

# **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ :  
ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

## **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**« ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΕΙΔΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΜΕ  
ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ – ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ»**

***ΠΕΤΡΑΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ***  
***Χημικός Μηχανικός***

Επιβλέπων καθηγητής κος Νικόλαος Καλογεράκης

ΧΑΝΙΑ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2006

## **Πρόλογος**

Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κο Νικόλαο Καλογεράκη για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση της παρούσας ερευνητικής εργασίας. Η συνεργασία μαζί του υπήρξε άψογη και η συμβολή του στον πειραματικό σχεδιασμό ήταν ιδιαίτερα πολύτιμη.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Αριάδνη Παντίδου, την κα Ροίκα Σαρίκα και τον κο Νικόλαο Ξεκουκουλοτάκη για την βοήθεια τους στα διάφορα ζητήματα που προέκυψαν άλλα και για την δημιουργία φιλικού κλίματος στο εργαστήριο.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κο Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και κο Διονύσιο Μαντζαβίνο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή της παρούσας εργασίας.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η επεξεργασία αποβλήτου που προέρχεται από μια βιομηχανία ειδών συσκευασίας. Τα συγκεκριμένο απόβλητο κατά κύριο λόγο δημιουργείται από τα ξεπλύματα των εκτυπωτικών μηχανών, καθώς στην συγκεκριμένη μονάδα γίνεται χρήση της φλεξογραφικής μεθόδου εκτύπωσης, με χρήση μελανιών που έχουν ως βάση το νερό. Το απόβλητο αυτό, είναι αρκετά επιβαρημένο όσον αφορά το οργανικό φορτίο που φέρει ( $COD = 22.250 \text{ mg/L}$ ,  $BOD_5 = 3.000 \text{ mg/L}$ ) ενώ περιέχει και υπολογίσιμη ποσότητα ολικών αιωρούμενων σωματιδίων ( $TSS = 7 \text{ g/L}$ ).

Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του αποβλήτου, αποφασίστηκε να ελεγχθούν ως μέθοδοι επεξεργασίας η κροκίδωση και η ηλεκτροχημική οξείδωση.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων κροκίδωσης ελέγχθηκαν 5 οργανικοί πολυηλεκτρολύτες (πολυακρυλαμίδια) και 2 ανόργανα κροκιδωτικά ( $CaO$  και  $AlCl_3$ ) με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης δόσης για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων που υπήρχαν στο απόβλητο. Οι βέλτιστες δόσεις των κροκιδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν προκάλεσαν μείωση του  $COD$  (χημική απαίτηση οξυγόνου) από 81 έως και 90% στο απόβλητο ενώ στα  $TSS$  (ολικά αιωρούμενα στερεά) παρατηρήθηκε μείωση από 96,2 έως και 100%. Ταυτόχρονα η παραγωγή λάσπης για τις βέλτιστες δόσεις των κροκιδωτικών κυμαίνονταν από 17 – 58% του όγκου του διαλύματος, με μέσο όρο 32%. Στην συνέχεια γίνεται μια προκαταρκτική εκτίμηση κόστους για την χρήση των παραπάνω κροκιδωτικών, από την οποία φαίνεται ότι οικονομικότερο κροκιδωτικό για το συγκεκριμένο απόβλητο είναι ο συνδυασμός FLOCAN 23 και  $AlCl_3$  (PAC).

Πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης, στα οποία χρησιμοποιήθηκε απόβλητο το οποίο είχε υποστεί επεξεργασία κροκίδωσης, αλλά και ακατέργαστο απόβλητο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση πέτυχε 19- 65% απομάκρυνση του  $COD$  του αποβλήτου και σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων ( $TSS$ ). Έπειτα γίνεται και μια προκαταρκτική εκτίμηση κόστους της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι φανερό ότι είναι εφικτή η χρησιμοποίηση συνδυαστικής επεξεργασίας του συγκεκριμένου αποβλήτου με χρήση αρχικά επεξεργασίας κροκίδωσης και στην συνέχεια ηλεκτροχημικής οξείδωσης.

Σκοπός	7
--------	---

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΦΛΕΞΟΓΡΑΦΙΑ,** **ΜΕΛΑΝΙΑ ΦΛΕΞΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥΣ**

1.1 Η εκτύπωση με την μέθοδο της φλεξογραφίας	10
1.2 Το μελανι και τα συστατικά του	12
1.2.1 Χρωστικές	12
1.2.2 Φορέας του μελανιού	13
1.2.3 Μελάνια με βάση το νερό	14
1.3 Επεξεργασία των αποβλητων	15

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ**

2.1 Βασικοί ορισμοί	18
2.2 Φύση των σωματιδίων στα απόβλητα	19
2.2.1 Μέγεθος και αριθμός σωματιδίων.	20
2.2.2 Σχήμα και ευκαμψία του σωματιδίου.	20
2.2.3 Αλληλεπίδραση σωματιδίου-διαλύτη.	21
2.3 Ανάπτυξη και μέτρηση του επιφανειακού φορτίου.	21
2.3.1 Ισόμορφη αντικατάσταση.	21
2.3.2 Δομικές ατέλειες.	22
2.3.3 Προνομιακή προσρόφηση.	22
2.3.4 Ιονισμός	22
2.3.5 Η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα.	22
2.3.6 Μέτρηση του επιφανειακού δυναμικού.	23
2.4 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων.	24
2.5 Αποσταθεροποίηση των σωματιδίων με ιόντα (Potential determining ions) και ηλεκτρολύτες.	25
2.5.1 Χρήση ιόντων (Potential determining ions).	25
2.5.2 Χρήση ηλεκτρολυτών.	27

2.6 Αποσταθεροποίηση και συσσώρευση σωματιδίων με την χρήση πολυηλεκτρολυτών.	28
2.6.1 Εξουδετέρωση φορτίου.	29
2.6.2 Σχηματισμός πολυμερικής γεφύρωσης.	29
2.6.3 Εξουδετέρωση φορτίου και σχηματισμός πολυμερικών γεφυρών.	30
2.7 Αποσταθεροποίηση σωματιδίων και απομάκρυνση με υδρολυμένα ιόντα μετάλλων.	30
2.7.1 Δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων..	30

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ**

*Η ηλεκτροχημική οξείδωση ως μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.*

3.1. Διεργασίες έμμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης.	36
3.2 Άμεση ανοδική οξείδωση.	37
3.2.1 Υπέρταση έκλυσης οξυγόνου.	38
3.2.2 Απόδοση της ανοδικής οξείδωσης.	40
3.2.3 Ηλεκτρόδια διαμαντιού με Βόριο.	44
3.3 Συνήθης σχεδιασμός.	48

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

4.1 Προέλευση αποβλήτου.	54
4.2 Μέτρηση βιοχημικός απαιτούμενου οξυγόνου ( $BOD_5$ )	55
4.3 Μέτρηση χημικός απαιτούμενου οξυγόνου ( $COD$ )	55
4.4 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών ( $TSS$ ).	56
4.5 Μέτρηση παραγόμενου όγκου λάσπης από την κροκίδωση- συσσωμάτωση.	57
4.6 pH-Αγωγιμότητα	57
4.7 Έλεγχος κροκιδωτικών.	57
4.8 Πειράματα ηλεκτρόλυσης.	58

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

<i>5.1 Χαρακτηρισμός αποβλήτου.</i>	61
<i>5.2 Έλεγχος κροκιδωσιμότητας (Jar Test).</i>	62
<i>5.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης.</i>	76

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

<i>6.1 Εκτίμηση κόστους.</i>	82
<i>6.2 Σύγκριση απόδοσης κροκιδωτικών</i>	84
<i>6.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων.</i>	85
<i>6.4 Υπολογισμός πειραματικού σφάλματος.</i>	87
<i>6.4 Συμπεράσματα</i>	87
<b>Βιβλιογραφία</b>	89

## Σκοπός

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σκοπό την μελέτη δύο σύγχρονων τεχνικών για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές μονάδες εκτύπωσης που χρησιμοποιούν την φλεξογραφική μέθοδο. Οι τεχνικές που επιλέχθηκαν να ελεγχθούν είναι η κροκίδωση και η ηλεκτροχημική οξείδωση. Συγκεκριμένα, όσον αφορά την μέθοδο της κροκίδωσης, επιδιώκεται να μελετηθούν οργανικά (πολυηλεκτρολύτες) και ανόργανα ( $\text{CaO}$  και  $\text{AlCl}_3$ ) κροκιδωτικά ως προς την ικανότητα τους να προκαλέσουν αποσταθεροποίηση και συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων και να απομακρύνουν το οργανικό φορτίο του αποβλήτου από την υδατική φάση. Επιπλέον στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν να ελεγχθεί το κατά πόσο είναι εφικτό, απόβλητο το οποίο έχει επεξεργασθεί με κροκίδωση να επεξεργασθεί στην συνέχεια αποδοτικά με χρήση ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Να ελεγχθεί επίσης και η απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε ακατέργαστο απόβλητο. Τέλος στόχος ήταν να γίνει και μια προκαταρκτική εξέταση κόστους των δύο μεθόδων επεξεργασίας.

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1  
*ΦΛΕΞΟΓΡΑΦΙΑ , ΜΕΛΑΝΙΑ ΦΛΕΞΟΓΡΑΦΙΑΣ  
ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥΣ*

### **1.1 Η εκτύπωση με την μέθοδο της φλεξογραφίας**

Φλεξογραφία είναι η διεργασία στην οποία η εκτύπωση επιτυγχάνεται με την μεταφορά μελανιού από τις ανάγλυφες εγχαραγμένες εκτυπωτικές πλάκες (ελαστικά ή φωτοπολυμερικά κλισέ). Το υγρό μελάνι μπορεί να είναι αλκοολ-διαλυτό, υδατο-διαλυτό ή UV σταθεροποιημένο (τελευταία τεχνολογία). Χρησιμοποιείται χαμηλή πίεση εκτύπωσης στο υπόστρωμα λόγω της ρευστότητας του μελανιού αλλά και της ελαστικής συμπεριφοράς των κλισέ.

Τα μελάνια σε υγρή μορφή στεγνώνουν γρήγορα λόγω της εξάτμισης των διαλυτών και επιτρέπουν την επίτευξη υψηλών ταχυτήτων παραγωγής ακόμα και σε μη απορροφητικά υλικά όπως τα φιλμ. Τα μαλακά και εύκαμπτα κλισέ μοντάρονται και κεντράρονται εκτός μηχανής και όταν αλλοιωθούν αντικαθίστανται γρήγορα. Η μεταφορά και η δοσομέτρηση του μελανιού γίνεται με την βοήθεια κυλίνδρων με εγχαραγμένες μικροκυψελίδες (anilox) οι οποίες συνεργάζονται με ελαστικούς κυλίνδρους ή με κλειστά μελανεία (doctor blades chambers).

Η μονάδα εκτύπωσης αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη:

- 1) τον σταθμό μεταφοράς μελανιού
- 2) τον μακετοφόρο κύλινδρο (plate cylinder)
- 3) τον κύλινδρο εφαρμογής (impression cylinder)

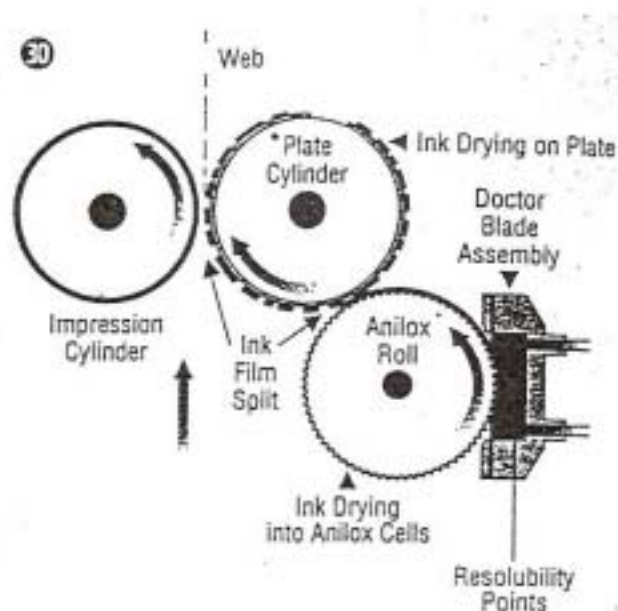
Ο ρόλος του σταθμού μεταφοράς μελανιού είναι να λαμβάνει ένα σταθερό και ελεγχόμενο φιλμ υγρού μελανιού και να το εφαρμόζει στην επιφάνεια του κλισέ. Ο σταθμός αυτός αποτελείται από τον anilox κύλινδρο και από ένα δοχείο με τον ελαστικό κύλινδρο ή από το κλειστό δοχείο με τις λεπίδες doctor blades. Το κλειστό σύστημα με τις δύο λάμες (doctor blades) έχει το πλεονέκτημα της σταθερής δοσομέτρησης μελανιού ανεξάρτητα της γραμμικής ταχύτητας παραγωγής. Οι λάμες διατίθενται σε πάχη από 0,010 – 0,030 cm και κατασκευάζονται με βάση ειδικών κραμάτων χάλυβα ή από πλαστικά υλικά όπως το πολυαμίδιο, τον πολυεστέρα ή το πολυαιθυλένιο πολύ υψηλού μοριακού βάρους, τα οποία επιφέρουν μικρότερη φθορά στους κυλίνδρους anilox.

Ο μακετοφόρος κύλινδρος αποτελείται από πυρήνα χάλυβα και φέρει μανίκια ελαστικά στα οποία με την βοήθεια αυτοκόλλητης ταινίας δύο όψεων (συμπιέσιμες ή άκαμπτες) προσαρμόζεται η ανάγλυφη πλάκα εκτύπωσης πάχους από 1,14 έως 5 mm.

Ο κύλινδρος εφαρμογής κατασκευάζεται από υψηλής ποιότητας χάλυβα και πάνω σε αυτόν εφαρμόζεται το προς εκτύπωση υπόστρωμα.

Η μεταφορά του μελανιού καθορίζεται από το υλικό κατασκευής του κυλίνδρου anilox, καθώς επίσης και από το σχήμα και την γωνία εγχάραξης και τον αριθμό κελιών ανά τετραγωνικό εκατοστό. Επίσης όταν χρησιμοποιείται ελαστικός κύλινδρος τροφοδότησης η αύξηση της ταχύτητας παραγωγής και η μείωση της σκληρότητας του κυλίνδρου αυτού αυξάνουν την μεταφερόμενη ποσότητα μελανιού. Ένα σημαντικό θέμα που αξίζει να αναφέρουμε είναι ότι μια πιθανή φθορά του anilox κατά 15% επιφέρει μείωση μεταφερόμενου μελανιού κατά 33%.

Η εκτύπωση στεγνώνει με την βοήθεια των σταθμών ξήρανσης, οι οποίοι βρίσκονται εν σειρά με τους εκτυπωτικούς σταθμούς. Στην συνέχεια η εκτυπωμένη επιφάνεια διέρχεται από το κεντρικό τούνελ ξήρανσης και οδηγείται στον σταθμό τύλιξης. Η διαδρομή που διανύει το υπόστρωμα ελέγχεται με την βοήθεια ηλεκτρονικών, μηχανολογικών και πνευματικών αυτοματισμών για να διασφαλιστεί η σωστή τάνυση, ευθυγράμμιση και ψύξη των παραγόμενων ρολών [1].



Σχήμα 1.1: Η μεταφορά του μελανιού στο υπόστρωμα μέσω του συστήματος εκτύπωσης [2].

## **1.2 Το μελάνι και τα συστατικά του**

Το μελάνι έχει πολύ μεγάλη σημασία στην διαδικασία της φλεξογραφικής εκτύπωσης. Τα μελάνια εκτύπωσης είναι χρωματισμένα μέσα που είναι σχεδιασμένα να αναπαράγουν μια εικόνα σε μια επιφάνεια εκτύπωσης. Χρησιμοποιούνται πρωταρχικώς για την μετάδοση ενός μηνύματος, την παροχή προστασίας ή την παροχή διακοσμητικών χαρακτηριστικών στο υλικό στο οποίο εφαρμόζονται. Η πλειοψηφία των εκτυπωτικών μελανιών αποτελούνται από μία χρωστική, που μπορεί να είναι αδιάλυτα στερεά ή μελάνι (dye) σε αιώρηση ή διαλυμένα σε έναν υγρό φορέα (vehicle).

Ακόμη, εκτός από ότι πρέπει να δοθούν τα απαιτούμενα οπτικά χαρακτηριστικά στο μελάνι, θα πρέπει επίσης το μελάνι να ικανοποιεί τις εξειδικευμένες ανάγκες της εκτυπωτικής διαδικασίας. Πρέπει να στεγνώνουν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, να προσκολλούνται σε συγκεκριμένα υλικά, να έχουν συγκεκριμένες ανθεκτικές ιδιότητες, οι οποίες υπαγορεύονται τόσο από την ενδιάμεση διεργασία όσο και από την τελική χρήση του προϊόντος. Τα μελάνια που χρησιμοποιούνται στην φλεξογραφία έχουν δύο βασικά χαρακτηριστικά που τα διαχωρίζουν από όλα τα υπόλοιπα εκτυπωτικά μελάνια: είναι ρευστά και στεγνώνουν γρήγορα.[2].

Τα φλεξογραφικά μελάνια αποτελούνται από τέσσερα κύρια συστατικά: χρωστική, συνεκτικό υλικό (binder), διαλύτη και πρόσθετα. Τα δύο κύρια συστατικά του μελανιού, η χρωστική και το συνεκτικό υλικό (binder) είναι και τα δύο σε στερεά μορφή και ως εκ τούτου, η κύρια λειτουργία του διαλύτη είναι να μετασχηματίσει το μελάνι στην ρευστή μορφή ή οποία είναι και εκτυπώσιμη. Ο διαλύτης λοιπόν είναι ένας φορέας για άλλα συστατικά ο οποίος πρέπει όμως να απομακρύνεται εύκολα από την εκτύπωση μέσω εξάτμισης ή διείδυσης στο υπόστρωμα [3].

### **1.2.1 Χρωστικές**

Το χρώμα που έχει το μελάνι οφείλεται σε χρωστικές ουσίες που χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: dyes και pigments.

Τα dyes χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες
- Βασικά ή κατιονικά dyes
- dyes διασποράς
- όξινα dyes

Υπάρχουν πάρα πολλά είδη pigments. Κάποια είναι διαθέσιμα στην φυσική τους μορφή, κυρίως ως ορυκτά, αλλά η πλειοψηφία τους είναι συνθετικά, εννοώντας ότι παράγονται από πετρελαϊκές πρώτες ύλες. Ένας απλός, αν και όχι ο καλύτερος τρόπος να τα διαχωρίσουμε είναι τα οργανικά και τα ανόργανα pigments. Ενδεικτικά αναφέρονται κάποια pigments που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία:

TiO<sub>2</sub>, Carbon Blacks, Iron blues, οξείδια του σιδήρου, Diarylide Yellows, Naphthol Reds, Phthalocyanides, άλατα μετάλλων, μεταλλικά pigments και πολλά άλλα.

### 1.2.2 Φορέας του μελανιού

Το διαφανές μέρος του μελανιού είναι ο φορέας του. Ο ρόλος του φορέα είναι να δρα ως φορέας της χρωστικής, να διατηρεί ενωμένο το υπόστρωμα με την χρωστική και να προσφέρει στις λειτουργικές ιδιότητες που πρέπει να έχει το τελικό προϊόν. Ο φορέας του μελανιού αποτελείται από ρητίνες, διαλύτες, πρόσθετα και αντιοξειδωτικά. Οι βασικές ιδιότητες των παραπάνω καταγράφονται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 1.1

Συστατικό	Λειτουργία
Ρητίνες (νιτροκυτταρίνη, πολυαμίδια, ακρυλικές ενώσεις, πολυακετόνες, εποξειδία κ.α.)	Διασπορά και μεταφορά του pigment, μεταφορά και εκτυπωσιμότητα του μελανιού, προσκόλληση και λειτουργικές ιδιότητες
Διαλύτες (νερό, τολουένιο, ακετόνη, αμμωνία, επτάνιο κ.α.)	Έλεγχος ιξώδους, ταχύτητα ξήρανσης
Πρόσθετα (πλαστικοποιητές, κήροι, τασιενεργά κ.α.)	Αντιαφριστικά, βελτίωση ταχύτητας ξήρανσης
Αντιοξειδωτικά	Τροποποίηση της ελαστικότητας, σταθεροποιητές

### 1.2.3 Μελάνια με βάση το νερό

Το απόβλητο, η επεξεργασία του οποίου μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία, προέρχεται από βιομηχανία ειδών συσκευασίας που χρησιμοποιεί κατά την εκτυπωτική διαδικασία μελάνια που έχουν ως βάση το νερό.

Σήμερα τα μελάνια που έχουν ως βάση το νερό χρησιμοποιούνται σε όλες τις εφαρμογές της φλεξογραφικής εκτύπωσης .

Παρόλο που τα μελάνια αυτά έχουν κάποιες ομοιότητες με τα μελάνια που έχουν ως βάση οργανικούς διαλύτες, έχουν και σημαντικές διαφορές ιδιαίτερα στην χημεία των ρητινών που χρησιμοποιούνται και στην διαχείριση τους.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η συνηθισμένη σύσταση των μελανιών που έχουν ως βάση το νερό :

Πίνακας 1.2: Συνήθης σύσταση των μελανιών φλεξογραφικής εκτύπωσης που έχουν ως βάση το νερό [2].

	Για μη απορροφητικό υπόστρωμα (%)	Για απορροφητικό υπόστρωμα (%)
Pigment μείγμα (35%)	50.0	40.0
Πολυμερή ακρυλικού διαλύματος	10.0	30.0
Ακρυλικό γαλάκτωμα	30.0	12.5
Νερό	5.0	13.0
Οργανικές αμίνες	1.0	1.0
Ενώσεις πολυαιθυλενικών κήρων	3.0	3.0
Τασιενεργά	0.5	-
Οργανικές αντιαφριστικές ενώσεις	0.5	0.5
Σύνολο	100	100

Καθώς οι κανονισμοί για την ποιότητα της ατμόσφαιρας και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) γίνονται όλο και πιο αυστηροί, πολλές μονάδες εκτύπωσης που χρησιμοποιούν την φλεξογραφία, στρέφονται στην τεχνολογία των μελανιών που χρησιμοποιούν ως βάση το νερό για να μειώσουν τις εκπομπές τους. Καθώς λοιπόν η παραγωγή των μελανιών με βάση το νερό αυξάνεται, η βιομηχανία της φλεξογραφίας έχει αρχίσει να ερευνά διάφορες εναλλακτικές μεθόδους για την διαχείριση των αποβλήτων που παράγονται από την χρήση τέτοιων μελανιών.

Η υπόθεση ότι αυτά τα μελάνια και τα απόβλητα από τα ξεπλύματα τους, μπορούν απλά να «πεταχτούν» είναι λάθος. Υπάρχουν κανονισμοί, διαφορετικοί για κάθε περιοχή, που εφαρμόζονται για τα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι κανόνες και οι περιορισμοί εφαρμόζονται ανάλογα με το μέρος που διατίθενται τα απόβλητα ή το σύστημα από το οποίο προέρχονται.

Τα απόβλητα που σχετίζονται με την χρήση μελανιών που έχουν ως βάση το νερό, είναι ρυπασμένα με χρωστικές (pigments and dyes), φορείς (vehicles)( διαλυτά σε βάσεις, γαλακτώματα ή κολλοειδείς διασπορές), επιπρόσθετους διαλύτες (αλκοόλες, γλυκόλες και αιθέρες γλυκολών) και πρόσθετα ( κήροι, πλαστικοποιητές και αντιαφριστικά). Τα απόβλητα με χρώμα μπορούν επίσης να αποτελέσουν και αισθητικό πρόβλημα.

Τα σηπτικά συστήματα είναι σχεδιασμένα για να επεξεργάζονται μόνο υγειονομικώς αποδεκτά απόβλητα. Τα βιομηχανικά απόβλητα δεν επιτρέπεται να καταλήγουν σε σηπτικές δεξαμενές ή σηπτικά συστήματα. Η διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων σε ένα σηπτικό σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση του υπογείου νερού, το οποίο απαιτεί στην συνέχεια την εφαρμογή κάποιας ακριβής τεχνολογία εξυγίανσης.

### ***1.3 Επεξεργασία των αποβλήτων***

Κάποιες από τις πιο πρακτικές μεθόδους για την επεξεργασία αποβλήτων από φλεξογραφικούς εκτυπωτές που χρησιμοποιούν μελάνια με βάση το νερό είναι οι εξής:

- Χημικός διαχωρισμός σε συνεχή ή διαλείπουσα λειτουργία. Μετά από ρύθμιση του pH, τα στερεά ( pigments και ρητίνες) καθιζάνουν λόγω της

συσσωμάτωσης. Η λάσπη τότε διαχωρίζεται από το νερό μέσω διήθησης χάρτου για την αφύγρανση και την ευκολότερη διάθεση της. Μια φιλτρόπρεσσα απομακρύνει ακόμα περισσότερο το νερό, και τα στερεά (cake) αποθέτονται. Συνήθως ένα κυλινδρικό φίλτρο μπορεί να επεξεργαστεί από 0.1 έως 2 m<sup>3</sup>/d , ενώ μια φιλτρόπρεσσα μπορεί να επεξεργαστεί από 0.5 έως 30 m<sup>3</sup>/d.

- Συνεχής επεξεργασία της εκροής. Μια διεργασία παρόμοια με τον χημικό διαχωρισμό που περιγράφηκε παραπάνω, η οποία μπορεί να επεξεργαστεί ροές αποβλήτων από 15 έως 200 m<sup>3</sup>/d.
- Μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση και αντίστροφη όσμωση. Διοχετεύοντας τα απόβλητα διαμέσου οργανικών και ανόργανων μεμβρανών, μπορούν να κατεργαστούν 0.2 έως 5000 L/h. Η διεργασία αυτή βασικά απομακρύνει το νερό (ή οτιδήποτε άλλο με παρόμοιο ή μικρότερο μοριακό βάρος) από το κατεργαζόμενο διάλυμα.
- Επεξεργασία με βιολογική ρόφηση χρησιμοποιώντας καφέ ενεργό άνθρακα, ανακύκλωση με ολική ή μερική αφαλάτωση του ρεύματος του αποβλήτου και αναγέννηση του άνθρακα.
- Τεχνολογίες οξείδωσης όπως οξείδωση με όζον/ UV ή οξείδωση UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [4].

Στην διεθνή βιβλιογραφία έχουν επίσης δημοσιευτεί διάφορες άλλες μέθοδοι για την επεξεργασία αυτού του είδους των αποβλήτων όπως για παράδειγμα:

- Επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν μελάνια με κροκίδωση και συσσωμάτωση με χρήση βιοπολυμερών (κιτοσίνη και τανίνη) [5].
- Βιολογική επεξεργασία αποβλήτων μελανιών εκτύπωσης (με βακτήρια *Bacillus* sp.) [6].
- Επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν μελάνια με συσσωμάτωση και στην συνέχεια με χρήση συνθετικών ζεολιθών για προσρόφηση του εναπομείναντος οργανικού φορτίου σε αυτούς [7].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: *ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ*

## ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ

Τα κολλοειδή σωματίδια που βρίσκονται στα απόβλητα έχουν συνήθως αρνητικό καθαρό επιφανειακό φορτίο. Το μέγεθος των κολλοειδών ( περίπου 0.01 έως 1  $\mu\text{m}$ ) είναι τέτοιο ώστε οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων είναι σημαντικά μικρότερες από τις απωστικές δυνάμεις του ηλεκτρικού φορτίου. Κάτω από αυτές τις σταθερές συνθήκες, η κίνηση Brown κρατάει τα σωματίδια σε αιώρηση. Η κίνηση Brown ( τυχαία κίνηση) επηρεάζεται από τον σταθερό θερμικό βομβαρδισμό των κολλοειδών σωματιδίων από τα σχετικά μικρά μόρια του νερού που τα περιβάλλουν. **Κροκίδωση** είναι η διεργασία αποσταθεροποίησης των κολλοειδών σωματιδίων έτσι ώστε ο όγκος των σωματιδίων να αυξάνεται ως αποτέλεσμα των συγκρούσεων τους. Η θεωρία των αντιδράσεων της χημικής κροκίδωσης είναι πολύ περίπλοκη. Οι απλοποιημένες αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται στα διάφορα εγχειρίδια για να περιγράψουν τις διεργασίες της κροκίδωσης και της συσσωμάτωσης μπορούν μόνο να θεωρηθούν ως προσεγγιστικές, καθώς οι αντιδράσεις μπορεί να μην συμβαίνουν όπως υποδεικνύονται.

Οι αντιδράσεις κροκίδωσης είναι συχνά ατελείς και πάρα πολλές παράπλευρες αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν με άλλα συστατικά του αποβλήτου, εξαρτώμενες από τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου, τα οποία αλλάζουν κατά την διάρκεια της μέρας όπως επίσης και εποχιακά.

### 2.1 Βασικοί ορισμοί

Ο όρος χημική κροκίδωση όπως χρησιμοποιείται εδώ περιλαμβάνει όλες τις αντιδράσεις και μηχανισμούς που εμπλέκονται στην χημική αποσταθεροποίηση των σωματιδίων και στον σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων μέσω της περικινητικής συσσωμάτωσης ( συσσώρευση σωματιδίων μεγέθους 0.01 έως 1  $\mu\text{m}$ ). Κροκιδωτικό και συσσωματικό είναι όροι που επίσης υπάρχουν στην βιβλιογραφία της κροκίδωσης. Γενικά, το κροκιδωτικό είναι μια χημική ένωση που προστίθεται για να αποσταθεροποιήσει τα σωματίδια στο απόβλητο έτσι ώστε να σχηματιστούν συσσωματώματα. Το συσσωματικό (floculent), είναι μια χημική ένωση, συνήθως οργανική, που προστίθεται για να βελτιώσει την διαδικασία της συσσωμάτωσης. Συνήθως τα κροκιδωτικά και τα συσσωματικά περιλαμβάνουν φυσικά και συνθετικά

οργανικά πολυμερή, μεταλλικά άλατα όπως θεικό αργίλιο ή σίδηρος και προϋδρολυμένα μεταλλικά άλατα όπως το PACl (polyaluminum chloride) και PICl (polyiron chloride). Τα συσσωματικά, ειδικά τα οργανικά πολυμερή, χρησιμοποιούνται επίσης για να βελτιώσουν την απόδοση φίλτρων σωματιδιακών μέσων και στην αφύγρανση χωνευμένων βιοστερεών. Σε αυτές τις εφαρμογές, τα χημικά συσσωμάτωσης συχνά ονομάζονται ως βοηθητικά της διήθησης (filter aids).

Ο όρος συσσωμάτωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαδικασία όπου το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται ως αποτέλεσμα της σύγκρουσης τους. Υπάρχουν δύο τύποι συσσωμάτωσης: (1) η μικροσυσσωμάτωση (γνωστή και ως περικινητική συσσωμάτωση), στην οποία η συσσώρευση των σωματιδίων επιτυγχάνεται από την τυχαία θερμική κίνηση των μορίων του ρευστού, γνωστή ως κίνηση Brown και (2) η μακροσυσσωμάτωση (γνωστή και ως ορθοκινητική συσσωμάτωση), στην οποία η συσσώρευση σωματιδίων επιτυγχάνεται από την πρόκληση βαθμίδας ταχύτητας και ανάμιξης στο ρευστό που περιέχει τα σωματίδια που θα συσσωματωθούν. Μια άλλη μορφή μακροσυσσωμάτωσης προκαλείται από την διαφορική καθίζηση στην οποία μεγάλα σωματίδια παρασύρουν μικρότερα σωματίδια για να σχηματίσουν ακόμα μεγαλύτερα σωματίδια. Ο σκοπός της συσσωμάτωσης είναι να παράγει σωματίδια μέσω της συσσώρευσης, που μπορούν να απομακρυνθούν από φθηνές διεργασίες διαχωρισμού σωματιδίων, όπως καθίζηση λόγω βαρύτητας και διήθηση. Η μακροσυσσωμάτωση είναι αναποτελεσματική μέχρι που τα κολλοειδή σωματίδια φτάσουν το μέγεθος από 1 έως 10  $\mu\text{m}$  μέσω της επαφής από την κίνηση Brown και την ανάμιξη.

## ***2.2 Φύση των σωματιδίων στα απόβλητα***

Τα σωματίδια στα απόβλητα μπορούν για πρακτικούς λόγους να κατηγοριοποιηθούν σαν αιωρούμενα και κολλοειδή. Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι συνήθως μεγαλύτερα από 1.0  $\mu\text{m}$  και μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση λόγω βαρύτητας. Στην πράξη ο διαχωρισμός μεταξύ των κολλοειδών και των αιωρούμενων σωματιδίων δεν χρησιμοποιείται επειδή τα σωματίδια που απομακρύνονται με την καθίζηση λόγω βαρύτητας εξαρτώνται από τον σχεδιασμό της μονάδας καθίζησης. Επειδή τα κολλοειδή σωματίδια δεν μπορούν να απομακρυνθούν μέσω καθίζησης σε ένα λογικό χρονικό διάστημα, χημικές μέθοδοι (π.χ. η χρήση χημικών κροκιδωτικών

και βοηθητικών συσσωμάτωσης) πρέπει να χρησιμοποιηθούν για να επιτευχθεί η απομάκρυνση αυτών των σωματιδίων.

Για να γίνει κατανοητός ο ρόλος που παίζουν τα χημικά κροκιδωτικά και βοηθητικά συσσωμάτωσης στην επίτευξη της απομάκρυνσης των κολλοειδών σωματιδίων είναι σημαντικό να γίνουν κατανοητά τα χαρακτηριστικά των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα. Σημαντικοί παράγοντες που συνεισφέρουν στα χαρακτηριστικά των κολλοειδών σωματιδίων είναι: 1) μέγεθος και αριθμός σωματιδίων, 2) σχήμα και ευκαμψία, 3) επιφανειακές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών, 4) αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων και 5) αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων και διαλύτη. Το μέγεθος των σωματιδίων, το σχήμα τους και η ευκαμψία τους καθώς και η αλληλεπίδραση των σωματιδίων με τον διαλύτη αναφέρονται αναλυτικότερα παρακάτω.

#### *2.2.1 Μέγεθος και αριθμός σωματιδίων*

Το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων στα απόβλητα στα οποία αναφέρεται το παρόν κείμενο κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0.01 έως 1  $\mu\text{m}$ . Κάποιοι ερευνητές έχουν κατηγοριοποιήσει το εύρος του μεγέθους για τα κολλοειδή σωματίδια από 0.001 έως 1  $\mu\text{m}$ . Ο αριθμός των κολλοειδών σωματιδίων σε ανεπεξέργαστα απόβλητα και μετά από πρωτοβάθμια καθίζηση είναι συνήθως από  $10^6$  έως  $10^{12}/\text{ml}$ . Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο αριθμός των κολλοειδών σωματιδίων θα διαφέρει ανάλογα με το σημείο που λαμβάνεται το δείγμα μέσα στην εγκατάσταση επεξεργασίας. Ο αριθμός των σωματιδίων έχει ιδιαίτερη σημασία αναφορικά με την μέθοδο που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση τους.

#### *2.2.2 Σχήμα και ευκαμψία του σωματιδίου*

Τα σχήματα των σωματιδίων που βρίσκονται στα απόβλητα μπορούν να περιγραφούν ως σφαιρικά, ημισφαιρικά, ελλειψοειδή διαφόρων σχημάτων, ράβδοι διαφόρων μηκών και διαμέτρων (π.χ. *E. coli*), δίσκοι και δισκοειδή, ίνες διαφόρων μηκών και τυχαίες έλικες. Τα μεγάλα οργανικά μόρια βρίσκονται συνήθως στην μορφή της έλικας τα οποία μπορεί να συμπιεστούν, να ξετυλιχτούν ή σχεδόν γραμμικά. Το σχήμα των σωματιδίων διαφέρει ανάλογα με το σημείο της εγκατάστασης επεξεργασίας που αξιολογείται. Το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει

τις ηλεκτρικές ιδιότητες, τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων μεταξύ τους και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίου και διαλύτη.

### *2.2.3 Αλληλεπίδραση σωματιδίου-διαλύτη*

Υπάρχουν τρεις γενικοί τύποι κολλοειδών σωματιδίων σε υγρά: υδρόφοβα, υδρόφιλα και συνδυαστικά κολλοειδή. Οι δύο πρώτοι τύποι βασίζονται στην έλξη της επιφάνειας του σωματιδίου για το νερό. Τα υδρόφοβα κολλοειδή παρουσιάζουν σχετικά μικρή έλξη προς το νερό ενώ τα υδρόφιλα σωματίδια έχουν παρουσιάζουν αυξημένη έλξη προς το νερό. Πρέπει παρόλα αυτά να σημειωθεί ότι το νερό μπορεί να αλληλεπιδράσει σε κάποιο βαθμό ακόμα και με τα υδρόφοβα σωματίδια. Μερικά μόρια νερού μπορούν γενικά να προσροφηθούν στην συνήθη υδροφοβική επιφάνεια, αλλά η αντίδραση μεταξύ του νερού και υδρόφιλου κολλοειδούς συμβαίνει σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό. Η τρίτη κατηγορία κολλοειδών είναι γνωστή ως συνδυαστικά κολλοειδή, που συνήθως φτιάχνονται από επιφανειακώς ενεργά αντιδραστήρια όπως σαπούνια, συνθετικά καθαριστικά και βαφές τα οποία σχηματίζουν οργανωμένα συσσωρεύματα, γνωστά ως μικκύλια.

### **2.3 Ανάπτυξη και μέτρηση του επιφανειακού φορτίου.**

Ένας σημαντικός παράγοντας στην σταθερότητα του κολλοειδούς είναι η παρουσία επιφανειακού φορτίου. Μπορεί να αναπτυχθεί με διαφορετικού τρόπους, ανάλογα με την χημική σύσταση του μέσου (στην περίπτωση μας απόβλητο) και την φύση του κολλοειδούς. Το επιφανειακό φορτίο αναπτύσσεται τις περισσότερες φορές λόγω: 1) ισόμορφης αντικατάστασης, 2) δομικών ατελειών, 3) προνομιακής προσρόφησης και 4) ιονισμού. Ανεξάρτητα με το πώς αναπτύσσεται, το επιφανειακό φορτίο, το οποίο προσδίδει σταθερότητα, πρέπει να ξεπεραστεί αν αυτά τα σωματίδια πρόκειται να συσσωρευτούν (συσσωματωθούν) σε μεγαλύτερα σωματίδια που θα έχουν αρκετή μάζα για να καθιζάνουν εύκολα.

#### *2.3.1 Ισόμορφη αντικατάσταση.*

Η ανάπτυξη φορτίου μέσω της ισόμορφης αντικατάστασης συμβαίνει σε αργίλους και άλλα σωματίδια του εδάφους, στα οποία τα ιόντα στο δομικό πλέγμα αντικαθιστούνται από ιόντα του διαλύματος ( π.χ. αντικατάσταση του  $\text{Si}^{4+}$  με  $\text{Al}^{3+}$ ).

### 2.3.2 Δομικές ατέλειες.

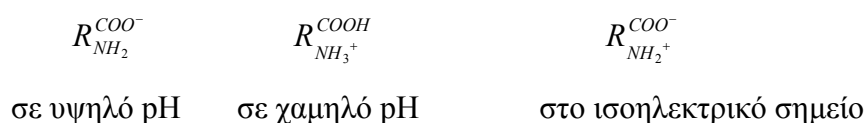
Στους αργίλους και σε παρόμοια σωματίδια, η ανάπτυξη φορτίου μπορεί να πραγματοποιηθεί λόγω σπασμένων δεσμών στις άκρες των κρυστάλλων και ατέλειες κατά τον σχηματισμό του κρυστάλλου.

### 2.3.3 Προνομιακή προσρόφηση.

Όταν σταγόνες ελαίων, φυσαλίδες αερίων ή άλλων χημικώς αδρανών ενώσεων διασπείρονται στο νερό, αποκτούν αρνητικό φορτίο μέσω την προνομιακής προσρόφησης ανιόντων ( ιδιαίτερα ιόντων υδροξυλίου).

### 2.3.4 Ιονισμός

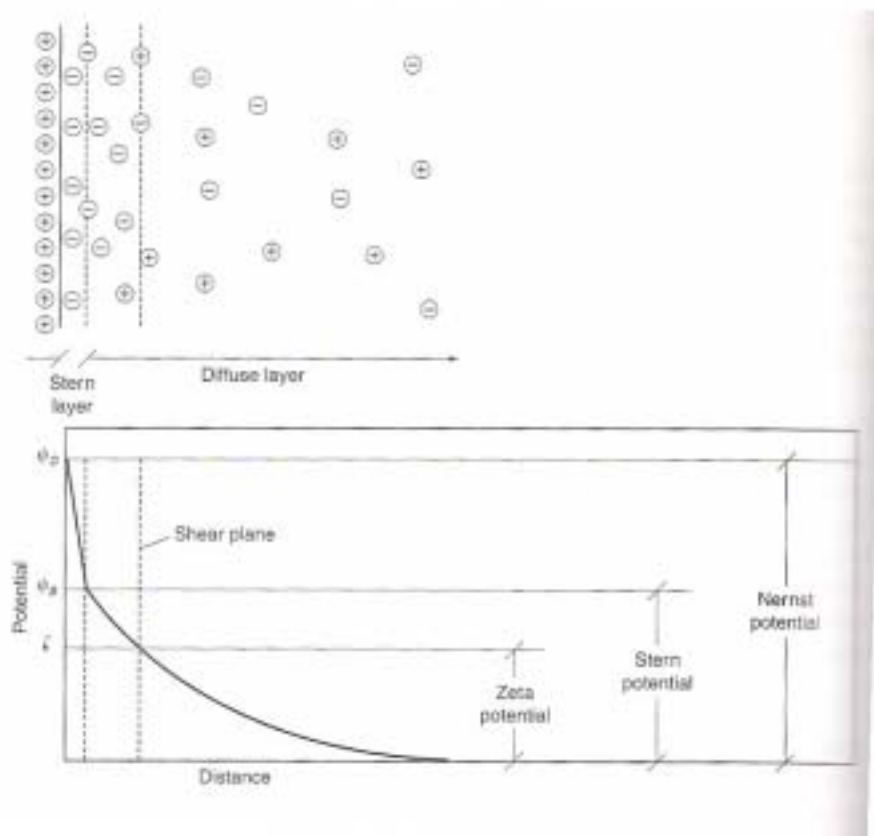
Στην περίπτωση ουσιών όπως οι πρωτεΐνες ή μικροοργανισμοί, το επιφανειακό φορτίο αποκτάται μέσω του ιονισμού των καρβοξυλομάδων και αμινομάδων. Ο ιονισμός αυτός μπορεί να παρασταθεί ως ακολούθως, όπου R είναι το στερεό:



### 2.3.5 Η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα.

Όταν η επιφάνεια του σωματιδίου ή του κolloειδούς φορτίζεται, κάποια ιόντα του αντίθετου φορτίο προσκολλούνται στην επιφάνεια. Κρατιούνται εκεί λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και δυνάμεων έλξης van der Waals τόσο ισχυρά που υπερνικάται η θερμική κίνηση τους. Γύρω από αυτή την σταθερή (fixed) στοιβάδα

ιόντων υπάρχει μια διάχυτη στοιβάδα ιόντων η οποία εμποδίζεται από το να σχηματίσει μια συμπαγή στοιβάδα λόγω της θερμικής κίνησης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα αποτελείται από μια συμπαγή στοιβάδα (Stern) στην οποία το δυναμικό πέφτει από  $\psi_0$  σε  $\psi_s$  και μια διάχυτη στοιβάδα στην οποία το δυναμικό πέφτει από  $\psi_s$  στο 0 στην κυρίως μάζα του διαλύματος.



Σχήμα 2.1: Το μοντέλο του Stern για την ηλεκτρική διπλή στοιβάδα.

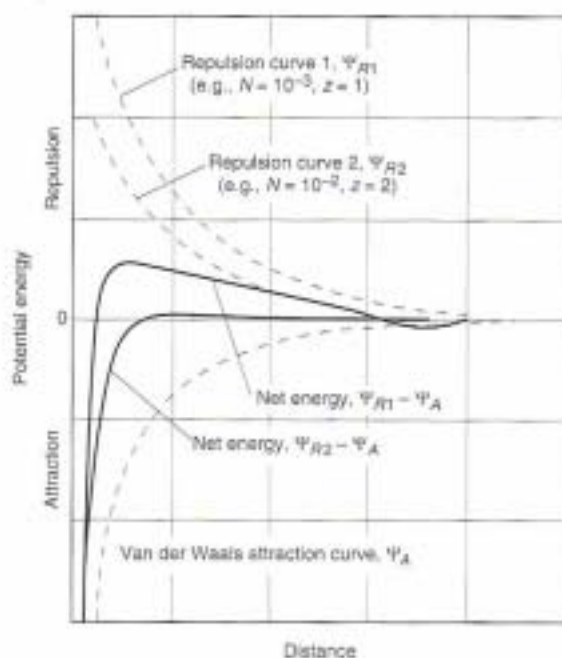
### 2.3.6 Μέτρηση του επιφανειακού δυναμικού.

Αν ένα σωματίδιο εισαχθεί σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, και ηλεκτρικό ρεύμα διαπεράσει το διάλυμα, το σωματίδιο ανάλογα με το επιφανειακό του φορτίο, θα υποστεί έλξη από το ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, παρασύροντας μαζί του ένα νέφος ιόντων. Το δυναμικό στην επιφάνεια του νέφους (που καλείται διαχωριστική επιφάνεια) υπολογίζεται κάποιες φορές στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Η μετρούμενη τιμή συχνά αποκαλείται δυναμικό Ζήτα. Θεωρητικά, παρόλα αυτά το δυναμικό Ζήτα θα έπρεπε να ανταποκρίνεται στο δυναμικό που μετράται στην επιφάνεια που περικλείει την σταθερή στοιβάδα ιόντων που είναι προσκολλημένη στο σωματίδιο όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Η χρήση της μετρούμενης τιμής δυναμικού

Ζήτα είναι περιορισμένη λόγω του ότι διαφέρει ανάλογα με τα συστατικά του διαλύματος.

#### 2.4 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι πολύ σημαντικές όσον αφορά την επίτευξη της συσσώρευσης μέσω της κίνησης Brown. Η θεωρία που έχει αναπτυχθεί για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων βασίζεται στην θεώρηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο φορτισμένων επίπεδων δίσκων και μεταξύ δύο φορτισμένων σφαιρών. Καθώς καμία από αυτές τις θεωρίες δεν είναι άμεσα εφαρμόσιμη στα σωματίδια, όπως περιγράφονται παραπάνω, θα χρησιμοποιηθεί η ανάλυση για δύο φορτισμένους επίπεδους δίσκους. Η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο δίσκων φαίνεται στο σχήμα 2.2. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2, οι δύο βασικές δυνάμεις που εμπλέκονται είναι οι απωστικές δυνάμεις λόγω των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των φορτισμένων δίσκων και οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals.



Σχήμα 2.2 :Επεξηγηματικό σχήμα για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων που βασίζονται στην άπωση λόγω του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων και στις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals.



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals δεν δρουν μέχρι που οι δύο δίσκοι βρεθούν πολύ κοντά μεταξύ τους.

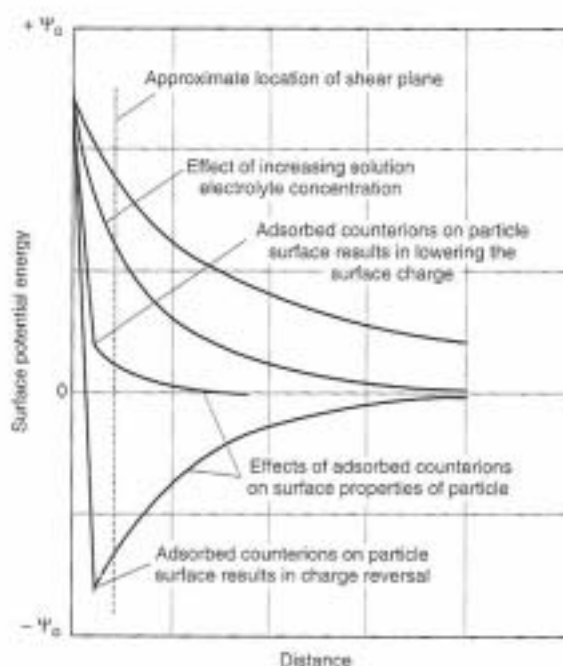
Η καθαρή ολική ενέργεια που φαίνεται στο σχήμα 2.2 με τις παχιές γραμμές είναι η διαφορά των δυνάμεων έλξης και άπωσης. Οι δύο καταστάσεις με έμφαση στις απωστικές δυνάμεις, φαίνονται στο σχήμα 2.2. Όπως φαίνεται στην κατάσταση 1, οι ελκτικές δυνάμεις κυριαρχούν για τις μικρές και τις μεγάλες αποστάσεις. Η καμπύλη της καθαρής (net) ενέργειας για την κατάσταση 1 περιλαμβάνει ένα μέγιστο άπωσης το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί εφόσον τα σωματίδια, τα οποία θεωρούνται ως δύο δίσκοι, είναι να συγκρατηθούν από τις ελκτικές δυνάμεις van der Waals. Στην κατάσταση 2 δεν υπάρχει ενεργειακό εμπόδιο να ξεπεραστεί. Προφανώς, αν τα κολλοειδή σωματίδια πρόκειται να απομακρυνθούν με μικροσυσσωμάτωση, οι απωστικές δυνάμεις πρέπει να μειωθούν. Παρόλο που συσσωματώματα μπορούν να σχηματιστούν σε μεγάλες αποστάσεις όπως φαίνεται από την καμπύλη καθαρής ενέργειας για την κατάσταση 1, η καθαρή ενέργεια που κρατά αυτά τα σωματίδια ενωμένα είναι μικρή και τα συσσωματώματα που σχηματίζονται μπορούν να διασπαστούν εύκολα.

## ***2.5 Αποσταθεροποίηση των σωματιδίων με ιόντα (Potential determining ions) και ηλεκτρολύτες.***

Για να επιτευχθεί η συσσώρευση των σωματιδίων μέσω μικροσυσσωμάτωσης, πρέπει να γίνουν κάποια πράγματα για να μειωθεί το φορτίο του σωματιδίου ή να ξεπεραστεί η επίδραση του φορτίου αυτού. Η επίδραση του φορτίου μπορεί να ξεπεραστεί 1) με προσθήκη ιόντων (Potential determining ions), τα οποία μπορούν να αφομοιωθούν ή να αντιδράσουν με την επιφάνεια του κολλοειδούς για να μειωθεί το επιφανειακό φορτίο και 2) η προσθήκη ηλεκτρολυτών οι οποίοι μπορούν να μειώσουν το πάχος της διάχυτης ηλεκτρικής στοιβάδας και κατά συνέπεια να μειωθεί το δυναμικό Ζήτα.

### ***2.5.1 Χρήση ιόντων (Potential determining ions).***

Η προσθήκη ιόντων (Potential determining ions) για να προωθηθεί η κροκίδωση μπορεί να παρουσιαστεί ως η προσθήκη ισχυρών οξέων ή βάσεων με σκοπό την μείωση του φορτίου των οξειδίων ή υδροξειδίων των μετάλλων σχεδόν στο μηδέν έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η κροκίδωση. Η επίδραση προσθήκης τέτοιων ιόντων (Potential determining ions) σε ένα διάλυμα που περιέχει φορτισμένα σωματίδια φαίνεται στο σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 : Επεξηγηματικό σχήμα για την επίδραση της προσθήκης ιόντων αντιθέτου φορτίου και ηλεκτρολυτών σε διαλύματα που περιέχουν φορτισμένα κolloειδή σωματίδια.

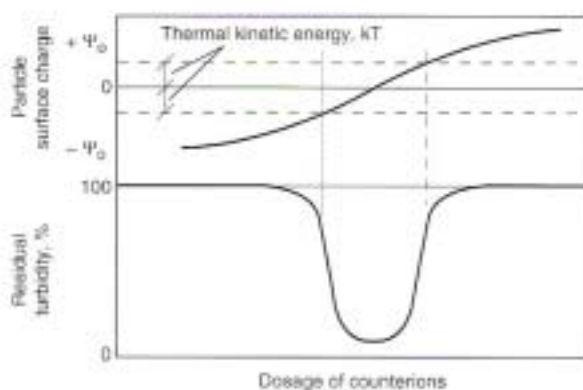
Το μέγεθος της επίδρασης θα εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιόντων (Potential determining ions) που θα προστεθούν στο διάλυμα. Οι επόμενες αναλογίες, γνωστές ως ο κανόνας Shultz- Hardy μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των ιόντων (Potential determining or counterions):

$$1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} \quad \text{ή} \quad 100 : 1.6 : 0.13$$

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ανάλογα με την συγκέντρωση και την φύση των ιόντων που προστίθενται είναι πιθανόν να αντιστραφεί το φορτίο της διπλής στοιβάδας και να αναπτυχθεί ένα νέο σταθερό σωματίδιο.

Η επίδραση της προσθήκης ιόντων σε ένα διάλυμα που περιέχει φορτισμένα σωματίδια φαίνεται στο σχήμα 2.4. Η ανώτερη καμπύλη στο σχήμα 2.4 παριστάνει το επιφανειακό φορτίο του σωματιδίου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των ιόντων αντιθέτου φορτίου (counterions) που προστίθενται. Οι γραμμές  $kT$  παριστάνουν την θερμική κινητική ενέργεια του σωματιδίου. Το κατώτερο διάγραμμα είναι μια παράσταση της θολότητας που θα πετυχαίνονταν αν τα σωματίδια που αποσταθεροποιήθηκαν και υπέστησαν μικροσυσσωμάτωση θα απομακρύνονταν με καθίζηση. Όπως φαίνεται, όταν το επιφανειακό φορτίο (είτε θετικό είτε αρνητικό) είναι μεγαλύτερο από την θερμική κινητική ενέργεια των σωματιδίων, τα σωματίδια δεν συσσωματώνονται και παρατηρείται η αρχική θολότητα.

Η χρήση αυτών των ιόντων (Potential determining ions), δεν είναι εφικτή στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων λόγω της πολύ μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων που πρέπει να προστεθούν ώστε να επιτευχθεί ικανή συμπίεση της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας και να πραγματοποιηθεί περικινητική συσσωμάτωση.



Σχήμα 2.4 :Επεξηγηματικό σχήμα για την αντιστροφή του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων λόγω της προσθήκης ιόντων αντιθέτου φορτίου.

#### 2.5.2 Χρήση ηλεκτρολύτων.

Μπορούν επίσης να προστεθούν ηλεκτρολύτες για να κροκιδωθούν αιωρήματα κολλοειδών. Αυξημένη συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου

πολυηλεκτρολύτη προκαλεί μείωση του δυναμικού Ζήτα και ανάλογη μείωση των απωστικών δυνάμεων όπως φαίνεται στην κατάσταση 2 του σχήματος 2.2 και 2.3. Η συγκέντρωση ενός ηλεκτρολύτη που απαιτείται για να αποσταθεροποιηθεί ένα κolloειδές αιώρημα είναι γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση κροκιδώσης (critical coagulation concentration). Αυξάνοντας την συγκέντρωση ενός ουδέτερου ηλεκτρολύτη δεν θα προκύψει επανασταθεροποίηση των κolloειδών σωματιδίων. Όπως και με την προσθήκη ιόντων (potential determining ions), η χρήση ηλεκτρολυτών δεν είναι εφικτή στην επεξεργασία αποβλήτων. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, αλλαγή στο φορτίο μπορεί να προκληθεί όταν προστίθενται χημικά για να ρυθμιστεί το pH του αποβλήτου έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η απόδοση των υδολυμένων ιόντων μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά.

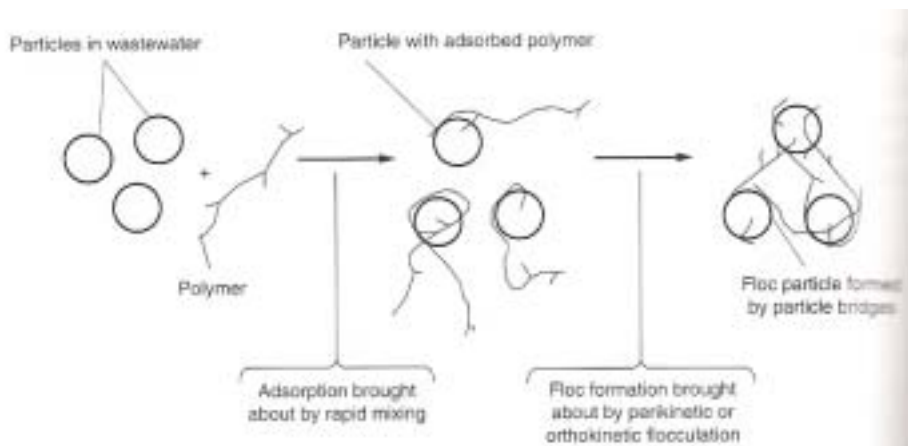
## ***2.6 Αποσταθεροποίηση και συσσώρευση σωματιδίων με την χρήση πολυηλεκτρολυτών.***

Οι πολυηλεκτρολύτες μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: φυσικής προέλευσης και συνθετικοί. Σημαντική φυσικοί πολυηλεκτρολύτες είναι τα πολυμερή βιολογικής προέλευσης και αυτά που προέρχονται από προϊόντα με άμυλο όπως παράγωγα κυτταρίνης και φύκη. Οι συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες αποτελούνται από απλά μονομερή που πολυμερίζονται σε υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις. Ανάλογα με το φορτίο τους όταν διαλύονται στο νερό, το οποίο μπορεί να είναι θετικό, αρνητικό ή ουδέτερο, οι πολυηλεκτρολύτες χωρίζονται σε κατιονικούς ανιονικούς ή μη ιονικούς αντίστοιχα. Η δράση των πολυηλεκτρολυτών μπορεί να χωριστεί στις τρεις γενικές επόμενες κατηγορίες.

### ***2.6.1 Εξουδετέρωση φορτίου.***

Στην πρώτη κατηγορία οι πολυηλεκτρολύτες δρουν ως κροκιδωτικά που εξουδετερώνουν ή μειώνουν το φορτίο των σωματιδίων του αποβλήτου. Λόγω του ότι τα σωματίδια που περιέχονται στα απόβλητα είναι συνήθως φορτισμένα αρνητικά, χρησιμοποιούνται κατιονικού πολυηλεκτρολύτες για αυτόν τον λόγο. Σε αυτού του είδους την εφαρμογή, οι κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες θεωρούνται ως πρωτεύοντα κροκιδωτικά. Για να επιτευχθεί η εξουδετέρωση του φορτίου θα πρέπει ο

πολυηλεκτρολύτης να προσροφηθεί στο σωματίδιο. Λόγω των πολλών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα, η ένταση της ανάδευσης θα πρέπει να είναι ικανή να προκαλέσει την προσρόφηση του πολυμερούς στα κolloειδή σωματίδια. Με ανεπαρκή ανάδευση, το πολυμερές σταδιακά θα αδρανοποιηθεί και η αποδοτικότητα του όσον αφορά την μείωση του επιφανειακού φορτίου θα ελαττωθεί. Επιπρόσθετα αν ο αριθμός των κolloειδών σωματιδίων είναι περιορισμένος θα είναι δύσκολο να απομακρυνθούν με μικρές δόσεις πολυηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2.5 :Επεξηγηματικό σχήμα για την διασωματιδιακή γεφύρωση με οργανικά πολυμερή.

#### 2.6.2 Σχηματισμός πολυμερικής γεφύρωσης.

Ο δεύτερος τρόπος δράσης των πολυηλεκτρολυτών είναι η διασωματιδιακή γεφύρωση (Σχήμα 2.5). Σε αυτή την περίπτωση τα πολυμερή που είναι ανιονικά και μη ιονικά (συνήθως ανιονικά σε πολύ μικρό βαθμό όταν προστίθενται στο νερό) προσκολλούνται σε σημεία προσρόφησης στην επιφάνεια των σωματιδίων που υπάρχουν στο απόβλητο. Μια γέφυρα σχηματίζεται όταν δύο ή περισσότερα σωματίδια προσρόφονται κατά μήκος του πολυμερούς. Τα γεφυρωμένα σωματίδια διασυνδέονται με άλλα γεφυρωμένα σωματίδια κατά την διάρκεια της συσσωμάτωσης. Το μέγεθος των τρισδιάστατων σωματιδίων που προκύπτουν, αυξάνεται έως ότου μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα μέσω καθίζησης. Όπου η απομάκρυνση σωματιδίων, πρόκειται να επιτευχθεί μέσω του σχηματισμού γέφυρας σωματιδίου-πολυμερούς, η αρχική ανάμιξη του πολυμερούς και του αποβλήτου που περιέχει τα προς απομάκρυνση σωματίδια πρέπει να πραγματοποιηθεί σε δευτερόλεπτα. Ακαριαία αρχική ανάδευση δεν απαιτείται συνήθως όταν τα πολυμερή

έχουν ήδη σχηματιστεί, το οποίο δεν ισχύει στην περίπτωση πολυμερών που σχηματίζονται από μεταλλικά άλατα. Όπως σημειώθηκε και προηγούμενα, η ένταση της ανάμιξης θα πρέπει να είναι επαρκής για να επιτευχθεί η προσρόφηση του πολυμερούς πάνω στα κolloειδή σωματίδια. Αν η ανάμιξη είναι ανεπαρκούς έντασης, το πολυμερές αδρανοποιείται και δεν μπορεί να σχηματίσει πολυμερικές γέφυρες.

#### *2.6.3 Εξουδετέρωση φορτίου και σχηματισμός πολυμερικών γεφυρών.*

Ο τρίτος τρόπος δράσης των πολυηλεκτρολυτών μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξουδετέρωση φορτίου και φαινόμενο γεφύρωσης, το οποίο προκύπτει από την χρήση κατιονικών πολυηλεκτρολυτών ιδιαίτερα υψηλού μοριακού βάρους. Εκτός από την μείωση του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων, αυτοί οι πολυηλεκτρολύτες σχηματίζουν επίσης γεφυρώσεις σωματιδίων όπως περιγράφηκε παραπάνω.

### ***2.7 Αποσταθεροποίηση σωματιδίων και απομάκρυνση με υδρολυμένα ιόντα μετάλλων.***

Σε αντίθεση με την συσσώρευση που επιτυγχάνεται με την προσθήκη χημικών που δρουν ως ιόντα αντίθετου φορτίου (counterions), ηλεκτρολύτες και πολυμερή, η συσσώρευση που επιτυγχάνεται από την προσθήκη στυπτηρίας ή θειικού σίδηρου είναι μια πολύ πιο περίπλοκη διεργασία.

#### *2.7.1 Δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων.*

Η δράση των υδρολυμένων ιόντων μετάλλων κατά την επίτευξη της αποσταθεροποίησης και της απομάκρυνσης των κolloειδών σωματιδίων μπορεί να χωριστεί στις τρεις παρακάτω κατηγορίες.

1. προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου
2. προσρόφηση και διασωματιδιακή γεφύρωση
3. παρασυρμός από συσσωμάτωμα

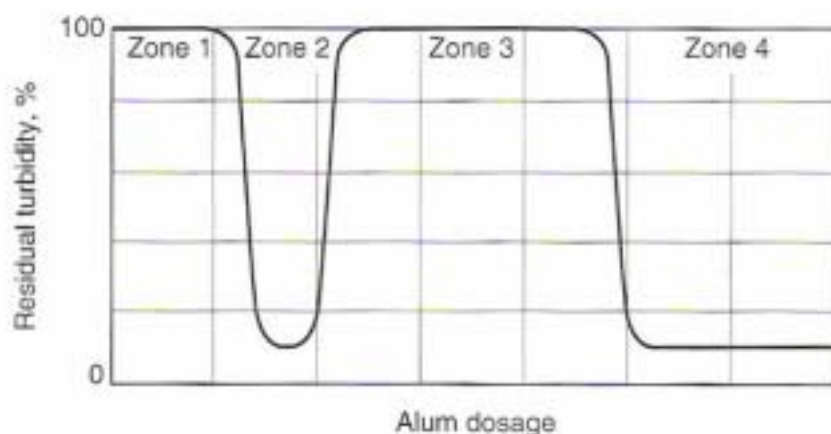
Η προσρόφηση και η εξουδετέρωση φορτίου περιλαμβάνει την προσρόφηση μονοπύρηνων και πολυπύρηνων ενώσεων που προκύπτουν από την υδρόλυση του

μετάλλου στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι πιθανόν να φορτιστεί αντίθετα με τα μεταλλικά άλατα, όπως συμβαίνει και με τα ιόντα αντίθετου φορτίου (counterions). Η προσρόφηση και η διασωματιδιακή γεφύρωση περιλαμβάνει την προσρόφηση ενώσεων πολυπύρηνων υδρολυμένων μετάλλων και πολυμερών, τα οποία με την σειρά τους θα δημιουργήσουν τελικά γέφυρες σωματιδίων- πολυμερών όπως έχει περιγραφεί προηγούμενα. Καθώς η απαίτηση κροκιδωτικού για προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου ικανοποιείται, υδροξείδιο του μετάλλου καθιζάνει και διαλυτό προϊόν της υδρόλυσης του μετάλλου θα σχηματιστεί. Αν προστεθεί επαρκής ποσότητα άλατος μετάλλου, θα σχηματιστούν μεγάλες ποσότητες συσσωματωμάτων υδροξειδίου του μετάλλου. Μετά την μακροσυσσωμάτωση, μεγάλα συσσωματώματα θα σχηματιστούν που μπορούν να καθιζάνουν εύκολα. Στην συνέχεια καθώς αυτά τα συσσωματώματα καθιζάνουν, «σαρώνουν» το νερό που περιέχει κολλοειδή σωματίδια. Τα κολλοειδή σωματίδια που παρασύρονται από το συσσωμάτωμα απομακρύνονται με αυτόν τον τρόπο από το απόβλητο. Στις περισσότερες εφαρμογές επεξεργασίας αποβλήτων ο παρασυρμός από το συσσωμάτωμα χρησιμοποιείται περισσότερο όταν τα σωματίδια πρόκειται να απομακρυνθούν με καθίζηση.

Η διαδοχή των αντιδράσεων και γεγονότων που συμβαίνουν κατά την κροκίδωση και απομάκρυνση των σωματιδίων φαίνεται στο σχήμα 2.6. Στην ζώνη 1 δεν έχει προστεθεί ικανή δόση κροκιδωτικού ώστε να αποσταθεροποιηθούν τα σωματίδια, αν και κάποια μείωση του επιφανειακού φορτίου πραγματοποιείται λόγω της παρουσίας του  $Fe^{3+}$  και κάποιων μονοπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων. Στην ζώνη 2 τα κολλοειδή σωματίδια έχουν αποσταθεροποιηθεί λόγω της προσρόφησης μονο- και πολυπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων και αν επιτρέπεται να συσσωματωθούν και να καθιζάνουν, η απομένουσα θολότητα θα μειωνόταν όπως φαίνεται. Στην ζώνη 3 καθώς προστίθεται περισσότερο κροκιδωτικό, το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων γίνεται αντίθετο λόγω της συνεχούς προσρόφησης μονο- και πολυπύρηνων υδρολυμένων ενώσεων. Καθώς τα κολλοειδή σωματίδια είναι τώρα θετικά φορτισμένα, δεν μπορούν να απομακρυνθούν με περικινητική συσσωμάτωση. Καθώς προστίθεται επιπλέον κροκιδωτικό, φτάνουμε στην ζώνη 4, όπου σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα υδροξειδίων. Καθώς τα συσσωματώματα καθιζάνουν, τα κολλοειδή σωματίδια παρασύρονται από τα καθιζάνοντα συσσωματώματα και η απομένουσα θολότητα μειώνεται όπως φαίνεται. Η δόση κροκιδωτικού που απαιτείται για να επιτευχθούν αυτά που προαναφέρονται

εξαρτάται από την φύση των κolloειδών σωματιδίων και την θερμοκρασία και το pH του αποβλήτου. Συγκεκριμένα συστατικά (π.χ. οργανικές ενώσεις) επηρεάζουν επίσης την δόση κροκιδωτικού.

Είναι επίσης πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι η διεργασία της κροκίδωσης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6 είναι εξαρτώμενη από τον χρόνο. Για παράδειγμα αν είναι επιθυμητό να αποσταθεροποιηθούν τα κolloειδή σωματίδια στο απόβλητο με μονο- και πολυπύρηνες ενώσεις, τότε είναι ιδιαίτερης σημασία η γρήγορη και έντονη αρχική ανάδευση του άλατος μετάλλου και του αποβλήτου που περιέχει τα προς αποσταθεροποίηση σωματίδια. Αν η αντίδραση επιτραπεί να προχωρήσει στον σχηματισμό συσσωματώματος υδροξειδίων του μετάλλου, θα είναι δύσκολο να έρθουν σε επαφή τα χημικά με τα σωματίδια. Έχει εκτιμηθεί ότι ο σχηματισμός μονο- και πολυπύρηνων ενώσεων και πολυμερών που αποτελούνται από υδροξείδια συμβαίνει σε λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο.



Σχήμα 2.6 :Επεξηγηματικό σχήμα για την επίδραση της συνεχούς προσθήκης ενός κροκιδωτικού (π.χ. alum) στην αποσταθεροποίηση και συσσωμάτωση των κolloειδών σωματιδίων [8].



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:  
*ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ*

### ***Η ηλεκτροχημική οξείδωση ως μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.***

Η ποιοτική υποβάθμιση του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, έδαφος) τα τελευταία 50 χρόνια, ως αποτέλεσμα της έντονης βιομηχανικής/αγροτικής δραστηριότητας, καθώς και της αλόγιστης καθημερινής χρήσης, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σόφρονα διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, της εύρεσης μεθόδων ικανών να επιλύσουν τα εμφανιζόμενα προβλήματα ρύπανσης, χωρίς όμως τη δημιουργία νέων.

Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης του νερού και του αέρα, όπως η καθίζηση, η διήθηση, η προσρόφηση π.χ. σε ενεργό άνθρακα, κ.τ.λ. από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά μεγάλο μέρος κάνουν απλά μεταφορά του προβλήματος από την μία φάση στην άλλη. Ειδικά στην περίπτωση του πόσιμου νερού η χρήση αυτών μόνο των μεθόδων κρίνεται ως πλήρως ανεπαρκής.

Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασιενεργές ουσίες, χρωστικές κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, κ.τ.λ.).

Η πλήρης καταστροφή (οξείδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών μεθόδων οξείδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε πλέον ακίνδυνες μορφές ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ανόργανα ιόντα) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.

Ο ρόλος του χλωρίου και των παραγώγων του ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ) ως απολυμαντικά και οξειδωτικά είναι ευρέως γνωστός. Αποτελούν φθηνά και αποτελεσματικά μέσα, που ατυχώς παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, αφενός λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγάλο κίνδυνο (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα), αφετέρου, διότι σε πολλές περιπτώσεις αδυνατούν να αδρανοποιήσουν τους οργανικούς ρύπους, λόγω της χαμηλής σχετικά οξειδωτικής τους δράσης. Επιπλέον η απελευθέρωση των

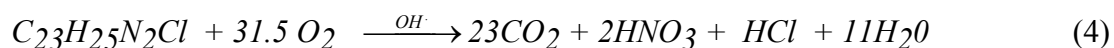
χλωροϊόντων προκαλεί αύξηση της αλατότητας των υδάτων, με γνωστά σε όλους αποτελέσματα.

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων «Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOP, Advanced Oxidation Technologies, AOT)" (ΠΟΜΑ)». Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV-B, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO<sub>2</sub>/UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.α. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, άλλες δε, στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Η αποτελεσματικότητά τους, με εξαίρεση την φωτόλυση, στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου (OH·), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και ανόργανα άλατα (Αντιδράσεις 1-4).



π.χ. πλήρης οξείδωση (καύση) της χρωστικής Malachite Green μέσω OH· [9]



Η μελέτη της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ως μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων ξεκινάει τον 19<sup>ο</sup> αιώνα , όταν μελετήθηκε η ηλεκτροχημική αποσύνθεση του κυανιδίου . Η εκτεταμένη έρευνα αυτής της τεχνολογίας ξεκίνησε στα τέλη του 1970. Κατά την διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, οι ερευνητικές εργασίες επικεντρώθηκαν στην απόδοση της οξείδωσης διαφόρων ρύπων σε διάφορα ηλεκτρόδια , την βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας και ηλεκτροχημικής σταθερότητας των υλικών των ηλεκτροδίων , την διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας και την μελέτη των μηχανισμών και της κινητικής της αποδόμησης των ρύπων. Οι περισσότερες πειραματικές ερευνητικές εργασίες επικεντρώνονται στην συμπεριφορά των υλικών της ανόδου, ενώ η επίδραση των υλικών της καθόδου δεν έχει μελετηθεί αρκετά, παρόλο που ο Azzam και άλλοι [12] ανακάλυψαν ότι υπάρχει αξιοσημείωτη επίδραση του υλικού του ηλεκτροδίου της καθόδου στην ανοδική διάσπαση της 4-Cl φαινόλης.

### **3.1.Διεργασίες έμμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης.**

Η ηλεκτροχημική οξείδωση (ηλεκτροοξείδωση) των ρύπων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων τρόπων. Η χρήση του χλωρίου και υποχλωριτών που παράγονται στην άνοδο για την καταστροφή των ρύπων είναι αρκετά διαδεδομένη. Η τεχνική αυτή μπορεί να οξειδώσει αποτελεσματικά αρκετούς ανόργανους και οργανικούς ρύπους, σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, συνήθως πάνω από 3g/L. Ο πιθανός σχηματισμός χλωριωμένων οργανικών ενώσεων , ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων δυσχεραίνει την ευρεία χρήση της τεχνικής αυτής. Επιπρόσθετα , αν η περιεκτικότητα των χλωριούχων ενώσεων στο ακατέργαστο απόβλητο είναι χαμηλή, πρέπει να προστεθεί μεγάλη ποσότητα άλατος για να αυξηθεί η απόδοση της διεργασίας.

Οι ρύποι μπορούν να διασπαστούν επίσης από το ηλεκτροχημικώς παραγόμενο υπεροξείδιο του υδρογόνου. Σε αυτό το σύστημα , η κάθοδος είναι φτιαγμένη από πορώδες PTFE με τροφοδοσία οξυγόνου και η άνοδος είναι είτε από

Pb/PbO<sub>2</sub>, Ti/Pt/PbO<sub>2</sub>, ή Pt. Άλατα του Fe<sup>2+</sup> μπορούν να προστεθούν στο απόβλητο ή να παραχθούν επί τόπου από την διάλυση της ανόδου από σίδηρο ώστε να δημιουργηθεί αντίδραση ηλεκτρο-Fenton. Η αποδόμηση της ανιλίνης υπολογίστηκε ότι είναι περίπου 95% όταν ταυτόχρονα ακτινοβολείται υπεριώδης ακτινοβολία. Η απλή διόδευση οξυγόνου μέσα στο διάλυμα βοηθάει επίσης την απομάκρυνση της ανιλίνης όταν περνάει ρεύμα [13]. Το ηλεκτρικώς παραγόμενο όζον έχει επίσης αναφερθεί στην επεξεργασία αποβλήτων.

Ο Farmer και άλλοι[14] πρότειναν έναν άλλο είδος ηλεκτροχημικής οξείδωσης, την ενδιάμεση ηλεκτροχημική οξείδωση, στην επεξεργασία μειγμάτων και επικινδύνων αποβλήτων. Σε αυτή την διεργασία, ιόντα μετάλλων, τα οποία συνήθως ονομάζονται ενδιάμεσα, τα οποία βρίσκονται σε μια σταθερή και χαμηλού σθένους κατάσταση, οξειδώνονται στην άνοδο σε μια ενεργή υψηλού σθένους κατάσταση, τα οποία στην συνέχεια «επιτίθενται» άμεσα στους οργανικούς ρύπους και μπορεί επίσης να παράγουν ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου που προωθούν την διάσπαση των οργανικών ρύπων. Συνεπώς τα ενδιάμεσα αναγεννιούνται στην άνοδο σχηματίζοντας έτσι ένα κλειστό κύκλο. Τα συνήθη ενδιάμεσα περιλαμβάνουν Ag<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup> και Ni<sup>2+</sup>. Η ενδιάμεση ηλεκτροχημική οξείδωση συνήθως πρέπει να πραγματοποιείται σε μέσα υψηλής οξύτητας. Επιπρόσθετα σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει και το πρόβλημα της δευτερεύουσας μόλυνσης από τα βαρέα μέταλλα που προστίθενται. Τα μειονεκτήματα αυτά περιορίζουν τις εφαρμογές αυτής της μεθόδου.

### 3.2 Άμεση ανοδική οξείδωση.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων μπορεί επίσης να συμβεί απευθείας πάνω στην άνοδο λόγω της παραγωγής φυσικώς προσροφημένου “ενεργού οξυγόνου” (προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου •OH) ή χημειοροφημένου “ενεργού οξυγόνου” (οξυγόνο στην μορφή οξειδίου, MO<sub>x+1</sub>). Η διεργασία αυτή συνήθως ονομάζεται ανοδική οξείδωση ή άμεση οξείδωση. Το φυσικώς προσροφημένο “ενεργό οξυγόνο” προκαλεί την πλήρη καύση των οργανικών ενώσεων (R) και το χημειοροφημένο “ενεργό οξυγόνο” (MO<sub>x+1</sub>) παίρνει μέρος στον σχηματισμό επιλεκτικών προϊόντων οξείδωσης:





Γενικά , η ρίζα υδροξυλίου ( $\bullet OH$ ) είναι αρκετά πιο αποτελεσματική για οξείδωση ρύπων, από το O στο  $MO_{x+1}$ . Λόγω της έκλυσης οξυγόνου (oxygen evolution) η αντίδραση  $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$  μπορεί επίσης να λάβει χώρα στην άνοδο, ενώ απαιτούνται υψηλά δυναμικά για την κίνηση του  $O_2$  έτσι ώστε οι αντιδράσεις



να πραγματοποιηθούν με υψηλή απόδοση ρεύματος. Αλλιώς , το περισσότερο από το ρεύμα που θα τροφοδοτηθεί θα σπαταληθεί στην διάσπαση του νερού.

Στην ανοδική οξείδωση δεν χρειάζεται να προστεθούν μεγάλες ποσότητες χημικών στα απόβλητα ή να τροφοδοτηθεί η κάθοδος με  $O_2$  , ενώ δεν υπάρχει τάση για παραγωγή δευτερογενούς ρύπανσης και απαιτείται λιγότερος εξοπλισμός. Αυτά τα πλεονεκτήματα κάνουν την ανοδική οξείδωση πιο προτιμώμενη από τις άλλες διεργασίες ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Το σημαντικό κομμάτι της ανοδικής ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι προφανώς το υλικό της ανόδου. Τα υλικά ανόδου που μελετήθηκαν είναι ο υαλώδης άνθρακας,  $Ti/RuO_2$ ,  $Ti/Pt-Ir$ ,  $MnO_2$ ,  $Pt-carbon\ black$ ,  $porous\ carbon\ black$ , ανοξείδωτο ατσάλι και δικτυωτός υαλώδης άνθρακας.

Παρόλα αυτά, κανένα από τα παραπάνω δεν έχει συγχρόνως επαρκή ενεργότητα και σταθερότητα. Τα υλικά ανόδου που μελετήθηκαν επαρκώς είναι ο γραφίτης,  $Pt$ ,  $PbO_2$ ,  $IrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , και το φιλμ (υμένιο) διαμαντιού.

### 3.2.1 Υπέρταση έκλυσης οξυγόνου.

Όπως προαναφέρθηκε, η ενεργότητα της ανόδου εξαρτάται από την τιμή της υπέρτασης της έκλυσης οξυγόνου. Στον επόμενο πίνακα (πίνακας 3.1) γίνεται μια σύγκριση των υλικών ανόδου που έχουν μελετηθεί περισσότερο.

Πίνακας 3.1: Δυναμικό έκλυσης οξυγόνου για διαφορετικές ανόδους  $V$  vs. NHE

Άνοδος	Τάση (V)	Συνθήκες
Pt	1.3	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pt	1.6	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
IrO <sub>2</sub>	1.6	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Γραφίτης	1.7	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PbO <sub>2</sub>	1.9	1 M HClO <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub>	1.9	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pb-Sn (93:7)	2.5	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ebonex ® (titanium oxides)	2.2	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Si/BDD	2.3	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ti/BDD	2.7	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DiaChem	2.8	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Για την καλύτερη κατανόηση της απόδοσης της ανόδου παρατίθενται τα δυναμικά σχηματισμού των συνηθισμένων οξειδωτικών στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2)

Πίνακας 3.2: Δυναμικό σχηματισμού τυπικών χημικών αντιδραστηρίων.

Οξειδωτικό	Δυναμικό σχηματισμού
H <sub>2</sub> O/•OH	2.80
O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	2.07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2.01
MnO <sub>2</sub> /MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.77
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.77
Cl <sup>-</sup> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.57

$\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$	1.5
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$	1.36
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1.23
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	1.23

Ακόμη το  $\text{IrO}_2$ , η Pt και ο γραφίτης έχουν πολύ χαμηλότερες τιμές υπέρτασης έκλυσης οξυγόνου. Αυτό υποδεικνύει ότι για να πραγματοποιηθεί αποτελεσματική οξείδωση ρύπων σε ανόδους από αυτά τα υλικά θα πρέπει να γίνει σε πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ή παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χλωριδίων ή μεταλλικών ενδιάμεσων ενώσεων. Όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή, αναμένεται σημαντική μείωση της απόδοσης του ρεύματος λόγω της παραγωγής οξυγόνου. Το υμένιο από διαμάντι με ενσωματωμένο βόριο (BDD) σε υπόστρωμα από τιτάνιο ή άλλο μέταλλο όπως στα ηλεκτρόδια της DiaChem, δίνουν την μεγαλύτερη τιμή υπέρτασης έκλυσης οξυγόνου. Γι αυτό τον λόγο, ανοδική οξείδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί πάνω στην επιφάνεια του, σε ιδιαίτερα υψηλή πυκνότητα ρεύματος, με ελάχιστες παράπλευρες αντιδράσεις έκλυσης οξυγόνου. Αυτό οδηγεί σε μία αποτελεσματική και αποδοτική διεργασία. Όπως θα ειπωθεί και στην επόμενη ενότητα, αποτελεί την πιο αποτελεσματική άνοδο για την οξείδωση μεγάλης ποικιλίας ρύπων.

### 3.2.2 Απόδοση της ανοδικής οξείδωσης.

Στον πίνακα 3 συγκρίνεται η απόδοση διαφόρων ανόδων στην αποδόμηση διαφόρων ρύπων κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Δύο παράμετροι έχουν ιδιαίτερη σημασία, η μία είναι η πυκνότητα ρεύματος και η άλλη είναι η απόδοση του ρεύματος,





Πίνακας 3.3: Σύγκριση της απόδοσης διαφόρων ανόδων.

Ανοδος	Ρύπος	Πυκνότητα ρεύματος (A/m <sup>2</sup> )	Απόδοση ρεύματος (%)	Απόδοση απομάκρυνσης	Σχόλια
Μοριακός γραφίτης	Φαινόλη	0.03-0.32	70	70, 50% ανοργανοποίηση	Σταθερή διεργασία 5 μηνών
Επίπεδος Γραφίτης	Φαινόλη	10-100	24,6-63,5	6-17% COD	NaOH ως ηλεκτρολύτης
Pt ή Ti/Pt	Φαινόλη	300		30% TOC	pH 12, αρχική συγκέντρωση 1000 mg/l, σε 0,25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Αμμωνία	8.5	53	95%	pH 8,2 χρησιμοποιώντας ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, χαμηλή απόδοση για οργανικά..
	Γλυκόζη	100-900	15-20	30%	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	15 οργανικά		5		
PbO <sub>2</sub>	Ανιλίνη	I=2A	15-40	>90% σε 1 ώρα.	Αρχική συγκέντρωση 2,7mM, pH 2, σταθερή κλίνη PbO <sub>2</sub>
	Φαινόλη	I=1,2,3 A		46-80%	Ανοδικό κελί: αρχική συγκέντρωση 14-56 mM, σε pH 1.0 θειικό οξύ, σταθερή κλίνη PbO <sub>2</sub>
Ti/PbO <sub>2</sub>	Φαινόλη	300		40% TOC	pH 12, αρχική συγκέντρωση 1000 mg/l, σε 0,25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Στραγγίσματα χωματερής.	50-150	30% για COD 10% για NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	90% για COD 100% για NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	
	Γλυκόζη	100-900	30-40	100%	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	2- χλωροφαινόλη	80-160	35-40	80-95% COD	Σχηματισμός Pb <sup>2+</sup> , αρχικό COD=1000 mg/l, 25°C
IrO <sub>2</sub>	Οργανικά	Χαμηλό	17		
	1,4-Βενζοκινόνη				Μόνο διάρρηξη του δακτυλίου
	Χλωριωμένες φαινόλες	0,6	54		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		50	1.8		
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2-χλωροφαινόλη	80-160	35-40	80-95% COD	Οξαλικό οξύ ως ενδιάμεσο
	Γλυκόζη	100-900	<20	30%	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Φαινόλη	300		100%	pH 12 , αρχική συγκέντρωση 1000 mg/l σε 0,25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		500	58		70°C, 10 mM
	Στραγγίσματα ΧΥΤΑ				Όμοιο με το PbO <sub>2</sub>
Ebonex ®	Τριχλωροαιθυλένιο	Σταθερή τάση 2,5-4,3 V	<32	10-70 %	Σταθερό σε υδατικά μέσα, Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> σε TiO <sub>2</sub>

Οι Κομνηνέλλης και Plattner [15], πρότειναν την χρήση του δείκτη ηλεκτροχημικής οξειδωσιμότητας (EOI) για την διαφοροποίηση της απόδοσης διαφόρων ηλεκτροδίων. Ο EOI είναι ο μέσος όρος της απόδοσης του ρεύματος, για την χρονική διάρκεια, από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου μέχρι που η συγκέντρωση του περίπου μηδενίζεται, τ. Για να υπολογιστεί ο EOI θα πρέπει να είναι γνωστή η στιγμιαία απόδοση ρεύματος (ICE), ορισμένη ως απόδοση ρεύματος στον συγκεκριμένο χρόνο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Γι αυτό,

$$EOI = \frac{\int_0^{\tau} ICE dt}{\tau}$$

Επειδή ο υπολογισμός του EOI όπως ορίστηκε περιλαμβάνει αρκετά την συνεισφορά του ICE σε αυξημένους χρόνους αντίδρασης όταν η συγκέντρωση του ρύπου είναι πολύ χαμηλή και η διεργασία ελέγχεται περισσότερο από την μεταφορά μάζας παρά από την κινητική της ηλεκτροχημικής δράσης. Για αυτό τον λόγο, το EOI όπως υπολογίζεται είναι πολύ χαμηλό, με διακύμανση από 0,05 έως 0,58 για ηλεκτροχημική αποδόμηση παράγωγων του βενζολίου σε άνοδο από Pt. Αν πρέπει να χρησιμοποιηθεί το EOI, καλό θα ήταν η τιμή του τ να επιλέγονταν έτσι ώστε να ισούταν με τον χρόνο όταν ο έλεγχος της αντίδρασης από την μεταφορά μάζας μόλις ξεκινάει. Από την στιγμή που δεν διαθέτουμε τις τιμές του ICE όταν ξεκινάει ο έλεγχος της δράσης από την μεταφορά μάζας, χρησιμοποιούνται αντί αυτών για σύγκριση, οι μέσοι όροι της απόδοσης ρεύματος από τις αρχικές μέχρι τις τελικές τιμές της διεργασίας.

Για τα ηλεκτρόδια από γραφίτη, η μέγιστη απόδοση ρεύματος που επιτεύχθηκε ήταν περίπου 70 % σε πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, που ποικίλαν από 0,03 έως 0,32 A/m<sup>2</sup>. Όταν η πυκνότητα του ρεύματος αυξήθηκε σε 10-100 A/m<sup>2</sup>, η απόδοση ρεύματος ήταν μόνο 6-17 %. Παρόλα τα ικανοποιητικά αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν στην οξείδωση απλών ανόργανων ρύπων σε πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, τα ηλεκτρόδια από Pt, έχουν χαμηλή απόδοση κατά την ανοδική οξείδωση οργανικών ενώσεων. Η προσθήκη carbon black βρέθηκε ότι βελτιώνει σημαντικά την απόδοση της ανοδικής οξείδωσης υδατικού διαλύματος φαινόλης με Ti/Pt. Το IrO<sub>2</sub> έχει μελετηθεί αρκετά ως ένας ηλεκτρο-καταλύτης έκλυσης οξυγόνου. Αναμένεται χαμηλή απόδοση ρεύματος. Η χαμηλή ενεργότητα αυτής της ανόδου στην οξείδωση της 1,4 βενζοκινόνης, μπορεί να σχετίζεται με την χαμηλή τιμή ρεύματος που πρέπει να επιτευχθεί.

Το  $\text{PbO}_2$  είναι το περισσότερο μελετημένο υλικό ανόδου για ηλεκτροχημική οξείδωση. Συνήθως τα ηλεκτρόδια από  $\text{PbO}_2$  κατασκευάζονται είτε από ανοδική πόλωση μεταλλικού μολύβδου σε διαλύματα  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ή με ηλεκτροχημική επικάλυψη υμενίων  $\text{PbO}_2$  σε υποστρώματα Ti. Για να αυξηθεί η ενεργότητα, το  $\text{PbO}_2$  συχνά ενώνεται με Bi, Fe, Ag. Για την οξείδωση οργανικών ρύπων όπως είναι η ανιλίνη, η άνοδος από  $\text{PbO}_2$  είναι αρκετά αποτελεσματική με λογική τιμή απόδοσης ρεύματος. Επίσης η τιμή της πυκνότητας ρεύματος λειτουργίας, έχει λογική τιμή, 80-160  $\text{A/m}^2$ . Τα ηλεκτρόδια από  $\text{PbO}_2$  είναι σχετικά φθηνά και αποτελεσματικά στην οξείδωση ρύπων. Χρειάζεται προσοχή παρόλα αυτά σε αυτό το ηλεκτρόδιο λόγω του σχηματισμού ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  από την ηλεκτροχημική διάβρωση.

Το καθαρό  $\text{SnO}_2$  είναι ένας ημιαγωγός τύπου n με ενεργειακό χάσμα στιβάδας (band gap) περίπου 3,5 eV. Αυτό το είδος οξειδίου παρουσιάζει μια πολύ μεγάλη αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου και για αυτό τον λόγο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως υλικό ανόδου. Παρόλα αυτά η αγωγιμότητα του μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά χρησιμοποιώντας Ar, B, Bi, F, P και Sb. Σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές, το Sb, είναι το πιο συνηθισμένο υλικό προσθήκης σε  $\text{SnO}_2$ . Το αρχικό δυναμικό έκλυσης οξυγόνου σε  $\text{SnO}_2$  με προσθήκη Sb είναι περίπου 1,9 V έναντι του NHE σε διάλυμα 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , όμοιο με αυτό του  $\text{PbO}_2$ .

Ο Kotz και άλλοι [16] πρώτοι ανέφεραν ανοδική οξείδωση ρύπων σε ηλεκτρόδια τιτανίου με επικάλυψη  $\text{SnO}_2$  με προσθήκη Sb. Η απόδοση ρεύματος που επιτεύχθηκε στο ηλεκτρόδιο Ti/ $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ήταν περίπου πέντε φορές μεγαλύτερη από σε αυτό με Pt. Ο Κομνηνέλλης μέτρησε την απόδοση ρεύματος σε ηλεκτρόδιο  $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ίση με 0,58 για 71% αποδόμηση φαινόλης την στιγμή που οι τιμές για  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  και Pt ήταν αντίστοιχα 0.18, 0.17, 0.14, και 0.13 σε  $i=500 \text{ A/m}^2$ , pH 12.5, αρχική συγκέντρωση 10 mM και θερμοκρασία αντίδρασης 70 ° C . Οι Grimm και άλλοι [17] μελέτησαν την οξείδωση φαινόλης σε  $\text{SnO}_2$ -  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  και  $\text{PbO}_2$  , χρησιμοποιώντας κυκλική βολταμετρική μέθοδο και βρήκαν επίσης ότι το πρώτο ήταν πιο αποτελεσματικό. Παρόλα αυτά, ο Cossu [18] και άλλοι ανέφεραν ότι δεν υπάρχει βασική διαφορά μεταξύ της ενεργότητας του  $\text{SnO}_2$ -  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  και του  $\text{PbO}_2$  στην επεξεργασία στραγγισμάτων από XYTA. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χλωριδίων σε αυτού του είδους τα απόβλητα.

Παρόλη την αυξημένη απόδοση στην οξείδωση ρύπων ,τα ηλεκτρόδια  $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_5$  δεν έχουν ηλεκτροχημική σταθερότητα όπως το  $\text{PbO}_2$ . Το καθαρό  $\text{TiO}_2$  έχει ενεργειακό χάσμα στιβάδας των 3.05 eV και γι αυτό τον λόγο έχει χαμηλή

αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου. Το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται συνήθως ως φωτοκαταλύτης στην επεξεργασία αποβλήτων. Προσθέτοντας Nb και/ή Ta, η αγωγιμότητα του  $\text{TiO}_2$  μπορεί να βελτιωθεί αρκετά ώστε να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτροκαταλύτης για οξείδωση ρύπων. Τα ηλεκτρόδια  $\text{TiO}_2$  είναι σταθερά σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος (κάτω από  $30 \text{ A/m}^2$ ) αλλά ο χρόνος ζωής τους μειώνεται αρκετά όταν λειτουργούν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Ένα άλλο αγωγίμο διοξείδιο του τιτανίου είναι το Ebonex®, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως υλικό ανόδου. Αν και το Ebonex® είναι σταθερό σε υδατικά μέσα, εντός των πρακτικά χρησιμοποιούμενων περιοχών pH, κατά την ανοδική οξείδωση σε 1M θεικού οξέος μπορεί να επέλθει μερική οξείδωση του  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  σε  $\text{TiO}_2$  και παθητικοποίηση της επιφάνειας κάτω από οριακές συνθήκες.

### 3.2.3 Ηλεκτρόδια διαμαντιού με Βόριο.

Το διαμάντι είναι γνωστό για την μεγάλη αντοχή του, την υψηλή σκληρότητα, την μεγάλη αντοχή του σε θερμοκρασιακές αλλαγές και στην διαπερατότητα από την υπέρυθρη ακτινοβολία. Επίσης πρόσφατες έρευνες στην Σουηδία έδειξαν ότι το καθαρό διαμάντι είναι ένας πολύ καλός αγωγός των ηλεκτρονίων.

Τα υμένια (films) διαμαντιού συνήθως παράγονται μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (chemical vapor deposition CVD). Οι πρώτες μέθοδοι CVD για την παραγωγή διαμαντιών πραγματοποιήθηκαν μέσω θερμικής αποδόμησης αερίων που περιείχαν άνθρακα, όπως το  $\text{CH}_4$  και το  $\text{CO}$ , σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 και  $1200^\circ\text{C}$ . Οι θερμοκρασίες των αερίων ήταν περίπου ίδιες με αυτές στην επιφάνεια των διαμαντιών «σπόρων» που χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά ως υποστρώματα. Οι ρυθμοί ανάπτυξης των διαμαντιών ήταν μόνο περίπου  $0,01 \mu\text{m/h}$ , πολύ χαμηλοί για να είναι παραγωγικής σημασίας. Επιπρόσθετα, το υλικό συχνά μολύνονταν με άνθρακα διαφορετικό από αυτόν που υπάρχει στο διαμάντι, και απαιτούνταν συχνές διακοπές για να απομακρυνθεί ο συσσωρευμένος γραφίτης με εγχάραξη υδρογόνου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $1000^\circ\text{C}$  και πίεση μεγαλύτερη από 50 atm, ή μέσω οξείδωσης σε αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση.

Στα μέσα της δεκαετίας του 70 οι Derjaguin και Fedoseev [19] αναγνώρισαν την μεγάλη σημασία του ατομικού υδρογόνου στην εγχάραξη των εναποθέσεων γραφίτη από διαμάντια τα οποία έχουν συντεθεί χωρίς υπόστρωμα διαμαντιού και σε ρυθμούς που είναι ενδιαφέροντες εμπορικά ( $>1 \mu\text{m/h}$ ). Αυτό ήταν ένα ορόσημο στην

ανάπτυξη των τεχνικών CVD για διαμάντια. Παρόλα αυτά δεν υπήρξε εντατικό ενδιαφέρον για την τεχνική CVD για διαμάντια μέχρι τις αρχές το 1980 όταν ο Matsumoto και άλλοι αποκάλυψαν τις λεπτομέρειες της σύνθεσης υψηλής ποιότητας υμενίου διαμαντιού πάνω σε υποστρώματα Si και Mo χρησιμοποιώντας CVD ζεστού νήματος ( hot filament CVD). Οι ρυθμοί ανάπτυξης του διαμαντιού ήταν της τάξης των 0,1 μέχρι 1000  $\mu\text{m/h}$ , επιδεικνύοντας έτσι μια καλή προοπτική των υμενίων διαμαντιού για βιομηχανικές εφαρμογές.

Η αγωγιμότητα του διαμαντιού μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά προσθέτοντας Βόριο. Ένα γενικά χρήσιμο εύρος της αναλογίας κατά βάρος βορίου/ άνθρακα στα διαμάντια με βόριο είναι από 0,02 έως  $10^{-6}$ . Το αρχικό δυναμικό έκλυσης οξυγόνου σε ηλεκτρόδια υμενίου διαμαντιού με Βόριο σε υπόστρωμα από πυρίτιο σε διάλυμα 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  είναι περίπου 2,3 V έναντι του NHE, 0.4 V μεγαλύτερο από αυτό στα  $\text{PbO}_2$  και  $\text{SnO}_2$ . Αυτό δείχνει ότι τα ηλεκτρόδια διαμαντιού έχουν μεγαλύτερη απόδοση ρεύματος για οξείδωση ρύπων. Εκτός από την αύξηση στην υπέρταση οξυγόνου, βρέθηκε επίσης η αύξηση στην υπέρταση υδρογόνου με την προσθήκη αζώτου το οποίο οδηγεί στο μεγαλύτερο «χάσμα» για την αντίδραση διάσπασης του νερού. Αυτό το αγωγίμο υμένιο διαμαντιού με Βόριο άνοιξε νέους δρόμους για τις εφαρμογές του διαμαντιού στην ηλεκτροχημική σύνθεση και ανάλυση, την ανάπτυξη αισθητήρων για in vitro ή in vivo βιοϊατρικές εφαρμογές και για μακράς διάρκειας περιβαλλοντικές μελέτες. Συγκεκριμένα το υμένιο διαμαντιού με Βόριο βρέθηκε ότι είναι το πιο δραστικό ανοδικό υλικό για αποδόμηση δύσκολα αποδομήσιμων, ή μεγάλης σημασίας ρύπων όπως αμμωνία, κυανίδια, φαινόλες, χλωροφαινόλες, ανιλίνη, TCE, διαφόρων βαφών, τασιενεργών ουσιών και στραγγισμάτων χώρων υγειονομικής ταφής.

Αντίθετα με τα  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  και  $\text{TiO}_2$ , τα λεπτά υμένια διαμαντιού με Βόριο (BDD) επικαθούμενα πάνω σε Si, Ta, Nb και W από CVD επέδειξαν άριστη ηλεκτροχημική σταθερότητα. Για παράδειγμα η διάρκεια ζωής του Nb/BDD είναι πάνω από 850 h στον επιταχυνόμενο έλεγχο ζωής του που πραγματοποιήθηκε σε 100,000  $\text{A/m}^2$  σε διάλυμα 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ακόμη και μετά από αρκετές εβδομάδες οξείδωσης, οι προδιαγραφές αυτών των ηλεκτροδίων δεν επηρεάστηκαν καθώς και δεν ανιχνεύτηκε δηλητηρίαση της επιφάνειας. Παρόλα αυτά, τα ηλεκτρόδια από Si/BDD, δεν είναι κατάλληλα για βιομηχανικές εφαρμογές γιατί τα υποστρώματα από Si είναι πολύ ασταθή και η αγωγιμότητα τους είναι μικρή. Ακόμη η χρήση σε

μεγάλη κλίμακα των ηλεκτροδίων από Nb/BDD, Ta/BDD και W/BDD είναι αδύνατη λόγω του υπερβολικά υψηλού κόστους των υποστρωμάτων Nb, Ta και W.

Βασικά η λειτουργία του υποστρώματος είναι να παρέχει ένα εύκολο «μονοπάτι» για την ροή του ρεύματος μέσω του ηλεκτροδίου και μηχανική υποστήριξη για το λεπτό υμένιο διαμαντιού. Τα υλικά που μπορούν πιθανώς να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα πρέπει συγχρόνως να έχουν τρία σημαντικά χαρακτηριστικά: καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, επαρκή μηχανική αντοχή και ηλεκτροχημική αδράνεια ή εύκολο σχηματισμό ενός προστατευτικού υμενίου στην επιφάνεια τους μέσω παθητικοποίησης. Επιπρόσθετα τα κόστη των υλικών θα πρέπει να είναι αποδεκτά. Το τιτάνιο έχει όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά και γι αυτό θεωρείται ένα καλό υλικό υποστρώματος. Στην πραγματικότητα αυτό το υλικό χρησιμοποιούνταν ευρέως στην Αμερική για πάνω από 30 χρόνια. Στις μέρες μας τα διαμάντια μπορούν να αποτεθούν πάνω στα υποστρώματα σε διάφορες γεωμετρίες μέχρι  $0,5 \text{ m}^2$  χρησιμοποιώντας την μέθοδο CVD ζεστού νήματος (HFCVD)

Ο Carey και άλλοι [20] κατοχύρωσαν πατέντα στην χρήση υμενίων διαμαντιού σαν ανόδους για την οξείδωση οργανικών ρύπων. Τα ηλεκτρόδια Si/BDD που χρησιμοποίησαν παρέχονταν εμπορικά από την Advanced Technology Materials Inc. Οι συγκεντρώσεις του Βορίου στα υμένια διαμαντιού ήταν από 1000 έως 10,000 ppm. Μελετήθηκαν διαφορετικά απόβλητα και διαλύματα και κάποια από τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 : Επεξεργασία διαφόρων αποβλήτων και διαλυμάτων χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Si/BDD

Απόβλητο/ διάλυμα	Συνθήκες οξείδωσης	Μείωση COD (%)
Πρώτο εμφανιστικό υγρό Kodak E6	Αρχικό COD: 32.500 mg/l, όγκος δείγματος: 30 ml, ρεύμα: 0.31 A, πυκνότητα ρεύματος: $1000 \text{ A/m}^2$ , χρόνος ηλεκτρόλυσης: 6.25 h.	73
Εμφανιστικό υγρό χρώματος Kodak E6	Αρχικό COD: 19.050 mg/l, όγκος δείγματος: 30 ml, ρεύμα: 0.31 A, πυκνότητα ρεύματος: $1000 \text{ A/m}^2$ , χρόνος ηλεκτρόλυσης: 4.75 h.	80
Διάλυμα φαινόλης	Αρχικό COD: 3.570 mg/l, όγκος δείγματος: 60 ml, ρεύμα: 0.31 A, πυκνότητα ρεύματος: $1000 \text{ A/m}^2$ , χρόνος ηλεκτρόλυσης: 18 h.	94
Διάλυμα υδροκινόνης	Αρχικό COD: 23.530 mg/l, όγκος δείγματος: 60 ml, ρεύμα: 0.15 A, πυκνότητα ρεύματος: $500 \text{ A/m}^2$ , χρόνος ηλεκτρόλυσης: 38 h.	97

Μια ελβετική ερευνητική ομάδα επίσης ερεύνησε την ανοδική οξείδωση διαφόρων ρύπων σε ηλεκτρόδια από Si/BDD. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5

Πίνακας 3.5: Οξείδωση διαφόρων ρύπων σε ηλεκτρόδια από Si/BDD.

Συστατικό	Συνθήκες οξείδωσης	Απόδοση ρεύματος (%)
Φαινόλη	Αρχική συγκέντρωση 0.002 M, πυκνότητα ρεύματος 300 A/m <sup>2</sup> , pH=2, φόρτιση 4.5 Ah/I, τελική συγκέντρωση φαινόλης < 3 mg/l	33,4 <sup>a</sup>
CN <sup>-</sup>	Αρχική συγκέντρωση 1M, πυκνότητα ρεύματος 360 A/m <sup>2</sup> , 95% καταστροφή CN <sup>-</sup> , 1M KOH	41
Ισοπροπανόλη	Αρχική συγκέντρωση 0.17 M, πυκνότητα ρεύματος 300 A/m <sup>2</sup> , <90 % μετατροπή	>95
Οξικό οξύ	Αρχική συγκέντρωση 0.17 M, πυκνότητα ρεύματος 300 A/m <sup>2</sup> , μετατροπή 90% , 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	85

<sup>a</sup> Η τιμή υπολογίστηκε βάσει της φόρτισης.

Η απόδοση ρεύματος που επιτεύχθηκε είναι πολύ υψηλή και κυμαίνεται από 33,4 μέχρι 95%, εξαρτώμενη από τις ιδιότητες του ρύπου και τις συνθήκες οξείδωσης.

Ο Beck και άλλοι [21] σύγκριναν το Si/BDD με Ti/BDD, Ta/BDD και Pt στην οξείδωση φαινόλης. Σε φόρτιση 20 Ah/I, ο ολικός οργανικός άνθρακας μειώθηκε από αρχικό 1500 σε περίπου 50 mg/l σε Si/BDD, και σε περίπου 300, 650 και 950 mg/l σε Ti/BDD, Ta/BDD και Pt αντίστοιχα. Προφανώς τα ηλεκτρόδια από Si/BDD έχουν πολύ μεγαλύτερη δραστικότητα από άλλα ηλεκτρόδια. Η απόδοση της ανόδου από Ti/BDD δίνεται στον πίνακα 3.6.

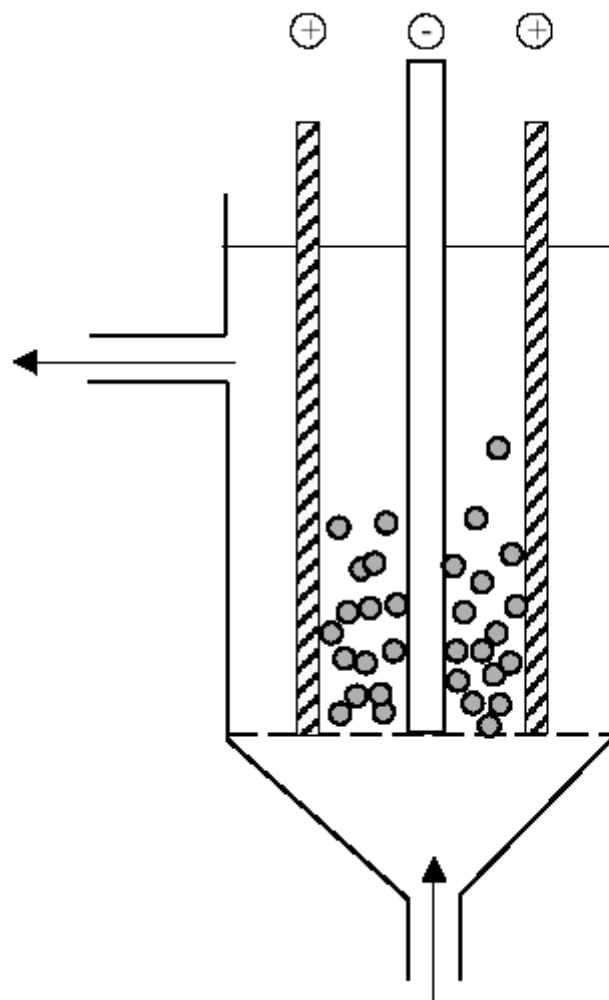


Πίνακας 3.6: Σύγκριση του Ti/BDD με Ti/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- SnO<sub>2</sub> για οξείδωση ρύπων.

Ρύπος	Πυκνότητα ρεύματος (A/m <sup>2</sup> )	Φόρτιση (Ah/l)	Αρχικό COD (mg/l)	Ti/BDD		Ti/Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - SnO <sub>2</sub>	
				Τελικό COD (mg/l)	απόδοση ρεύματος (%)	Τελικό COD (mg/l)	απόδοση ρεύματος (%)
Οξικό οξύ	200	5,53	1090	33	64,0	756	20,2
Μαλεϊκό οξύ	200	4,43	1230	46	61,7	557	35,0
Φαινόλη	100	4,85	1175	39	78,5	450	50,1
Orange II	200	6,25	1120	95	54,9	814	16,4
Reactive red HE- 3B	200	6,25	920	45	46,9	714	11,0

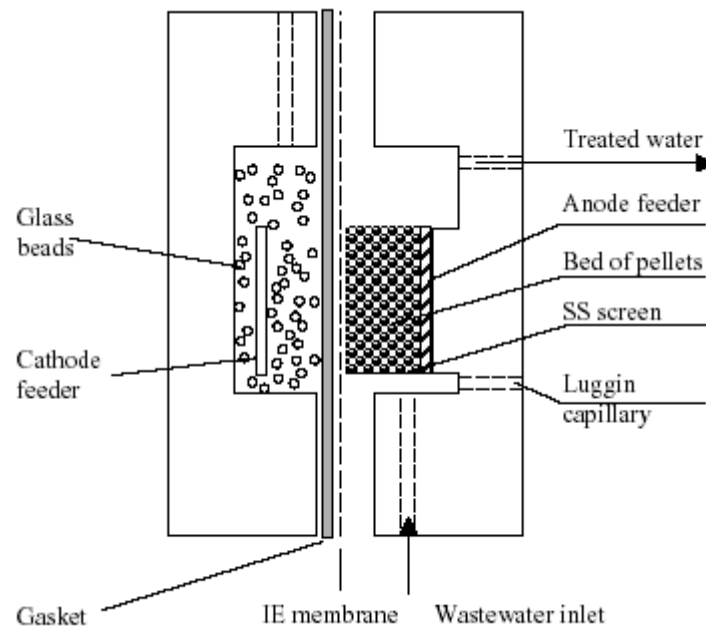
### 3.3 Συνήθης σχεδιασμός.

Οι αντιδραστήρες ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι όμοιοι με αυτούς για ανάκτηση μετάλλων. Το ενδιαφέρον έγκειται επίσης στην απόδοση ρεύματος και τη χωροχρονική απόδοση. Ο απλούστερος αντιδραστήρας ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι το διπολικό κελί. Εκτός από τα απλά ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν και κυλινδρικά ηλεκτρόδια (Σχήμα 3.1).



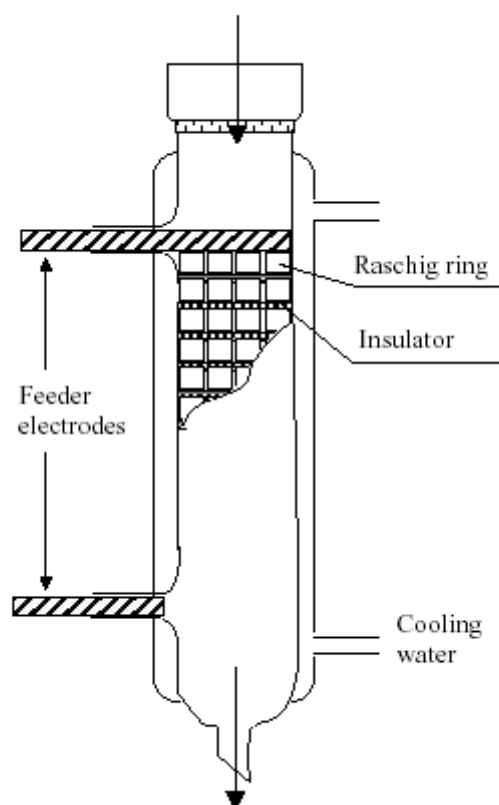
Σχήμα 3.1: αντιδραστήρας με κυλινδρικά ηλεκτρόδια.

Μέσα στην κυλινδρική άνοδο, υπάρχουν σφαιρικά σωματίδια με επικάλυψη BDD τα οποία λειτουργούν ως διπολικά ηλεκτρόδια. Σταθερές κλίνες με πελέτες 1mm του κατάλληλου ανοδικού υλικού μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν (Σχήμα 3.2)



Σχήμα 3.2: Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

Το σχήμα 3.3 δείχνει ένα διπολικό πύργο λεπτής ροής που μπορεί να λειτουργήσει με μονωτικά υμένα από διπολικό υλικό. Ένα άλλο σχέδιο είναι αυτό του αντιδραστήρα φιλτρόπρεσσας. Με σκοπό να βελτιωθεί η μεταφορά μάζας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δοκιμάστηκε σονοηλεκτροχημική διεργασία και σημειώθηκε μεγάλη βελτίωση. Ένα λεπτό υμένιο από μικροοργανισμούς (biofilm) μπορεί να αναπτυχθεί στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και να έχουμε έτσι ένα αντιδραστήρα βιο-ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Βρέθηκε ότι αντιδραστήρας τέτοιου είδους είναι ικανός για ταυτόχρονη οξείδωση και αναγωγή σε νιτροποίηση και απονιτροποίηση όταν οι κατάλληλοι μικροοργανισμοί έχουν ακινητοποιηθεί πάνω στην άνοδο.



Σχήμα 3.3: Διπολικός ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας λεπτής ροής [10],[11].

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:  
*ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ*

#### **4.1 Προέλευση αποβλήτου.**

Το απόβλητο, η επεξεργασία του οποίου εξετάζεται στην παρούσα διατριβή προέρχεται από μια βιομηχανία ειδών συσκευασίας. Το συγκεκριμένο απόβλητο παράγεται κατά την διάρκεια του ξεπλύματος των μηχανημάτων, στα οποία εκτελείται η βαφή ( με μελάνια που έχουν ως βάση το νερό) των ειδών συσκευασίας με χρήση της φλεξογραφικής μεθόδου εκτύπωσης. Ως εκ τούτου η παραγωγή του αποβλήτου είναι ασυνεχής και μεταβλητής σύστασης. Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι ανάλογα με τις απαιτήσεις του τελικού προϊόντος, αλλάζουν τα χρώματα και τα υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία. Στην επόμενη εικόνα φαίνεται ένα από τα μηχανήματα του εργοστασίου από το ξέπλυμα του οποίου προκύπτουν τα απόβλητα.



Φωτογραφία 4.1

Το απόβλητο που χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα της παρούσας διατριβής προέρχεται από τον αγωγό που καταλήγουν τα ξεπλύματα όλων των μηχανημάτων. Συγκεκριμένα ελήφθησαν δύο παρτίδες δειγμάτων, δύο διαφορετικών χρονικών περιόδων. Τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου παρουσιάζονται στα πειραματικά αποτελέσματα.

#### **4.2 Μέτρηση βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου ( $BOD_5$ )**

Ο προσδιορισμός του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) είναι ένας εμπειρικός έλεγχος στον οποίο τυποποιημένες εργαστηριακές τεχνικές χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν την σχετική απαίτηση οξυγόνου σε απόβλητα, εκροές και ρυπασμένα νερά. Ο έλεγχος αυτός χρησιμοποιείται περισσότερο για την μέτρηση ρυπαντικών φορτίων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων και για την αξιολόγηση της απόδοσης των εγκαταστάσεων αυτών σχετικά με την απομάκρυνση του BOD. Ο έλεγχος μετράει το μοριακό οξυγόνο που χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια συγκεκριμένης χρονικής περιόδου εγκλεισμού του δείγματος για την βιοχημική αποδόμηση του οργανικού φορτίου και του οξυγόνου που χρησιμοποιείται για να οξειδώσει ανόργανες ενώσεις όπως σουλφίδια και ιόντα σιδήρου. Ο έλεγχος αυτός μετράει επίσης το ποσό του οξυγόνου που χρησιμοποιείται για να οξειδώσει τις οξειδώσιμες μορφές του αζώτου, εκτός αν αυτό εμποδιστεί από συγκεκριμένη χημική ουσία.

Συγκεκριμένα το προς ανάλυση υγρό δείγμα αφού αραιώνεται με απεσταγμένο νερό, τοποθετείται σε ένα ειδικό γυάλινο μπουκάλι σκούρου χρώματος και βιδώνεται σε αυτό ένα ειδικό όργανο μέτρησης της πίεσης (WTW OxiTop). Το μπουκάλι με το δείγμα τοποθετείται στο ψυγείο σε σταθερή θερμοκρασία 20°C για 5 ημέρες και υπό συνεχή ανάδευση μέσω μαγνητικού αναδευτήρα. Η πτώση πίεσης μέσα στο μπουκάλι που οφείλεται στην κατανάλωση του οξυγόνου από το δείγμα, καταγράφεται από τον μετρητή πίεσης και στην συνέχεια ανάγεται, ανάλογα με την αρχική αραιώση του δείγματος, σε μονάδες συγκέντρωσης  $BOD_5$  ( $mgO_2/l$  αποβλήτου).

#### **4.3 Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD)**

Η μέτρηση του COD χρησιμοποιείται συχνά για την μέτρηση των ρύπων σε απόβλητα και φυσικά νερά. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται ως το ποσό ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού που αντιδρά με το δείγμα υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η ποσότητα του οξειδωτικού που καταναλώθηκε εκφράζεται σε όρους ισοδύναμου οξυγόνου. Λόγω των μοναδικών χημικών ιδιοτήτων του, το διχρωμικό



ιόν ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) είναι το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται και ανάγεται σε χρωμικό ιόν ( $\text{Cr}^{3+}$ ) σε αυτούς τους ελέγχους. Τα οργανικά αλλά και τα ανόργανα συστατικά του δείγματος υποβάλλονται σε οξείδωση, αλλά στις περισσότερες των περιπτώσεων το οργανικό περιεχόμενο υπερέχει και είναι αυτό για το οποίο υπάρχει μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Ο βαθμός οξείδωσης του δείγματος μπορεί να επηρεαστεί από την διάρκεια χώνευσης, την δραστηριότητα του αντιδραστηρίου και την συγκέντρωση COD του δείγματος.

Συγκεκριμένα, 2 ml από το προς ανάλυση δείγμα τοποθετούνται σε γυάλινο φιαλίδιο το οποίο περιέχει διχρωμικά ιόντα,θειικό οξύ 86% και θειικό υδράργυρο (Digestion solution for COD 0-1500 ppm ή 0-150 ppm της εταιρίας HACH). Ακολούθως τοποθετούνται 2 ml απιονισμένου νερού σε ένα άλλο φιαλίδιο με το ίδιο αντιδραστήριο (τυφλό δείγμα). Μετά από ανάδευση, τα φιαλίδια τοποθετούνται σε ένα αντιδραστήρα σταθερής θερμοκρασίας (150 °C) για 2 ώρες (COD reactor της εταιρίας HACH). Τα δείγματα, αφού φτάσουν την θερμοκρασία περιβάλλοντος, αναλύονται στο φασματοφωτόμετρο Spectrophotometer DR/2010 της εταιρίας HACH και λαμβάνεται από αυτό απευθείας η τιμή COD του δείγματος σε μονάδες mg/l.

#### **4.4 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS).**

“Ολικά στερεά”, είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το υπόλειμμα που μένει μετά από εξάτμιση και την διαδοχική ξήρανση ενός δείγματος σε ένα φούρνο συγκεκριμένης θερμοκρασίας. Τα ολικά στερεά περιλαμβάνουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά, που είναι η ποσότητα των ολικών στερεών που κατακρατούνται από ένα φίλτρο και τα ολικά διαλυμένα στερεά, που περνούν μέσα από το φίλτρο. Το είδος της συσκευής στην οποία τοποθετείται το φίλτρο, το μέγεθος των πόρων, το πορώδες, το εμβαδόν και το πάχος του φίλτρου καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων και η ποσότητα υλικού που επικάθεται πάνω στο φίλτρο, είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό των διαλυμένων από τα αιωρούμενα στερεά.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται φίλτρα από ίνες ύαλου τύπου GF/B της εταιρίας Whatman τα οποία αφού κατακρατήσουν τα ολικά αιωρούμενα στερεά από το προς ανάλυση δείγμα, θερμαίνονται σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας 105°C για

διάρκεια μίας ώρας. Η διαφορά βάρους του φίλτρου πριν και μετά την διήθηση-ξήρανση μας δίνει την ποσότητα των ολικών αιωρούμενων στερεών του δείγματος [22].

#### ***4.5 Μέτρηση παραγόμενου όγκου λάσπης από την κροκίδωση- συσσωμάτωση.***

Η μέτρηση του όγκου της παραγόμενης λάσπης κατά τους ελέγχους κροκιδωσιμότητας έγινε με κώνους IMHOFF χωρητικότητας 1000 ml.

#### ***4.6 pH-Αγωγιμότητα***

Η μέτρηση της τιμής του pH και της αγωγιμότητας του εκάστοτε διαλύματος έγινε με συσκευή HI 9813 της HANNA Instruments.

#### ***4.7 Έλεγχος κροκιδωτικών.***

Ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας και η εύρεση των βέλτιστων δόσεων των διαφόρων κροκιδωτικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για το συγκεκριμένο απόβλητο, έγινε με την μέθοδο των αναδευόμενων φιαλών ύδατος (Jar test). Συγκεκριμένα 300 ή 200 mL αποβλήτου προστίθονταν σε ποτήρια ζέσεως χωρητικότητας 1000 mL και τα ποτήρια τοποθετούνταν σε συσκευή που προκαλεί ελεγχόμενη ανάδευση μέσω αναδευτήρα με ορθογωνικά πτερύγια σε κάθε ποτήρι ζέσεως ξεχωριστά. Η συσκευή ( Jar test FC6S της εταιρίας VELP SCIENTIFICA) έχει την δυνατότητα ταυτόχρονης ανάδευσης μέχρι και 6 φιαλών. Αφού προστίθονταν οι δόσεις κροκιδωτικών που αναφέρονται σε κάθε πείραμα, οι φιάλες αναδευόνταν για τον χρόνο που αναφέρεται στα πειραματικά αποτελέσματα. Η ταχεία ανάδευση προκαλεί την κροκίδωση των κολλοειδών σωματιδίων ενώ η αργή ανάδευση προκαλεί την συσσωμάτωσή τους. Όταν τελειώσει η διάρκεια της ανάδευσης, τα διαλύματα αφήνονται σε ηρεμία (30 min) ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός των φάσεων μέσα στο διάλυμα. Στην συνέχεια λαμβάνονταν δείγμα από το υπερκείμενο διάλυμα και πραγματοποιούνταν σε αυτό οι εκάστοτε για το κάθε πείραμα αναλύσεις. Έπειτα το διάλυμα (απόβλητο και κροκιδωτικό) τοποθετούνταν σε κώνο IMHOFF για την ογκομέτρηση της στερεάς φάσης.

Βέλτιστη δόση κροκιδωτικού θεωρείται η ελάχιστη ποσότητα αυτού που θα προκαλέσει την μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου από την υδατική φάση.

Οι κροκιδωτικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνουν ανόργανες ενώσεις ( $\text{CaO}$  και  $\text{FeCl}_3$ ) και οργανικούς, κατιονικούς και ανιονικούς πολυηλεκτρολύτες (πολυακρυλαμίδια) της εταιρίας SNF FLOERGER καθώς και συνδυασμό κάποιων από αυτών. Συγκεκριμένα οι πολυηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

Ανιονικός πολυηλεκτρολύτης FLOCAN 23

Ανιονικός πολυηλεκτρολύτης AN 934 SH

Κατιονικός πολυηλεκτρολύτης FO-4490-SH

Κατιονικός πολυηλεκτρολύτης FO-4700-SH

Κατιονικός πολυηλεκτρολύτης FO-4190-SH

Οι πολυηλεκτρολύτες εμπορεύονται σε στερεά μορφή και δεν είναι δυνατή η απευθείας χρήση τους στο απόβλητο. Για αυτόν τον λόγο παρασκευάζονταν υδατικά διαλύματα των παραπάνω ηλεκτρολυτών (με απιονισμένο νερό και έντονη ανάδευση) σε περιεκτικότητες που αναφέρονται ξεχωριστά για κάθε πείραμα στα πειραματικά αποτελέσματα.

#### **4.8 Πειράματα ηλεκτρόλυσης.**

Πραγματοποιήθηκαν 3 ενδεικτικά πειράματα ηλεκτρόλυσης σε απόβλητο το οποίο είχε υποστεί επεξεργασία κροκίδωσης- συσσωμάτωσης και σε αυτούσιο απόβλητο. Το σύστημα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από το ηλεκτροχημικό κελί, ένα τροφοδοτικό συνεχούς τάσης για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης, μία υποβρύχια αντλία για την ανακύκλωση του προς επεξεργασία αποβλήτου στο κελί, ένα δοχείο χωρητικότητας 20 L μέσα στο οποίο βυθίζονταν η υποβρύχια αντλία και μία ψήκτρα η οποία τροφοδοτούνταν με νερό βρύσης για να απάγει την παραγόμενη από την διεργασία θερμότητα από το απόβλητο.

Ο αντιδραστήρας ηλεκτροχημικής οξείδωσης αποτελούνταν από κυλινδρικά ηλεκτρόδια και η άνοδος του είναι κατασκευασμένη από κράμα λευκόχρυσου, ιριδίου, ρόδιου και διαθέτει στρώση από ταντάλιο.

Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λαμβάνονταν δείγματα του αποβλήτου τα οποία στην συνέχεια αναλύονταν για τις παραμέτρους που παρουσιάζονται στα πειραματικά αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:  
*ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ*

### **5.1 Χαρακτηρισμός αποβλήτου.**

#### *1<sup>η</sup> Παρτίδα δείγματος (12/2005)*

Αρχικά εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά δείγματος από τον σηπτικό βόθρο του εργοστάσιου και τα αποτελέσματα των αναλύσεων φαίνονται παρακάτω:

- Αγωγιμότητα: 1,31 mS
- COD= 7500 mg/L (με στερεά)
- TSS= 1.22 g/L
- BOD<sub>5</sub>=5000 mg/L
- pH=6.1

Στην συνέχεια εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου από τον αγωγό στον οποίο καταλήγουν τα ξεπλύματα των μηχανημάτων εκτύπωσης. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων φαίνονται παρακάτω:

- Αγωγιμότητα: 1,08 mS
- COD= 20700 mg/L (με στερεά)
- Διαλυτό COD = 6260 mg/L
- TSS= 4,07 g/L
- BOD<sub>5</sub>=5000 mg/L
- pH=6.1

#### *2<sup>η</sup> παρτίδα δείγματος (4/2006).*

Τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου της δεύτερης παρτίδας δείγματος φαίνονται παρακάτω:

- pH= 6.1
- Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) : 7 g/L

- διαλυτό COD: 5050 mg/L
- COD αποβλήτου: 22.250 mg/L
- Διαλυτό BOD<sub>5</sub>= 900 mg/L
- BOD<sub>5</sub> αποβλήτου: 3000 mg/L
- Αγωγιμότητα: 1.9 mS.

## 5.2 Έλεγχος κροκιδωσιμότητας (Jar Test).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τα οποία είχαν ως στόχο την εύρεση των βέλτιστων δόσεων των κροκιδωτικών για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στο απόβλητο, παρουσιάζονται παρακάτω:

### 1<sup>η</sup> Παρτίδα δείγματος.

Στα Jar test 1-3 χρησιμοποιήθηκε απόβλητο από την πρώτη παρτίδα δειγμάτων και συγκεκριμένα, απόβλητο το οποίο λήφθηκε από τον αγωγό περισυλλογής και όχι τον σηπτικό βόθρο του εργοστασίου.

#### Jar Test 1

Σε 200 mL δείγματος προστέθηκαν αργά και υπό ανάδευση οι δόσεις AlCl<sub>3</sub> που αναφέρονται παρακάτω. Η ταχεία ανάδευση (κροκίδωση) έγινε με ταχύτητα 200 rpm και είχε διάρκεια 20 min ενώ η αργή ανάδευση (συσσωμάτωση) έγινε στις 30 rpm και είχε διάρκεια 5 min.

Πίνακας 5.1

Δόση AlCl <sub>3</sub> (g/L δείγματος)	Αποτελεσματικότητα
0.5	Δεν είχαμε διαχωρισμό
2.5	Δεν είχαμε διαχωρισμό
5	Δεν είχαμε διαχωρισμό

### Jar Test 2

Σε 200 mL δείγματος προστέθηκαν αργά και υπό ανάδευση οι δόσεις  $\text{AlCl}_3$  που αναφέρονται παρακάτω. Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και είχε διάρκεια 30 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 5 min.

Πίνακας 5.2

Δόση $\text{AlCl}_3$ (g/L δείγματος)	pH διαλύματος μετά την προσθήκη κροκιδωτικού	Αποτελεσματικότητα
7.5	3.5	Δεν είχαμε διαχωρισμό
10	3.43	Δεν είχαμε διαχωρισμό
12.5	3.5	Δεν είχαμε διαχωρισμό
15	3.4	Δεν είχαμε διαχωρισμό
17.5	3.29	Δεν είχαμε διαχωρισμό

### Jar Test 3

Σε 200 mL δείγματος προστέθηκαν αργά και υπό ανάδευση οι δόσεις  $\text{AlCl}_3$  που αναφέρονται παρακάτω. Στην συνέχεια το pH του δείγματος διορθώθηκε με την προσθήκη υδατικού διαλύματος  $\text{NaOH}$  (5 M) στις τιμές που αναγράφονται στους παρακάτω πίνακες. Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και είχε διάρκεια 20 min, ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 5 min.

Πίνακας 5.3

Δόση $\text{AlCl}_3$ (g/L δείγματος)	pH δείγματος μετά την προσθήκη $\text{NaOH}$	Αποτελεσματικότητα
0.5	5	Δεν είχαμε διαχωρισμό
2.5	5	Δεν είχαμε διαχωρισμό
5	5	Δεν είχαμε διαχωρισμό



Πίνακας 5.4

Δόση $\text{AlCl}_3$ (g/L δείγματος)	pH δείγματος μετά την προσθήκη $\text{NaOH}$	Αποτελεσματικότητα
0.5	6	Δεν είχαμε διαχωρισμό
2.5	6	Δεν είχαμε διαχωρισμό
5	6	Δεν είχαμε διαχωρισμό

Πίνακας 5.5

Δόση $\text{AlCl}_3$ (g/L δείγματος)	pH δείγματος μετά την προσθήκη $\text{NaOH}$	Αποτελεσματικότητα
0.25	7	Δεν είχαμε διαχωρισμό
0.5	7	<b>Κροκίδωσε</b> ( $\text{COD}_{\text{υπερκείμενου}}$ $\text{διαλύματος}=1840 \text{ mg/L}$ )
2.5	7	Δεν είχαμε διαχωρισμό
5	7	Δεν είχαμε διαχωρισμό

Πίνακας 5.6

Δόση $\text{AlCl}_3$ (g/L δείγματος)	pH δείγματος μετά την προσθήκη $\text{NaOH}$	Αποτελεσματικότητα
0.25	8	Δεν είχαμε διαχωρισμό
0.5	8	<b>Κροκίδωσε</b>
2.5	8	Δεν είχαμε διαχωρισμό
5	8	Δεν είχαμε διαχωρισμό

## 2<sup>η</sup> Παρτίδα δείγματος.

Στους επόμενους ελέγχους κροκιδωσιμότητας (Jar test 4 – 12) χρησιμοποιήθηκε απόβλητο από την δεύτερη παρτίδα δειγμάτων.

### Jar Test 4

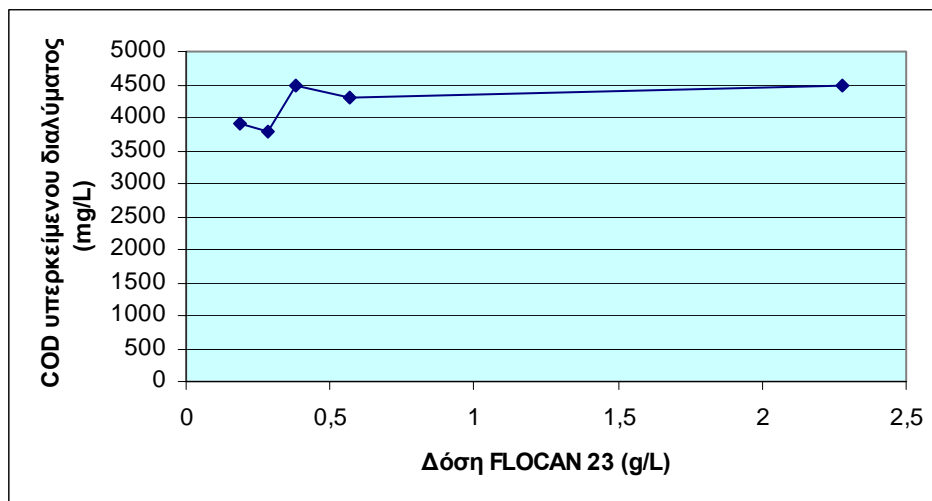
Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε ο ανιονικός πολυηλεκτρολύτης FLOCAN 23. Η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη σε 300 mL δείγματος έγινε υπό την μορφή υδατικού διαλύματος 0.57% (0.57g/100 mL απιονισμένου ύδατος). Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 7 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 2 min.

Πίνακας 5.7

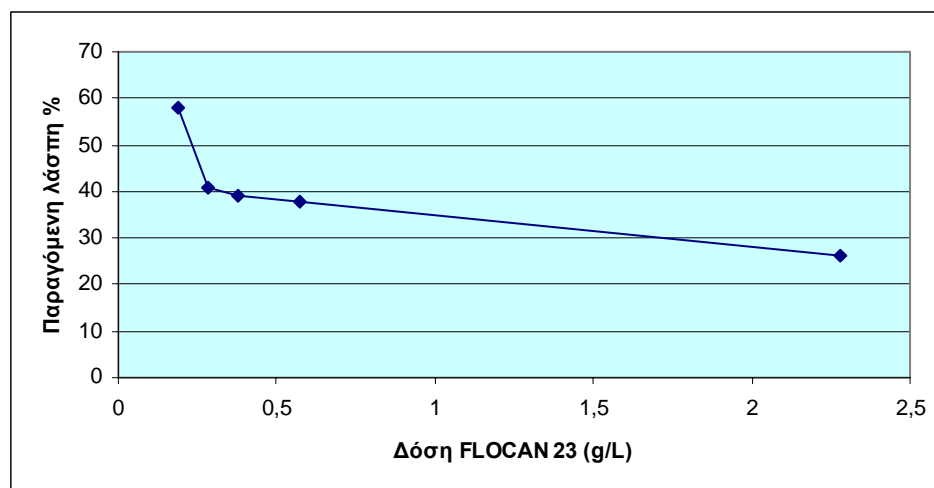
Όγκος προστιθέμενου διαλύματος FLOCAN 23 (mL)	Δόση FLOCAN 23 (g/L δείγματος)	pH δείγματος μετά την προσθήκη FLOCAN 23	Όγκος παραγόμενης λάσπης (mL)	Όγκος παραγόμενης λάσπης % (όγκος λάσπης / όγκος διαλύματος αποβλήτου)	COD υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	BOD <sub>5</sub> υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	TSS υπερκείμενου διαλύματος (g/L)
2	0.038	6	Δεν είχαμε διαχωρισμό				
5	0.095	6	Δεν είχαμε διαχωρισμό				
<b>10</b>	<b>0.19</b>	<b>6</b>	<b>180</b>	<b>58</b>	<b>3900</b>	<b>200</b>	<b>Αμελητέα</b>
15	0.285	6	130	41	3800	-	-
20	0.38	6	125	39	4500	-	-
30	0.57	6	125	38	4300	-	-
120	2.28	6	110	26	4500	-	-

Από τον παραπάνω πίνακα συμπεραίνουμε ότι η βέλτιστη δόση FLOCAN 23 για το δείγμα μας είναι 0.19 g/L .

Παρακάτω παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις του COD του υπερκείμενου διαλύματος και της παραγόμενης % λάσπης συναρτήσει της δόσης του κροκιδωτικού.



Σχήμα 5.1



Σχήμα 5.2

#### Jar test 5

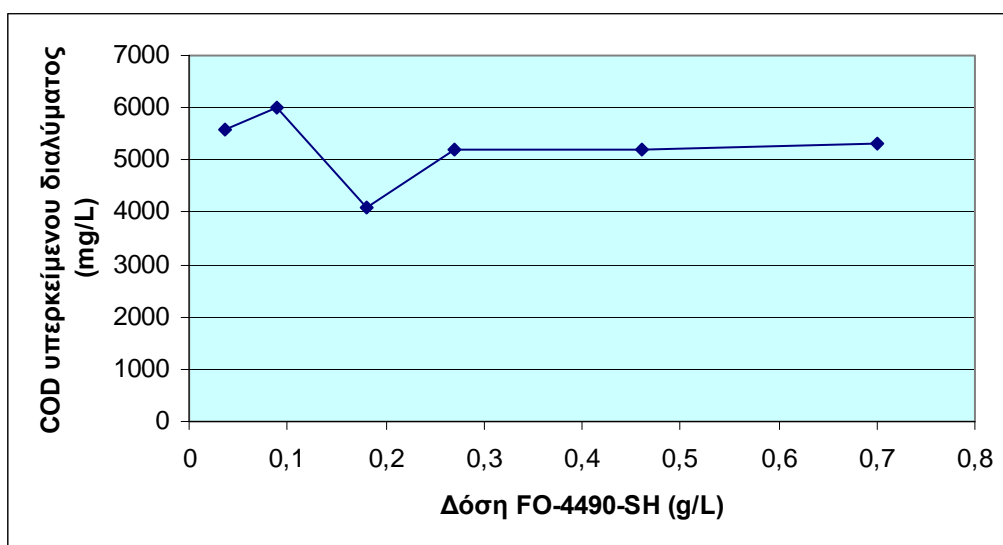
Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε ο κατιονικός πολυηλεκτρολύτης FO-4490-SH. Η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη σε 300 mL δείγματος έγινε υπό την μορφή υδατικού διαλύματος 0.55% (0.55g/100 mL απιονισμένου ύδατος). Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 10 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 2 min.

Πίνακας 5.8

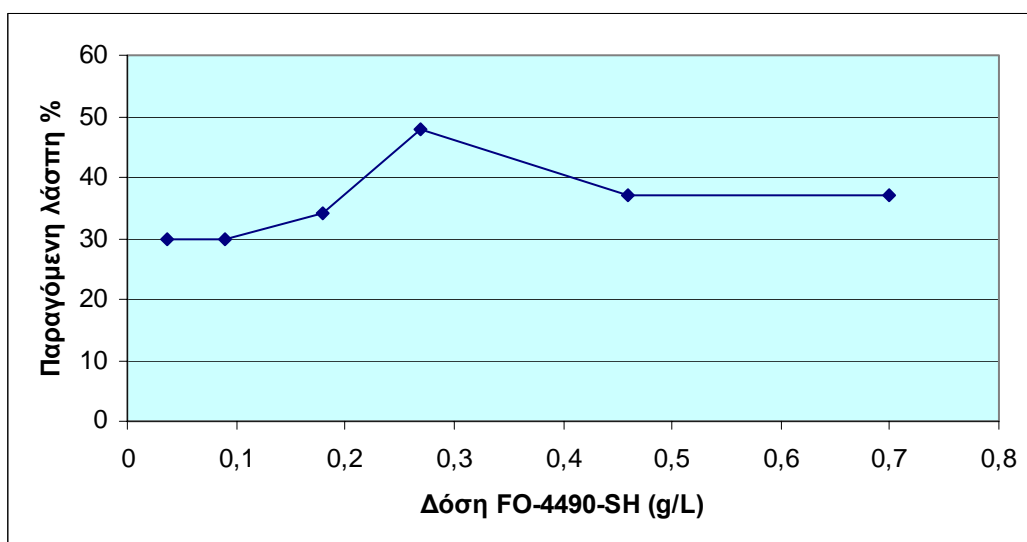
Όγκος προστιθέμενου διαλύματος FO-4490-SH (mL)	Δόση FO-4490-SH (g/L δείγματος)	Όγκος παραγόμενης λάσπης (mL)	Όγκος παραγόμενης λάσπης % (όγκος λάσπης / όγκος διαλύματος αποβλήτου)	COD υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	TSS υπερκείμενου διαλύματος (g/L)
2	0.037	90	30	5600	-
5	0.09	90	30	6000	-
<b>10</b>	<b>0.18</b>	<b>105</b>	<b>34</b>	<b>4100</b>	<b>0.16</b>
15	0.27	150	48	5200	-
25	0.46	120	37	5200	-
40	0.7	125	37	5300	-

Από τον παραπάνω πίνακα συμπεραίνεται ότι η βέλτιστη δόση του FO-4490-SH για το δείγμα μας είναι 0.18 g/L.

Παρακάτω παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις του COD του υπερκείμενου διαλύματος και της παραγόμενης % λάσπης συναρτήσει της δόσης του κροκιδωτικού.



Σχήμα 5.3



Σχήμα 5.4

## Jar test 6

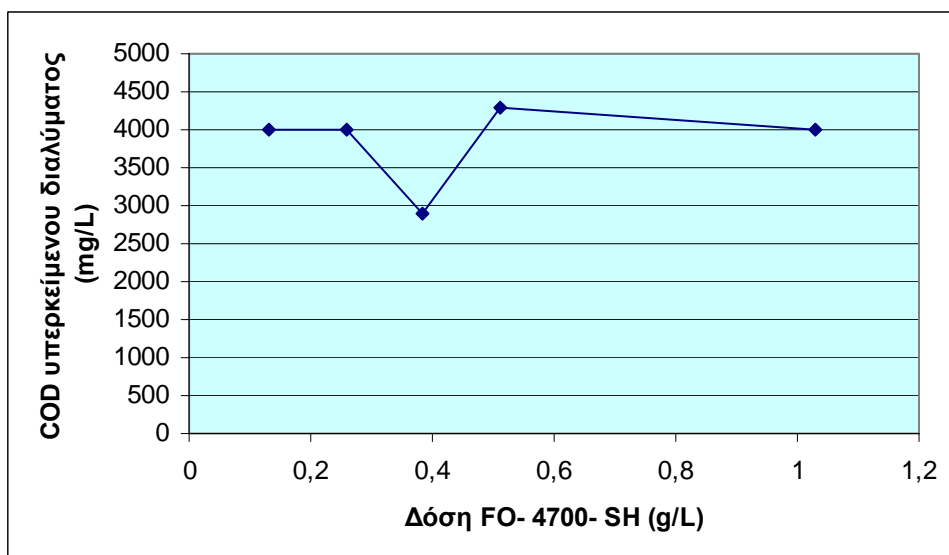
Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε ο κατιονικός πολυηλεκτρολύτης FO-4700-SH. Η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη σε 300 mL δείγματος έγινε υπό την μορφή υδατικού διαλύματος 0.77% (0.77g/100 mL απιονισμένου ύδατος). Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 10 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 2 min.

Πίνακας 5.9

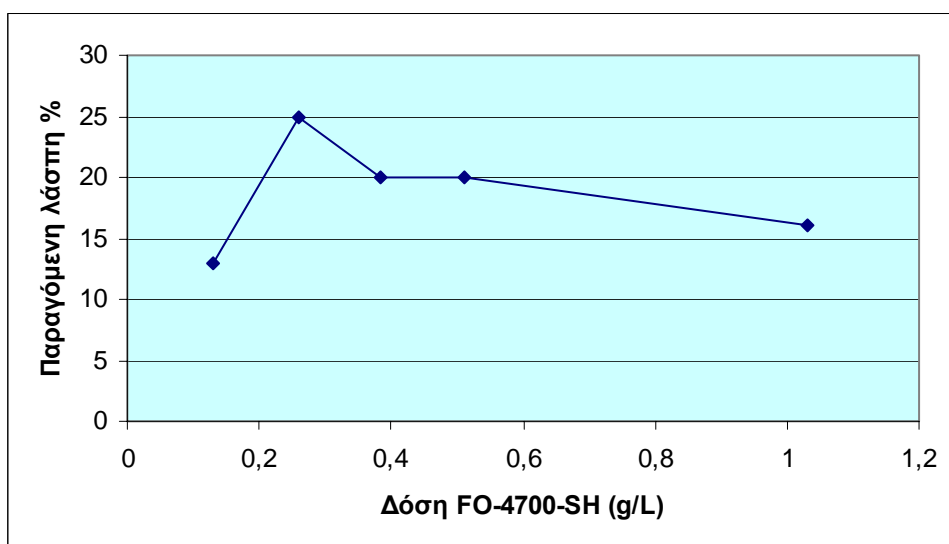
Όγκος προστιθέμενου διαλύματος FO-4700-SH (mL)	Δόση FO-4700-SH (g/L δείγματος)	Όγκος παραγόμενης λάσπης (mL)	Όγκος παραγόμενης λάσπης % (όγκος λάσπης / όγκος διαλύματος αποβλήτου)	COD υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	TSS υπερκείμενου διαλύματος (g/L)
2	Δεν είχαμε διαχωρισμό				
5	0.13	40	13	4000	-
10	0.26	76	25	4000	-
<b>15</b>	<b>0.385</b>	<b>64</b>	<b>20</b>	<b>2900</b>	<b>0.265</b>
20	0.51	66	20	4300	-
40	1.03	54	16	4000	-

Από τον παραπάνω πίνακα συμπεραίνεται ότι η βέλτιστη δόση FO-4700-SH για το δείγμα μας είναι 0.385 g/L. Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι η προσθήκη του συγκεκριμένου πολυηλεκτρολύτη στο απόβλητο για τις δόσεις 0.26- 1.03 g/L είχε ως συνέπεια την αύξηση του ιξώδους του διαλύματος, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός των δύο φάσεων να πραγματοποιείται με δυσκολία.

Παρακάτω παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις του COD του υπερκείμενου διαλύματος και της παραγόμενης % λάσπης συναρτήσει της δόσης του κροκιδωτικού.



Σχήμα 5.5



Σχήμα 5.6

#### Jar test 7

Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε ο ανιονικός πολυηλεκτρολύτης AN-934-SH. Η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη σε 300 mL δείγματος έγινε υπό την μορφή υδατικού διαλύματος 0.52% (0.52g/100 mL απιονισμένου ύδατος). Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 15 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 3 min. Σημειώνεται ότι η

προσθήκη όλων των δόσεων που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα δεν επέφερε αλλαγή στο pH του δείγματος ( pH=6 ).

Πίνακας 5.10

Όγκος προστιθέμενου διαλύματος AN-934-SH (mL)	Δόση AN-934-SH (g/L δείγματος)	Αποτελεσματικότητα
2	0.035	Δεν είχαμε διαχωρισμό
5	0.9	Δεν είχαμε διαχωρισμό
10	0.17	Δεν είχαμε διαχωρισμό
20	0.35	Δεν είχαμε διαχωρισμό
60	1.04	Δεν είχαμε διαχωρισμό
100	1.7	Δεν είχαμε διαχωρισμό

#### Jar test 8

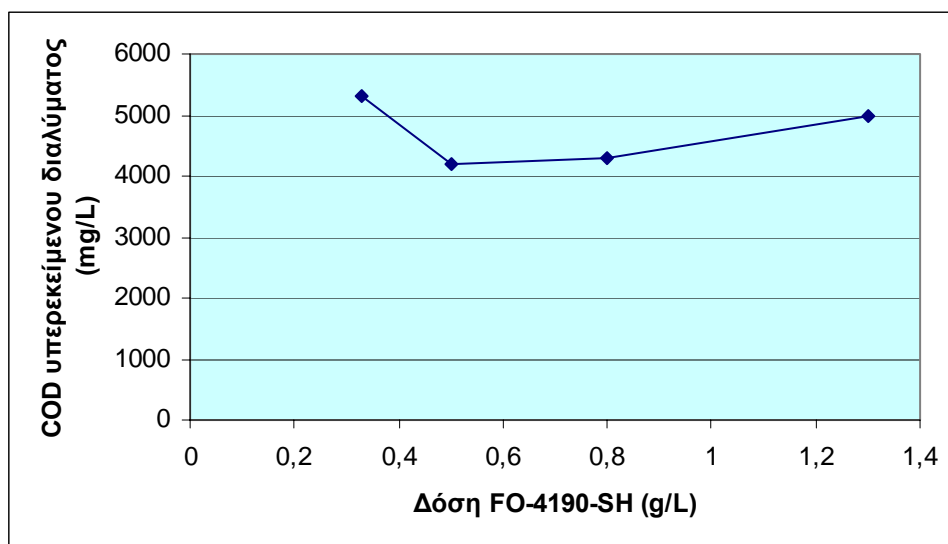
Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε ο κατιονικός πολυηλεκτρολύτης FO-4190-SH. Η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη σε 300 mL δείγματος έγινε υπό την μορφή υδατικού διαλύματος 1% (1g/100 mL απιονισμένου ύδατος). Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 15 min, ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 3 min.

Πίνακας 5.11

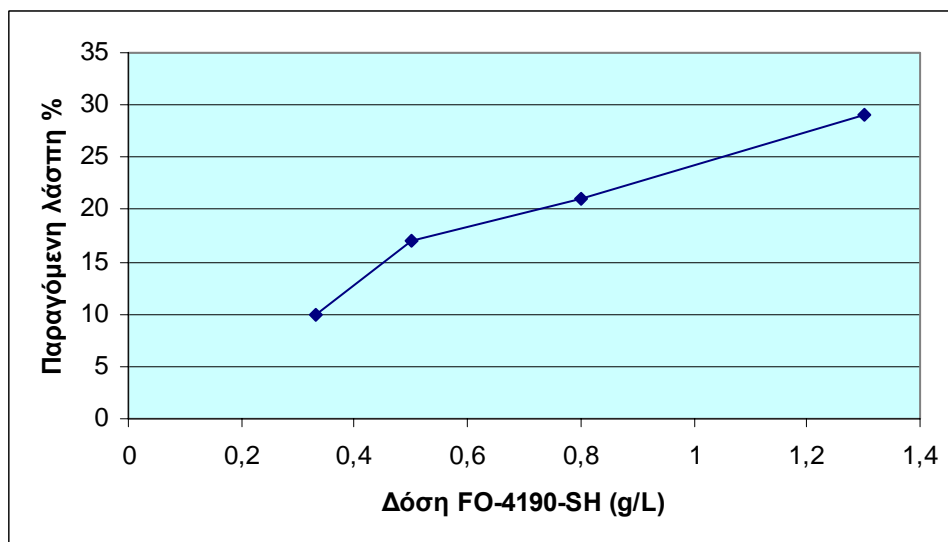
Όγκος προστιθέμενου διαλύματος FO- 4190-SH (mL)	Δόση FO- 4190-SH (g/L αποβλήτου)	Όγκος παραγόμενης λάσπης (mL)	Όγκος παραγόμενης λάσπης % (όγκος λάσπης / όγκος διαλύματος αποβλήτου)	COD υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	TSS υπερκείμενου διαλύματος (g/L)
2	0.07	Δεν είχαμε διαχωρισμό			
5	0.17	Δεν είχαμε διαχωρισμό			
10	0.33	30	10	5300	-
<b>15</b>	<b>0.5</b>	<b>52</b>	<b>17</b>	<b>4200</b>	<b>0.095</b>
25	0.8	67	21	4300	-
40	1.3	100	29	5000	-

Από τον παραπάνω πίνακα συμπεραίνεται ότι η βέλτιστη δόση του FO-4190-SH για το απόβλητο είναι 0.5 g/l.

Παρακάτω παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις του COD του υπερκείμενου διαλύματος και της παραγόμενης % λάσπης συναρτήσει της δόσης του κροκιδωτικού.



Σχήμα 5.7



Σχήμα 5.8



### Jar test 9

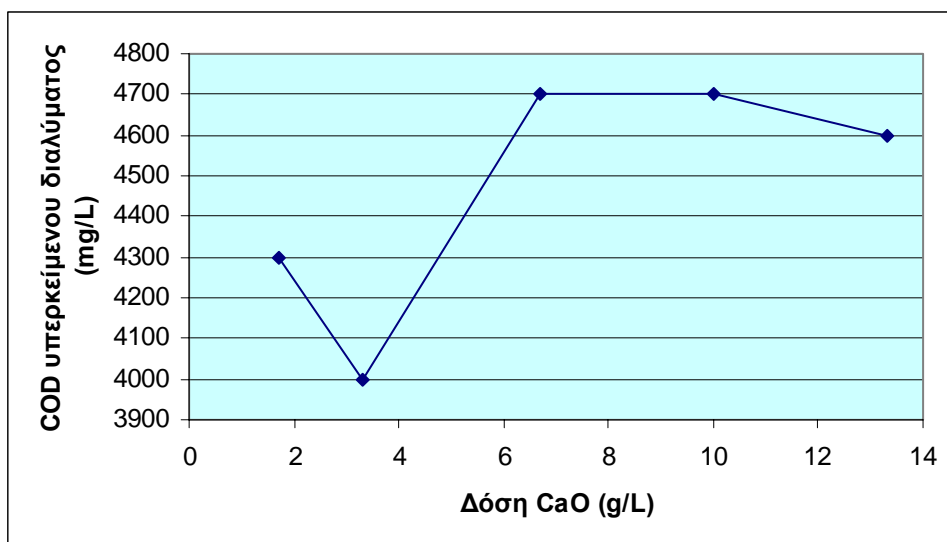
Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε CaO (fine powder για αναλυτική χρήση) στις δόσεις που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Η προσθήκη του CaO έγινε αργά και υπό ανάδευση σε 300 mL αποβλήτου. Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 15 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 3 min.

Πίνακας 5.12

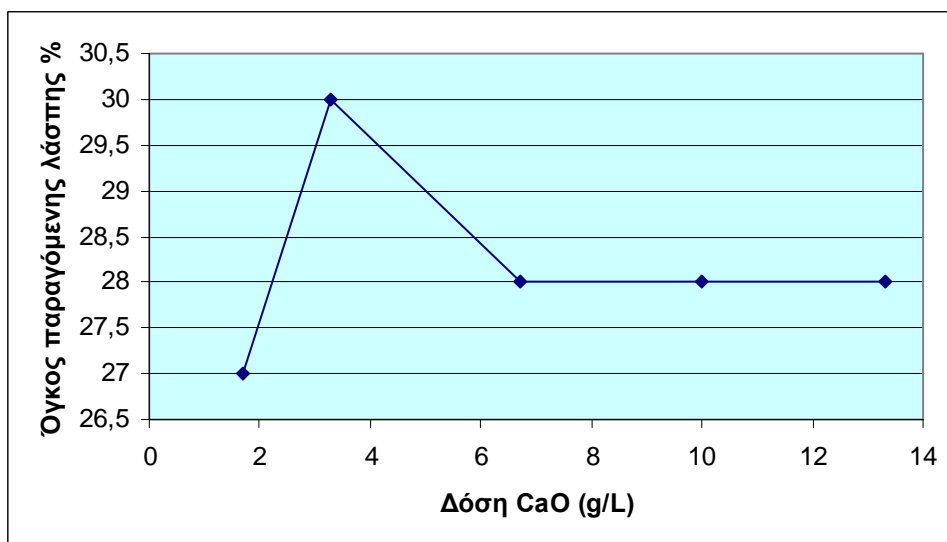
Δόση CaO (g/L αποβλήτου)	pH αποβλήτου μετά την προσθήκη CaO	Όγκος παραγόμενης λάσπης (mL)	Όγκος παραγόμενης λάσπης % (όγκος λάσπης / όγκος διαλύματος αποβλήτου)	COD υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	TSS υπερκείμενου διαλύματος (g/L)
0.33	7	Δεν είχαμε διαχωρισμό			
1.7	11	80	27	4300	-
<b>3.3</b>	<b>12</b>	<b>90</b>	<b>30</b>	<b>4000</b>	<b>0.215</b>
6.7	12.3	85	28	4700	-
10	12.3	85	28	4700	-
13.3	12.3	85	28	4600	-

Από τον παραπάνω πίνακα συμπεραίνεται ότι η βέλτιστη δόση CaO για το απόβλητο είναι 3.3 g/L αποβλήτου.

Παρακάτω παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις του COD του υπερκείμενου διαλύματος και της παραγόμενης % λάσπης συναρτήσει της δόσης του κροκιδωτικού.



Σχήμα 5.9



Σχήμα 5.10

#### Jar test 10

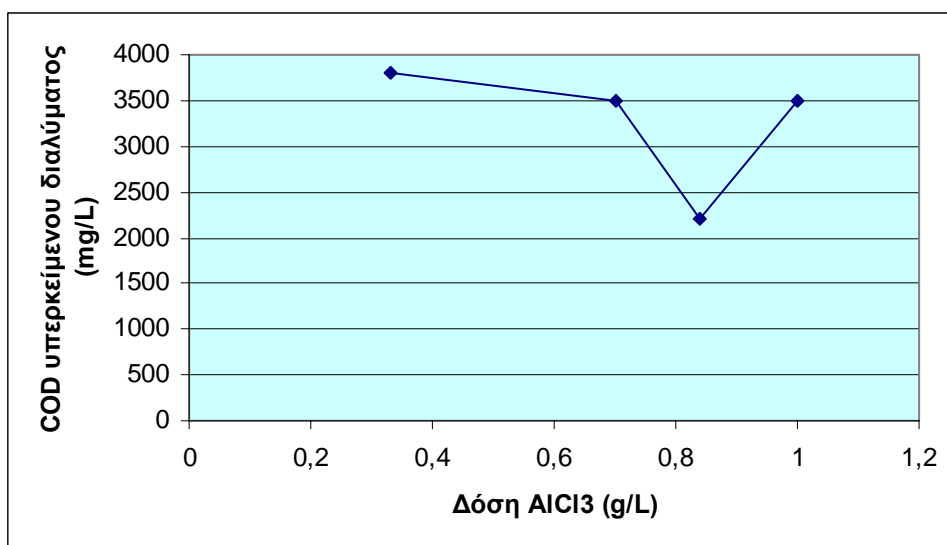
Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε  $\text{AlCl}_3$  (για αναλυτική χρήση) στις δόσεις που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Η προσθήκη του  $\text{AlCl}_3$  έγινε αργά και υπό ανάδευση σε 300 mL αποβλήτου. Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 5 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 3 min.

Πίνακας 5.13

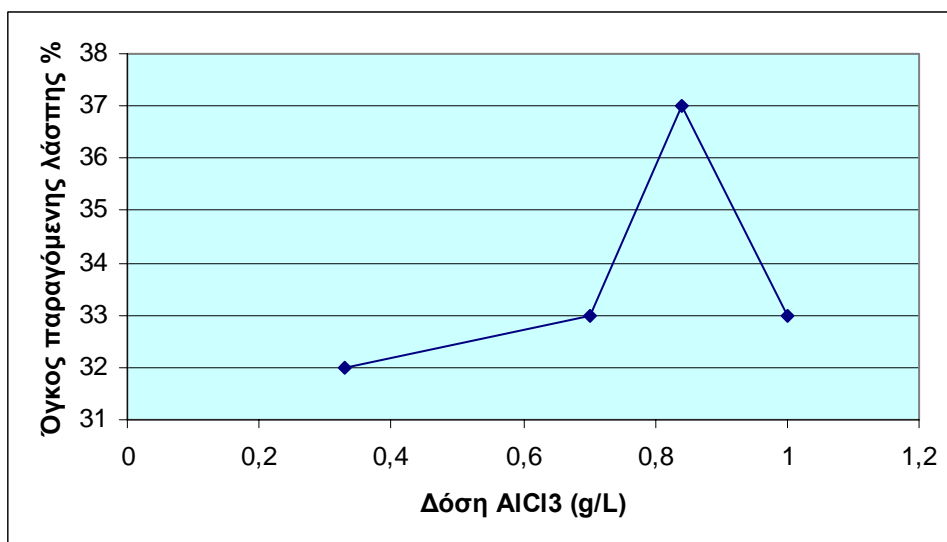
Δόση $\text{AlCl}_3$ (g/L αποβλήτου)	pH αποβλήτου μετά την προσθήκη του $\text{AlCl}_3$	Όγκος παραγόμενης λάσπης (mL)	Όγκος παραγόμενης λάσπης % ( όγκος παραγόμενης λάσπης / όγκος αποβλήτου)	COD υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	BOD <sub>5</sub> υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	TSS υπερκείμενου διαλύματος (g/L)
0.17	Δεν είχαμε διαχωρισμό (ούτε μετά από αλλαγή του pH από 5.3 → 7)					
0.33	5.2	95	32	3800	-	-
0.7	4.8	100	33	3500	-	-
<b>0.84</b>	<b>4.7</b>	<b>110</b>	<b>37</b>	<b>2200</b>	<b>50</b>	<b>0.19</b>
1	4.4	100	33	3500	-	-

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η βέλτιστη δόση του  $\text{AlCl}_3$  για το απόβλητο είναι 0,84 g/L.

Παρακάτω παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις του COD του υπερκείμενου διαλύματος και της παραγόμενης % λάσπης συναρτήσει της δόσης του κροκιδωτικού.



Σχήμα 5.11



Σχήμα 5.12

#### Jar test 11

Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός των CaO (για αναλυτική χρήση) και FLOCAN 23. Η προσθήκη του FLOCAN 23 έγινε υπό την μορφή υδατικού διαλύματος 0.285% (0.285 g/ 100 mL απιονισμένου νερού) σε 300 mL αποβλήτου. Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 25 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 3 min.

Πίνακας 5.14

Δόση CaO (g/L αποβλήτου)	Δόση FLOCAN 23 ( g/L)	Όγκος παραγόμενης λάσπης (mL)	Όγκος παραγόμενης λάσπης % (όγκος λάσπης / όγκος διαλύματος αποβλήτου)	COD υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	TSS υπερκείμενου διαλύματος (g/L)
3.3	0.475	Δεν είχαμε διαχωρισμό			
1.7	0.475	Δεν είχαμε διαχωρισμό			
<b>1.7</b>	<b>0.19</b>	<b>80</b>	<b>25</b>	<b>3300</b>	<b>0.16</b>
3.3	0.095	Δεν είχαμε διαχωρισμό			

## Jar test 12

Στον συγκεκριμένο έλεγχο κροκιδωσιμότητας χρησιμοποιήθηκε ο συνδυασμός FLOCAN 23 και  $\text{AlCl}_3$  (για αναλυτική χρήση) . Το FLOCAN 23 προστέθηκε σε 300 mL αποβλήτου υπό την μορφή υδατικού διαλύματος 0.57% (0.57 g στα 100 mL απιονισμένου νερού). Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διήρκεσε 15 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διήρκεσε 3 min. Το pH του αποβλήτου ρυθμίζεται μετά την προσθήκη των κροκιδωτικών με υδατικό διάλυμα NaOH στην τιμή 7.

Πίνακας 5.15

Δόση FLOCAN 23 (g/L αποβλήτου)	Δόση $\text{AlCl}_3$ (g/L αποβλήτου)	Όγκος παραγόμενης λάσπης (mL)	Όγκος παραγόμενης λάσπης % (όγκος λάσπης / όγκος διαλύματος αποβλήτου)	COD υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	BOD <sub>5</sub> υπερκείμενου διαλύματος (mg/L)	TSS υπερκείμενου διαλύματος (g/L)
0.019	0.5	120	40	4200	-	-
<b>0.0095</b>	<b>0.5</b>	<b>100</b>	<b>33</b>	<b>4100</b>	<b>50</b>	<b>0.12</b>
0.019	0.3	100	33	4100	-	-
0.019	0.17	Δεν είχαμε διαχωρισμό				

### **5.3 Πειράματα ηλεκτρόλυσης.**

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων στα οποία το απόβλητο υπέστη ηλεκτροχημική οξείδωση.

#### *1<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτρόλυσης*

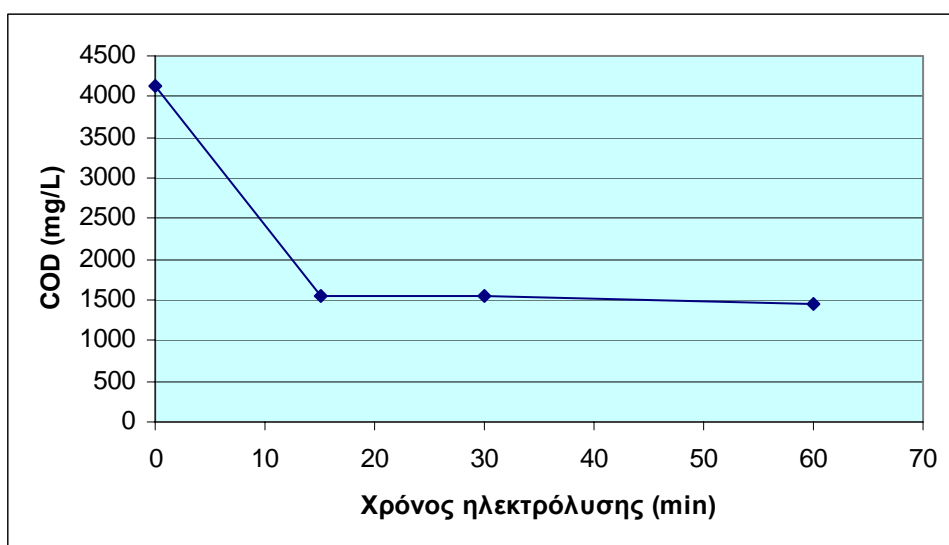
Το συγκεκριμένο πείραμα ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκε σε απόβλητο της πρώτης παρτίδας δειγμάτων (12/2005) από τον αγωγό συλλογής-απομάκρυνσης των

αποβλήτων. Το απόβλητο υπέστη αραίωση 1:5 (τελικός όγκος 5 L) πριν ξεκινήσει η ηλεκτρόλυση. Το τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος, κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λειτουργούσε σε τάση 25 V και ρεύμα 3 A. Πάρθηκαν δείγματα του αποβλήτου 15, 30 και 60 min μετά την έναρξη της ηλεκτρόλυσης. Τα δείγματα αναλύθηκαν για COD και TSS και τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

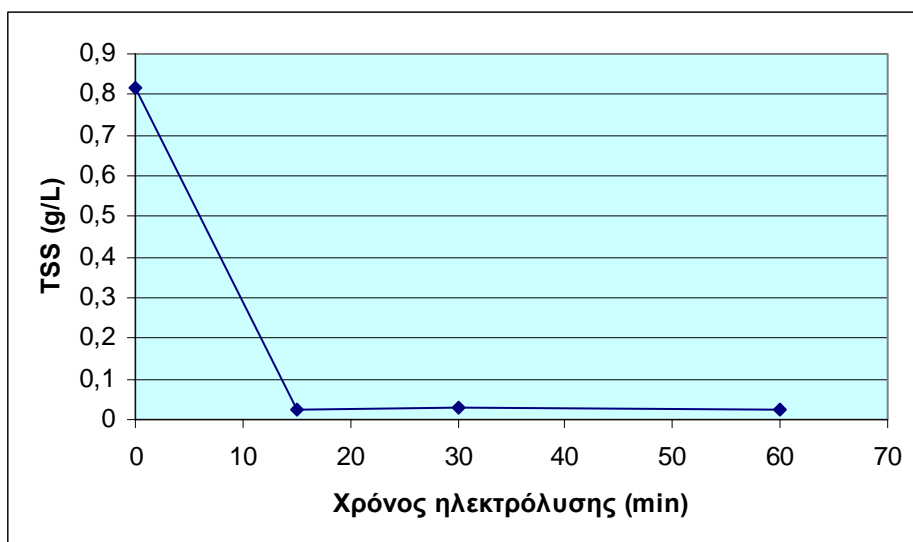
Πίνακας 5.16

Χρόνος ηλεκτρόλυσης (min)	0	15	30	60
TSS (g/L)	(4.07/5) 0.814	0.027	0.03	0.0225
COD (mg/L)	(20700/5) 4140	1560	1550	1453

Παρακάτω παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις του COD και των TSS του αποβλήτου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.



Σχήμα 5.13



Σχήμα 5.14

## 2<sup>ο</sup> Πείραμα ηλεκτρόλυσης

Το δεύτερο πείραμα ηλεκτρόλυσης έγινε σε απόβλητο από την πρώτη παρτίδα δειγμάτων το οποίο είχε επεξεργαστεί με  $\text{AlCl}_3$ . Συγκεκριμένα η επεξεργασία έγινε στις ίδιες συνθήκες με αυτές του Jar test 3 και γι αυτό προστέθηκε δόση 0.5 g/L  $\text{AlCl}_3$ . Η ταχεία ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διάρκεσε 20 min και η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm για 10 min. Μετά την προσθήκη του  $\text{AlCl}_3$  το pH του διαλύματος διορθώθηκε από 6 στην τιμή 7 με την προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH. Στην συνέχεια αφού έγινε ο διαχωρισμός των δύο φάσεων, λήφθηκε δείγμα (6.3 L) από το υπερκείμενο διάλυμα (αγωγιμότητα 2.23 mS, pH=7, COD= 1840 mg/L), το οποίο στην συνέχεια τροφοδότησε το κελί ηλεκτρόλυσης.

Πριν ξεκινήσει η ηλεκτρόλυση προστέθηκε στο απόβλητο μαγειρικό αλάτι (KI) σε ποσοστό 0.65% (41 g/ 6.3 L) για την βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης. Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λήφθηκαν δείγματα του αποβλήτου 5,15,30 και 60 min μετά την έναρξη της. Το τροφοδοτικό συνεχούς τάσης λειτουργούσε σε τάση 18 V και ρεύμα 10 A (πριν την προσθήκη του άλατος οι αντίστοιχες τιμές ήταν 25 V και 2 A).

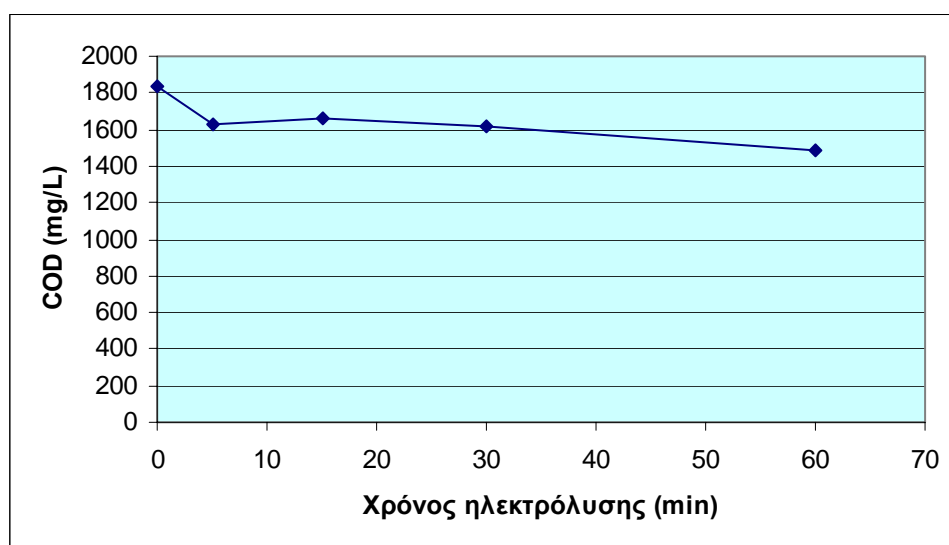
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων COD που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα του αποβλήτου κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 5.17

Χρόνος ηλεκτρόλυσης (min)	COD (mg/L)
0	1840
5	1630
15	1660
30	1620
60	1490

Σημειώνεται ότι τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) στα δείγματα κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ήταν αμελητέα.

Παρακάτω παρατίθεται η γραφική παράσταση του COD του αποβλήτου συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.



Σχήμα 5.15

3<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτρόλυσης.

Το τρίτο πείραμα ηλεκτρόλυσης έγινε με δείγμα αποβλήτου από την δεύτερη παρτίδα αποβλήτου, μετά από επεξεργασία με πολυηλεκτρολύτη FLOCAN 23. Η επεξεργασία κροκίδωσης- συσσωμάτωσης βασίστηκε στα αποτελέσματα του Jar test 4 και ως εκ τούτου χρησιμοποιήθηκε η δόση κροκιδωτικού 0.19 g/L, η ταχεία



ανάδευση έγινε στις 200 rpm και διάρκεσε 7 min ενώ η αργή ανάδευση έγινε στις 30 rpm και διάρκεσε 2 min. Μετά τον διαχωρισμό των φάσεων λήφθηκε δείγμα (6.3 L, COD= 3800 mg/L, pH=6) από το υπερκείμενο διάλυμα το οποίο και τροφοδότησε το κελί ηλεκτρόλυσης.

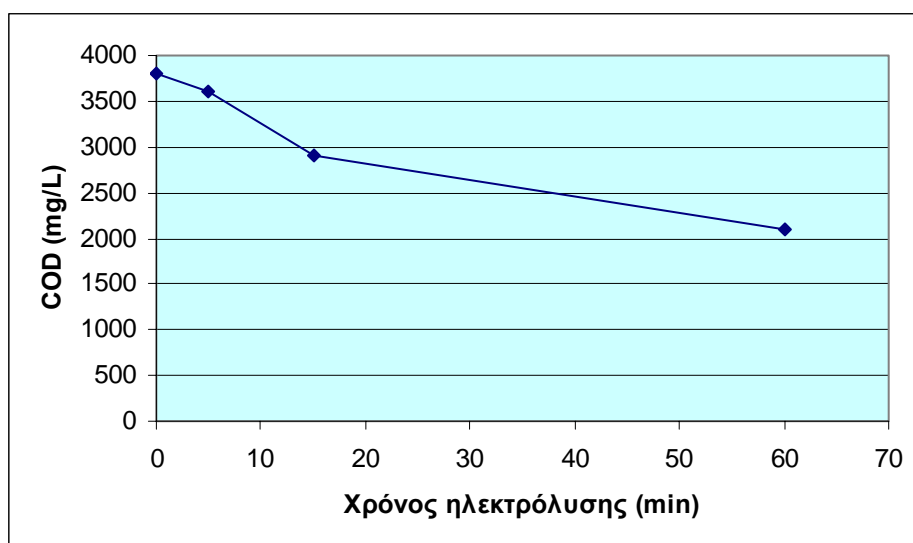
Πριν ξεκινήσει η ηλεκτρόλυση προστέθηκε στο απόβλητο μαγειρικό αλάτι (KI) σε ποσοστό 0.46% (29.1 g/ 6.33 L) για την βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης. Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λήφθηκαν δείγματα του αποβλήτου 5,15 και 60 min μετά την έναρξη της. Το τροφοδοτικό συνεχούς τάσης λειτουργούσε σε τάση 25 V και ρεύμα 10 A

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων COD που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα του αποβλήτου κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 5.18

Χρόνος ηλεκτρόλυσης (min)	COD (mg/L)
0	3800
5	3600
15	2900
60	2100

Σημειώνεται ότι τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) των δειγμάτων ήταν αμελητέα. Ακόμη το BOD<sub>5</sub> του δείγματος των 60 min ήταν αμελητέο. Στην συνέχεια παρατίθεται η γραφική παράσταση του COD συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.



Σχήμα 5.16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:  
*ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ*  
*ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ*

### 6.1 Εκτίμηση κόστους.

Η παραγωγή του αποβλήτου που μελετάται στην παρούσα διατριβή είναι περίπου 20-25 m<sup>3</sup>/ μήνα ή 240-300 m<sup>3</sup>/ χρόνο. Μπορούμε λοιπόν να κάνουμε μια ενδεικτική εκτίμηση του κόστους επεξεργασίας του συγκεκριμένου αποβλήτου με τα κροκιδωτικά που μελετήσαμε και την ηλεκτροχημική επεξεργασία που εφαρμόσαμε.

Συγκεκριμένα στην επεξεργασία της κροκίδωσης- συσσωμάτωσης θα λάβουμε υπό όψιν μόνο το κόστος των κροκιδωτικών , μη υπολογίζοντας το κόστος της κατασκευής της δεξαμενής κροκίδωσης -συσσωμάτωσης, το κόστος των αναδευτήρων, το κόστος των δοσομετρικών αντλιών των κροκιδωτικών, το ρεύμα που θα δαπανάται στην όλη διεργασία και τα λοιπά λειτουργικά έξοδα.

Ακόμη στην διεργασία της ηλεκτροχημική οξείδωσης που εφαρμόστηκε λαμβάνεται υπό όψιν μόνο το ρεύμα που δαπανάται από το τροφοδοτικό συνεχούς τάσης, μη υπολογίζοντας το κόστος κατασκευής του ηλεκτροχημικού κελιού, το κόστος του τροφοδοτικού συνεχούς τάσης, το κόστος της αντλίας ανακυκλοφορίας το ρεύμα που αυτή δαπανά και τα λοιπά λειτουργικά έξοδα.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται τα αποτελέσματα της προκαταρκτικής ανάλυσης κόστους για την επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτροχημική οξείδωση.

Πίνακας 6.1

	Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	Απαίτηση ενέργειας ανά λίτρο αποβλήτου (KWH / L)	Κόστος επεξεργασίας ανά λίτρο αποβλήτου (€ / L)	Ετήσιο κόστος ηλεκτρολυτικής επεξεργασίας (€ για 400 m <sup>3</sup> αποβλήτου τον χρόνο)	Απομάκρυνση COD % ( για 1 ώρα ηλεκτρόλυσης)
Ηλεκτρόλυση 1	I= 3 A V= 25 V 5 L απόβλητο	0,015	0,0016	640	65
Ηλεκτρόλυση 2	I= 10 A V= 18 V 6.3 L απόβλητο	0,029	0,0031	1236	19
Ηλεκτρόλυση 3	I= 10 V V= 25 V 6.33 L απόβλητο	0,039	0,0042	1680	44,7

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προκαταρκτικής ανάλυσης κόστους για την επεξεργασία του αποβλήτου με κροκιδωτικά.

Πίνακας 6.2

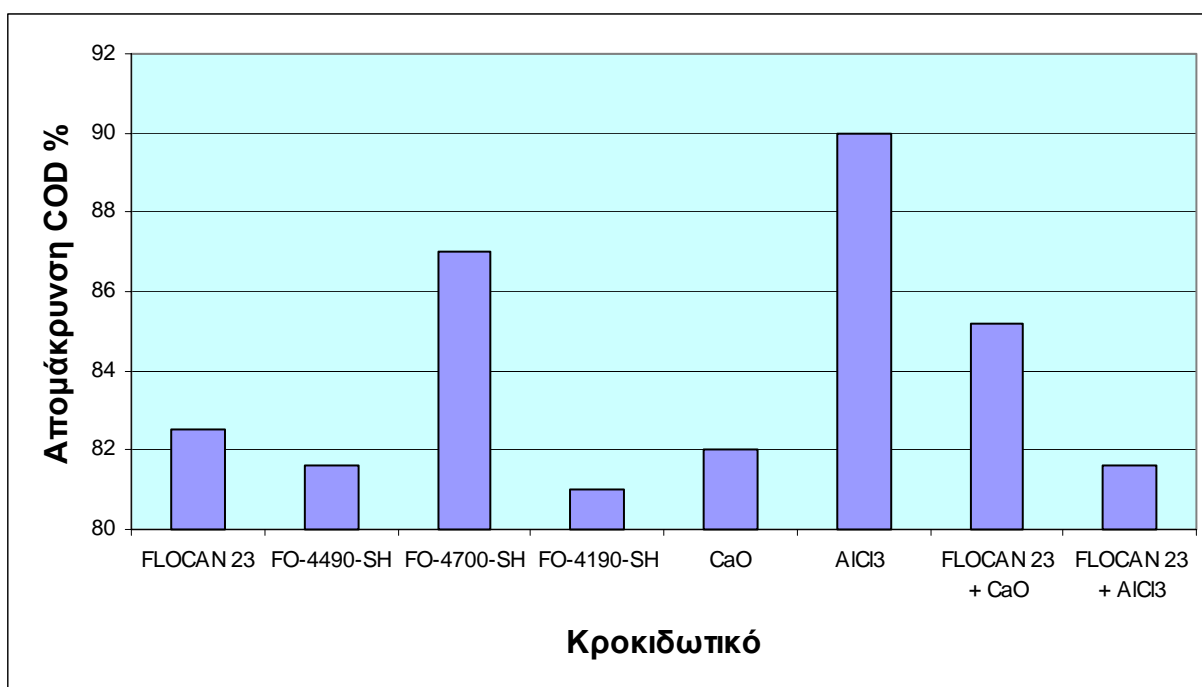
Κροκιδωτικό	Βέλτιστη δόση (g/l)	Τιμή κροκιδωτικού (€/ kg)	Ετήσιο κόστος κροκιδωτικών (€, για 400 m <sup>3</sup> αποβλήτου/χρόνο)	Απομάκρυνση COD % ( βέλτιστη δόση κροκιδωτικού)	Απομάκρυνση TSS % (βέλτιστη δόση κροκιδωτικού)
<b>FLOCAN 23</b>	0,19	3	228	82,5	100
<b>FO-4490-SH</b>	0,18	4	288	81,6	97,8
<b>FO-4700-SH</b>	0,385	4	616	87	96,2
<b>FO-4190-SH</b>	0,5	4	800	81	98,6
<b>CaO ( από ασβεστοκάμινο)</b>	3,3	0,13	172	82	96,9
<b>AlCl<sub>3</sub> (σε μορφή PAC)</b>	0,84	0,36	120	90	97,3
<b>FLOCAN 23 + CaO</b>	0,19 g/l FLOCAN 23 + 1,7 g/l CaO	3 €/kg FLOCAN 23 + 0.13 €/kg CaO	316	85,2	97,7
<b>FLOCAN 23 + AlCl<sub>3</sub></b>	0,0095 g/l FLOCAN 23 + 0,5 g/l AlCl <sub>3</sub>	3 €/kg FLOCAN 23 + 0.36 €/kg AlCl <sub>3</sub>	83	81,6	98,3

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τους ελέγχους (Jar tests) των ανόργανων κροκιδωτικών χρησιμοποιήθηκαν AlCl<sub>3</sub> και CaO που προορίζονται για αναλυτική χρήση και τα οποία λόγω της πολύ υψηλής καθαρότητας τους, έχουν απαγορευτικά υψηλό κόστος για χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα. Για αυτόν τον λόγο τα κροκιδωτικά αυτά δεν χρησιμοποιήθηκαν στην καθαρή τους μορφή για την εκτίμηση του κόστους που φαίνεται στον προηγούμενο πίνακα. Αντί για αυτά, χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα κροκιδωτικά τα οποία, δεν έχουν τόσο υψηλή καθαρότητα όσο τα προϊόντα που προορίζονται για αναλυτική χρήση, αλλά μπορούν να προκαλέσουν την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σε δόσεις κοντινές με αυτές που αναφέρονται. Συγκεκριμένα αντί για AlCl<sub>3</sub> χρησιμοποιήθηκε PAC

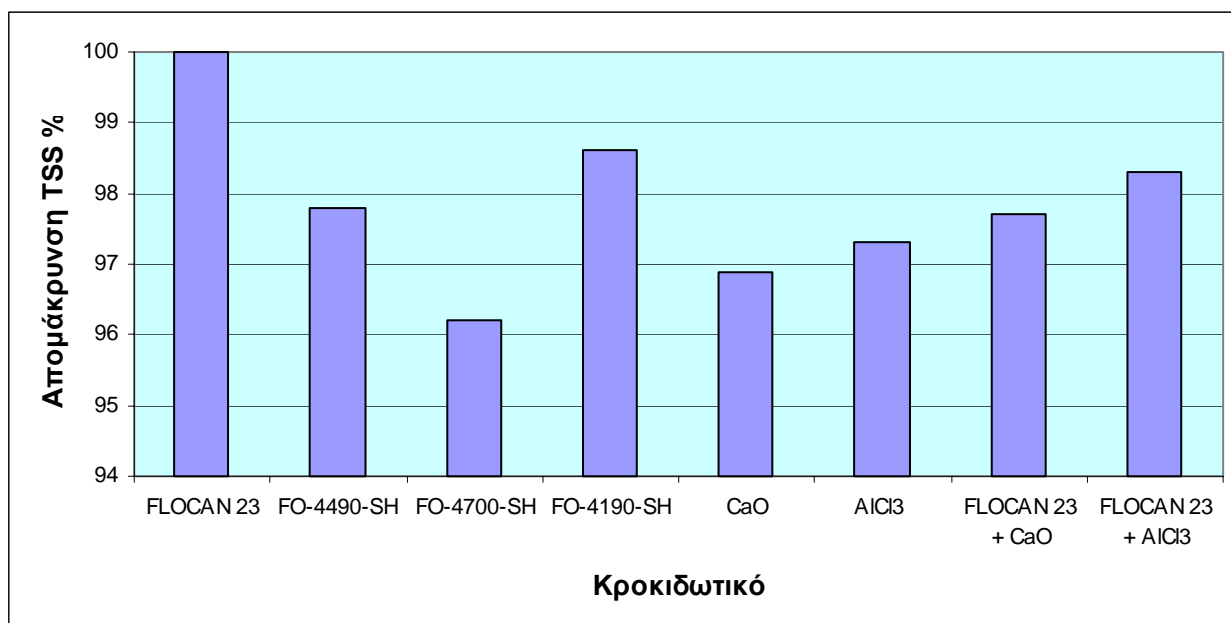
(Polyaluminum chloride) και αντί για το CaO για αναλυτική χρήση χρησιμοποιήθηκε CaO προερχόμενο από ασβεστοκάμινο.

## 6.2 Σύγκριση απόδοσης κροκιδωτικών

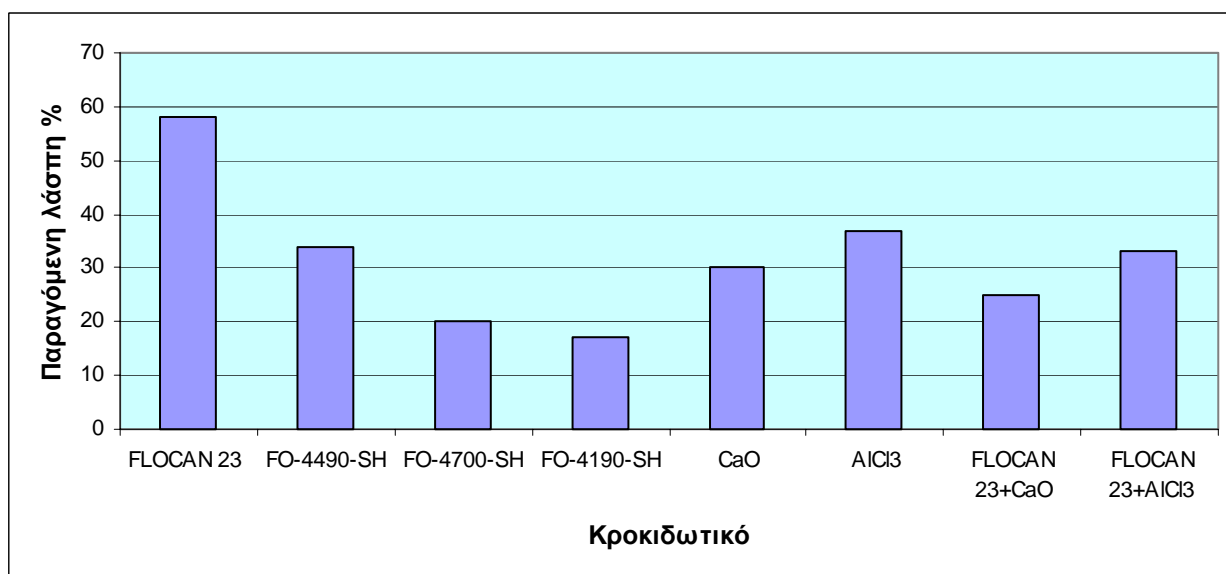
Παρακάτω παρουσιάζονται γραφήματα τα οποία απεικονίζουν την απόδοση της βέλτιστης δόσης του κάθε κροκιδωτικού που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία, στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (COD), στην απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) καθώς και στην παραγόμενη μετά τον διαχωρισμό λάσπη.



Σχήμα 6.1



Σχήμα 6.2



Σχήμα 6.3

### 6.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων.

Παρατηρώντας τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ευδιάκριτο ότι οι βέλτιστες δόσεις των κροκιδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν προκάλεσαν μείωση του COD από 81 έως και 90% στο απόβλητο ενώ στα TSS παρατηρήθηκε μείωση από 96,2 έως και 100%. Ο ανιονικός πολυηλεκτρολύτης FLOCAN 23 στην βέλτιστη δόση του επέφερε την μεγαλύτερη μείωση των TSS (100%), ενώ η μεγαλύτερη

μείωση % COD επιτεύχθηκε από την χρήση του  $\text{AlCl}_3$  (90 %). Η χρήση συνδυασμού FLOCAN 23 και  $\text{AlCl}_3$  (PAC) αποδείχτηκε ότι αποτελεί την οικονομικότερη πρόταση επεξεργασίας (μόλις 83€ τον χρόνο) σε σχέση με τα άλλα κροκιδωτικά που δοκιμάστηκαν. Ταυτόχρονα η επεξεργασία που επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό FLOCAN 23 και  $\text{AlCl}_3$  κρίνεται ικανοποιητική καθώς προκαλεί μείωση του COD κατά 81.6% και μείωση των TSS κατά 98.3%. Το κροκιδωτικό που παράγει το μικρότερο ποσοστό λάσπης είναι το FO-4190-SH με μόλις 17% (όγκος λάσπης/ όγκος διαλύματος) ενώ ταυτόχρονα πετυχαίνει το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης TSS (μετά το FLOCAN 23), 98,6%. Ο ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης AN-934-SH ήταν ο μόνος που δεν κατάφερε να προκαλέσει την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων του αποβλήτου. Όσον αφορά την απομάκρυνση του  $\text{BOD}_5$ , το FLOCAN 23 στην βέλτιστη δόση του προκαλεί απομάκρυνση του βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου κατά 93%, ενώ η βέλτιστη δόση του  $\text{AlCl}_3$  επέφερε αντίστοιχη μείωση κατά 98%. Ακόμη ο συνδυασμός FLOCAN 23 και  $\text{AlCl}_3$  επέφερε και αυτός μείωση του  $\text{BOD}_5$  κατά 98%. Τα παραπάνω (και συγκεκριμένα ο πολύ χαμηλός λόγος  $\text{BOD}_5/\text{COD}$ ), υποδηλώνουν ότι δεν είναι δυνατή η περαιτέρω βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων που προκύπτουν από τις μελετούμενες μεθόδους επεξεργασίας.

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι και στα δύο ανόργανα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ( $\text{CaO}$  και  $\text{AlCl}_3$ ), η μέγιστη παραγωγή λάσπης παρατηρήθηκε στις δόσεις που επέφεραν την μεγαλύτερη απομάκρυνση COD, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στην χρήση των οργανικών πολυηλεκτρολυτών (εκτός από το FLOCAN 23).

Όσον αφορά τα πειράματα της ηλεκτρόλυσης, η μεγαλύτερη απομάκρυνση COD παρατηρήθηκε κατά το πρώτο πείραμα ηλεκτρόλυσης (65 %) ενώ ταυτόχρονα μια ενδεχόμενη επεξεργασία με αυτές τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης θα είχε την χαμηλότερη κατανάλωση ρεύματος για το μελετούμενο απόβλητο, σε σχέση με τις δύο άλλες ρυθμίσεις ( 640 €/ χρόνο). Η χρήση επεξεργασίας κροκίδωσης ακολουθούμενη από ηλεκτροχημική οξείδωση του υπερκείμενου διαλύματος φαίνεται ότι είναι εφικτή. Συγκεκριμένα η χρήση FLOCAN 23 για αποσταθεροποίηση των κολλοειδών και στην συνέχεια η χρήσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης με συνθήκες όμοιες με αυτές του πειράματος ηλεκτρόλυσης 3, θα επέφερε συνολική μείωση του COD κατά 91%, μείωση του  $\text{BOD}_5$  σχεδόν κατά 100 % και

μείωση των TSS κατά 99%. Το κόστος της επεξεργασίας, όπως αυτό υπολογίζεται παραπάνω θα ήταν 1908 €/χρόνο για το συγκεκριμένο απόβλητο.

#### **6.4 Υπολογισμός πειραματικού σφάλματος.**

Για τον υπολογισμό του πειραματικού σφάλματος και την εκτίμηση της επαναληψιμότητας των πειραμάτων κροκίδωσης-συσσωμάτωσης, εξετάζονται 3 πειράματα τα οποία έγιναν σε ίδιες συνθήκες. Το πρώτο είναι το Jar test 4, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε ανιονικός πολυηλεκτρολύτης FLOCAN 23 για να προκληθεί η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών, το δεύτερο πείραμα είναι η χρήση FLOCAN 23 για τον ίδιο λόγο με σκοπό την παρασκευή διαλύματος 6,33 l που θα τροφοδοτούσε το ηλεκτρολυτικό κελί στο 3<sup>ο</sup> πείραμα ηλεκτρόλυσης και το τρίτο πείραμα είναι μια επανάληψη της βέλτιστης δόσης του FLOCAN 23 σε όγκο διαλύματος ίσο με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στο Jar Test 4. Το COD της υπερκείμενης φάσης για τα τρία πειράματα ήταν : 3900, 3800 και 3900 mg/l αντίστοιχα. Το πειραματικό σφάλμα ως εκ τούτου είναι μικρότερο του 2,6% και η επαναληψιμότητα των πειραμάτων κρίνεται αρκετά ικανοποιητική.

#### **6.4 Συμπεράσματα**

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επεξεργασία αποβλήτου που προέρχεται από βιομηχανία ειδών συσκευασίας με χρήση των μεθόδων κροκίδωσης και ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Μελετήθηκαν τόσο οργανικά όσο και ανόργανα κροκιδωτικά, ενώ φάνηκε ότι είναι δυνατή και η χρήση συνδυασμού οργανικού με ανόργανο κροκιδωτικό. Από την χρήση των διαφόρων κροκιδωτικών, προέκυψαν διαλύματα που στην πλειοψηφία τους είχαν απαλλαγεί κατά ένα πολύ μεγάλο βαθμό τόσο από το οργανικό φορτίο, βιοαποδομήσιμο ή μη, όσο και από τα ολικά αιωρούμενα στερεά που υπήρχαν στο ακατέργαστο απόβλητο. Το κόστος της επεξεργασίας με κροκίδωση, του συγκεκριμένου αποβλήτου δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό, για τα περισσότερα κροκιδωτικά που δοκιμάστηκαν. Η χρησιμοποίηση των κροκιδωτικών που ελέγχθηκαν στην παρούσα εργασία, σε βιομηχανική κλίμακα συνεπάγεται την παραγωγή σημαντικής ποσότητας λάσπης η οποία θα πρέπει να



διατεθεί σε ειδικά κατασκευασμένους χώρους υγειονομικής ταφής ή να υποστεί κάποια μορφή επεξεργασίας (π.χ. αναερόβια χώνευση) έτσι ώστε να μειωθεί το βιοαποδομήσιμο οργανικό φορτίο που φέρει.

Ακόμη φάνηκε ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση μπορεί να επεξεργαστεί μέχρι κάποιο βαθμό τόσο επεξεργασμένο με κροκίδωση, όσο και ανεπεξέργαστο απόβλητο. Έτσι μια συνδυαστική επεξεργασία που θα αποτελούταν αρχικά από αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων με χρήση κάποιου κροκιδωτικού και στην συνέχεια ηλεκτροχημική οξείδωση του επεξεργασμένου από την κροκίδωση αποβλήτου, φαίνεται ότι θα επέφερε ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου όσο και στην απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων. Κάτι τέτοιο όμως, όπως είναι λογικό, αυξάνει κατά ένα μεγάλο βαθμό το κόστος επεξεργασίας του αποβλήτου.

Οι μελετούμενες μέθοδοι επεξεργασίας, όπως φάνηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα, δεν επιτρέπουν την μετέπειτα βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου, λόγω της πολύ μικρής έως ανύπαρκτης παραμένουσας ποσότητας βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου στο απόβλητο.

Τέλος από τον υπολογισμό του πειραματικού σφάλματος (<2.6%) συμπεραίνεται ότι η επαναληψιμότητα των πειραμάτων κροκίδωσης- συσσωμάτωσης είναι αρκετά ικανοποιητική.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Δ. Μαντης , **Μελάνια Φλεξογραφίας και Βαθυτυπίας**, Επιλεγμένα Άρθρα-10/2/2004-Έκδοση 2.
- 2 **FLEXOGRAPHY: Principles and Practices**, 5 th Edition, σελ.21, 23-34, 37, 39, 40,
3. Dr R.H. Leach, Dr C. Armstrong, J.F.Brown, M. J. Mackenzie, L. Randall and Dr H. G. Smith, **The Printing Ink Manual**, Fourth Edition, VNR International,σελ 453.
4. Doreen M. Montaleone, Ph.D, **Management of aqueous waste from water-based flexographic printing processes**, Fact Sheet, PNEAC, σελ 1-3
- 5 . J Roussy, Philippe Chastellan, Maurice van Vooren and Eric Guibal1, **Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/ flocculation using biopolymers**, [www.wtc.org.za](http://www.wtc.org.za), 2005
6. Y. Zhang, H. Shi and Y.Qian, **Biological treatment of printing ink wastewater**, Water Science and Technology Vol 47 No1, IWA 2002 σελ. 271-276
7. A. Meteković, D. Kovačević, D. Vujević and S. Papi, **The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks**, Elsevier, Κροατία 2004
8. Metcalf & Eddy, **Wastewater Engineering, Treatment and Reuse**, Fourth Edition, McGraw Hill, New York 2003, σελ. 478-490
9. Ιωάννης Πούλιος, **Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης**, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ.
10. J. Grimm\*, D. Bessarabov and R. Sanderson, **Review of Electro-assisted methods for water purification**, Elsevier, 1998.
11. Guohua Chen, **Electrochemical technologies in wastewater treatment**, Elsevier, 2003 σελ. 27-34
12. M.O. Azzam, Y. Tahboub, M. Al-Tarazi, **Effect of counter electrode material on the anodic destruction of 4-Cl phenol solution**, Trans. IChemE B 77 (1999) 219–226.
13. E. Brillias, E. Mur, J. Casado, **Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode**, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L49–L53.
14. J.C. Farmer, F.T. Wang, R.A. Hawley-Fedder, P.R. Lewis, L.J. Summers, L. Foiles, **Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of**

**ethylene glycol and benzene by silver(II)**, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 654–662.

15. C. Comninellis, E. Plattner, **Electrochemical wastewater treatment**, Chimia 42 (7–8) (1988) 250–252.

16. Ch. Comninellis, **Electrochemical treatment of wastewater** R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I. Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 14–20.

17. F. Grimm, D. Bessarabov, W. Maier, S. Storck, R.D. Sanderson, **Sol–gel film-preparation of novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water**, Desalination 115 (1998) 295–302.

18. R. Cossu, A.M. Polcaro, M.C. Lavagnolo, M. Mascia, S. Palmas, F. Renoldi, **Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> anodes**, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3570–3573.

19. B.V. Derjaguin, D.V. Fedoseev, **Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces**, Sci. Am. 233 (5) (1975) 102–109.

20. J.J. Carey, J.C.S. Christ, S.N. Lowery, **Method of electrolysis employing a doped diamond anode to oxidize solutes in wastewater**, US Patent 5,399,247 (1995).

21. F. Beck, B. Kaiser, H. Krohn, **Boron-doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry**, Electrochim. Acta 45 (2000) 4691–4695.

22. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th Edition, 2540D, 5210D, 5220

