρεύματος, στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση του αποβλήτου. Πιο συγκεκριμένα η απομάκρυνση του COD, μετά από τρεις ώρες ηλεκτρόλυσης, ανέρχεται στα 11%, 33%, 39% για ένταση ρεύματος 5A, 10A, και 20A αντίστοιχα.

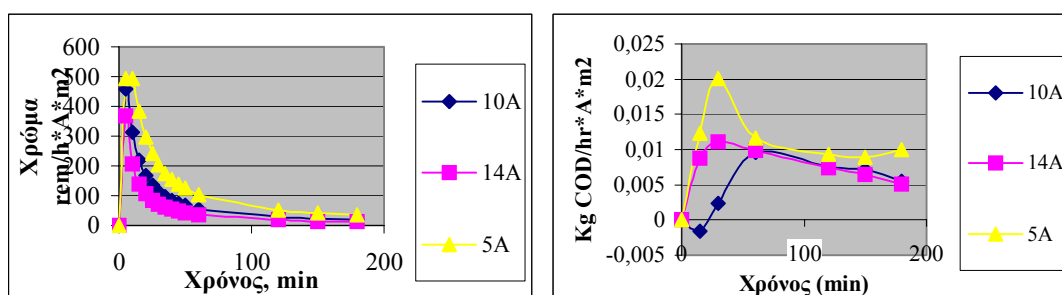
Παρατηρείται ότι το συνθετικό απόβλητο έχει σαφώς υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης COD από ότι το πραγματικό. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το πραγματικό απόβλητο δεν είναι ένα απλό υδατικό διάλυμα χρωμάτων, όπως το συνθετικό. Περιέχει κι άλλες ενώσεις, οι οποίες προέρχονται από τη λειτουργία του νηματοβαφείου και επιβαρύνουν με οργανικό φορτίο τα υγρά απόβλητα της διεργασίας βαφής των νημάτων.

Όπως είναι αναμενόμενο, αύξηση της έντασης του ρεύματος, αυξάνει το ρυθμό αποχρωματισμού όσο και το ρυθμό μείωσης του COD. Οι **Comninellis et al.** απέδειξαν ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση αρωματικών ενώσεων μπορεί να οδηγήσει στην άμεση παραγωγή CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια ηλεκτροδίου Pt-Ti. Η αύξηση της

έντασης δεν έχει θετικό αποτέλεσμα μόνο στην κινητική της οξείδωσης που συμβαίνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, αλλά εντείνει την παραγωγή οξειδωτικών παραγόντων στο κυρίως διάλυμα, όπως το  $H_2O_2$ , που συνεισφέρουν στην οξείδωση μέσα από παράλληλες αντιδράσεις.

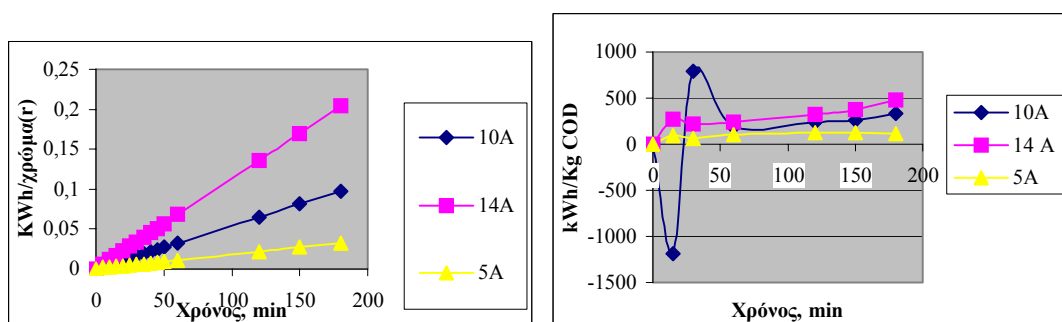
### 5.2.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.15.:** Απόδοση της ανόδου, κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές έντασης του ρεύματος.

Η απόδοση της ανόδου αυξάνεται καθώς μειώνεται η ένταση του ρεύματος στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση. Αυτό συμβαίνει τόσο όταν η απόδοση υπολογίζεται βάσει του χρώματος που απομακρύνεται όσο και βάσει του απομακρυνόμενου COD από το απόβλητο.

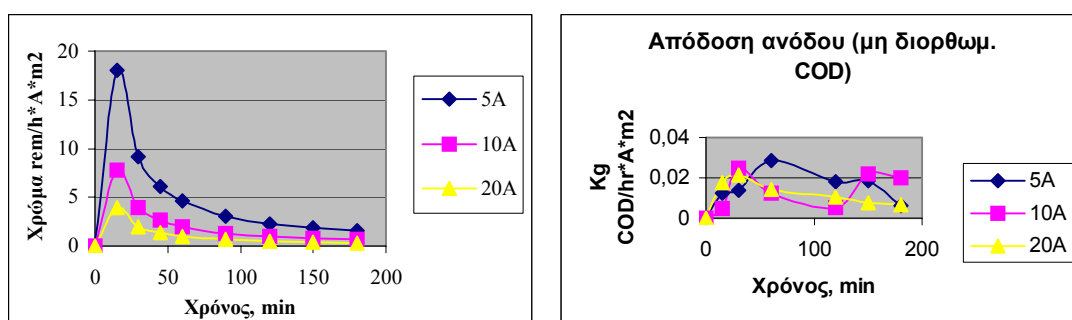


**Σχήμα 5.16.:** Ειδική κατανάλωση ενέργειας, κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές έντασης του ρεύματος.

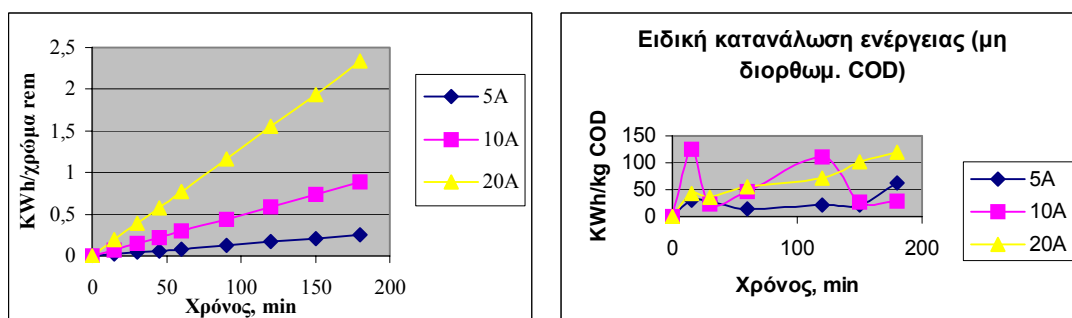


Παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ρεύματος στην οποία ηλεκτρολύεται το απόβλητο τόσο αυξάνεται η ειδική ενέργεια που καταναλώνεται από το σύστημα ηλεκτρόλυσης. Αυτό οφείλεται στο ότι απαιτούνται υψηλότερες τιμές τάσης ώστε να διέρχεται το απαιτούμενο ρεύμα (όλο και υψηλότερης έντασης) από το διάλυμα που ηλεκτρολύεται. Επιπρόσθετα, μπορεί να οφείλεται στην ανταγωνιστική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του νερού που κυριαρχεί σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος [Rao , 2001].

### Πραγματικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.17.:** Απόδοση της ανόδου, κατά την ηλεκτρόλυση του πραγματικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές έντασης του ρεύματος.



**Σχήμα 5.18.:** Ειδική κατανάλωση ενέργειας, κατά την ηλεκτρόλυση του πραγματικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές έντασης του ρεύματος.

Παρατηρείται ότι η απόδοση της ανόδου αυξάνεται καθώς μειώνεται η ένταση του ρεύματος στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση. Αυτό συμβαίνει τόσο

όταν η απόδοση υπολογίζεται βάσει του χρώματος που απομακρύνεται όσο και βάσει του απομακρυνόμενου COD από το απόβλητο.

Επιπρόσθετα, όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ρεύματος στην οποία ηλεκτρολύεται το απόβλητο τόσο αυξάνεται η ειδική ενέργεια που καταναλώνεται από το σύστημα ηλεκτρόλυσης. Η καμπύλη ειδικής κατανάλωσης ενέργειας βάσει του απομακρυνόμενου COD παρουσιάζει πολλές διακυμάνσεις. Αυτές οφείλονται στο ότι η μέθοδος μέτρησης του COD, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, δεν έχει μεγάλη ακρίβεια.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η συνολική κατανάλωση ενέργειας, για κάθε πείραμα, μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης.

**Πίνακας 5.4.:** Συνολική κατανάλωση ενέργειας για το συνθετικό και το πραγματικό απόβλητο.

Ένταση Ρεύματος (A)	5	10	14	20
Συνολική κατανάλωση ενέργειας				
Συνθετικό απόβλητο (KWh)	0,18	0,57	1,05	—
Πραγματικό απόβλητο (KWh)	0,06	0,18	—	0,48

Το συνθετικό απόβλητο απαιτεί μεγαλύτερα ποσά ενέργειας γιατί η ηλεκτρόλυση γίνεται μόλις με 0,5% αλάτι. Το πραγματικό απόβλητο ηλεκτρολύθηκε με 4% αλάτι σε διαφορετικές τιμές έντασης του ρεύματος. Παρόλα αυτά, φαίνεται ότι η συνολική κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται όσο αυξάνεται η ένταση του ρεύματος καθώς απαιτείται μεγαλύτερη τάση στην τροφοδοσία του ηλεκτρικού ρεύματος ώστε να επιτευχθούν αυτές οι τιμές έντασης.

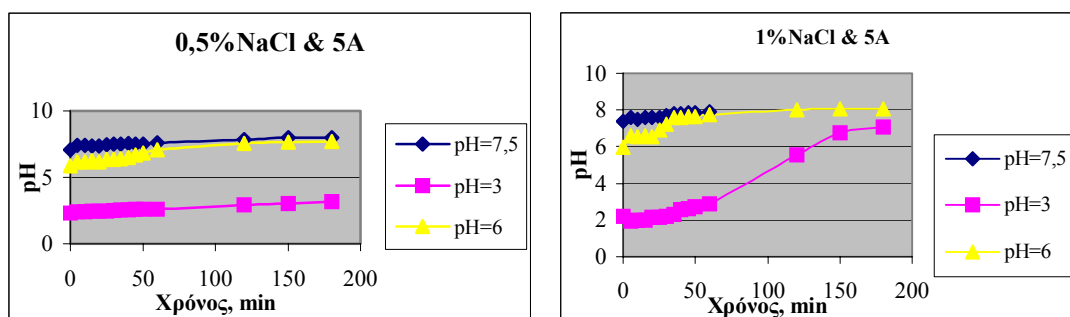
Συμπερασματικά, για την ηλεκτρολυτική επεξεργασία του συνθετικού αλλά και του πραγματικού αποβλήτου, απαιτείται μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε υψηλές τιμές έντασης του ρεύματος.

### 5.3. Επίδραση του pH

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Το υγρό απόβλητο ηλεκτρολύθηκε μετά από ρύθμιση της αρχικής τιμής του pH. Πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα όπου το pH είχε ρυθμιστεί στις τιμές 3 και 6 αντιστοίχως. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας η τιμή του pH

συνήθως αυξάνεται έως ότου εξισωθεί με την τιμή pH που έχει το συνθετικό απόβλητο προτού αυτό υποστεί ρύθμιση. Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του pH κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων ηλεκτρολύθηκε απόβλητο αλατότητας 0,5% NaCl υπό σταθερή ένταση ρεύματος 5A. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων ηλεκτρολύθηκε απόβλητο αλατότητας 1% NaCl υπό σταθερή ένταση ρεύματος 5A. Η ρύθμιση του pH του υγρού αποβλήτου έγινε με την προσθήκη λίγων σταγόνων διαλύματος  $H_2SO_4$ . Η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στην τιμή των 25-28°C. Η παροχή του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα παραμένει ρυθμισμένη στα 0,81 lt/s. Η μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του αποβλήτου, φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα.



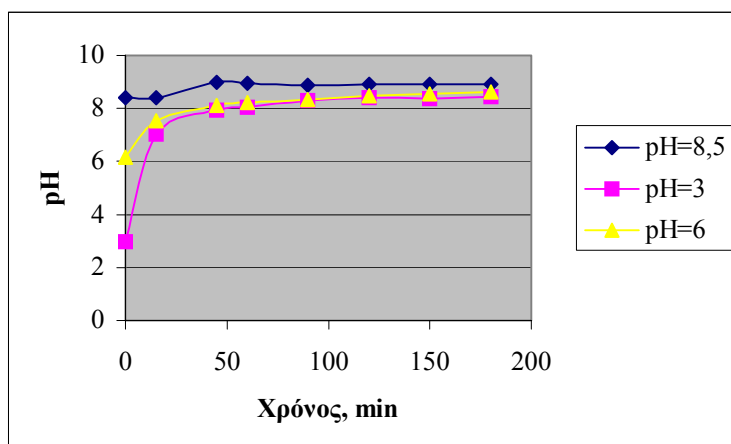
**Σχήμα 5.19.:** Μεταβολή του pH κατά την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου, για διάφορες ρυθμίσεις της αρχικής τιμής pH του αποβλήτου, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης (α) 0,5% NaCl & 5A και (β) 1% NaCl & 5A.

Η σταδιακή αύξηση του pH εξηγείται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της οξείδωσης παράγονται περισσότερα ιόντα  $OH^-$  από ότι  $H^+$ , με αποτέλεσμα τη μετάβαση του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες.

### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Το υγρό απόβλητο ηλεκτρολύθηκε μετά από ρύθμιση της αρχικής τιμής του pH. Πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα όπου το pH είχε ρυθμιστεί στις τιμές 3 και 6 αντιστοίχως. Η ρύθμιση του pH του υγρού αποβλήτου έγινε με την προσθήκη λίγων σταγόνων διαλύματος  $H_2SO_4$ . Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας η τιμή του pH συνήθως αυξάνεται έως ότου εξισωθεί με την τιμή pH που έχει το συνθετικό απόβλητο προτού αυτό υποστεί ρύθμιση. Ηλεκτρολύθηκε απόβλητο αλατότητας 4% NaCl υπό σταθερή ένταση ρεύματος 20A. Η θερμοκρασία

διατηρούνταν σταθερή στην τιμή των 25-28°C. Η παροχή του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα παραμένει ρυθμισμένη στα 0,81 lt/s. Παρακάτω φαίνεται η μεταβολή του pH με την πάροδο του χρόνου.



**Σχήμα 5.20.:** Μεταβολή του pH κατά την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου, για διάφορες ρυθμίσεις της αρχικής τιμής pH του αποβλήτου, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης 4% NaCl & 20A.

### 5.3.1. Χρώμα

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων κυμαίνονταν στα 585 – 605nm.

**Πίνακας 5.5.:** Ποσοστό (%) αποχρωματισμού του συνθετικού αποβλήτου, για διάφορες αρχικές τιμές pH αυτού, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης (1%NaCl & 5A).

Αρχική τιμή pH Χρόνος κατεργασίας αποβλήτου (min)	7,5 (1%NaCl & 5A)	3 (1%NaCl & 5A)	6 (1%NaCl & 5A)
5	49,79 %	66,91 %	66,57 %
10	93,49 %	94,91 %	93,98 %
15	96,42 %	98,17 %	97,58 %
30	99,26 %	99,84 %	99,69 %
60	100 %	100 %	99,96 %

**Πίνακας 5.6.:** Ποσοστό (%) αποχρωματισμού του συνθετικού αποβλήτου, για διάφορες αρχικές τιμές pH αυτού, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης (0,5%NaCl & 5A).

Αρχική τιμή pH Χρόνος κατεργασίας αποβλήτου (min)	7,5 (0,5%NaCl & 5A)	3 (0,5%NaCl & 5A)	6 (0,5%NaCl & 5A)
5	39,16 %	19,40 %	39,84 %
10	78,33 %	67,78 %	84,65 %
15	91,09 %	91,86 %	90,92 %
30	96,78 %	98,82 %	96,56 %
60	99,49 %	99,96 %	99,44 %

Ο αποχρωματισμός του αποβλήτου είναι πλήρης (100%) μετά το πέρας των τριών ωρών ηλεκτρόλυσης. Όπως φαίνεται και από τους παραπάνω πίνακες ο ρυθμός αποχρωματισμού αυξάνεται για μικρότερες αρχικές τιμές pH του αποβλήτου. Επιπρόσθετα, η απομάκρυνση του χρώματος πραγματοποιείται πιο γρήγορα στις πιο έντονες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή 1%NaCl και 5A.

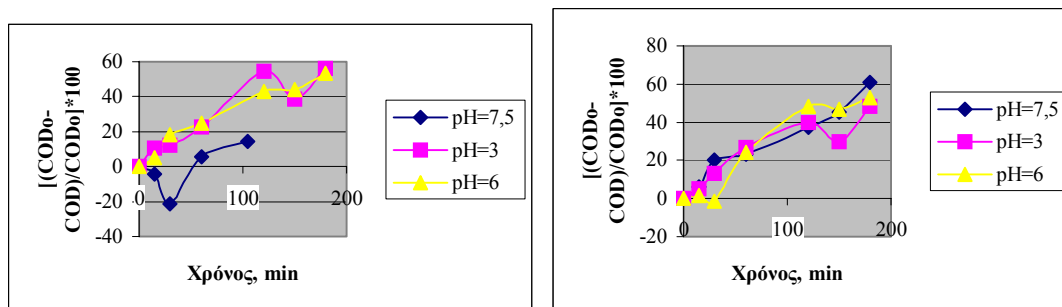
#### **Πραγματικό απόβλητο βαφείου**

Τα μήκη κύματος μεγίστης απορρόφησης, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων κυμαινόταν στα 585 – 605nm. Από τα πρώτα τρία λεπτά της επεξεργασίας του αποβλήτου έχει κιόλας αλλάξει το χρώμα αυτού. Έτσι, στα 15min, οπότε και λαμβάνεται το πρώτο δείγμα, το ποσοστό αποχρωματισμού του αποβλήτου ξεπερνά το 99% και στις τρεις περιπτώσεις ρύθμισης του pH διαλύματος του αποβλήτου. Μετά το πέρας της κατεργασίας (3 ώρες) ο αποχρωματισμός είναι πλήρης και για τα τρία πειράματα.

#### **5.3.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)**

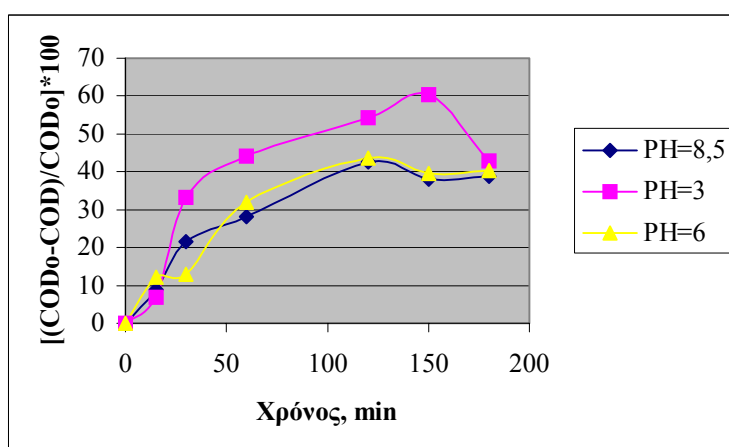
##### **Συνθετικό απόβλητο βαφείου**

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του COD των δειγμάτων αποβλήτου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης φαίνονται παρακάτω.



**Σχήμα 5.21.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το συνθετικό απόβλητο, για διάφορες ρυθμίσεις της αρχικής τιμής pH του αποβλήτου, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης (α) 1% NaCl & 5A και (β) 0,5% NaCl & 5A.

### Πραγματικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.7.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το πραγματικό απόβλητο, για διάφορες ρυθμίσεις της αρχικής τιμής pH του αποβλήτου, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης 4% NaCl & 20A.

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του COD δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αρχική τιμή pH του συνθετικού αποβλήτου. Αντίθετα, στο πραγματικό απόβλητο η απομάκρυνση COD είναι εμφανώς μεγαλύτερη όταν το διάλυμα έχει αρχική τιμή 3. Γενικά, η τιμή του pH δεν επηρεάζει την παραγωγή χλωρίου και την απόδοση της οξειδωτικής διεργασίας για αρχικές τιμές από 4.0-10.0 [Rajkumar, 2004].

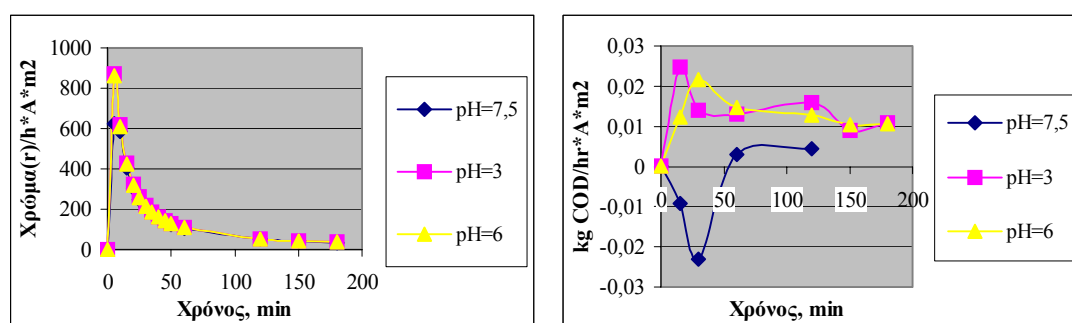
### 5.3.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Όσον αφορά την ειδική κατανάλωση ενέργειας είναι περίπου η ίδια και για τις τρεις περιπτώσεις των διαφορετικών αρχικών τιμών pH (7.5, 3, 6). Αυτό ισχύει και για τις δυο σειρές πειραμάτων ηλεκτρόλυσης, οι οποίες πραγματοποιούνται σε (α) 1% NaCl & 5A και (β) 0,5% NaCl & 5A. Μόνο στην περίπτωση αρχικού pH=3 είναι λίγο μικρότερη η ειδική κατανάλωση ενέργειας, που αναφέρεται στο χρώμα που έχει απομακρυνθεί.

Για 0,5% NaCl & 5A, η απόδοση της ανόδου μεταβάλλεται με τον ίδιο ρυθμό για όλες τις αρχικές τιμές pH του διαλύματος.

Για 1% NaCl & 5A, η απόδοση της ανόδου φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα.

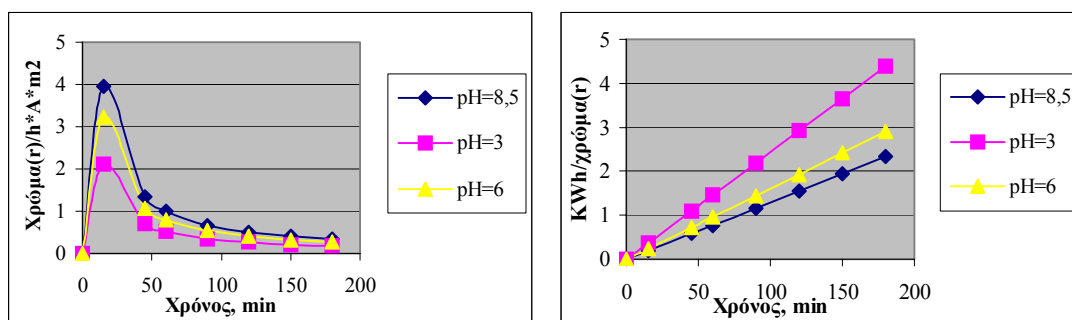


**Σχήμα 5.22.:** Απόδοση της ανόδου, κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου με 1% NaCl και 5A, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες ρυθμίσεις της αρχικής τιμής pH του αποβλήτου.

#### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Ως προς την ποσότητα του απομακρυνόμενου COD η μεταβολή της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας και η απόδοση της ανόδου είναι περίπου ίδιες για όλες τις αρχικές τιμές pH του αποβλήτου.

Ως προς το χρώμα που απομακρύνεται από το απόβλητο, η ειδική κατανάλωση ενέργειας και η απόδοση της ανόδου φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



**Σχήμα 5.23.:** (α) Απόδοση της ανόδου και (β) ειδική κατανάλωση ενέργειας, κατά την ηλεκτρόλυση του πραγματικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση του χρώματος του COD, για διάφορες ρυθμίσεις της αρχικής τιμής pH του αποβλήτου.

Η απόδοση της ανόδου για αρχικό pH=7,5 είναι χαμηλότερη από αυτή που έχει το ηλεκτρολυόμενο συνθετικό απόβλητο για pH=3 και pH=6. Αντίθετα, η απόδοση της ανόδου για αρχικό pH=8,5 είναι υψηλότερη από αυτή που έχει το ηλεκτρολυόμενο απόβλητο για pH=3 και pH=6.

Η συνολική κατανάλωση ενέργειας για το πραγματικό απόβλητο είναι σταθερή για κάθε πείραμα ηλεκτρόλυσης και ίση με 0,48kWh. Στο συνθετικό απόβλητο η συνολική κατανάλωση ενέργειας φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.8.:** Συνολική κατανάλωση ενέργειας για το συνθετικό απόβλητο, για διάφορες ρυθμίσεις της αρχικής τιμής pH, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

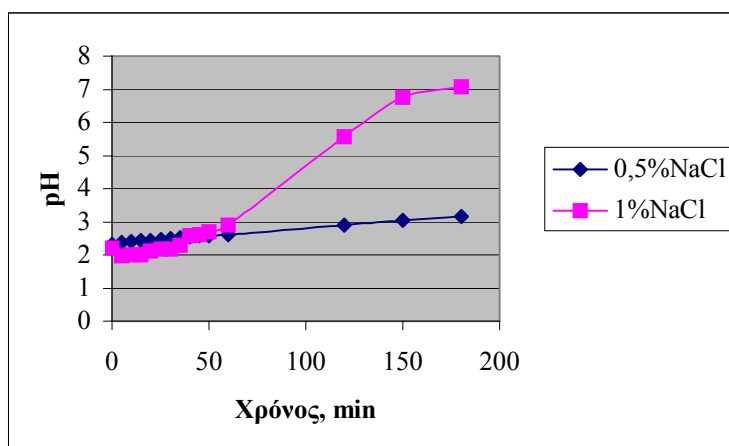
Αρχική τιμή pH αποβλήτου	7,5	6	3
Συνολική κατανάλωση ενέργειας			
0,5% NaCl & 5A (KWh)	0,18	0,165	0,15
1% NaCl & 5A (KWh)	0,12	0,12	0,105

Συμπερασματικά, η μεταβολή της αρχικής τιμής pH του αποβλήτου δεν επηρεάζει σημαντικά την αποδοτικότητα της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του αποβλήτου. Το ποσοστό απομάκρυνσης COD και η ενέργεια που καταναλώνεται δε μεταβάλλονται σημαντικά, ο αποχρωματισμός είναι πλήρης και γρήγορος σε κάθε περίπτωση. Ωστόσο, στο πραγματικό απόβλητο βαφείου παρατηρείται αύξηση του βαθμού απομάκρυνσης COD για αρχική τιμή pH=3, αν και παρατηρείται μεγαλύτερη ειδική κατανάλωση ενέργειας.



#### 5.3.4. Αλληλεπίδραση του pH και της συγκέντρωσης του NaCl

Για αρχική τιμή pH=3 η αλατότητα του συνθετικού αποβλήτου επηρεάζει τον ρυθμό μεταβολής του pH κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε NaCl προκαλεί μεγάλη αύξηση (~70%) της τιμής pH του αποβλήτου. Σε χαμηλότερες τιμές αλατότητα η αύξηση του pH δεν είναι μεγάλη (~10%) κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.



**Σχήμα 5.24.:** Μεταβολή της τιμής του pH κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου, με αρχική ρύθμιση αυτού σε pH=3, για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (NaCl).

#### 5.4. Επίδραση της παροχής της αντλίας

##### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Το υγρό απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε δυο διαφορετικές τιμές της παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, δηλαδή στα 0,81lt/s και 0,65lt/s. Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της παροχής της αντλίας ανακυκλοφορίας στον αντιδραστήρα κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων ηλεκτρολύθηκε απόβλητο αλατότητας 0,5% NaCl υπό σταθερή ένταση ρεύματος 10A. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων ηλεκτρολύθηκε απόβλητο αλατότητας 1% NaCl υπό σταθερή ένταση ρεύματος 5A. Η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στην τιμή των 25-27°C.

##### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Το υγρό απόβλητο ηλεκτρολύθηκε σε δυο διαφορετικές τιμές της παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, δηλαδή στα 0,81lt/s και 0,65lt/s. Το

απόβλητο ηλεκτρολύθηκε με συγκέντρωση σε NaCl 4%, υπό σταθερή ένταση ρεύματος 20A. Η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στην τιμή των 25-27°C. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται παρακάτω

#### 5.4.1. Χρώμα

##### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων κυμαίνονταν στα 585 – 605nm.

**Πίνακας 5.9.:** Ποσοστό (%) αποχρωματισμού του συνθετικού αποβλήτου, για διάφορες τιμές παροχής της αντλίας, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Παροχή (lt/s) Χρόνος κατεργασίας αποβλήτου (min)	0,81lt/s (1%NaCl & 5A)	0,65lt/s (1%NaCl & 5A)	0,81lt/s (0,5%NaCl & 10A)	0,65lt/s (0,5%NaCl & 10A)
5	57,17 %	70,89 %	67,78 %	64,86 %
10	93,49 %	93,46 %	93,18 %	94,86 %
15	96,42 %	96,33 %	97,70 %	96,69 %
30	99,26 %	99,35 %	99,92 %	99,25 %
60	100 %	99,96 %	100 %	99,96 %

##### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

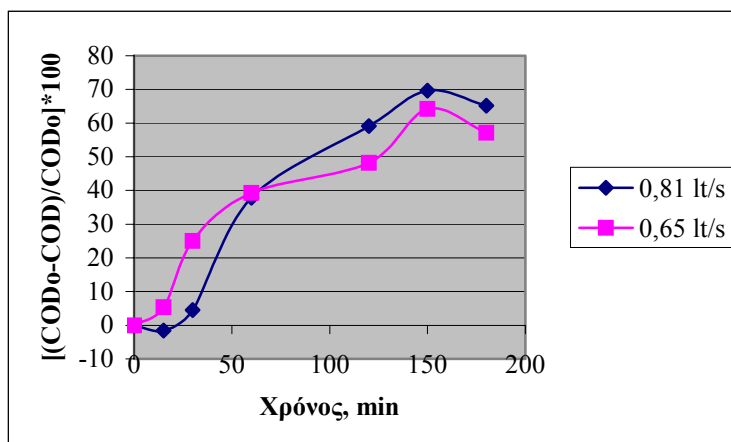
**Πίνακας 5.10.:** Ποσοστό (%) αποχρωματισμού του πραγματικού αποβλήτου, για διάφορες τιμές παροχής της αντλίας, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Παροχή (lt/s) Χρόνος κατεργασίας αποβλήτου (min)	0,81lt/s (4%NaCl & 20A)	0,65lt/s (4%NaCl & 20A)
15	99,23 %	96,25 %
30	98,65 %	98,55 %
60	100,00 %	98,65 %

Από τους πίνακες 5.9 και 5.10 παρατηρείται ότι ο αποχρωματισμός του αποβλήτου είναι λίγο πιο αργός όταν η παροχή του στον αντιδραστήρα είναι μικρή. Εντούτοις, επειδή από τα πρώτα 10min της διεργασίας ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται σε ικανοποιητικό ποσοστό (>93%), η αποδοτικότητα της μεθόδου θεωρείται ικανοποιητική τόσο στην υψηλή όσο και στη χαμηλή παροχή αποβλήτου.

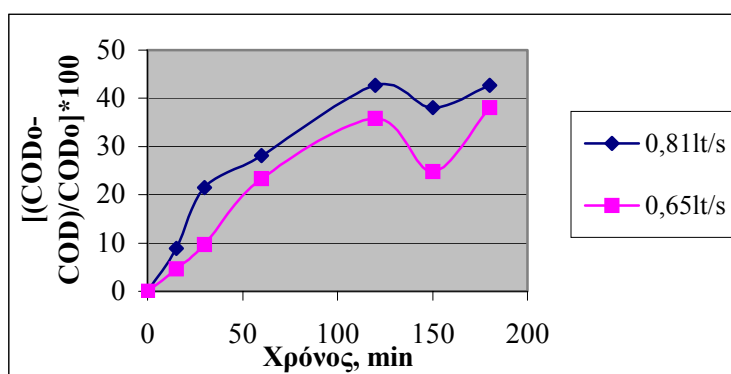
#### 5.4.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

##### Συνθετικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.25.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το συνθετικό απόβλητο, για διάφορες τιμές παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης 0,5% NaCl & 10A.

##### Πραγματικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.26.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το πραγματικό απόβλητο, για διάφορες τιμές παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, υπό σταθερές συνθήκες ηλεκτρόλυσης 4% NaCl & 20A.

Το ποσοστό απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερο για υψηλή παροχή αποβλήτου 0,81 lt/s στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα. Αυτό φαίνεται τόσο κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού όσο και του πραγματικού αποβλήτου.

Η ταχύτητα διέλευσης του αποβλήτου από τον αντιδραστήρα επηρεάζει την γρήγορη κατανάλωση χλωρίου. Η ενεργή κατανάλωση χλωρίου, δηλαδή αυτή που οφείλεται σε αντιδράσεις με τα συστατικά του διαλύματος και τα τοιχώματα του συστήματος, διακρίνεται σε δυο τύπους: τη γρήγορη κατανάλωση χλωρίου που γίνεται λόγω αντιδράσεων με κάποιες ουσίες στο νερό και την κινητικά πιο αργή κατανάλωση χλωρίου που οφείλεται σε αντιδράσεις με άλλες διαλυμένες ενώσεις, αιωρούμενα σωματίδια και με τα τοιχώματα των σωληνώσεων [Kraft, 1999]. Εάν η συγκέντρωση ενεργού χλωρίου είναι σταθερή αλλά μειωθεί η ταχύτητα διέλευσης, λιγότερες ουσίες που προκαλούν τη γρήγορη κατανάλωση χλωρίου θα περάσουν και θα αντιδράσουν στον ίδιο χρόνο. Γενικά, όσο μικρότερη είναι η ταχύτητα διέλευσης τόσο μικρότερη η παραγωγή ενεργού χλωρίου. Στο γεγονός αυτό οφείλεται η μικρότερη απόδοση της ηλεκτροχημικής οξειδωσης σε χαμηλή τιμή παροχής της αντλίας.

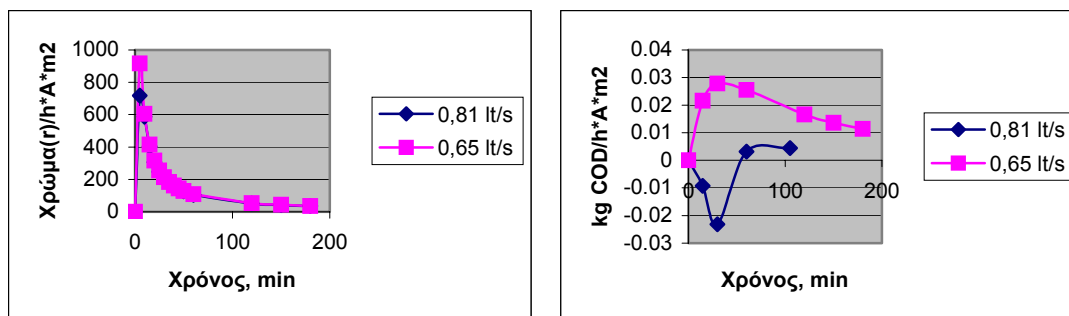
Ακόμη, παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σημειώνεται μέσα στις δυο πρώτες ώρες της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας του αποβλήτου. Αυτό εξηγείται από την παρουσία εύκολα διασπάσιμου οργανικού φορτίου, που μπορεί να απομακρυνθεί σχετικά εύκολα στην αρχή της ηλεκτρόλυσης. Στη συνέχεια η απομάκρυνση του COD γίνεται με αργότερο ρυθμό.

#### **5.4.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας**

##### **Συνθετικό απόβλητο βαφείου**

Για ηλεκτρόλυση του αποβλήτου με 0,5% NaCl και 10A η ειδική κατανάλωση ενέργειας μεταβάλλεται με τον ίδιο ρυθμό για όλες τις τιμές παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα τόσο ως προς την απομάκρυνση του χρώματος όσο και του COD. Ωστόσο, η απόδοση της ανόδου είναι λίγο υψηλότερη, ως προς την απομάκρυνση του COD, για παροχή του αποβλήτου ίση με 0,81lt/s.

Για ηλεκτρόλυση του αποβλήτου με 1% NaCl και 5A, η ειδική κατανάλωση ενέργειας μεταβάλλεται με τον ίδιο ρυθμό για όλες τις τιμές παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα τόσο ως προς την απομάκρυνση του χρώματος όσο και του COD. Η απόδοση της ανόδου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα.

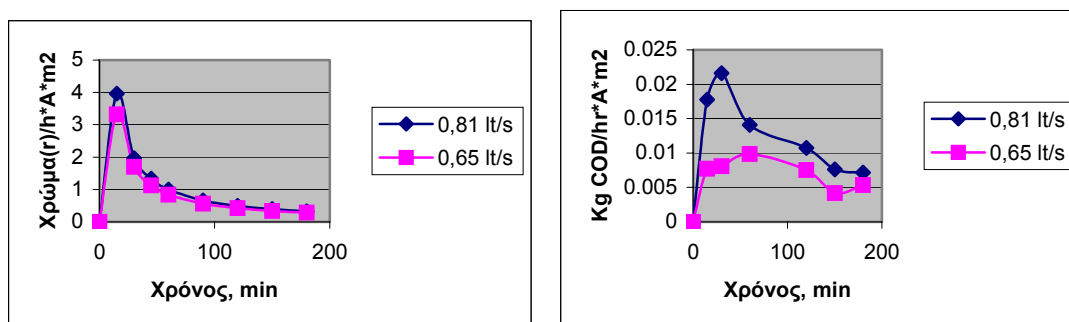


**Σχήμα 5.27.:** Απόδοση της ανόδου, κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου υπό σταθερές συνθήκες 1% NaCl & 5A, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα.

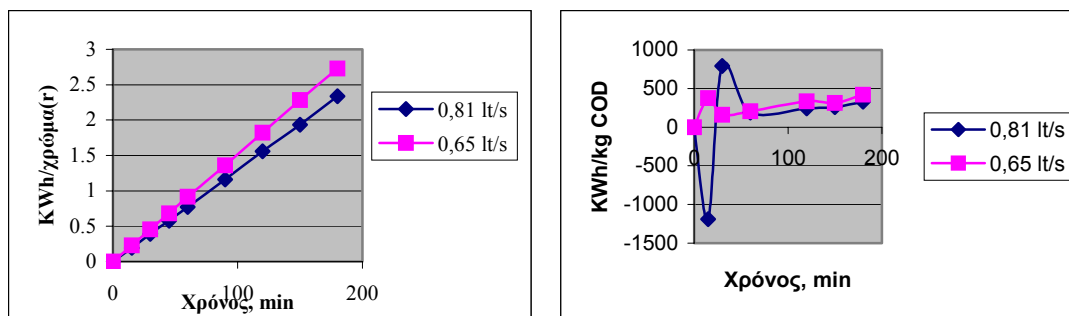
Η συνολική κατανάλωση ενέργειας, μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης υπό 1% NaCl & 5A, είναι σταθερή για κάθε πείραμα και ίση με 0,12 KWh. Ενώ στο συνθετικό απόβλητο το οποίο ηλεκτρολύεται για 3 ώρες υπό σταθερές συνθήκες 0,5% NaCl & 10A, η συνολική κατανάλωση ενέργειας είναι 0,57 KWh, για παροχή του αποβλήτου 0,81lt/s και 0,54 KWh για παροχή 0,65lt/s.

Αξίζει λοιπόν να σημειωθεί ότι η ηλεκτρόλυση σε υψηλή αλατότητα (1% NaCl) η ηλεκτρόλυση είναι πολύ πιο ανταγωνιστική από άποψη κατανάλωσης ενέργειας. Σε αυτή την αλατότητα η απόδοση της ανόδου είναι πιο υψηλή για τη χαμηλή παροχή του αποβλήτου στον αντιδραστήρα.

### Πραγματικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.28.:** Απόδοση της ανόδου, κατά την ηλεκτρόλυση του πραγματικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα.



**Σχήμα 5.29.:** Ειδική κατανάλωση ενέργειας, κατά την ηλεκτρόλυση του πραγματικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορες τιμές παροχής του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα.

Η συνολική κατανάλωση ενέργειας για το πραγματικό απόβλητο, μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης είναι σταθερή για κάθε πείραμα και ίση με 0,48 KWh. Από τα παραπάνω σχήματα φαίνεται ότι σε χαμηλές παροχές η απόδοση της ανόδου μειώνεται, σε αντίθεση με το συνθετικό απόβλητο.

### 5.5. Επίδραση του ηλεκτρολύτη

Το είδος του ηλεκτρολύτη επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της ηλεκτρόλυσης. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι το NaCl. Οι  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  είναι επίσης γνωστοί ηλεκτρολύτες. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η δράση των  $\text{FeCl}_3$  και  $\text{FeSO}_4$  συγκριτικά με το NaCl.

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων ηλεκτρολύθηκε δείγμα απόβλητου με αλατότητα 0,5% NaCl και δείγμα απόβλητου αλατότητας 0,77%  $\text{FeCl}_3$ . Η περιεκτικότητα σε αλάτι για τα δυο πειράματα επιλέχθηκε έτσι ώστε να υπάρχει η ίδια ποσότητα χλωρίου στα ηλεκτρολυόμενα αποβλήτα. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων ηλεκτρολύθηκε απόβλητο αλατότητας 0,77%  $\text{FeCl}_3$ , το οποίο συγκρίθηκε με απόβλητο αλατότητας 0,79%  $\text{FeSO}_4$ . Στα δυο παραπάνω πειράματα ηλεκτρόλυσης η ποσότητα του προστιθέμενου Fe ήταν ίδια. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό σταθερή ένταση ρεύματος 5A και θερμοκρασία 25-27°C. Η παροχή του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα παρέμεινε ρυθμισμένη στα 0,81lt/s.

Στα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε  $\text{FeCl}_3$  και  $\text{FeSO}_4$  παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κολλοειδών, τα οποία με την πάροδο μερικών ωρών, κι ενώ τα λαμβανόμενα δείγματα βρισκόταν σε ηρεμία, σχημάτιζαν δυο φάσεις (Παράρτημα, εικ. 8.2 & 8.3):

- Φάση ιζήματος, με το χαρακτηριστικό χρώμα των ενώσεων του σιδήρου.
- Φάση υπερκείμενου υγρού, του οποίου η θολότητα μειωνόταν με το πέρασμα του χρόνου.

Κατά την προσθήκη των διαφορετικών ηλεκτρολυτών στο διάλυμα του αποβλήτου παρατηρείται μεταβολή στην τιμή pH αυτού. Η μεταβολή αυτή καταγράφεται στον παρακάτω πίνακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης (180min) το αρχικό αυτό pH δε μεταβάλλεται σημαντικά και μπορεί να θεωρηθεί ότι παραμένει σταθερό στην αρχική του τιμή.

**Πίνακας 5.12.:** Τιμές pH του συνθετικού αποβλήτου πριν και μετά την προσθήκη ηλεκτρολύτη σε αυτό, για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη	pH
Χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη	7,0
0,5% NaCl	7,5
0,77% $\text{FeCl}_3$	2,0
0,79% $\text{FeSO}_4$	3,0

### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

Πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα ηλεκτρολύθηκε δείγμα αποβλήτου αλατότητας 3,7%  $\text{FeCl}_3$ , το οποίο συγκρίθηκε με απόβλητο αλατότητας 3,5%  $\text{FeSO}_4$ . Στα δυο παραπάνω πειράματα ηλεκτρόλυσης η ποσότητα του προστιθέμενου Fe ήταν ίδια. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό σταθερή ένταση ρεύματος 20A και θερμοκρασία 25-27°C. Η παροχή του αποβλήτου στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα παρέμεινε ρυθμισμένη στα 0,81lt/s. Στον παρακάτω πίνακα σημειώνεται η μεταβολή pH του αποβλήτου μετά την προσθήκη ηλεκτρολύτη.

**Πίνακας 5.13.:** Τιμές pH του πραγματικού αποβλήτου πριν και μετά την προσθήκη ηλεκτρολύτη σε αυτό, για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη	pH
Χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη	9
3,7% FeCl <sub>3</sub>	1,6
3,5% FeSO <sub>4</sub>	2,5

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δημιουργείται αφρός στο δοχείο ανακυκλοφορίας, ο οποίος σταδιακά διασπάται με την εξέλιξη της διεργασίας. Ο αφρός περιέχει σε διασπορά τα πολύ λεπτά αιωρούμενα σωματίδια. Κι επειδή με την προσθήκη ηλεκτρολυτών όπως ο FeCl<sub>3</sub> και ο FeSO<sub>4</sub> κατακάθεται ίζημα (δηλαδή το υγρό απόβλητο περιέχει πολλά αιωρούμενα στερεά), η ποσότητα του αφρού που δημιουργείται στο δοχείο ανακυκλοφορίας είναι εμφανώς πολύ μεγαλύτερη από αυτή που δημιουργείται στις άλλες σειρές πειραμάτων ηλεκτρόλυσης του πραγματικού αποβλήτου.

### 5.5.1. Χρώμα

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου

Το χρώμα μετράται στο μήκος κύματος όπου έχει τη μέγιστη απορρόφηση το απόβλητο προτού προστεθεί σ' αυτό FeCl<sub>3</sub> ή FeSO<sub>4</sub>. Έτσι, αποφεύγεται η μέτρηση του χρώματος που προσδίδει ο Fe στο απόβλητο αφού αυτό απορροφά σε άλλα μήκη κύματος που είναι 400nm για τον FeCl<sub>3</sub> και <300nm για τον FeSO<sub>4</sub>.

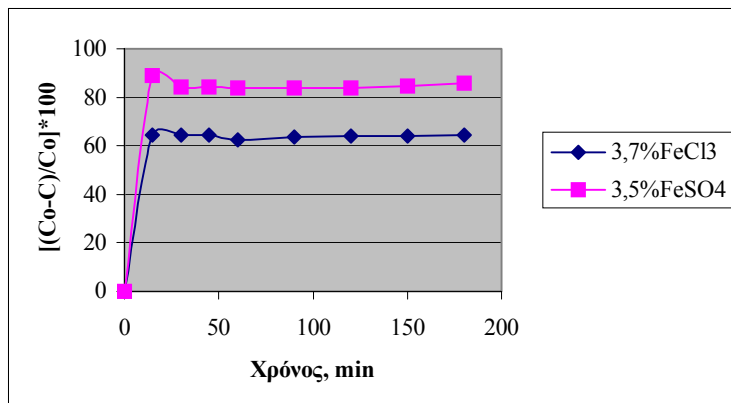
**Πίνακας 5.14.:** Ποσοστό (%) αποχρωματισμού του συνθετικού αποβλήτου, για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη Χρόνος κατεργασίας αποβλήτου (min)	0,5% NaCl	0,77% FeCl <sub>3</sub>	0,79% FeSO <sub>4</sub>
5	39,16 %	56,79 %	6,34 %
10	78,33 %	89,96 %	9,70 %
15	91,09 %	92,66 %	14,09 %
30	96,84 %	96,35 %	25,89 %
60	99,49 %	98,25 %	46,68 %
120	99,98 %	98,74 %	75,02 %
180	100 %	99,04 %	84,80 %



Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι ο αποχρωματισμός του αποβλήτου είναι πολύ πιο γρήγορος όταν χρησιμοποιούνται  $\text{FeCl}_3$  ή  $\text{NaCl}$  ως ηλεκτρολύτες.

### Πραγματικό απόβλητο βαφείου

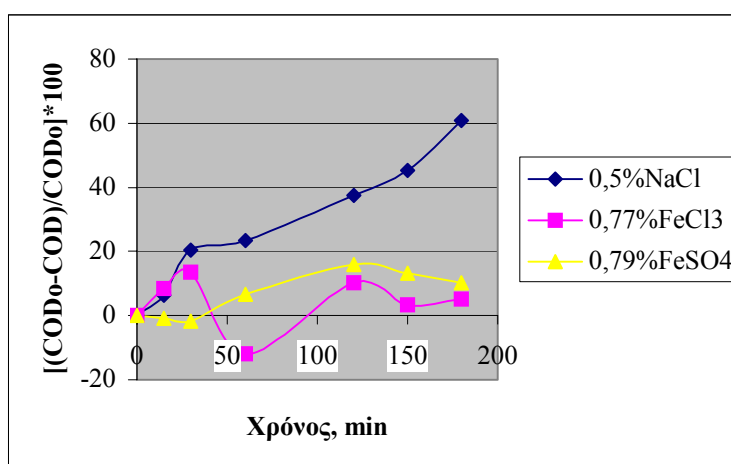


**Σχήμα 5.30.:** Ποσοστό απομάκρυνση χρώματος, κατά την ηλεκτρόλυση του πραγματικού αποβλήτου, για διάφορα είδη ηλεκτρολυτών.

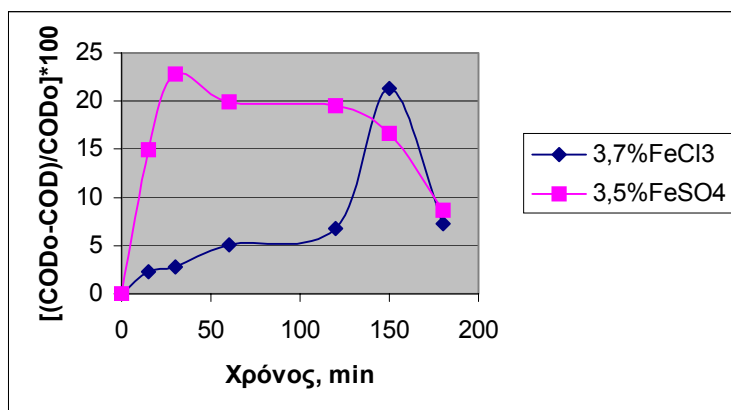
Όπως και στο συνθετικό απόβλητο έτσι και στο πραγματικό, ο  $\text{FeCl}_3$  απομακρύνει το χρώμα σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι ο  $\text{FeSO}_4$ .

### 5.5.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

#### Συνθετικό απόβλητο βαφείου



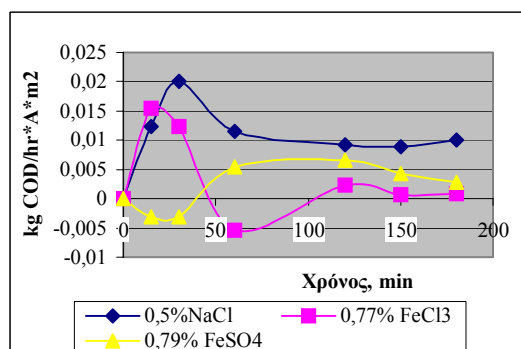
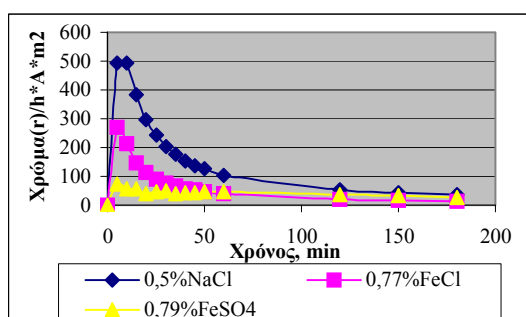
**Σχήμα 5.31.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το συνθετικό απόβλητο, για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Πραγματικό απόβλητο βαφείου

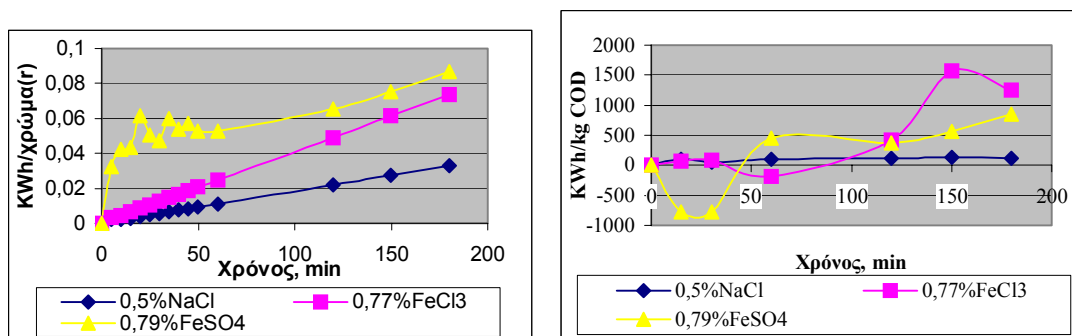
**Σχήμα 5.32.:** Ποσοστό απομάκρυνσης COD από το πραγματικό απόβλητο, για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Στα παραπάνω σχήματα παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του COD είναι σαφώς μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης το NaCl. Αυτό φανερώνει ότι ο μηχανισμός οξείδωσης με σχηματισμό του αντιδραστηρίου Fenton, στο διάλυμα του αποβλήτου κατά την προσθήκη FeSO<sub>4</sub> ή FeCl<sub>3</sub>, δεν ενισχύει την απορρύπανση αυτού. Αυτός, θεωρείται μικρότερης σημασίας λόγω του ότι το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> πρέπει πρώτα να παραχθεί μέσα στο σύστημα, σε αντίθεση με άλλα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων, όπου το αντιδραστήριο Fenton εισάγεται απευθείας στο διάλυμα.

## 5.5.3. Απόδοση ανόδου και Κατανάλωση ενέργειας

Συνθετικό απόβλητο βαφείου

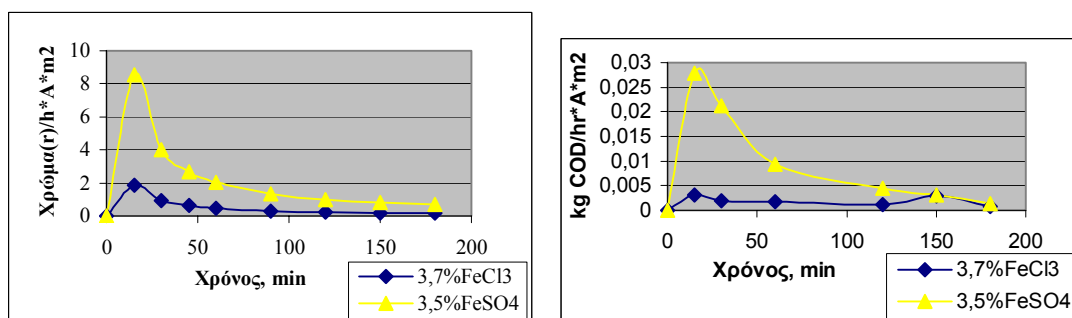
**Σχήμα 5.33.:** Απόδοση της ανόδου, κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορους ηλεκτρολύτες.



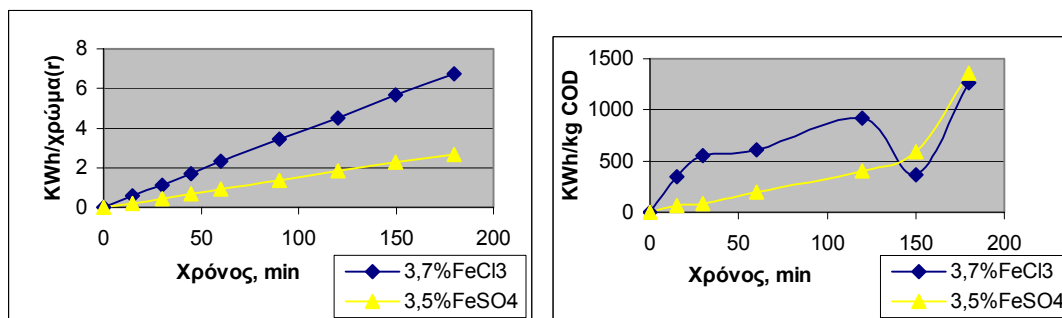
**Σχήμα 5.34.:** Ειδική κατανάλωση ενέργειας, κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Παρατηρείται ότι από ενεργειακής άποψης το NaCl είναι πολύ οικονομικότερο ως ηλεκτρολύτης αφού παρέχει τη μεγαλύτερη απόδοση ανόδου και τη μικρότερη ειδική κατανάλωση ενέργειας. Ακολουθεί ο FeCl<sub>3</sub> και ο FeSO<sub>4</sub>, ο οποίος έχει τη μεγαλύτερη συνολική κατανάλωση ενέργειας 0,375KWh. Η συνολική κατανάλωση ενέργειας είναι 0,18KWh για το NaCl και 0,15KWh για τον FeCl<sub>3</sub>.

#### Πραγματικό απόβλητο βαφείου



**Σχήμα 5.35.:** Απόδοση της ανόδου, κατά την ηλεκτρόλυση του συνθετικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορους ηλεκτρολύτες.



**Σχήμα 5.36.:** Ειδική κατανάλωση ενέργειας, κατά την ηλεκτρόλυση του πραγματικού αποβλήτου, ως προς την απομάκρυνση (α) του χρώματος και (β) του COD, για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Η συνολική κατανάλωση ενέργειας είναι 0,66KWh για τον FeCl<sub>3</sub> και 1,14KWh για τον FeSO<sub>4</sub>. Εντούτοις, ο FeCl<sub>3</sub> έχει μεγαλύτερη ειδική κατανάλωση ενέργειας και μικρότερη απόδοση ανόδου από τον FeSO<sub>4</sub>.

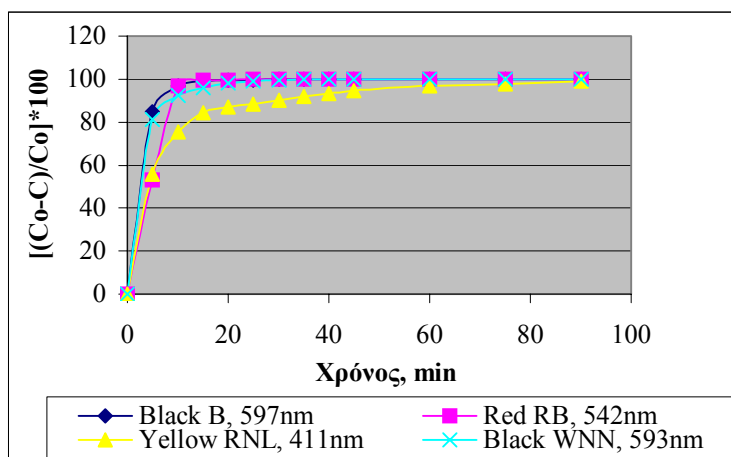
## 5.6. Αποχρωματισμός των τεσσάρων βασικών χρωμάτων του αποβλήτου

Το συνθετικό απόβλητο αποτελείται από τέσσερα βασικά χρώματα τα οποία βρίσκονται με τη μεγαλύτερη αναλογία στο διάλυμα. Αυτά είναι τα Remazol black B, Remazol red RB, Cibacron black WNN και Remazol yellow RNL, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.1.

Το Reactive Black 5 (Remazol Black B) αντιπροσωπεύει μια σημαντική ομάδα νεότερων αζωχρωμάτων που λέγονται ενεργά χρώματα (reactive). Το χρώμα των αζωχρωμάτων οφείλεται κυρίως στον αζωδεσμό που υπάρχει στο μόριο τους (Παράρτημα, εικόνα 8.4). Πάνω από το 50% των ενεργών βαφών χάνεται μέσω της υδρόλυσης σε βιομηχανικής κλίμακας διεργασίες βαφής και τουλάχιστον το 15% των αζωχρωμάτων ελευθερώνονται ως ρύποι στο περιβάλλον. Συνεπώς, ο αποχρωματισμός του αποβλήτου αντιστοιχεί σε αποπολυμερισμό των αρωματικών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους σε συνδυασμό με την ανοργανοποίηση των μονοαρωματικών ενώσεων.

Τα διαλύματα λοιπόν των βασικών χρωμάτων (συγκέντρωσης 159mg/l) ηλεκτρολύθηκαν το καθένα χωριστά, προκειμένου να μετρηθεί ο ρυθμός αποχρωματισμού και η τοξικότητά τους. Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε σε 5A και με 0,5% NaCl, υπό σταθερή θερμοκρασία 25 – 28°C. Κατά τη διάρκεια των 90min ηλεκτρόλυσης, λαμβανόταν δείγματα ανά 5 λεπτά οπότε και καταγράφηκε ο

αποχρωματισμός του κάθε χρώματος όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις χρώματος καταγράφονται στο παρακάτω διάγραμμα.



**Σχήμα 5.37.:** Ποσοστό (%) απομάκρυνσης χρώματος με ηλεκτρόλυση από διάφορες βαφές.

Από το διάγραμμα γίνεται φανερό ότι το χρώμα, το οποίο απομακρύνεται δυσκολότερα από το συνθετικό απόβλητο είναι το Yellow RNL.

### 5.7. Τοξικότητα

Παρά την ευρεία χρήση των αζωχρωμάτων, οι συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν τοξικές και ακόμη μεταλλαξιογόνες και καρκινογενείς ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται σε αρωματικές αμίνες που εμπεριέχονται στη χημική τους δομή. Οι αρωματικές αμίνες είναι τοξικές ενώσεις, οι οποίες ενώ είναι ανθεκτικές σε αναερόβια επεξεργασία, ωστόσο αποδομούνται με αερόβιες βιολογικές μεθόδους. Η πιθανότητα να γίνει θραύση του αζω-δεσμού και να προκύψουν, έτσι, αρωματικές αμίνες, υπάρχει σε ποικιλία οικολογικών συνθηκών. Επομένως, η μεγαλύτερη προσοχή που αφορά στους πιθανούς κινδύνους από την χρήση των αζωχρωμάτων, έχει μεταφερθεί στα προϊόντα διάσπασής τους. Αν και η διάσπαση του αζω-δεσμού είναι η κυριότερη πηγή αρωματικών αμίνων, οι τελευταίες μπορεί να υπάρχουν και σαν προσμίξεις στα εμπορικά αζωχρώματα.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της τοξικότητας για κάποια ενδεικτικά πειράματα ηλεκτρόλυσης των υγρών αποβλήτων βαφείου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

**Πίνακας 5.15.:** Τοξικότητα δειγμάτων του συνθετικού αποβλήτου βαφείου πριν και μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης.

Δείγμα				Χρόνος ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας			
				0 min		180 min	
Ένταση (A)	Αλατότητα	Παροχή(lt/s)	pH	EC50 (%)	EC20 (%)	EC50 (%)	EC20 (%)
5	0,5%NaCl	0,81	7,5	3,5637862	1,0973795	7,4075742	3,602095336
14	0,5%NaCl	0,81	7,5	4,3999025	2,1225027	1,0593708	0,608318357
10	0,5%NaCl	0,65	7,5	4,7553496	1,9618922	5,167123	1,537118951
5	1%NaCl	0,65	7,5	4,3109039	1,8851311	0,2778285	0,171179179
5	0,5%NaCl	0,81	3	9,5881323	1,692193	1,4422789	0,562539213
5	0,5%NaCl	0,81	6	8,4450505	2,4710013	8,0069818	4,647323994
5	1%NaCl	0,81	3	1,9178777	1,0189792	0,4472226	0,238506193
5	1%NaCl	0,81	6	3,7835007	1,1320691	0,4817561	0,255070327
5	0,79%FeSO <sub>4</sub>	0,81	3	3,0558348	0,5365091	0,3113089	0,078476942
5	0,77%FeCl <sub>3</sub>	0,81	2	3,3391281	0,9538605	1,4776043	0,391243417
5	1%NaCl	0,81	7,5	6,0781157	1,7120007	-	-
5	2%NaCl	0,81	7,5	5,2696316	4,0052353	-	-
5	4%NaCl	0,81	7,5	4,7551272	1,8484879	1,1728998	0,769763692
5	0%NaCl	0,81	7,5	4,0947933	1,5451231	-	-
10	0,5%NaCl	0,81	7,5	5,0846666	0,9972982	0,9529101	0,299604378

**Πίνακας 5.16.:** Τοξικότητα δειγμάτων του πραγματικού αποβλήτου βαφείου πριν και κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης

Δείγμα				Χρόνος ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας			
				0 min		120 min	
Ένταση (A)	Αλατότητα	pH	Παροχή(lt/s)	EC50 (%)	EC20 (%)	EC50 (%)	EC20 (%)
5	4%NaCl	9	0,81	92,14162	25,874989	0,850899826	0,548615504
10	4%NaCl	9	0,81	72,943525	17,35548	0,801023682	10,15300534
20	4%NaCl	9	0,81	67,102689	18,852385	0,239358804	0,100577668
20	4%NaCl	6	0,81	39,705772	13,762852	0,395288311	0,189996922
20	3,7%FeCl <sub>3</sub>	1,6	0,81	60,873169	15,868762	1,445418535	0,478380522
20	3,5% FeSO <sub>4</sub>	2,5	0,81	10,787128	4,3943451	5,520885603	1,720012601
5	2%NaCl	9	0,81	-	-	3,331165069	1,285481805
20	4%NaCl	9	0,65	>100	47,628498	0,193016977	0,073862929
20	4%NaCl	3	0,81	52,408811	6,7859881	0,64589659	0,295520924

Παρατηρείται ότι, πριν την ηλεκτρολυτική επεξεργασία, το συνθετικό απόβλητο βαφείου αλλά και τα διαλύματα των μεμονωμένων χρωμάτων έχουν πολύ μεγαλύτερη τοξικότητα από αυτή του πραγματικού. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο

ότι η συγκέντρωση των χρωμάτων/βαφών στο συνθετικό απόβλητο είναι σχεδόν διπλάσια από εκείνη του πραγματικού (πίνακας 4.1).

Μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας η τοξικότητα των δυο αποβλήτων αυξάνεται δραστικά. Αυτό συμφωνεί με τους **Gottlieb et al.**, οι οποίοι απέδειξαν ότι το Reactive Black 5, που χρησιμοποιείται στα υφαντουργεία, υδρολύεται, όπως θα συνέβαινε και κατά την διαδικασία χρωματισμού των υφασμάτων, οπότε προκύπτει ένα ελαφρώς τοξικότερο προϊόν. Έτσι λοιπόν, ο αποχρωματισμός του RB5 το οποίο έχει υδρολυθεί έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή τοξικών προϊόντων όπως είναι οι αρωματικές αμίνες οι οποίες μπορούν να διασπαστούν περαιτέρω υπό αερόβιες συνθήκες. Ο αναερόβιος αποχρωματισμός συνθετικού αποβλήτου το οποίο περιέχει reactive βαφή παράγει τοξικό υγρό διάλυμα. Εναλλακτικό μέσο απομάκρυνσης αυτής της τοξικότητας αντι της χρησιμοποίησης αερόβιων διεργασιών (οξείδωσης) θα μπορούσε να είναι η κατεργασία με τη χρήση μυκήτων λευκής σύψης.

Επιπρόσθετα, η αύξηση της τοξικότητας των αποβλήτων οφείλεται και στα ελεύθερα χλώρια που ελευθερώνονται κατά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία αυτών. Είναι γνωστό ότι τα χλωριωμένα παράγωγα είναι τοξικές ενώσεις και ελευθερώνονται κατά την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου, όταν έχει χρησιμοποιηθεί NaCl ως ηλεκτρολύτης. Συμβάλλουν με αυτό τον τρόπο στη δραστική αύξηση της τοξικότητας του αποβλήτου μετά το πέρας αλλά και κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

**Πίνακας 5.17.:** Τοξικότητα δειγμάτων τεσσάρων βασικών χρωμάτων πριν και μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης.

Χρώμα	Χρόνος κατεργασίας			
	0 min		90 min	
	EC50 (%)	EC20 (%)	EC50 (%)	EC20 (%)
<b>Remazol black B</b>	4,48883138	1,06437426	0,60511308	0,26558896
<b>Remazol red RB</b>	9,51136318	2,2461927	0,42367183	0,21979198
<b>Cibacron black WNN</b>	6,04483707	1,40883514	1,03146848	0,6724099
<b>Remazol yellow RNL</b>	1,97597752	0,46467991	0,97898499	0,57714137

Όσον αφορά την τοξικότητα των μεμονωμένων αζωχρωμάτων παρατηρείται ότι η λιγότερο τοξική βαφή Remazol Red RB αποχρωματίζεται πολύ εύκολα (σχήμα 5.37). Ακόμη, σχετικά υψηλότερη τοξικότητα σημειώνεται όταν το χρώμα έχει δυο αζωδεσμούς στο μόριο του, όπως και έχουν τα περισσότερα ενεργά χρώματα [**Chen, 2002**].

## 6. Συμπεράσματα

Η ηλεκτρόλυση πραγματικού και συνθετικού αποβλήτου νηματοβαφείου πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί με άνοδο Ti/Ta/Pt/Ir και κάθοδο SS 316, σε συνθήκες ανακυκλοφορίας. Μελετήθηκε η απομάκρυνση του COD, ο αποχρωματισμός και η τοξικότητα του υγρού αποβλήτου.

Παρατηρήθηκε ότι η τιμή του αρχικού pH του διαλύματος δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της ηλεκτρόλυσης. Εντούτοις, αύξηση της έντασης του ρεύματος που διέρχεται από το κελί ή της παροχής του υγρού σε αυτό, αυξάνουν την απόδοση της ηλεκτρολυτικής οξείδωσης των ρύπων του αποβλήτου.

Επίσης, μελετήθηκε η απορρύπανση του υγρού αποβλήτου συναρτήσει του είδους του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν  $\text{FeCl}_3$  και  $\text{FeSO}_4$ , οι οποίοι όμως δεν αποδείχτηκαν αποδοτικοί σε σχέση με τη χρήση του NaCl ως ηλεκτρολύτη.

Το βασικό πρόβλημα στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων νηματοβαφείων είναι η απομάκρυνση του πολύ έντονου χρώματος που έχουν αυτά. Το χρώμα απομακρύνεται συνήθως δύσκολα με τις βιολογικές διεργασίες, ωστόσο, ο αποχρωματισμός του αποβλήτου νηματοβαφείου, κατά την ηλεκτρολυτική επεξεργασία αυτού, είναι πάρα πολύ γρήγορος και πλήρης. Το πραγματικό απόβλητο αποχρωματίζεται πλήρως από τα πρώτα 5 λεπτά της ηλεκτρόλυσης, ενώ στον ίδιο ο χρόνο ο αποχρωματισμός του συνθετικού αποβλήτου είναι της τάξης του 90% ακόμη και για τις πιο ήπιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Γενικά, όπως φαίνεται και από τους συγκεντρωτικούς πίνακες 8.1 & 8.2 του παραρτήματος, παρατηρείται ικανοποιητική τελική απομάκρυνση COD από το υγρό απόβλητο. Ειδικότερα, επιτυγχάνεται 85% απομάκρυνση του COD από το συνθετικό απόβλητο, μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης στα 14 Ampere με 0,5% NaCl. Ενώ, η μέγιστη απομάκρυνση COD από το πραγματικό απόβλητο ανέρχεται στο 65%, μετά από 3 ώρες ηλεκτρόλυσης στα 5 Ampere με 1% NaCl.

Ακόμη, φαίνεται ότι η απομάκρυνση COD είναι μεγαλύτερη στο συνθετικό από ότι στο πραγματικό απόβλητο. Το πραγματικό απόβλητο του νηματοβαφείου περιέχει πολλές ενώσεις, οι οποίες προέρχονται από τα διάφορα στάδια της λειτουργίας του βαφείου και το επιβαρύνουν με οργανικό φορτίο, καθιστώντας πιο δύσκολη την επεξεργασία του.



Η τοξικότητα των υγρών αποβλήτων αυξάνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής τους επεξεργασίας. Αυτό οφείλεται αφενός στον ενδιάμεσο σχηματισμό αρωματικών αμινών, που προέρχονται από την ηλεκτρολυτική οξείδωση των χρησιμοποιούμενων άζωχρωμάτων, και αφετέρου στα οργανοχλωριωμένα παράγωγα που ελευθερώνονται κατά την ηλεκτρόλυση του αποβλήτου με χρήση NaCl ως ηλεκτρολύτη. Τόσο οι αρωματικές αμίνες όσο και τα οργανοχλωριωμένα παράγωγα είναι πολύ τοξικές ενώσεις.

Συμπερασματικά, η μέθοδος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης φαίνεται να είναι μια αρκετά αποδοτική μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων νηματοβαφείου, όπως κρίνεται από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Συνεπώς, κρίνεται σκόπιμη περαιτέρω έρευνα για εφαρμογή της μεθόδου, στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων νηματοβαφείων, σε πραγματική κλίμακα.

## 7. Βιβλιογραφία

1. **Chakraborty S.**, Purkait M.K., DasGupta S., (2003), “Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD”, Separation and purification technology, 31, pp. 141 – 151.
2. **Chen B.Y.**, (2002), “Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and kinetics”, Process Biochemistry, 38, pp. 437 – 446.
3. **Chen X.**, Chen G., Yue P.L., (2003), “Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes”, Chem. Eng. Sci., 58, pp. 995 – 1001.
4. **Comninellis C.**, (1993), “Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment”, Electrochim. Acta 39, pp. 1857 – 1862.
5. **Comninellis C.**, Plattner E., (1988), “Electrochemical wastewater treatment”, Chimia, 42 (7-8), pp. 250 – 252.
6. **Gottlieb A.**, Shaw C., Smith A., Wheatly A., Forsythe S., (2003), “The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation”, Journal of Biotechnology, 101, pp. 49 – 56.
7. **Hunger K.**, (2003), “Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications”, Wiley – VCH, Germany.
8. **Kraft A.**, Blanschke M., Kreysig D., Sandt B., Schröder F., Rennau J., (1999), “Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits”, Journal of Applied Electrochemistry, 29, pp. 895 – 902.
9. **Kusvuran E.**, Irmak S., Yavuz H.I., Samil A., Erbatur O., (2005), “Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye”, Journal of Hazardous Materials, B119, pp.109 – 116.
10. **Meric S.**, Kaptan D., Olmez T., (2004), “Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton’ s oxidation process”, Chemosphere, 54, pp. 435 – 441.
11. **Nigam P.**, Banat I.M., Singh D., Marchant R., (1995), “Microbial process for the Decolorization of Textile effluent containing Azo, Diazo and Reactive Dyes”, Process Biochemistry, Vol. 31, No 5, pp. 435 – 442.

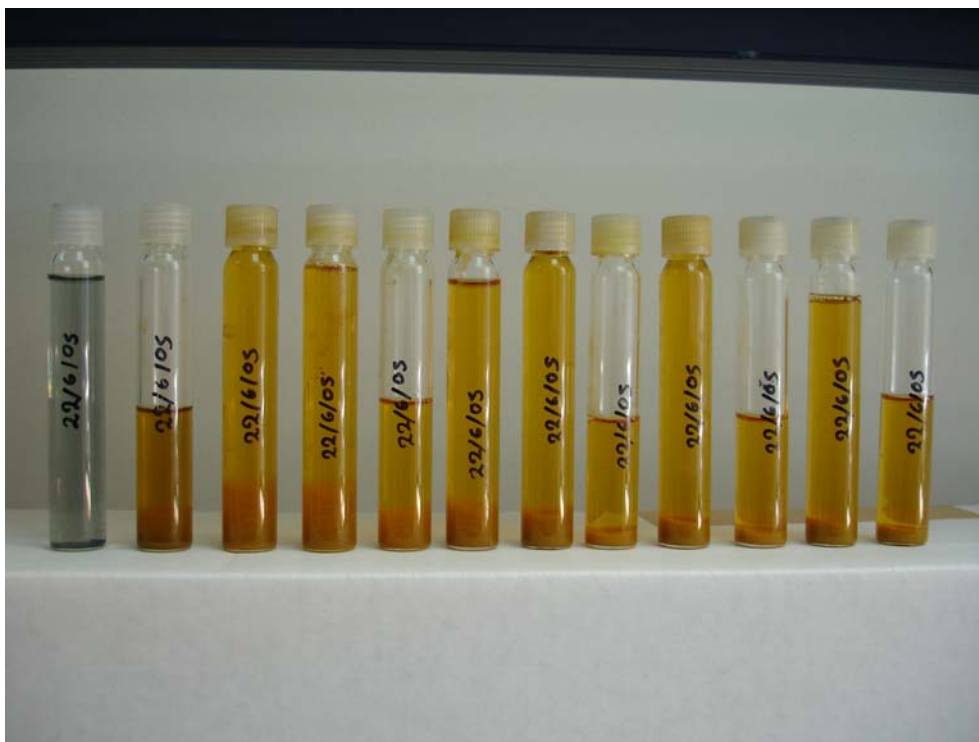
12. **Paixão S.M.**, Mendonça E., Picado A., Anselmo A.M., (1999), “Acute toxicity evaluation of Olive Mill Wastewaters: A comparative study of three aquatic organisms”, Inc. Environ. Toxicol., 14, pp. 263 – 269.
13. **Rajkumar D.**, Palanivelu K., (2004), “Electrochemical treatment of industrial wastewater”, Journal of Hazardous Materials, B113, pp. 123 – 129.
14. **Rao N.N.**, Somasekhar K.M., Kaul S.N., Szpyrkowicz L., (2001), “Electrochemical oxidation of tannery wastewater”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76, pp. 1124 – 1131.
15. **Saracco G.**, Solarino L, Aigotti R., Specchia V., Maja M., (2000), “Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations”, Electroch. Acta, 46, pp. 373 – 380.
16. **Vlyssides A.G.**, Papaioannou D., Loizidou M., Karlis P.K., Zorpas A.A., (2000), “Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater”, Waste Management, 20, pp. 569 – 574.
17. **Vaidya B.**, Watson S.W., Coldiron S.J., Porter M.D., (1997), “Reduction of chloride interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents”, Analytica Chimica Acta, 357, pp. 167 – 175.
18. **Vitolo S.**, Petarca L., Bresci B., (1999), “Treatment of olive oil industry wastes”, Bioresource Technology, 67, pp. 129 – 137.
19. **Zollinger H.**, (2003), “Color Chemistry”, V.H. Chimica Acta, Germany.
20. **Βελεγράκη Θ.**, (2004), “Επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων αζωχρωμάτων με προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
21. **Βλυσίδης Α.**, (2004), “Εφαρμογές Ηλεκτροχημικής Οξείδωσης στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων”, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
22. **Γκότση Μ.**, (2004), “Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιολιτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
23. **Καλαϊτζάκης Μ.**, (2005), “Ηλεκτρολυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιολιτριβείων”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
24. **Μήτρακας Μ.**, 1996, “Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού“, 1<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλας, Θεσσαλονίκη.

25. **Πούλιος Ι.**, 2004, “Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α) “, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
26. **Σωτηρόπουλος Σ.**, (2004), “Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημικής Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων”, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστημίο Θεσσαλονίκης.

## 8. Παράρτημα



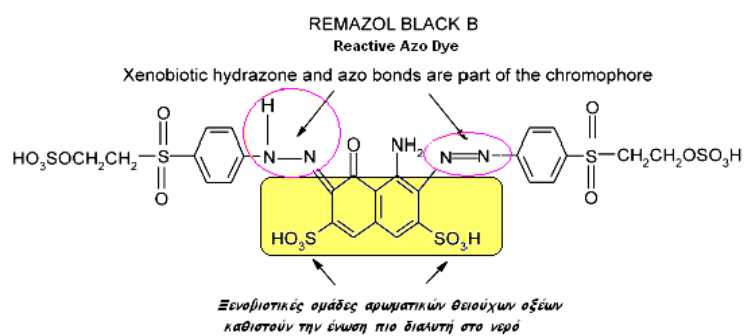
**Εικόνα 8.1.:** Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκε.



**Εικόνα 8.2.:** Δείγματα από τα πειράματα ηλεκτρόλυσης του πραγματικού αποβλήτου με προσθήκη 3,7%  $\text{FeCl}_3$ , ως ηλεκτρολύτη, και 20A.



**Εικόνα 8.3.:** Δείγματα από τα πειράματα ηλεκτρόλυσης του πραγματικού αποβλήτου με προσθήκη 3,5%  $\text{FeSO}_4$ , ως ηλεκτρολύτη, και 20A.



**Εικόνα 8.4.:** Χημική δομή Reactive Black 5.

**Πίνακας 8.1.:** Απομάκρυνση COD από το συνθετικό απόβλητο, μετά από τρεις ώρες, για διάφορες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Ένταση (A)	Αλατότητα	Παροχή(lt/s)	pH	$[(\text{COD}_0 - \text{COD})/\text{COD}_0] \cdot 100$
5	0,5%NaCl	0,81	7,5	55%
5	4%NaCl	0,81	7,5	18%
5	0,77%FeCl <sub>3</sub>	0,81	2	5%
5	0,79%FeSO <sub>4</sub>	0,81	3	10%
5	1%NaCl	0,81	3	56%
5	1%NaCl	0,81	6	53%
5	0,5%NaCl	0,81	3	48%
5	0,5%NaCl	0,81	6	53%
5	1%NaCl	0,65	7,5	59%
10	0,5%NaCl	0,65	7,5	57%
10	0,5%NaCl	0,81	7,5	65%
14	0,5%NaCl	0,81	7,5	85%

**Πίνακας 8.2.:** Απομάκρυνση COD από το πραγματικό απόβλητο, μετά από τρεις ώρες, για διάφορες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Ένταση (A)	Αλατότητα	Παροχή(lt/s)	pH	$[(\text{COD}_0 - \text{COD})/\text{COD}_0] \cdot 100$
5	1%NaCl	0,81	9	65%
5	4%NaCl	0,81	9	10%
5	0%NaCl	0,81	9	30%
10	4%NaCl	0,81	9	33%
20	4%NaCl	0,81	9	38%
20	4%NaCl	0,81	3	42%
20	4%NaCl	0,81	6	40%
20	3,7%FeCl <sub>3</sub>	0,81	1,6	7%
20	3,5%FeSO <sub>4</sub>	0,81	2,5	8%
20	4%NaCl	0,65	9	35%