

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΒΙΩΣΙΜΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

Αθανασία Κατσώνη
MSc Χημικός μηχανικός

Χανιά, 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, με θέμα «Βιώσιμη Επεξεργασία και αξιοποίηση Βιομηχανικών και αστικών υγρών αποβλήτων», εκπονήθηκε στα εργαστήρια «Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων», «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» και «Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης (ΠΚ). Η παρούσα έρευνα συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II, Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους συνεπιβλέποντες καθηγητές μου κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του ΠΚ, για την υπόδειξη του θέματος, την άριστη καθοδήγησή τους και συνεργασία μας καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Η βοήθειά τους και οι συμβουλές τους κατά τη διάρκεια της διατριβής υπήρξαν καθοριστικής σημασίας. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον καθηγητή κ. Ιωάννη Γεντεκάκη, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του ΠΚ, διευθυντή του εργαστηρίου «Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών» στο οποίο πραγματοποιήθηκε το ένα από τα τρία πειραματικά μέρη της παρούσας διατριβής. Οι πολύτιμες συμβουλές του και η συνεχής και ουσιαστική επιστημονική του καθοδήγηση συνέβαλαν καταλυτικά στην επιτυχημένη ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επ.καθηγήτρια κ. Δέσπω Φάττα-Κάσινου, υπεύθυνη του εργαστηρίου «Μηχανικής Περιβάλλοντος» στο Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Κύπρου για τη συμμετοχή της στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή της διδακτορικής μου διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επ.καθηγήτρια κ. Δανάη Βενιέρη της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του ΠΚ, τον καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του ΠΚ και τον αν.καθηγητή κ. Θεοχάρη Τσούτσο της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του ΠΚ που μου έκαναν την τιμή να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής και να παραστούν στην υποστήριξη της διδακτορικής μου διατριβής.

Μεταξύ άλλων οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Ελισάβετ Κουκουράκη, υπεύθυνη του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του ΠΚ για την πολύτιμη βοήθεια της στις αναλυτικές μετρήσεις, καθώς και για την ψυχολογική και συμβουλευτική υποστήριξη που μου προσέφερε.

Ακόμα, ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους-μέλη των εργαστηρίων για το όμορφο κλίμα συνεργασίας και συνύπαρξης που αναπτύχθηκε μεταξύ μας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να σταθώ και να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους: Βάλια Δ., Γιώτα Μ., Εβίτα Α., Ελευθερία Α., Ζάχο Φ., Θάλεια Χ., Θεοδώρα Β., Ιωάννα Ν., Ιωάννα Τζ., Κατερίνα Δ., Κωνσταντίνα Τ., Λευτέρη Ζ., Ματίνα Γ., Νίκο Β., Σωτήρη Φ., Χριστίνα Μ.. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μανώλη για την υπομονή του και την ψυχολογική υποστήριξη σε δύσκολες περιόδους.

Είμαι βαθιά ευγνώμων στους γονείς μου, Χρήστο και Μαρία και στον αδερφό μου Παναγιώτη για την υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια που είναι πάντα δίπλα μου.

Χανιά, 12 Φεβρουαρίου 2015
Αθανασία Κατσώνη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή ελαιολάδου και η παραγωγή τυροκομικών προϊόντων αποτελούν δυο από τις κύριες οικονομικές δραστηριότητες στην Περιφέρεια Κρήτης, οι οποίες συνοδεύονται από την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων. Στην παρούσα διατριβή έγινε η ολοκληρωμένη επεξεργασία των στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα και του τυρογάλακτος, δυο υγρών αποβλήτων με υψηλό οργανικό ρυπαντικό φορτίο. Τα απόβλητα υπέστησαν επεξεργασία με τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρα τύπου UASB με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου, το οποίο δυνητικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Για τη μείωση της τοξικότητας των αποβλήτων, έναντι των μεθανιογόνων μικροοργανισμών του αναερόβιου αντιδραστήρα, έγινε αραίωσή τους με πρωτογενές αστικό λύμα που προερχόταν από το βιολογικό καθαρισμό του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης ήταν αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση του COD των αποβλήτων, με μέση απομάκρυνση 55% και 89% για τα αραιωμένα στραγγίσματα του ελαιοπυρήνα και το αραιωμένο τυρόγαλα, αντίστοιχα. Όσον αφορά στην απόδοση της διεργασίας ως προς την παραγωγή βιοαερίου, αυτή δεν ήταν αρκετά αποτελεσματική μιας και η παραγωγή μεθανίου κυμάνθηκε σε μικρότερα επίπεδα από τη θεωρητική τιμή και στα δυο διαφορετικά μίγματα αποβλήτων.

Η εκροή του αναερόβιου αντιδραστήρα υπέστη περαιτέρω επεξεργασία, για την απομάκρυνση του εναπομείναντος οργανικού φορτίου, με σκοπό την ασφαλή διάθεσή του στο περιβάλλον. Η επεξεργασία έγινε με εφαρμογή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με ηλεκτρόδια αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο και τη διεργασία photo-Fenton. Η ηλεκτροχημική οξείδωση ήταν πολύ αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση του COD των αποβλήτων, ειδικά όταν έγινε χρήση του NaCl ως ηλεκτρολύτη. Εντούτοις, μετά την ηλεκτροχημική οξείδωση παρατηρήθηκε αύξηση της τοξικότητας των διαλυμάτων, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του αποβλήτου. Από την άλλη, με τη διεργασία photo-Fenton τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD κυμάνθηκαν σε μικρότερα επίπεδα από τα ποσοστά που επιτεύχθηκαν με την ηλεκτροχημική οξείδωση. Συγκεκριμένα, για τα αραιωμένα στραγγίσματα πυρήνα η μέγιστη απομάκρυνση COD ήταν 26% και για το αραιωμένο τυρόγαλα 35%.

Παρασκευάστηκαν διάφοροι καταλύτες κατάλληλοι για την ξηρή αναμόρφωση του αερίου μίγματος που προσομοιάζει το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων. Στη συνέχεια έγινε η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη για να χρησιμοποιηθεί ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε κυψελίδα καυσίμου με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Κατασκευάστηκε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη GDC (CeO_2 ενισχυμένη με Gd_2O_3) που λειτούργησε σε θερμοκρασία 750°C . Το ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο ήταν κεραμομεταλλικού τύπου με βάση το Ni ενισχυμένο με Ir (Ir-Ni/GDC) και περοβσκίτης τύπου LSM, αντίστοιχα. Η τροφοδοσία της κυψελίδας καυσίμου που μελετήθηκε ήταν μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου (CH_4 και CO_2) σε τρεις διαφορετικές συστάσεις: ισομοριακού, οξειδωτικού και αναγωγικού μίγματος βιοαερίου. Η ηλεκτροκαταλυτική μελέτη της κυψελίδας έδειξε ότι η κυψελίδα μπορεί να λειτουργήσει αποδοτικά παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια σε τροφοδοσία βιοαερίου οποιασδήποτε ποιότητας, ενώ η λειτουργία της παρουσιάζει βέλτιστη συμπεριφορά στην περίπτωση της οξειδωτικής σύστασης βιοαερίου ($\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$).

Abstract

Olive oil and cheese production are two of the main agro-industrial activities of vital economic significance to all Mediterranean countries, and thus to the Region of Crete. These activities are unfortunately associated with the generation of large quantities of wastewater and solid wastes, whose management, treatment and safe disposal raise serious environmental concerns.

In the present thesis, an integrated treatment of olive pomace leachate and cheese whey, two high strength wastewaters produced from olive oil production and cheese industries, respectively, was investigated. The above wastewaters were treated with anaerobic digestion process in a UASB reactor, where biogas is produced and can potentially be used to generate electricity. In order to reduce the toxicity of the wastewaters to methanogenic microorganisms of the anaerobic reactor, the wastewaters were diluted with raw municipal wastewater from the wastewater treatment plant of the Technical University of Crete campus.

The anaerobic digestion process was effective in removing the COD of the effluents, with a mean COD removal of 55% and 89% for the diluted olive pomace leachate and the diluted cheese whey, respectively. Regarding the efficiency of the process in biogas production, the process was not effective, since methane production for both wastewaters was lower than the theoretical values.

The effluent of the anaerobic reactor was subject to post-treatment in order to be totally mineralized for safe disposal to the environment. The processes applied were electrochemical oxidation with BDD electrodes and the photo-Fenton process. The electrochemical oxidation was very effective in removing the COD, especially when NaCl was used as electrolyte. However, an increase in ecotoxicity of wastewaters was observed after the electrochemical oxidation, due to the formation of organochlorinated by-products and residual chlorine during the electrochemical oxidation of wastewaters. On the other hand, the photo-Fenton process was less effective in removing the COD. Specifically, maximum COD removal was 26% and 35% for the diluted olive pomace leachate and diluted cheese whey, respectively.

Various catalysts, suitable for the dry reforming of biogas, were prepared and tested for their activity in different temperatures and their stability into time. The most active and stable catalyst was then used as the anode in a fuel cell, in order to produce electricity.

A solid oxide fuel cell was made with GDC (CeO_2 doped with Gd_2O_3) as the electrolyte, a cermet of Ni/GDC doped with Ir (Ir-Ni/GDC) as the anode and perovskite LSM type ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$) as the cathode. The SOFC was operated at 750°C and simulated biogas (CH_4+CO_2) mixtures, including equimolar, poor and rich methane biogas compositions were used as the feed of the fuel cell. Both catalytic (open-circuit experiments) and electrocatalytic (closed-circuit experiments) measurements were carried out. The closed-circuit data showed that the cell could operate satisfactorily in a variety of biogas compositions, while poor in methane biogas ($\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$) maximized the rate of the dry internal reforming reaction of methane and consequently the electrical energy output characteristics of the cell.

Περιεχόμενα

1.	Εισαγωγή	1
2.	Θεωρητικό μέρος.....	7
2.1	Αναερόβια χώνευση	7
2.1.1	Γενικά	7
2.1.2	Διεργασία αναερόβιας χώνευσης	7
2.1.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης.....	9
2.1.4	Είδη αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης.....	11
2.1.5	Αντιδραστήρας UASB.....	11
2.1.6	Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία ενός UASB αντιδραστήρα	13
2.1.6.1	Ρυθμός οργανικής φόρτισης (organic loading rate, OLR)	14
2.1.6.2	Υδραυλικός χρόνος παραμονής (hydraulic retention time, HRT)	14
2.1.6.3	Ταχύτητα ανόδου (upflow velocity, V_{up}).....	15
2.1.6.4	pH και αλκαλικότητα	15
2.1.6.5	Θερμοκρασία	16
2.1.6.6	Περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε θρεπτικά	17
2.1.6.7	Τοξικές ενώσεις.....	17
2.2	Ηλεκτροχημική οξείδωση με άνοδο BDD	18
2.2.1	Βασικές αρχές	18
2.2.2	Τύποι ηλεκτροδίων	19
2.2.3	Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση	20
2.2.4	Οργανοχλωριωμένα παραπροϊόντα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης	23
2.3	Η διεργασία Fenton και photo-Fenton.....	24
2.3.1	Βασικές αρχές	24
2.3.2	Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία Fenton και photo-Fenton.....	25
2.3.3	Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία Fenton	26
2.3.3.1	Συγκέντρωση Fe	26
2.3.3.2	Συγκέντρωση οξειδωτικού.....	26
2.3.3.3	Λόγος Fe/H_2O_2	27
2.3.3.4	Θερμοκρασία	27
2.3.3.5	Συγκέντρωση και χημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος.....	27
2.4	Κυψελίδες καυσίμου-Εσωτερική ξηρή αναμόρφωση μεθανίου σε SOFC	27
2.4.1	Κυψελίδες καυσίμου	28
2.4.2	Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid oxide fuel cells, SOFCs)	29
2.4.3	Τυπική συμπεριφορά και υπερτάσεις κυψελίδας καυσίμου.....	32
2.4.4	Εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου	34
3.	Πειραματική διαδικασία.....	39
3.1	Αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρα UASB.....	39
3.1.1	Προετοιμασία αποβλήτου τροφοδοσίας του αντιδραστήρα UASB.....	39
3.1.2	Υλικά	40
3.1.3	Πειράματα αναερόβιας χώνευσης	40
3.2	Ηλεκτροχημική οξείδωση σε άνοδο BDD	44
3.2.1	Υλικά	44
3.2.2	Πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης	44
3.3	Πειράματα Fenton και photo-Fenton.....	46
3.3.1	Υλικά	46
3.3.2	Πειράματα Fenton και photo-Fenton.....	47
3.4	Παρασκευή και χρήση καταλυτών για την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου ..	49

3.4.1	Υλικά	49
3.4.2	Ανοδικοί καταλύτες σε υπόστρωμα YSZ και GDC.....	50
3.4.3	Καταλυτικά πειράματα	51
3.5	Κατασκευή και λειτουργία κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC ενδιάμεσων θερμοκρασιών	54
3.5.1	Υλικά	54
3.5.2	Κατασκευή δισκίων ηλεκτρολύτη GDC.....	54
3.5.3	Ηλεκτροκαταλύτης ανόδου	54
3.5.4	Ηλεκτροκαταλύτης καθόδου	55
3.5.5	Συναρμολόγηση του αντιδραστήρα-κελίου καυσίμου	55
3.6	Αναλυτικές τεχνικές	57
3.6.1	Αέρια χρωματογραφία για τη μέτρηση του βιοαερίου, των αερίων αναμόρφωσης και των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων.....	57
3.6.1.1	Μέτρηση των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου και σύστασης βιοαερίου.....	57
3.6.1.2	Μέτρηση των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων της ηλεκτροχημικής οξείδωσης	58
3.6.2	Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	59
3.6.3	Διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC)	59
3.6.4	Ολικά στερεά (TS), ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), πτητικά στερεά (VS), πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS), πτητικά λιπαρά οξέα (VFA), αλκαλικότητα, υπολειμματικό χλώριο, χρώμα (TCU), pH, αγωγιμότητα.....	60
3.6.5	Μέτρηση Fe^{2+}/Fe_{total} και H_2O_2 στα πειράματα Fenton και photo-Fenton	61
3.6.6	Οικοτοξικότητα	62
4.	Αναερόβια χώνευση αποβλήτων σε αντιδραστήρα UASB.....	64
4.1	Γενικά.....	64
4.1.1	Αναερόβια επεξεργασία στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα	65
4.1.2	Αναερόβια επεξεργασία τυρογάλακτος	71
4.2	Συνοπτικά αποτελέσματα.....	76
5.	Ηλεκτροχημική οξείδωση των αναερόβια επεξεργασμένων αποβλήτων	77
5.1	Γενικά.....	77
5.1.1	Ηλεκτροχημική οξείδωση των αναερόβια επεξεργασμένων στραγγισμάτων του ελαιοπυρήνα.....	78
5.1.2	Σχηματισμός οργανοχλωριωμένων ενώσεων κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL και υπολογισμός οικοτοξικότητας	84
5.1.3	Ηλεκτροχημική οξείδωση του αναερόβια επεξεργασμένου τυρογάλακτος.....	90
5.1.4	Σχηματισμός οργανοχλωριωμένων ενώσεων κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW και υπολογισμός οικοτοξικότητας	94
5.2	Σύνοψη αποτελεσμάτων	98
6.	Επεξεργασία των αναερόβια επεξεργασμένων αποβλήτων με τη διεργασία photo-Fenton ...	100
6.1	Γενικά.....	100
6.1.1	Εφαρμογή photo-Fenton σε αναερόβια επεξεργασμένο OPL με λάμπα ακτινοβολίας UVA.....	101
6.1.2	Εφαρμογή Photo-Fenton σε αναερόβια επεξεργασμένο CW με λάμπα που προσομοιάζει την ηλιακή ακτινοβολία	104
6.2	Σύνοψη αποτελεσμάτων	106
7.	Παρασκευή καταλυτών ανόδου για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου.....	108
7.1	Γενικά.....	108
7.1.1	Παρασκευή καταλυτών για την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου	109
7.2	Σύνοψη αποτελεσμάτων	122
8.	Μελέτη SOFC για την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH_4	123
8.1	Γενικά.....	123

8.1.1	Μελέτη SOFC για την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH ₄	124
8.1.2	Λειτουργία κυψελίδων καυσίμου με πραγματικό μίγμα βιοαερίου	131
8.2	Σύνοψη αποτελεσμάτων	133
9.	Συμπεράσματα – Μελλοντικές προτάσεις	134
10.	Βιβλιογραφία	138
10.1	Ξένη βιβλιογραφία	138
10.2	Ελληνική Βιβλιογραφία	148

Πίνακες

Πίνακας 3.1:	Χαρακτηριστικά αποβλήτων OPL, αστικού λύματος και τροφοδοσίας του UASB.	43
Πίνακας 3.2:	Χαρακτηριστικά αποβλήτων CW, αστικού λύματος και τροφοδοσίας του UASB.	44
Πίνακας 3.3:	Μέθοδος παρασκευής των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου.	52
Πίνακας 3.4:	Συντακτικοί τύποι των παραπροϊόντων της ηλεκτροχημικής οξείδωσης που μετρήθηκαν.	60
Πίνακας 4.1:	Συνοπτικός πίνακας παραμέτρων λειτουργίας των τριών νοητών περιόδων του αντιδραστήρα UASB με τροφοδοσία OPL, καθώς και μέση απομάκρυνση COD και μέγιστη παραγωγή βιοαερίου.	71
Πίνακας 4.2:	Συνοπτικός πίνακας παραμέτρων λειτουργίας των δυο περιόδων του αντιδραστήρα UASB με τροφοδοσία CW, καθώς και μέση απομάκρυνση COD και μέγιστη παραγωγή βιοαερίου.	75
Πίνακας 7.1:	Μέγιστη μετατροπή CH ₄ και CO ₂ και μέγιστη παραγωγή H ₂ και CO σε T=750°C, F _{total} =50 cm ³ /min και 2 διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου, CO ₂ /CH ₄ =1,5/1 και CO ₂ /CH ₄ =1,8/1.	113

Σχήματα

Σχήμα 2.1:	Στάδια μετατροπής του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης (Li et al., 2011).	9
Σχήμα 2.2:	Απεικόνιση ενός αντιδραστήρα UASB (Chong et al., 2012).	13
Σχήμα 2.3:	Άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου, σε όξινο περιβάλλον: (a) Αντίδραση (2.1), (b) Αντίδραση (2.2), (c) Αντίδραση (2.3), (d) Αντίδραση (2.4), (e) Αντίδραση (2.5) και (f) Αντίδραση (2.6) (Foti et al., 1997).	22
Σχήμα 2.4:	Σχηματική απεικόνιση της βασικής δομικής μονάδας της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (eere.energy.gov).	30
Σχήμα 2.5:	Τυπικό διάγραμμα τάσης-έντασης κελιών καυσίμου – Περιοχές υπέρτασης (Γεντεκάκης, 2010).	33
Σχήμα 2.6:	Γραμμές-όρια περιοχής εναπόθεσης άνθρακα στο διάγραμμα C-H-O (Guerra et al., 2014).	38
Σχήμα 3.1:	Φωτογραφία διάταξης της πιλοτικής αναερόβιας χώνευσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.	41
Σχήμα 3.2:	Διάγραμμα ροής της αναερόβιας χώνευσης.	42
Σχήμα 3.3:	Φωτογραφία της διάταξης της ηλεκτρόλυσης.	45
Σχήμα 3.4:	Διάγραμμα ροής της ηλεκτρόλυσης.	46
Σχήμα 3.5:	Φωτογραφία φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας UVA 11 W.	48
Σχήμα 3.6:	Διάγραμμα ροής φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας UVA 11 W.	48
Σχήμα 3.7:	Διάγραμμα ροής φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα ηλιακής ακτινοβολίας.	49
Σχήμα 3.8:	Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH ₄	53
Σχήμα 3.9:	Διάγραμμα ροής της διάταξης ξηρής αναμόρφωσης του CH ₄	53
Σχήμα 3.10:	Φωτογραφική απεικόνιση α) σωλήνα α-Al ₂ O ₃ , β) δισκίου του ηλεκτρολύτη, γ) επίστρωσης ανόδου (2Ir-55Ni/GDC) στον ηλεκτρολύτη και δ) επίστρωσης καθόδου (LSM) στον ηλεκτρολύτη.	56

Σχήμα 3.11: Διάγραμμα ροής του αντιδραστήρα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρικού κυκλώματος.	57
Σχήμα 4.1: Προφίλ συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου εισόδου (COD _{in}) και εξόδου (COD _{out}) του OPL στον αντιδραστήρα UASB.	67
Σχήμα 4.2: Απομάκρυνση (%) του οργανικού φορτίου του OPL και προφίλ συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου εξόδου (COD _{out}). Η οριζόντια γραμμή δείχνει τη μέση τιμή απομάκρυνσης του COD.	67
Σχήμα 4.3: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (κόκκινες γραμμές) και προφίλ συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου εισόδου (COD _{in}) κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB με τροφοδοσία OPL.	70
Σχήμα 4.4: Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB, με τροφοδοσία OPL.	70
Σχήμα 4.5: Προφίλ συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου εισόδου (COD _{in}) και εξόδου (COD _{out}) του CW στον αντιδραστήρα UASB.	72
Σχήμα 4.6: Απομάκρυνση (%) του οργανικού φορτίου του CW και προφίλ συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου εξόδου (COD _{out}). Η οριζόντια γραμμή δείχνει τη μέση τιμή απομάκρυνσης του COD.	73
Σχήμα 4.7: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (μπλε γραμμές) και προφίλ συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου εισόδου (COD _{in}) κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB με τροφοδοσία CW.	74
Σχήμα 4.8: Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB, με τροφοδοσία CW.	75
Σχήμα 5.1: Συγκέντρωση COD ως προς το χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο OPL, με διαφορετικό είδος και συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και ένταση ρεύματος (πρώτη σειρά πειραμάτων).	79
Σχήμα 5.2: Συγκέντρωση COD ως προς το χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο OPL, με διαφορετικές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη NaCl και ένταση ρεύματος (δεύτερη σειρά πειραμάτων).	80
Σχήμα 5.3: Αποχρωματισμός του αποβλήτου OPL κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε συνθήκες 2% w/v Na ₂ SO ₄ και ένταση ρεύματος 18A.	81
Σχήμα 5.4: Συγκέντρωση DOC ως προς το χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο OPL, με διαφορετικές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη NaCl και ένταση ρεύματος.	82
Σχήμα 5.5: Διακύμανση των συγκεντρώσεων του DOC σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις του COD, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, όπου φαίνεται ότι κυριαρχεί η ολική οξείδωση του αποβλήτου.	83
Σχήμα 5.6: Διακύμανση του δείκτη μ κατά τη διάρκεια εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	84
Σχήμα 5.7: Συγκέντρωση των THMs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	86
Σχήμα 5.8: Συγκέντρωση των HANs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	87
Σχήμα 5.9: Συγκέντρωση των HKs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	87
Σχήμα 5.10: Συγκέντρωση του 1,2- διχλωροαιθανίου κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	88
Σχήμα 5.11: Συγκέντρωση της χλωροπικρίνης κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	88
Σχήμα 5.12: Οικοτοξικότητα αποβλήτου OPL διαφορετικών αραιώσεων στην <i>A.salina</i> , μετά την ηλεκτροχημική του οξείδωση.	90
Σχήμα 5.13: Συγκέντρωση του οργανικού φορτίου (COD) ως προς τον χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο CW, με διαφορετικό είδος και συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη (πρώτη σειρά πειραμάτων).	91
Σχήμα 5.14: Συγκέντρωση του COD (συμπαγείς γραμμές) και DOC (διακεκομμένες γραμμές) ως προς τον χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο CW, με διαφορετικές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη NaCl και ένταση ρεύματος (δεύτερη σειρά πειραμάτων).	92
Σχήμα 5.15: Διακύμανση των συγκεντρώσεων του DOC σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις του COD, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, όπου φαίνεται ότι κυριαρχεί η μερική οξείδωση του αποβλήτου.	93

Σχήμα 5.16: Διακύμανση του δείκτη μ κατά τη διάρκεια εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	94
Σχήμα 5.17: Συγκέντρωση των THMs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος	95
Σχήμα 5.18: Συγκέντρωση των HANs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	96
Σχήμα 5.19: Συγκέντρωση των HKs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	96
Σχήμα 5.20: Συγκέντρωση του 1,2- διχλωροαιθανίου κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.	97
Σχήμα 5.21: Τοξικότητα αποβλήτου CW σε διαφορετικών αραιώσεων στην <i>A.salina</i> , μετά την ηλεκτροχημική του οξείδωση.	98
Σχήμα 6.1: Απομάκρυνση του COD του OPL κατά τη διάρκεια των πειραμάτων photo-Fenton.	101
Σχήμα 6.2: % COD απομάκρυνση του OPL στα πειράματα photo-Fenton και dark-Fenton μετά από 2 h αντίδρασης.	104
Σχήμα 6.3: Απομάκρυνση του COD του CW κατά τη διάρκεια των πειραμάτων photo-Fenton.	105
Σχήμα 6.4: % COD απομάκρυνση του CW στα πειράματα photo-Fenton και dark-Fenton.	106
Σχήμα 7.1: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του βιομηχανικού καταλύτη ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	114
Σχήμα 7.2: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο δοκιμής του βιομηχανικού καταλύτη ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	114
Σχήμα 7.3: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/YSZ. Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	115
Σχήμα 7.4: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο δοκιμής του καταλύτη 3Au-51,1Ni/YSZ. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	115
Σχήμα 7.5: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/GDC. Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	116
Σχήμα 7.6: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/GDC. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	116
Σχήμα 7.7: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC. Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	117
Σχήμα 7.8: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	117
Σχήμα 7.9: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/YSZ. Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	118
Σχήμα 7.10: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/YSZ. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	118
Σχήμα 7.11: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 55Ni/YSZ. Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	119
Σχήμα 7.12: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 55Ni/YSZ. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	119
Σχήμα 7.13: Αναλογία H_2/CO ως προς το χρόνο της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	121
Σχήμα 7.14: Αναλογία H_2/CO ως προς το χρόνο της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	121
Σχήμα 8.1: Μερικές πιέσεις των CH_4 , CO_2 , H_2 και CO εντός της κυψελίδας συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε σύσταση βιοαερίου $\text{CO}_2/\text{CH}_4:1,8/1$, $T=750^\circ\text{C}$, $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.	125

- Σχήμα 8.2: Μερικές πιέσεις CH_4 , CO_2 , H_2 και CO εντός της κυψελίδας συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε σύσταση βιοαερίου $\text{CO}_2/\text{CH}_4:1/1$, $T=750^\circ\text{C}$, $F=50\text{cm}^3/\text{min}$. 126
- Σχήμα 8.3: Μερικές πιέσεις CH_4 , CO_2 , H_2 και CO εντός της κυψελίδας συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε σύσταση βιοαερίου $\text{CO}_2/\text{CH}_4:1/1,45$, $T=750^\circ\text{C}$, $F=50\text{cm}^3/\text{min}$. 127
- Σχήμα 8.5: Μετατροπή CH_4 και CO_2 και παραγωγή H_2 και CO ως προς τον χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F=50\text{ cm}^3/\text{min}$. 131

1. Εισαγωγή

Η παραγωγή υγρών και στερεών αποβλήτων, ως αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων της σύγχρονης κοινωνίας, καθώς και η συνεχώς αυξανόμενη ρύπανση του περιβάλλοντος, έχει μετατοπίσει το παγκόσμιο ενδιαφέρον από την άνευ ορίων βιομηχανική ανάπτυξη στην ανάπτυξη τεχνικών και μεθόδων για τη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, αλλά και για αξιοποίηση των πάσης φύσεως αποβλήτων.

Η Ελλάδα κατέχει την τρίτη θέση στην παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου με την Ισπανία και Ιταλία να κατέχουν την πρώτη και δεύτερη θέση, αντίστοιχα, και είναι μια από τις ευρωπαϊκές χώρες με αυξημένη παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων. Η παραγωγή ελαιολάδου και η παραγωγή τυροκομικών προϊόντων αποτελούν δυο από τις κύριες οικονομικές δραστηριότητες στην Περιφέρεια Κρήτης, η οποία έχει περίπου 600 ελαιοτριβεία και 100 τυροκομεία. Οι αγροβιομηχανικές αυτές δραστηριότητες συνδέονται, δυστυχώς, με την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υγρών και στερεών αποβλήτων, των οποίων η διαχείριση, επεξεργασία και ασφαλής διάθεση στο περιβάλλον εγείρουν σοβαρές περιβαλλοντικές ανησυχίες.

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται από τα ελαιουργεία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα οργανικού φορτίου, μεγάλα ποσοστά αιωρούμενων στερεών, υψηλή περιεκτικότητα σε τοξικές φαινολικές ενώσεις, όξινο pH και δυσάρεστη οσμή (Justino et al., 2012, Niaounakis and Halvadakis, 2006). Το στερεό κλάσμα των αποβλήτων των ελαιουργείων, γνωστό και ως ελαιοπυρήνας (pomace), αποτελείται από τον πολτοποιημένο πυρήνα ελιάς, νερό και μια μικρή ποσότητα ελαιολάδου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ετήσια παραγωγή ελαιοπυρήνα στις τρεις μεγάλες ελαιοπαραγωγικές χώρες (Ισπανία, Ιταλία και Ελλάδα) είναι $4 \cdot 10^6$ t (Mavros et al., 2008). Ο ελαιοπυρήνας αποτελεί πρώτη ύλη παραγωγής πυρηνόξυλου και πυρηνελαίου. Πριν τη χρήση του για την παραγωγή πυρηνελαίου και πυρηνόξυλου, ο ελαιοπυρήνας αποθηκεύεται σε υπαίθρια σιλό με αποτέλεσμα να δημιουργούνται υγρά απόβλητα ή στραγγίσματα (olive pomace leachate, OPL), προερχόμενα από την περιεχόμενη σε αυτόν υγρασία (50%-65%) και από τα νερά βροχής. Στην Περιφερειακή ενότητα Χανίων λειτουργούν 100 ελαιοτριβεία που παράγουν 15.000 m^3 στραγγίσματα πυρήνα ανά ελαιοκομική περίοδο (Διεύθυνση Ανάπτυξης Περιφέρειας Κρήτης).

Η βιομηχανία γαλακτοκομικών προϊόντων είναι μία από τις κύριες πηγές βιομηχανικών αποβλήτων που προέρχονται από τη βιομηχανία τροφίμων. Τα δυο κύρια ρεύματα των υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις τυροκομικές μονάδες είναι το πρωτογενές και δευτερογενές τυρόγαλα (cheese whey, CW), καθώς και το υγρό απόβλητο που προκύπτει από τα νερά πλύσης του μηχανολογικού εξοπλισμού των μονάδων (cheese whey wastewater, CWW) (Prazeres et al., 2012). Το CW είναι το πιο επιβαρυνόμενο υγρό κλάσμα από τα δυο παραπάνω με κύρια συστατικά του τους υδατάνθρακες (κυρίως λακτόζη), τις πρωτεΐνες (κυρίως καζεΐνη) και τα ανόργανα άλατα (Ca, K, Na). Επίσης, το CW χαρακτηρίζεται από υψηλό οργανικό φορτίο, μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά και χαμηλή αλκαλικότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτών των αποβλήτων διαφοροποιούνται ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, το προϊόν που παράγεται (όπως γιαούρτι, τυρί, βούτυρο, κ.α.) και τη διεργασία που ακολουθείται για την παραγωγή του (όπως παστερίωση, πήξη, διήθηση, φυγοκέντρωση, ψύξη, κ.α.) (Carvalho et al., 2013, Rivas et al., 2010).

Αν και έχουν αναφερθεί πολλές επιλογές για την αξιοποίηση του τυρογάλακτος τα τελευταία χρόνια, περίπου η μισή από την παγκόσμια παραγωγή παραμένει ανεπεξέργαστη. Σύμφωνα με στοιχεία της Ευρωπαϊκής Ένωσης το 45% από το ποσοστό του τυρογάλακτος που αξιοποιείται χρησιμοποιείται απευθείας στην υγρή μορφή, το 30% σε μορφή σκόνης τυρογάλακτος, το 15% σε παραπροϊόντα με λακτόζη και το υπόλοιπο σε πρωτεΐνες που περιέχουν τυρόγαλα (Marwaha and Kennedy, 1988). Το τυρόγαλο που απορρίπτεται ως υγρό απόβλητο είναι αυτό που προκαλεί τα βασικά περιβαλλοντικά προβλήματα, κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε οργανική ύλη. Συγκεκριμένα στην Περιφερειακή ενότητα Χανίων λειτουργούν 30 τυροκομεία παράγοντας 9.000 m³ τυρόγαλα ανά τυροκομική περίοδο (Διεύθυνση Ανάπτυξης Περιφέρειας Κρήτης).

Έτσι λοιπόν, η επεξεργασία των παραπάνω υγρών αποβλήτων τυγχάνει ιδιαίτερης προσοχής τα τελευταία χρόνια με τους ερευνητές να προτείνουν διάφορες βιολογικές, χημικές και φυσικές διεργασίες, αλλά και συνδυασμούς διεργασιών για την αποτελεσματική επεξεργασία τους (Demirel et al., 2005, Paraskeva and Diamadopoulos, 2006).

Μεταξύ των βιολογικών μεθόδων, η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία αγροβιομηχανικών αποβλήτων γιατί σε σύγκριση με την αερόβια χώνευση, απαιτεί μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και συνεπώς μικρότερο κόστος, παράγει λιγότερη ποσότητα ιλύος και παράγει βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (σε κυψελίδα καυσίμου), την παραγωγή θερμότητας (σε

λέβητα) ή την συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού (σε ηλεκτροπαραγωγό ζεύγος) (Latif et al., 2011). Ωστόσο, η μετεπεξεργασία της εκροής της αναερόβιας χώνευσης είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθούν τα όρια που θέτει η νομοθεσία (ΥΥΠ&ΚΑ με αρ. ΥΜ/2985/29-5-1991) για τη διάθεση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες.

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να συνδυαστεί με μία χημική μέθοδο επεξεργασίας για την περαιτέρω ανοργανοποίηση των αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται με επιτυχία οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ). Οι ΠΟΜΑ βασίζονται στην επιτόπια παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet), ένα ισχυρό, μη εκλεκτικό οξειδωτικό, το οποίο αντιδρά ραγδαία με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οξειδώνοντάς τις σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής (2,8 V) που διαθέτει (Andreozzi et al., 1999).

Μια από τις ΠΟΜΑ είναι η ηλεκτροχημική οξείδωση, η οποία ξεχωρίζει για την ευκολία χρήσης, τις μικρές ή καθόλου ανάγκες σε προσθήκη χημικών και τα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων (Anglada et al., 2009). Στην ηλεκτροχημική οξείδωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα είδη ηλεκτροδίων ανόδου ($\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$, Ti/Pt , SPR, PbO_2/Ti and BDD) επηρεάζοντας την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Επίσης, η πυκνότητα ρεύματος, η συγκέντρωση χλωρίου, η προσθήκη ηλεκτρολυτών και ο χρόνος εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματική απομάκρυνση των οργανικών ρύπων (Comninellis et al., 2008). Ωστόσο, ο σχηματισμός ανεπιθύμητων οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων έχει παρατηρηθεί κατά τη διεργασία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, αυξάνοντας την τοξικότητα του επεξεργασμένου αποβλήτου (Anglada et al., 2011).

Μια άλλη διεργασία που συνδυάζεται με τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και μπορεί να εφαρμοστεί ικανοποιητικά είτε ως πρώτο στάδιο είτε ως δεύτερο στάδιο της συνδυαστικής επεξεργασίας, είναι η διεργασία ή αντιδραστήριο Fenton (Ortega-Gomez et al., 2012). Το αντιδραστήριο Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, και αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό για μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Εκτός από το οξειδωτικό και τον καταλύτη που χρησιμοποιούνται στη διεργασία Fenton, η χρήση ακτινοβολίας επηρεάζει θετικά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Τελευταία, οι μελέτες στρέφονται στη χρήση

ηλιακής ακτινοβολίας ως πηγή ακτινοβολίας, μειώνοντας το κόστος λειτουργίας της διεργασίας και καθιστώντας τη διεργασία Fenton φιλική προς το περιβάλλον.

Το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μειώνοντας το κόστος λειτουργίας της επεξεργασίας των αποβλήτων και συμβάλλοντας σε περιβαλλοντικά οφέλη. Είναι γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια οι ενεργειακές ανάγκες και απαιτήσεις είναι τρομακτικά έντονες και εκτιμάται ότι σε μερικά χρόνια δεν θα είναι δυνατόν να καλυφτούν με χρήση των συμβατικών και καθιερωμένων μέσων, ενώ παράλληλα μεγάλο είναι το περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από την χρήση της συμβατικής τεχνολογίας παραγωγής ενέργειας, και κυρίως όσον αφορά στα αέρια του θερμοκηπίου. Η ενεργειακή εκμετάλλευση του παραγόμενου βιοαερίου πραγματοποιείται συνήθως στις μέρες μας με χρήση ειδικών καυστήρων, οι οποίοι οδηγούν κυρίως στην παραγωγή θερμότητας. Η εκμετάλλευση και αξιοποίησή του, όμως, με αυτό τον τρόπο δεν αποτελεί την πιο ενδεδειγμένη πιθανή επιλογή, καθώς αποδίδει χαμηλής ποιότητας ενέργεια (θερμότητα), αξιοποιήσιμη με πολύ μικρό συντελεστή απόδοσης (<30%). Παράλληλα, η λειτουργία των συμβατικών καυστήρων εμφανίζεται προβληματική όταν το βιοαέριο είναι χαμηλής ποιότητας, αφού αυτοί αδυνατούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σε χαμηλά επίπεδα μεθανίου. Σε αυτές τις περιπτώσεις το φτωχό βιοαέριο απορρίπτεται δυστυχώς στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας έτσι επιπρόσθετα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Η ανάγκη για παραγωγή ενέργειας με χρήση αποδοτικών, καθαρών και περιβαλλοντικά φιλικών μέσων είναι τώρα περισσότερη έκδηλη από ποτέ. Αυτή ακριβώς την ανάγκη έρχονται να καλύψουν οι κυψελίδες καυσίμου, αφού εμφανίζονται ικανές να συμβάλλουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και να αντικαταστήσουν την μέχρι τώρα εφαρμοζόμενη τεχνολογία, ενώ μπορούν και να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης αποτελώντας μια από τις πιο αποτελεσματικές και αποδοτικές λύσεις στα σύγχρονα περιβαλλοντικά ζητήματα (Holm-Nielsen et al., 2009).

Ο βασικός σκοπός της εργασίας που διεξήχθη στην παρούσα διατριβή ήταν να γίνει μια ολοκληρωμένη διαχείριση των αποβλήτων, η οποία θα περιλαμβάνει τρία στάδια: α) ανάμιξη των αγροβιομηχανικών με αστικά απόβλητα και αναερόβια συνεπεξεργασία με σκοπό την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου, β) την μετέπειτα επεξεργασία του αποβλήτου με ηλεκτρόλυση και διεργασία photo-Fenton με σκοπό την απομάκρυνση του εναπομείναντος οργανικού φορτίου, ώστε να καταστεί δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του νερού και 3) την αναμόρφωση του βιοαερίου και εκμετάλλευση

του παραγόμενου υδρογόνου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών, με σκοπό την ενεργειακή αυτονομία του συστήματος επεξεργασίας. Η ολοκληρωμένη διαχείριση των αποβλήτων με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας του παραγόμενου από αυτά βιοαερίου και την ταυτόχρονη ασφαλή διάθεση της εκροής στο περιβάλλον, αποτελεί και την καινοτομία αυτής της εργασίας. Επίσης, η έλλειψη δημοσιεύσεων σχετικές με τα ατραγγίσματα ελαιοπυρήνα (OPL) καθιστούν την διατριβή καινοτόμα, μιας και μελετάται η αναερόβια χώνευση του συγκεκριμένου αποβλήτου.

Συγκεκριμένα οι στόχοι της διατριβής έχουν ως εξής:

- Να μελετηθεί η απόδοση της αναερόβιας συγχώνευσης ως προς την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και της παραγωγής βιοαερίου δυο αγροβιομηχανικών αποβλήτων, των στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα και του τυρογάλακτος, αραιωμένα το καθένα με ανεπεξέργαστο αστικό λύμα,
- Να μελετηθεί η απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ως προς την απομάκρυνση του εναπομείναντος οργανικού φορτίου του υγρού κλάσματος της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα, συναρτήσει του ηλεκτρολύτη και της έντασης του ρεύματος,
- Να μελετηθεί η απόδοση του αντιδραστήριου photo-Fenton στο υγρό κλάσμα της εκροής του αναερόβιου αντιδραστήρα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις οξειδωτικού και καταλύτη,
- Να προσδιοριστούν ποσοτικά τα οργανοχλωριωμένα παραπροϊόντα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης των αποβλήτων και να εκτιμηθεί η συμβολή τους στην οικοτοξικότητα των αποβλήτων,
- Να παρασκευαστούν καταλύτες που καταλύουν την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου και να εκτιμηθεί η ενεργότητά τους σε διάφορες θερμοκρασίες και συστάσεις βιοαερίου,
- Να μελετηθεί η λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών σε διάφορες συστάσεις βιοαερίου για την αξιοποίηση του βιοαερίου που παράγεται από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης των παραπάνω αποβλήτων, με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διεξήχθη στα πλαίσια του έργου ΕΣΠΑ 2007-2013, Τομεακά Επιχειρησιακά Προγράμματα, Επιστημονική Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση, άξονας προτεραιότητας 10 «Ενίσχυση του ανθρώπινου κεφαλαίου για την προαγωγή της έρευνας και της καινοτομίας στις 8 περιφέρειες σύγκλισης», Ηράκλειτος II.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Αναερόβια χώνευση

2.1.1 Γενικά

Αναερόβια χώνευση χαρακτηρίζεται η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανική ύλη μετατρέπεται κυρίως σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) με τη συνδυασμένη δράση μεικτού μικροβιακού πληθυσμού, υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι η προτιμώμενη συνήθως μέθοδος επεξεργασίας βιομηχανικών και αστικών υγρών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου, λόγω της μικρότερης παραγωγής βιομάζας συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία.

Αρχικά, η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία της ιλύος που προκύπτει από τις μονάδες εγκατάστασης επεξεργασίας των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων και αργότερα εφαρμόστηκε και στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, κυρίως αυτών με υψηλό οργανικό φορτίο. Σήμερα, αποτελεί μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τη σταθεροποίηση της παραγόμενης ιλύος στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται ακόμη και για την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων. Συνεχώς αυξάνεται και η εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα (ενεργειακές καλλιέργειες). Η διεργασία χαρακτηρίζεται ως αναερόβια χώνευση στερεής κατάστασης (solid state anaerobic digestion, SS-AD) όταν το υλικό που χωνεύεται περιέχει στερεά έως 15% και ως υγρή αναερόβια χώνευση (liquid anaerobic digestion, L-AD) όταν οι συγκεντρώσεις των στερεών κυμαίνονται μεταξύ 0,5% και 15% (Metcalf and Eddy, 2007).

2.1.2 Διεργασία αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση είναι μια συνεργιστική δράση μικροοργανισμών που κατατάσσονται σε κατηγορίες ανάλογα με τα μεταβολικά στάδια στα οποία συμμετέχουν (Pavlostathis and Giraldogomez, 1991). Οι σημαντικές αντιδράσεις της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης φαίνονται στο Σχήμα 2.1.

Αρχικά, στο πρώτο στάδιο της διεργασίας γίνεται η υδρόλυση (hydrolysis), δηλαδή οι σύνθετες οργανικές ουσίες μετασχηματίζονται σε απλούστερες διαλυτές με μικρότερο

μοριακό βάρος. Έτσι λοιπόν, τα πολύπλοκα οργανικά μακρομόρια (πολυμερή, όπως πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, υδρογονάνθρακες, λίπη και νουκλεϊκά οξέα) υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα στα αντίστοιχα απλούστερα οργανικά μικρομόρια (μονομερή, όπως μονοσακχαρίτες, αμινοξέα, σάκχαρα, μακριάς αλυσίδας λιπαρά οξέα και πουρίνες-πυριμιδίνες), έτσι ώστε να μπορούν να εισχωρήσουν αυτά, διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης στο εσωτερικό του κυττάρου. Πολλές φορές λόγω του χαμηλού ρυθμού μετατροπής των λιπιδίων, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες κάτω των 20°C, το στάδιο της υδρόλυσης μπορεί να καθορίσει τον συνολικό ρυθμό της αναερόβιας χώνευσης.

Στη συνέχεια, ακολουθεί το δεύτερο στάδιο που είναι το στάδιο της ζύμωσης (fermentation) ή στάδιο οξεογένεσης (acidification), όπου αυτές οι σχετικά απλές διαλυτές ενώσεις ζυμώνονται ή οξειδώνονται αναερόβια σε ένα μίγμα μικρής αλυσίδας πτητικά λιπαρά οξέα, καθώς και αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, αμμωνία και οξικό οξύ.

Τα πτητικά λιπαρά οξέα και τα άλλα προϊόντα της ζύμωσης ή της οξείδωσης στο τρίτο στάδιο, το στάδιο της οξικογένεσης (acetogenesis), καταβολίζονται σταδιακά σε οξικό οξύ (CH_3COOH), υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Τέλος, στο τέταρτο και τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, το στάδιο της μεθανιογένεσης, τα μεθανιογόνα βακτήρια παράγουν μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, είτε από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο είτε από την κατανάλωση του οξικού οξέος. Η μεθανιογένεση μελετάται εκτενώς από πολλούς ερευνητές λόγω της ευαισθησίας που εμφανίζουν τα μεθανιογενή βακτήρια σε πολλούς παράγοντες, όπως θερμοκρασία, pH, θρεπτικά, τοξικές ουσίες, πτητικά λιπαρά οξέα κ.α., που θα περιγραφούν αναλυτικά στη συνέχεια (Li et al., 2011). Σε σχέση με τα υπόλοιπα βακτήρια, τα μεθανιογενή είναι πιο ευαίσθητα στην αλλαγή ενός από τους παραπάνω παράγοντες. Μια αλλαγή σε κάποια από αυτές τις συνθήκες μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση των πτητικών οξέων, η οποία προκαλεί ελάττωση στην τιμή του pH και στην απόδοση της εγκατάστασης και τελικά μπορεί να σταματήσει τελείως η διεργασία της χώνευσης.



Σχήμα 2.1: Στάδια μετατροπής του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης (Li et al., 2011).

2.1.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία με πολλά πλεονεκτήματα, κυρίως αν συγκριθεί με την αερόβια βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι τα παρακάτω (Seghezzo et al., 1998, Chong et al., 2012):

- κατά την αναερόβια χώνευση των αποβλήτων παράγεται βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει ή να καθαριστεί κατάλληλα, ώστε να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες προσμίξεις, όπως το υδρόθειο (H_2S). Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για παραγωγή θερμότητας (π.χ. για τη θέρμανση του αναερόβιου χωνευτήρα) είτε για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, συνεισφέροντας έτσι σημαντικά στη μείωση του ενεργειακού κόστους μιας ολοκληρωμένης μονάδας

αναερόβιας επεξεργασίας. Έτσι οι ενεργειακές απαιτήσεις για τη λειτουργία μιας αναερόβιας μονάδας είναι λιγότερες,

- η αναερόβια χώνευση παράγει μικρές ποσότητες ιλύος (3-20 φορές λιγότερη απ' ό,τι σε αερόβιες μεθόδους επεξεργασίας), λόγω του μικρού ρυθμού ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηρίων,
- εξαιτίας της μικρότερης ποσότητας ιλύος που παράγεται απαιτούνται και λιγότερα θρεπτικά συστατικά (άζωτο και φωσφόρος) σε σύγκριση με την αερόβια διεργασία επεξεργασίας των αποβλήτων,
- επιτυγχάνεται υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου (μπορεί να φτάσει και το 98%), ακόμα και σε συνθήκες υψηλής φόρτισης, ανάλογα με τον τύπο του κάθε απόβλητου και του χωνευτήρα που επιλέγεται,
- η αναερόβια ιλύς μπορεί να παραμείνει ενεργή, χωρίς τροφοδοσία, για μεγάλο χρονικό διάστημα (άνω του έτους), ενώ κάποιες από τις ιδιότητες της αναερόβιας ιλύος παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστες, όπως η καθιζησιμότητά της.

Πέρα από τα πολλά πλεονεκτήματα η αναερόβια χώνευση έχει και κάποια μειονεκτήματα, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι:

- ο μεγάλος χρόνος εκκίνησης της αναερόβιας επεξεργασίας, που μπορεί να διαρκέσει από 8 έως και 12 εβδομάδες, όταν η μικροβιακή καλλιέργεια δεν έχει εγκλιματιστεί προηγουμένως στο διαθέσιμο προς χώνευση απόβλητο,
- η ανάγκη για μετεπεξεργασία της εκροής του αντιδραστήρα, εξαιτίας του υπολειπόμενου οργανικού φορτίου, των θρεπτικών συστατικών, αλλά και της ύπαρξης παθογόνων μικροοργανισμών,
- η μεγάλη ευαισθησία των μεθανιογόνων μικροοργανισμών σε πλήθος τοξικών ενώσεων,
- η ανάγκη για ρύθμιση της αλκαλικότητας των αποβλήτων σε πολλές περιπτώσεις, ώστε οι τιμές του pH και της αλκαλικότητας να είναι εντός των ορίων που διασφαλίζουν την ομαλή λειτουργία του αντιδραστήρα.

Ωστόσο, με τον κατάλληλο χαρακτηρισμό του αποβλήτου και τον ορθό σχεδιασμό της διεργασίας, τα μειονεκτήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν επαρκώς.

2.1.4 Είδη αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί διάφοροι τύποι αντιδραστήρων για την αναερόβια χώνευση τόσο της ιλύος από μονάδες εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, όσο και των υγρών βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Το ποιο σύστημα θα επιλεγεί κάθε φορά εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το κόστος της εγκατάστασης και λειτουργίας του αναερόβιου συστήματος και τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου προς χώνευση (οργανικό φορτίο, συγκέντρωση στερεών, πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών).

Ο Lettinga (1995) προσδιόρισε πέντε συνθήκες που πρέπει να πληροί ένα αποδοτικό αναερόβιο σύστημα, οι οποίοι είναι:

- υψηλή κατακράτηση της ενεργού βιομάζας στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του,
- επαρκής επαφή μεταξύ της βιομάζας και του διαθέσιμου προς χώνευση αποβλήτου,
- υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεων και απουσία περιορισμών, από φαινόμενα μεταφοράς,
- ικανότητα προσαρμογής της βιομάζας σε διαφορετικούς τύπους αποβλήτων,
- επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για όλα τα είδη των μικροοργανισμών, στις επιβαλλόμενες λειτουργικές συνθήκες.

Οι τρεις βασικές κατηγορίες αναερόβιων συστημάτων είναι α) τα συστήματα στα οποία οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε ένα υγρό μέσο (συμβατική αναερόβια χώνευση), β) συστήματα στα οποία οι μικροοργανισμοί προσκολλώνται σε κάποιο στερεό πληρωτικό υλικό (ταχύρρυθμη αναερόβια χώνευση) και γ) τα συστήματα που είναι συνδυασμός των δύο προηγούμενων περιπτώσεων ή λειτουργούν έτσι, ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός κοκκώδους ιλύος στο εσωτερικό τους (υβριδικοί αναερόβιοι χωνευτήρες). Στη παρούσα διδακτορική διατριβή επιλέχθηκε ο αντιδραστήρας ανοδικής ροής στρώματος ιλύος (upflow anaerobic sludge blanket, UASB), που ανήκει στην κατηγορία των υβριδικών αναερόβιων χωνευτήρων.

2.1.5 Αντιδραστήρας UASB

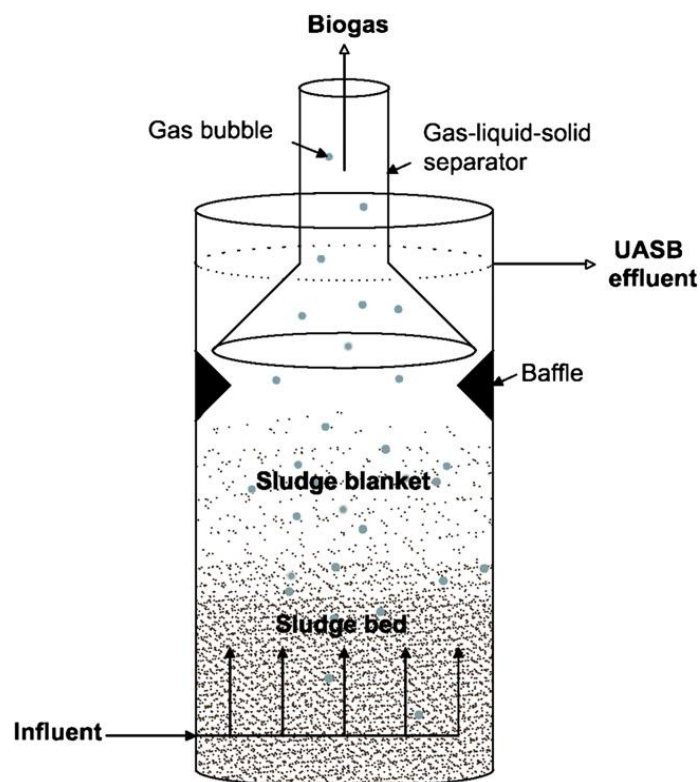
Ο αντιδραστήρας UASB είναι από τους πιο δημοφιλείς αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού (high rate digester), μιας και είναι σχεδιασμένος ώστε να δουλεύει με υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης και μικρούς χρόνους παραμονής. Το σημαντικό σε αυτούς τους αντιδραστήρες είναι η ανεξάρτητη παραμονή της βιομάζας και του υγρού αποβλήτου στο

εσωτερικό τους. Επίσης, ένα χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα είναι η ευκολία σχηματισμού κοκκώδους βιομάζας (granular sludge), αλλά και η δημιουργία συσσωματωμάτων ιλύος μεγαλύτερης επιφάνειας (flocculent sludge) ή βιοκροκίδων. Η ιλύς έρχεται σε επαφή με το απόβλητο σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα την αποτελεσματικότερη επαφή μεταξύ των βιοκροκίδων και του απόβλητου.

Οι βιοκροκίδες διατηρούν τη δομή τους ακόμη και κατά την παύση της λειτουργίας του χωνευτήρα για χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα του ενός έτους. Η λειτουργία του UASB δεν προϋποθέτει την ύπαρξη συμπαγών κόκκων βιομάζας, αλλά ο σχηματισμός τους βελτιώνει σημαντικά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του. Ένας UASB με κλίνη από κοκκώδη λάσπη μπορεί να δεχτεί μεγαλύτερες υδραυλικές και οργανικές φορτίσεις, αφού λόγω των καλύτερων χαρακτηριστικών καθίζησης οι κόκκοι είναι δυσκολότερο να παρασυρθούν από το παραγόμενο βιοαέριο και η περιοχή καθίζησης είναι αποτελεσματικότερη (Hulshoff et al., 2004, Lettinga, 1995).

Επίσης, οι φυσαλίδες βιοαερίου που παράγονται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα εξασφαλίζουν αποτελεσματική επαφή μεταξύ ιλύος και αποβλήτου. Έτσι, δεν απαιτείται μηχανική ανάδευση και μειώνονται οι ενεργειακές απαιτήσεις και το κόστος λειτουργίας της διάταξης.

Στον αντιδραστήρα UASB δεν υπάρχει μηχανική ανάδευση, ενώ το απόβλητο εισέρχεται από τη βάση του αντιδραστήρα στη μικροβιακή λάσπη που έχει κατακαθίσει στον αντιδραστήρα, δημιουργώντας έτσι ένα είδος κλίνης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.2. Συγκεκριμένα, ξεχωρίζει η περιοχή του πυθμένα (sludge bed), η ενδιάμεση περιοχή (sludge blanket) και η περιοχή διαχωρισμού στερεών-αερίου-υγρού (gas-liquid-solid separator) ή περιοχή καθίζησης. Στην περιοχή του πυθμένα συσσωρεύονται και αναπτύσσονται κροκίδες αναερόβιας δραστηκής ιλύος, σχηματίζοντας έτσι μια σταθερή κλίνη ιλύος. Η ενδιάμεση περιοχή χαρακτηρίζεται ως στρώμα ιλύος και αποτελείται από κροκίδες δραστηκής ιλύος (βιοκροκίδες), οι οποίες είτε συμπαρασύρονται από ανερχόμενες φυσαλίδες βιοαερίου είτε καθιζάνουν προς τον πυθμένα. Έως αυτό το ύψος θεωρητικά γίνεται η αναερόβια χώνευση.



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση ενός αντιδραστήρα UASB (Chong et al., 2012).

Πάνω από την ενδιάμεση περιοχή συναντάται η περιοχή καθίζησης μέσα στην οποία βρίσκεται ο διαχωριστήρας (ανεστραμμένος κώνος) των τριών φάσεων. Εκεί, το παραγόμενο βιοαέριο φεύγει από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα, το υγρό κλάσμα του αποβλήτου από την εκροή και στερεά σωματίδια ή μικροοργανισμοί που έχουν παρασυρθεί στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα καθιζάνουν και επιστρέφουν στην ενδιάμεση περιοχή.

Παρόλα τα θετικά που χαρακτηρίζουν τους UASB χωνευτές υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα που περιορίζουν την εφαρμογή τους, όπως το ότι δεν είναι κατάλληλοι για απόβλητα υψηλής συγκέντρωσης στερεών, το ότι ο σχηματισμός συμπαγών κόκκων βιομάζας απαιτεί τον έλεγχο και τη ρύθμιση πολλών λειτουργικών παραμέτρων, καθώς και το γεγονός ότι η απόδοση της διεργασίας επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά καθίζησης της ιλύος.

2.1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία ενός UASB αντιδραστήρα

Όπως προαναφέρθηκε, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι μια διεργασία στην οποία συμμετέχουν πλήθος μικροβιακών πληθυσμών. Εκτός από τα χαρακτηριστικά

του αποβλήτου (υπόστρωμα), το οποίο θα βιοαποδομήσουν οι μικροοργανισμοί, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία και τη σταθερότητα ενός αναερόβιου χωνευτή. Κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες μάλιστα θα πρέπει να έχουν συγκεκριμένες τιμές ώστε να μην παρεμποδίζεται η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Παρακάτω, περιγράφονται αναλυτικά οι παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία ενός αντιδραστήρα UASB (Lettinga, 1995).

2.1.6.1 Ρυθμός οργανικής φόρτισης (organic loading rate, OLR)

Ο ρυθμός φόρτισης στην αναερόβια επεξεργασία είναι πρωταρχικής σημασίας για τη διατήρηση σταθερών συνθηκών, καθώς και για τη δράση των μικροοργανισμών στο εσωτερικό του χωνευτή. Εκφράζει τον ρυθμό με τον οποίο παρέχεται το υπόστρωμα (σε υγρή ή και στερεή μορφή) στους μικροοργανισμούς και ορίζεται ως η μάζα της οργανικής ύλης (εκφρασμένη σε κιλά πτητικών αιωρούμενων στερεών ή κιλά χημικά απαιτούμενου οξυγόνου) ανά μονάδα όγκου του αντιδραστήρα και ημέρα (kgVSS ή $\text{kgCOD/m}^3\cdot\text{d}$). Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης ισούται με το λόγο CODin/HRT , όπου HRT (hydraulic retention time) είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής του αποβλήτου.

Επίσης, η παραγωγή βιοαερίου θα αυξηθεί με την αύξηση του OLR μέχρι μια τιμή-όριο, πέρα από το οποίο τα μεθανιογόνα βακτήρια δεν θα μπορούν να συμβαδίσουν με την υψηλή οργανική φόρτιση και να μετατρέπουν γρήγορα το οξικό οξύ σε μεθάνιο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπερβολική φόρτιση σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα δημιουργεί ασταθείς συνθήκες, με αποτέλεσμα να παρατηρείται συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων και τελικά παρεμπόδιση της διεργασίας. Έρευνες δείχνουν ότι υψηλές τιμές του ρυθμού φόρτισης πιθανόν να μειώσουν τη μετατροπή του οργανικού φορτίου (Sanchez et al., 2005).

Ο ρυθμός οργανικής φόρτισης θα πρέπει να σχετίζεται με τη συγκέντρωση του αποβλήτου και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής και γι' αυτό επιβάλλεται μια ισορροπία ανάμεσά τους, ώστε να εξασφαλίζεται η σταθερή λειτουργία του αντιδραστήρα.

2.1.6.2 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (hydraulic retention time, HRT)

Ως υδραυλικός χρόνος παραμονής ενός αναερόβιου χωνευτήρα ορίζεται το χρονικό διάστημα, κατά το οποίο το διαθέσιμο προς χώνευση υλικό παραμένει σε αυτόν και ισούται με το λόγο V/Q , όπου V είναι ο όγκος του χωνευτήρα (m^3) και Q η ημερήσια ογκομετρική παροχή του αποβλήτου (m^3/d). Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ενός χωνευτήρα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος, ώστε να επιτρέπει στα αναερόβια βακτήρια να πραγματοποιήσουν τις

μεταβολικές τους αντιδράσεις και να πολλαπλασιαστούν. Συνήθως η επιβολή μικρών χρόνων παραμονής επιφέρει μικρή απόδοση στην βιοαποδόμηση του υλικού τροφοδοσίας, ενώ οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής έχουν ως αποτέλεσμα υψηλό λειτουργικό κόστος. Οι αντιδραστήρες UASB ανήκουν στην κατηγορία των χωνευτήρων που είναι σχεδιασμένοι ώστε να δουλεύουν σε μικρούς χρόνους παραμονής, ακόμη και μερικές ώρες, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου που πρόκειται να υποστεί επεξεργασία.

2.1.6.3 Ταχύτητα ανόδου (upflow velocity, V_{up})

Σημαντικός παράγοντας σχεδιασμού είναι η ταχύτητα ανοδικής ροής του απόβλητου, γιατί καθορίζει την ευκολία σχηματισμού του στρώματος κοκκώδους βιομάζας (granular sludge), αλλά και τη δημιουργία μεγαλύτερης επιφάνειας για την αποτελεσματικότερη επαφή μεταξύ των βιοκροκίδων και του απόβλητου. Η συγκεκριμένη ταχύτητα ισούται με το πηλίκο του ύψους του αντιδραστήρα προς τον υδραυλικό χρόνο παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα ($V_{up} = \text{height}/\text{HRT}$). Στους αντιδραστήρες UASB το επιτρεπτό όριο για τις ταχύτητες ανοδικής ροής είναι 0,5-1,5 m/h, όπως περιγράφεται από πολλούς ερευνητές. Βέβαια, υπάρχουν κάποιες αποκλίσεις από το συγκεκριμένο όριο, όπως η τιμή των 2 m/h, χωρίς να διαταράσσεται η σταθερή λειτουργία του αντιδραστήρα και οφείλονται στο διαφορετικό είδος του αποβλήτου που χρησιμοποιείται. Οι Keyser et al. (2003) που επεξεργάστηκαν απόβλητα αποστακτηρίου, για χρόνο παραμονής 1,25 d ανέφεραν ταχύτητα ανοδικής ροής 2 m/h. Οι Moawad et al. (2009) όρισαν ταχύτητες μεταξύ 0,31-0,43 m/h για χρόνο παραμονής 4 h, κατά την επεξεργασία αστικών λυμάτων σε UASBR.

2.1.6.4 pH και αλκαλικότητα

Οι πληθυσμοί των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση είναι ευαίσθητοι στις απότομες αλλαγές του pH. Τα μεθανιογόνα βακτήρια επηρεάζονται ισχυρά από αυτές τις αλλαγές, ενώ τα οξεογόνα βακτήρια είναι πιο ανθεκτικά και επηρεάζονται λιγότερο. Οι βέλτιστες τιμές του pH για τη δράση των μικροοργανισμών είναι μεταξύ 6,8 και 7,2, ενώ τιμές pH μικρότερες από 4 και μεγαλύτερες από 9,5 είναι απαγορευτικές (Gerardi, 2006). Όταν σημειώνονται αποκλίσεις από την περιοχή του βέλτιστου pH παρατηρείται μεγάλη παραγωγή και συσσώρευση όξινων ή βασικών προϊόντων, όπως λιπαρά οξέα και αμμωνία, αντίστοιχα.

Παράλληλα με το pH, η αλκαλικότητα (εκφρασμένη ως gCaCO_3/L) θα πρέπει να διατηρείται στα επιθυμητά επίπεδα. Όταν το pH του αποβλήτου μειωθεί, λόγω της

παραγωγής των πτητικών λιπαρών οξέων, υπάρχει η δυνατότητα να αυτορυθμιστεί από τα όξινα ανθρακικά ανιόντα που παράγονται κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης και από την κατανάλωση των παραγόμενων οξέων, από τα οξικογόνα και μεθανιογόνα βακτήρια. Όμως, αν η αλκαλικότητα βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, το σύστημα χάνει την αυτορυθμιστική του ικανότητα και κατά συνέπεια η παραγωγή μεθανίου παρεμποδίζεται ή μπορεί ακόμη και να διακοπεί. Οι Wilcox et al. (1995) αναφέρουν ότι τα όρια της αλκαλικότητας για έναν ανερόβιο χωνευτή πρέπει να είναι μεταξύ 1 έως 3 g CaCO_3/L .

Όταν απαιτείται ρύθμιση της αλκαλικότητας ενός συστήματος μπορεί να γίνει η προσθήκη μιας από τις παρακάτω χημικές ουσίες: υδράσβεστος [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3), άνυδρη αμμωνία (NH_3) ή όξινο ανθρακικό αμμώνιο (NH_4HCO_3).

2.1.6.5 *Θερμοκρασία*

Η θερμοκρασία είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες στη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης, αφού η αύξησή της προκαλεί αύξηση στον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών, που γενικά είναι αρκετά μικρός. Βέβαια η αύξηση της θερμοκρασίας είναι επιθυμητή μέχρι ένα σημείο, πέραν του οποίου οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί μπορεί να γίνουν ανενεργοί.

Διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές για τη βέλτιστη ανάπτυξη των μικροοργανισμών: α) την ψυχρόφιλη ($T < 20^\circ\text{C}$), β) την μεσόφιλη ($20 < T < 45^\circ\text{C}$) με βέλτιστη θερμοκρασία τους 35°C) και γ) την θερμόφιλη περιοχή ($T > 45^\circ\text{C}$, με βέλτιστη θερμοκρασία τους 55°C). Έτσι τα βακτήρια μπορούν να χαρακτηρισθούν ως ψυχρόφιλα, μεσόφιλα ή θερμόφιλα ανάλογα με την θερμοκρασιακή περιοχή, όπου παρατηρείται η βέλτιστη ανάπτυξη τους.

Γενικά, υψηλότεροι ρυθμοί παραγωγής μεθανίου και αποδόμησης του υποστρώματος παρατηρούνται στις θερμόφιλες συνθήκες λειτουργίας. Έρευνες δείχνουν ότι χωνευτές που δουλεύουν σε θερμόφιλες συνθήκες, μπορούν να λειτουργήσουν με υψηλότερους ρυθμούς οργανικής φόρτισης και μικρότερους χρόνους παραμονής, παράγοντας παράλληλα περισσότερο βιοαέριο (Kim et al., 2006).

Ωστόσο, η ανεξέλεγκτη αύξηση της θερμοκρασίας, πάνω από τους 55°C , μπορεί να επιφέρει τα αντίθετα αποτελέσματα στη λειτουργία του χωνευτή, όπως αναστολή της μεθανιογένεσης και συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων στο χωνευτή. Έτσι, οι μεσόφιλες συνθήκες λειτουργίας είναι αυτές που προτιμώνται συνήθως.

2.1.6.6 Περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε θρεπτικά

Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας είναι η χημική σύσταση της τροφοδοσίας, όπου ανάλογα με τα οργανικά και ανόργανα συστατικά που εισέρχονται στον χωνευτή, αναπτύσσονται και οι ανάλογοι μικροοργανισμοί. Τα κυριότερα στοιχεία τα οποία χρειάζονται οι μικροοργανισμοί, προκειμένου να ικανοποιήσουν τις λειτουργικές τους ανάγκες είναι εκτός από τον άνθρακα, το άζωτο, ο φωσφόρος και το θείο. Υπάρχει αρκετή έρευνα σχετικά με το ποια θα πρέπει να είναι η αναλογία αυτών των θρεπτικών. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος, οι τυπικές απαιτήσεις σε άζωτο, φωσφόρο και θείο κυμαίνονται μεταξύ 10-13, 2-2,6 και 1-2 mg/100mg βιομάζας, αντίστοιχα (Metcalf and Eddy, 2007). Τέλος, βοηθητικό ρόλο στην μεθανιογένεση φαίνεται να έχουν και κάποια ιχνοστοιχεία, όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το νάτριο (Lettinga, 1995).

2.1.6.7 Τοξικές ενώσεις

Αρκετά από τα απόβλητα που πρόκειται να υποστούν επεξεργασία με την αναερόβια διεργασία περιέχουν ουσίες οι οποίες, σε συγκεκριμένες τιμές συγκεντρώσεων, δρουν ανασταλτικά στη δράση των μικροοργανισμών. Μερικές από τις τοξικές αυτές ουσίες είναι η αμμωνία, το οξυγόνο, οιθειούχες ενώσεις (υδρόθειο,θειούχα ανιόντα), τα βαρέα μέταλλα, τα ιχνοστοιχεία και αρκετές οργανικές ενώσεις, όπως οι φαινόλες (π.χ. χλωροφαινόλες), οι αλογονομένες αλειφατικές ενώσεις (π.χ. χλωροφόρμιο και 1-2 διχλωροαιθάνιο), τα μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα, η λιγνίνη κ.α. Παρακάτω αναφέρονται κάποιες από τις ουσίες που συναντώνται σε υγρά αστικά και βιομηχανικά απόβλητα.

Η αμμωνία είναι μια ένωση που συναντάται τόσο στα αστικά λύματα, λόγω της διάσπασης της ουρίας, όσο και στα βιομηχανικά απόβλητα που προκύπτει από τη διάσπαση των πρωτεϊνών που περιέχονται σε διάφορα είδη αποβλήτων, όπως τα απόβλητα του τυροκομείου που είναι πλούσια σε πρωτεΐνες γάλακτος. Υπάρχουν πολλές έρευνες σχετικά με τη συγκέντρωση στην οποία η αμμωνία είναι τοξική για την αναερόβια διεργασία, γεγονός που εξηγείται από τη διαφορετικότητα του αποβλήτου, το είδος των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται σε κάθε σύστημα και την περίοδο εγκλιματισμού των μικροοργανισμών (Chen et al., 2008). Οι Liu and Sung (2002) αναφέρουν ότι σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 200 mg/L η αμμωνία είναι ευεργετική για τους αναερόβιους μικροοργανισμούς.

Το οξυγόνο δρα παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών, και συγκεκριμένα των μεθανιογόνων, και κατά συνέπεια στην ομαλή λειτουργία της

διεργασίας. Το διαλυμένο οξυγόνο βέβαια που εισέρχεται στον αντιδραστήρα με το απόβλητο δεν επηρεάζει τη λειτουργία του χωνευτή, γιατί μπορεί να καταναλωθεί από τα βακτήρια στο στάδιο της οξεογένεσης. Πρόβλημα θα υπάρξει αν για κάποιο λόγο εισέρχεται στον αντιδραστήρα εκτός από το απόβλητο και αέρας σε μεγάλες ποσότητες.

Η συγκέντρωση των οξειδίων του θείου στα απόβλητα που εισέρχονται σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα, είναι ένα κρίσιμο ζήτημα, καθώς υψηλές τιμές μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στην αναερόβια διεργασία. Τα βακτήρια μείωσης του θειικού οξέος συναγωνίζονται με τα μεθανιογενή κι έτσι μπορεί να προκαλέσουν μείωση της παραγωγής μεθανίου. Έτσι, ενώ χαμηλές συγκεντρώσεις σουλφιδίων είναι απαραίτητες για τη βελτιστοποίηση του σταδίου της μεθανιογένεσης, υψηλότερες συγκεντρώσεις, όπως 150-200 mg/L, μπορεί να είναι τοξικές (Koster et al., 1986).

Από τις οργανικές ενώσεις που συναντώνται στα απόβλητα, οι πολυφαινόλες είναι αρκετά τοξικές ενώσεις για τα αναερόβια βακτήρια. Οι πολυφαινόλες συναντώνται κυρίως στα υγρά απόβλητα που προέρχονται από τη διεργασία παραγωγής ελαιολάδου. Μια ακόμη οργανική ένωση που είναι τοξική, ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις, είναι το χλωροφόρμιο. Τέλος, τα παραπροϊόντα της αναερόβιας διάσπασης των λιπών του γάλακτος, η γλυκερόλη και τα λιπαρά οξέα, είναι ενώσεις που χαρακτηρίζονται τοξικές σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Το ολεϊκό οξύ, ένα από τα λιπαρά οξέα που σχηματίζεται από την υδρόλυση του λίπους του γάλακτος και συναντάται στα απόβλητα τυροκομείου, βρέθηκε να μειώνει κατά 50% την παραγωγή μεθανίου στους 30°C και σε συγκεντρώσεις μεταξύ 300-1500 mg/L (Tabatabaei et al., 2010).

2.2 Ηλεκτροχημική οξείδωση με άνοδο BDD

2.2.1 Βασικές αρχές

Η ηλεκτροχημική οξείδωση είναι μια από τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται ευρέως, είτε στη διάσπαση συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα, είτε στην ανοργανοποίηση πραγματικών αποβλήτων. Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης, μέσα στην οποία βρίσκεται το απόβλητο ή διέρχεται από αυτήν και στις χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα οι οξειδωτικές αντιδράσεις χαρακτηρίζεται ως άνοδος και είναι ο θετικός πόλος του ηλεκτρολυτικού στοιχείου, ενώ το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν

χώρα οι αναγωγικές αντιδράσεις χαρακτηρίζεται ως κάθοδος και είναι ο αρνητικός πόλος του ηλεκτρολυτικού στοιχείου.

2.2.2 Τύποι ηλεκτροδίων

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καθώς η βιομηχανική χρήση ηλεκτροδίων τύπου DSA (dimensionally stable anodes) έχει επιφέρει μείωση στο λειτουργικό και πάγιο κόστος των μονάδων ηλεκτρόλυσης (Trasatti, 2000). Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου παρασκευάζονται από την απόθεση ενός ηλεκτροχημικά ενεργού οξειδίου πάνω σε υπόστρωμα κατάλληλου μετάλλου. Η επικάλυψη οξειδίου του μετάλλου μπορεί να είναι IrO_2 , $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, Ta_2O_5 , SnO_2 , PtO_x κ.α., τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα.

Τα τελευταία χρόνια εκτεταμένη έρευνα έχει γίνει για την ηλεκτροχημική οξείδωση με χρήση ηλεκτροδίων αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο (boron-doped diamond, BDD), όπου φαίνεται να είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και συγκεκριμένα σε απόβλητα που περιέχουν τοξικές ή μη βιοδιασπώμενες ουσίες (Brillas et al., 2004). Το ηλεκτρόδιο αυτό θεωρείται ιδανική άνοδος για τη οξείδωση οργανικών ρύπων καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή δραστηριότητα ως προς την ανοργανοποίηση των ενώσεων αυτών και υψηλή απόδοση της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρικής ενέργειας (Comninellis et al., 2008).

Τα ηλεκτρόδια από λεπτό υμένιο αδάμαντα με προσμίξεις βορίου διαθέτουν πολλά σημαντικά χαρακτηριστικά, όπως αδρανή επιφάνεια με χαμηλή προσροφητική ικανότητα, αξιόλογη σταθερότητα απέναντι στη διάβρωση και μεγάλο χρόνο ζωής. Επίσης, η άνοδος BDD έχει πολύ μεγαλύτερο υπερδυναμικό οξυγόνου από τις προαναφερόμενες συμβατικές ανόδους, με αποτέλεσμα να παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου στην επιφάνεια της ανόδου από την αποφόρτιση του νερού (Εξ. 2.1), προκαλώντας, έτσι, γρηγορότερη καταστροφή των ρύπων (Brillas et al., 2004). Η επιφάνεια της ανόδου από αδάμαντα είναι αδρανής, δηλαδή δεν παρέχει ενεργά κέντρα για την προσρόφηση των αντιδρώντων ή και των παραπροϊόντων της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι πρόκειται για ένα ιδανικό μη δραστικό ηλεκτρόδιο, όπου η οξείδωση των οργανικών και η έκλυση του οξυγόνου λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω του σχηματισμού ριζών υδροξυλίου. Ωστόσο, αντιδράσεις των οργανικών ουσιών με οξειδωτικά είδη όπως H_2O_2 και O_3 , αλλά και με άλλα ηλεκτροχημικώς παραγόμενα οξειδωτικά (π.χ. παρουσία διάφορων ηλεκτρολυτών), έχει αναφερθεί ότι ενισχύουν την ηλεκτροχημική δράση (Martinez-Huitle and Brillas, 2009).

2.2.3 Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση

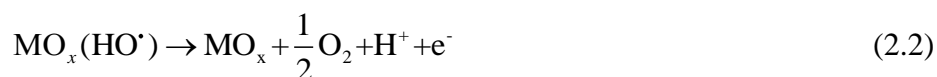
Δυο είναι οι πιθανοί μηχανισμοί για την οξείδωση της οργανικής ύλης κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση (Israilides et al., 1997), α) η άμεση οξείδωση που λαμβάνει χώρα στην άνοδο και γίνεται με την προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων και β) η έμμεση οξείδωση που λαμβάνει χώρα στο διάλυμα και η οποία οφείλεται στις οξειδωτικές ουσίες, όπως χλώριο, υποχλωριώδες άλας, ρίζες υδροξυλίου, όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου, που σχηματίζονται ηλεκτροχημικά.

Η άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων πραγματοποιείται πάνω στην άνοδο, και στο Σχήμα 2.3 φαίνεται ένας γενικευμένος μηχανισμός των αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου (MO_x) κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου. Αρχικά λαμβάνει χώρα η διάσπαση του μορίου του H_2O πάνω στην επιφάνεια της ανόδου (MO_x), οπότε παράγονται προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση (Comninellis, 1994):



Εν συνεχεία, λαμβάνει χώρα η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου με δύο τρόπους, ανάλογα με το υλικό της ανόδου :

- Μέσω της φυσιορόφησης των ριζών υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Αυτές οι ρίζες οξειδώνονται ηλεκτροχημικά προς οξυγόνο, όπως περιγράφεται από την αντίδραση (2.2):



Η έκλυση οξυγόνου με αυτό τον τρόπο δεν επηρεάζεται πολύ από τη χημική φύση της επιφάνειας της ανόδου. Το ηλεκτρόδιο ανόδου δεν λαμβάνει μέρος στην αντίδραση, αλλά παρέχει την απαραίτητη αδρανή επιφάνεια ώστε να γίνει η φυσική προσρόφηση των $MO_x(HO^\bullet)$ που προήλθαν από τη διάσπαση του νερού. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου ονομάζονται μη ενεργά, και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από PbO_2 , SnO_2 , BDD κ.α.

- Μέσω της χημειορόφησης των ριζών υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Οι ρίζες υδροξυλίου χημειοροφούνται πάνω στα ενεργά σημεία της ανόδου και η ηλεκτροχημική τους οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός υψηλότερου οξειδίου του μετάλλου (MO_{x+1}):

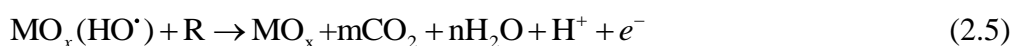


Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται στο αντιστρεπτό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους $\text{MO}_x/\text{MO}_{x+1}$. Ακολούθως το τελικό στάδιο της έκλυσης οξυγόνου αποτελείται από τη διάσπαση του υψηλότερου οξειδίου της επιφάνειας της ανόδου προς τη χαμηλότερη κατάσταση οξείδωσης και οξυγόνο:



Σε αυτή την περίπτωση η έκλυση οξυγόνου εξαρτάται από το υλικό κατασκευής της ανόδου εξαιτίας της άμεσης συμμετοχής της στην αντίδραση. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου ονομάζονται ενεργά και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια οξειδίων, όπως IrO_2 , RuO_2 κ.α.

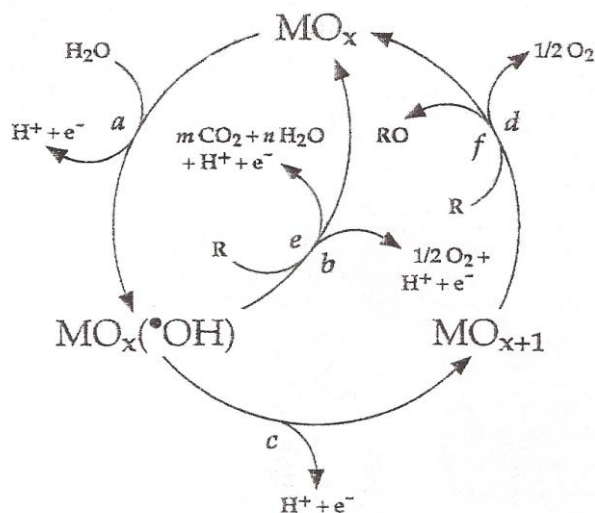
Τέλος, στα μη ενεργά ηλεκτρόδια ανόδων, οι φυσιοροφημένες ρίζες υδροξυλίου είτε οξειδώνονται προς οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση (2.2) είτε, παρουσία οργανικών ενώσεων, συμβάλλουν στην μη επιλεκτική οξείδωση αυτών προς διοξείδιο του άνθρακα:



, όπου R είναι το κλάσμα της οργανικής ένωσης, το οποίο δεν περιέχει ετεροάτομα και χρειάζεται ακόμη ένα άτομο οξυγόνου για να λάβει την πλήρως οξειδωμένη μορφή του. Όσον αφορά στα ενεργά ηλεκτρόδια ανόδων, τα ηλεκτροενεργά χημειοροφημένα κέντρα MO_{x+1} είτε διασπώνται μέσω της αντίδρασης (2.4) προς οξυγόνο, είτε, παρουσία οργανικών ενώσεων, συμμετέχουν στην επιλεκτική οξείδωση αυτών σύμφωνα με την αντίδραση:

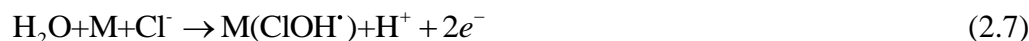


Πρακτικά, όλα τα ηλεκτρόδια οξειδίων των μετάλλων παρουσιάζουν μία υβριδική συμπεριφορά καθώς και οι δύο τρόποι έκλυσης οξυγόνου λαμβάνουν χώρα.

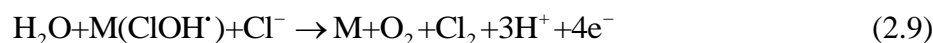


Σχήμα 2.3: Άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου, σε όξινο περιβάλλον: (a) Αντίδραση (2.1), (b) Αντίδραση (2.2), (c) Αντίδραση (2.3), (d) Αντίδραση (2.4), (e) Αντίδραση (2.5) και (f) Αντίδραση (2.6) (Foti et al., 1997).

Η έμμεση οξείδωση των ρύπων λαμβάνει χώρα στον κύριο όγκο του διαλύματος του αποβλήτου, όπου μεταφέρονται οι διάφορες οξειδωτικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, όπως το οξυγόνο, το ελεύθερο χλώριο και οι υποχλωρίτες καταλήγοντας σε περαιτέρω μείωση του οργανικού φορτίου. Παρουσία NaCl, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως ως ηλεκτρολύτης κατά την ηλεκτρόλυση αποβλήτων με χρήση ανόδου τύπου DSA, σχηματίζονται χλωρο-υδροξυ ρίζες πάνω στην επιφάνεια της ανόδου που στη συνέχεια οξειδώνουν το οργανικό φορτίο (Gotsi et al., 2005, Israilides et al., 1997), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις ανάμεσα στο νερό και αυτές τις ρίζες κοντά στην άνοδο μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό ελεύθερου χλωρίου και μοριακού οξυγόνου:



Επιπρόσθετα, υποχλωρίτες μπορούν να σχηματιστούν ως εξής:



Γενικά, σε όξινα διαλύματα, το χλώριο είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας για την οξείδωση της οργανικής ύλης. Σε αλκαλικά διαλύματα ένας κύκλος χλωριόντων (Cl^-) και χλωρίου (Cl_2) λαμβάνει χώρα (Li and Ni, 2012, Bergmann et al., 2009), από τον οποίο προκύπτουν OCl^- , ClO_3^- και OH^\cdot . Αυτές οι ρίζες είναι ισχυρά οξειδωτικά και έχουν κυρίαρχη δράση στα αλκαλικά διαλύματα. Οξειδωτικά δρουν επίσης το οξυγόνο και μικρές ποσότητες από όζον που πιθανόν να παραχθούν στο διάλυμα. Όσο αυξάνει το pH παρατηρείται αύξηση της συνολικής ποσότητας των οξειδωτικών παραγόντων (Israilides et al., 1997).

Σύμφωνα με τους Marselli et al. (2003), η έμμεση οξείδωση μέσω ριζών υδροξυλίου και άλλων οξειδωτικών ειδών θεωρείται ως ο κυρίαρχος μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει οργανικά συστατικά με χρήση ηλεκτροδίων BDD.

2.2.4 Οργανοχλωριωμένα παραπροϊόντα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Εκτός όμως από τη σημαντική επίδραση που έχει η προσθήκη NaCl στην ανοργανοποίηση του αποβλήτου, εξαιτίας κυρίως της έμμεσης οξείδωσης στον όγκο του διαλύματος, η χρήση του συνοδεύεται από την παραγωγή οργανοχλωριωμένων ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές, καθώς και το υπολλειματικό χλώριο που παραμένει στο διάλυμα μετά το τέλος της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, αυξάνουν την τοξικότητα των αποβλήτων (Anglada et al., 2011). Κάποια από τα παραγόμενα παραπροϊόντα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι τα τριαλογονομεθάνια (βρωμοφόρμιο, διβρωμοχλωρομεθάνιο, βρωμοδιχλωρομεθάνιο και χλωροφόρμιο), εκ των οποίων αυτό που σχηματίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και είναι και το πιο τοξικό είναι το χλωροφόρμιο, τα αλογονοκετονιτρίλια (τριχλωροακετονιτρίλιο, διχλωροακετονιτρίλιο, βρωμοχλωροακετονιτρίλιο και διβρωμοακετονιτρίλιο), οι αλογονοκετόνες (όπως η διχλωροπροπανάλη και 1,1,1-τριχλωροπροπανάλη), το 1,2 διχλωροαιθάνιο και η χλωροπικρίνη.

2.3 Η διεργασία Fenton και photo-Fenton

2.3.1 Βασικές αρχές

Το αντιδραστήριο Fenton αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων στα υγρά απόβλητα. Το 1934 ο Fenton πρότεινε ότι κατά την αποδόμηση του H_2O_2 που καταλύεται από άλατα σιδήρου σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου ως ενεργά ενδιάμεσα, μέσω της οξείδωσης των ιόντων σιδήρου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου (Walling, 1975):



Η οξειδωτική δράση του συστήματος $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ μειώνεται δραστικά όταν ο δισθενής σίδηρος μετατραπεί σε τρισθενή. Παράλληλα η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων αντιδραστηρίων, καθώς και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων ιλύος αποτελούν μειονέκτημα της μεθόδου. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της διεργασίας μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως. Με την ακτινοβολήση παράγεται μικρότερη ποσότητα ιλύος λόγω ανακύκλωσης του καταλύτη από τη μια οξειδωτική του κατάσταση (Fe^{3+}) στην άλλη (Fe^{2+}) και δημιουργούνται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου, οπότε και πιο αποτελεσματική οξείδωση των οργανικών ενώσεων, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το αντιδραστήριο Fenton είναι αποδοτικό σε τιμές pH μεταξύ 2 και 4 γιατί σε pH μεγαλύτερο του 4 σχηματίζεται οξυ-υδροξείδιο του σιδήρου $\text{FeO}(\text{OH})$ και κατακρημνίζεται. Έρευνες έχουν δείξει ότι το αντιδραστήριο Fenton μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μεγαλύτερα pH ύστερα από την προσθήκη κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών. Η διεργασία Fenton μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων. Πολλές φορές όμως επιλέγεται η μερική οξείδωση ως στόχος της διεργασίας, καθώς για την πλήρη ανοργανοποίηση απαιτείται μεγάλη ποσότητα αντιδραστηρίων.

2.3.2 Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία Fenton και photo-Fenton

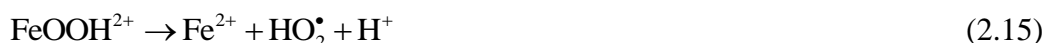
Στη διεργασία Fenton εκτός από την αντίδραση (2.11) συμπεριλαμβάνεται πλήθος αντιδράσεων οι οποίες στην περίπτωση που δεν υπάρχουν άλλες ενώσεις στο διάλυμα είναι οι εξής :

Αντιδράσεις έναρξης:



Οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται αντιδρούν στην συνέχεια με το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγοντας και άλλες ρίζες.

Αντιδράσεις διάδοσης:



Μπορούν παράλληλα να αντιδράσουν με το δισθενή και τον τρισθενή σίδηρο ή και μεταξύ τους (παγίδευση ριζών υδροξυλίου) οδηγώντας στην απενεργοποίησή τους και στον τερματισμό της διεργασίας.

Τερματισμός:



Οι ρίζες υδροξυλίου, όπως αναφέρθηκε, ενεργοποιούν έναν πολύπλοκο μηχανισμό αλυσιδωτών αντιδράσεων, μέσω του οποίου παράγονται οργανικές ρίζες που στη συνέχεια οξειδώνονται, έως την πλήρη ανοργανοποίησή τους:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις γίνεται σαφές ότι ο σίδηρος δρα ως καταλύτης. Όμως λόγω του ότι η αναγωγή του Fe^{3+} είναι πολύ πιο αργή της οξείδωσης του Fe^{2+} , ο σίδηρος υπάρχει κυρίως στην μορφή Fe^{3+} .

Παρόλο που η διεργασία photo-Fenton φαίνεται να αποτελεί έναν υποσχόμενο ερευνητικό τομέα στη μερική ή πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων, ωστόσο διατηρεί ένα σημαντικό μειονέκτημα αναφορικά με τον καταλύτη, δηλαδή τα άλατα σιδήρου. Το γεγονός ότι ο ομογενής καταλύτης δεν κατακρατείται, γεννά την ανάγκη εφαρμογής ενός βήματος μετεπεξεργασίας (π.χ. κατακρήμνιση) για την απομάκρυνση του σιδήρου πριν την τελική διάθεση.

2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία Fenton

Υπάρχουν κάποιες παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία photo-Fenton (Rodriguez-Chueca et al., 2012). Εκτός από την τιμή του pH του διαλύματος, που όπως προαναφέρθηκε ο ρυθμός αντίδρασης των ομογενών διεργασιών Fenton είναι μέγιστος σε τιμή pH περίπου ίσο με 3 και μειώνεται με την αύξηση του pH, οι υπόλοιπες παράμετροι αναλύονται παρακάτω (Parsons, 2004).

2.3.3.1 Συγκέντρωση Fe

Οι μελέτες που αφορούν στη διεργασία photo-Fenton αναφέρονται σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων σιδήρου, ξεκινώντας από 20 $\mu\text{g/L}$ έως και 450 mg/L . Γενικά, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του σιδήρου, αυξάνεται και ο ρυθμός αντίδρασης. Για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η γεωμετρία του αντιδραστήρα και τα φαινόμενα απορρόφησης φωτονίων από άλλες ενώσεις που περιέχονται στο υπό επεξεργασία διάλυμα (Malato et al., 2009).

2.3.3.2 Συγκέντρωση οξειδωτικού

Το H_2O_2 σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μικρή απόδοση της διεργασίας Fenton λόγω της μικρής παραγωγής HO^\bullet (αντίδραση 2.11), ενώ αντίθετα σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνίζεται τις ρίζες υδροξυλίου και αποσυντίθεται. Έρευνες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του H_2O_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της αντίδρασης Fenton ή για τον έλεγχο του βαθμού ανοργανοποίησης. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα της διεργασίας, αφού ο έλεγχος της προσθήκης H_2O_2 είναι σχετικά απλός. Η βέλτιστη συγκέντρωση H_2O_2 σε σχέση με τη στοιχειομετρική απαιτούμενη ποσότητα, όταν πρόκειται για γνωστές ενώσεις, μπορεί να διαφέρει σημαντικά και εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος του ρύπου (Malato et al., 2009).

2.3.3.3 *Λόγος Fe/H₂O₂*

Γενικά η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂. Ωστόσο τα ιόντα Fe²⁺ και το H₂O₂ δεν αντιδρούν μόνο προς την παραγωγή ριζών HO•, αλλά ταυτόχρονα παγιδεύουν τις ρίζες HO• (αντίδραση 2.16). Είναι συνεπώς απαραίτητη η εύρεση του βέλτιστου λόγου Fe:H₂O₂. Έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές λόγων που κυμαίνονται από 1:1 έως 1:100 με τις πιο συνηθισμένες τιμές να είναι μεταξύ 1:10 και 1:20 (Parsons, 2004).

2.3.3.4 *Θερμοκρασία*

Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην κινητική της αντίδρασης, η επίδραση αυτή όμως είναι μικρή, καθώς η αντίδραση 2.11 έχει πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης. Παράλληλα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η κατανάλωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία αυξάνει επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας, για να φτάσει σε συγκεκριμένο επίπεδο ανοργανοποίησης του ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου (Malato et al., 2009).

2.3.3.5 *Συγκέντρωση και χημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος*

Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος επηρεάζει τη διαδικασία αυξάνοντας τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της ανοργανοποίησής του. Ως προς τα χημικά χαρακτηριστικά μπορεί να ειπωθεί ότι η διεργασία photo Fenton ανταποκρίνεται επιτυχώς σε αρωματικούς και φαινολικούς ρύπους, ενώ οι αλειφατικές ενώσεις παρουσιάζουν μικρότερη διάσπαση. Παράλληλα, η διεργασία photo Fenton επηρεάζεται άμεσα από τα ανόργανα ιόντα που ελευθερώνονται κατά την διεργασία. Αυτά μπορούν τότε να παγιδεύσουν τις ρίζες HO•, είτε να σχηματίσουν μη δραστικά σύμπλοκα με τον Fe³⁺. Επίσης τα θειικά ιόντα SO₄²⁻ αλλά και τα όξινα φωσφορικά ιόντα H₂PO₄⁻ μειώνουν τη δραστικότητα του Fe³⁺, ενώ τα χλωριόντα λειτουργούν ως παγίδες των HO•. Γενικά η σειρά παρεμπόδισης από τα ιόντα είναι SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ = ClO₄⁻. Επίσης, η αυξημένη ποσότητα αμμωνίας δημιουργεί πρόβλημα στο σύστημα λόγω της αύξησης του pH του διαλύματος, άρα και την καταβύθιση του καταλύτη (Malato et al., 2009).

2.4 Κυψελίδες καυσίμου-Εσωτερική ξηρή αναμόρφωση μεθανίου σε SOFC

2.4.1 Κυψελίδες καυσίμου

Η αρχική ανακάλυψη των κυψελίδων καυσίμου χρονολογείται το 1839, όπου ο φυσικός Sir William R. Grove δημιούργησε τον πρώτο τύπο κυψελίδας βασιζόμενη στο H_2 . Παρά το γεγονός, όμως, ότι οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν ουσιαστικά μια παλιά ανακάλυψη, η χρήση τους σε σταθερές και κινητές μονάδες παραγωγής ενέργειας άρχισε να εκτιμάται και να αξιοποιείται σε βιομηχανικό και εμπορικό επίπεδο μετά το 1990. Οι κυψελίδες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη σε ένα αέριο καύσιμο σε ηλεκτρική και μικρό ελεγχόμενο ποσοστό σε θερμότητα, αποφεύγοντας την κλασσική στοιχειοθεσία που προϋποθέτει τη μετάβαση από θερμική και μηχανική ενέργεια. Έτσι, αυξάνεται και η απόδοση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε ποσοστά μεγαλύτερα του 70% (Vayenas et al., 1997).

Η διάταξη της κυψελίδας αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτρόδια, άνοδο και κάθοδο, τα οποία τοποθετούνται εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι στερεός ή υγρός και αποτελεί την ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ενώ επιπλέον παίζει το ρόλο και του ηλεκτρονιακού μονωτή μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, διαχωρίζοντας παράλληλα τα αντιδρώντα στις δύο πλευρές του κελιού. Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου παρέχεται το καύσιμο που μπορεί να είναι το υδρογόνο, η μεθανόλη, διάφοροι υδρογονάνθρακες, το βιοαέριο και το φυσικό αέριο. Το ηλεκτρόδιο της καθόδου τροφοδοτείται με το οξειδωτικό μέσο, που το πιο σύνηθες είναι το οξυγόνο (Stambouli and Traversa, 2002, Vayenas et al., 1997).

Οι κυψελίδες καυσίμου εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα τα σημαντικότερα από τα οποία είναι τα εξής (Tu and Stimming, 2004):

- υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας μέσω απλών διαδικασιών,
- περιβαλλοντικά φιλικές διατάξεις με σχεδόν μηδαμινές εκπομπές ρύπων,
- αθόρυβες διεργασίες με εξαιρετικά χαμηλή ηχητική ρύπανση,
- ευελιξία στο μέγεθος και το σχεδιασμό,
- ευελιξία στη χρήση καυσίμων.

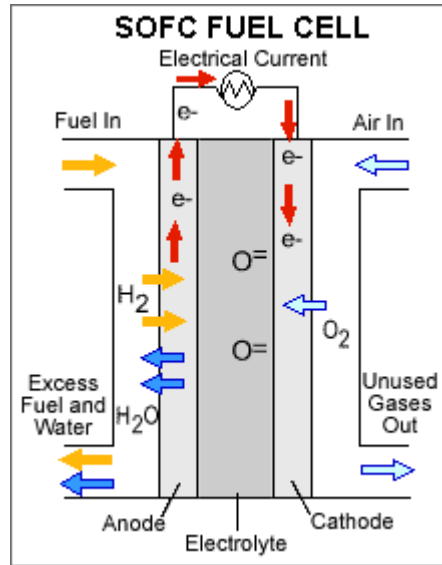
Γενικά, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου και η ταξινόμησή τους εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία λειτουργίας τους και από τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Έτσι, υπάρχουν κυψελίδες καυσίμου χαμηλών

θερμοκρασιών ($80-200^{\circ}\text{C}$), ενδιάμεσων θερμοκρασιών ($200-800^{\circ}\text{C}$) και υψηλών θερμοκρασιών ($T > 800^{\circ}\text{C}$). Σχετικά με τον τύπο του ηλεκτρολύτη, οι κυψελίδες καυσίμου ταξινομούνται σε κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (phosphoric acid fuel cells, PAFCs), κυψελίδες απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (direct methanol fuel cells, DMFCs), κυψελίδες αλκαλίων (alkaline fuel cells, AFCs), κυψελίδες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (molten carbonate fuel cells, MCFCs), κυψελίδες θειικού οξέος (sulfuric acid fuel cells, SAFCs), κυψελίδες μεμβρανών πολυμερούς (polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMs) και κυψελίδες στερεού ηλεκτρολύτη (solid oxide fuel cells, SOFCs). Οι δυο τελευταίοι τύποι κυψελίδας είναι αυτοί που χρησιμοποιούνται ευρέως. Στην παρούσα διατριβή θα μελετηθεί η χρήση της κυψελίδας στερεού ηλεκτρολύτη και γι' αυτό θα αναλυθεί στη συνέχεια.

2.4.2 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid oxide fuel cells, SOFCs)

Η κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) λειτουργεί τυπικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600°C . Αυτός ο τύπος κυψέλης έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως η απλή διάταξη, η ικανότητα λειτουργίας με μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων, η χρήση ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από οικονομικά υλικά (π.χ. νικέλιο), οι υψηλές αποδόσεις, η ικανότητα για σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής, οι χαμηλές εκπομπές οξειδίων του αζώτου και σχεδόν μηδενικές εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και η χαμηλή ευαισθησία σε προσμείξεις που μπορεί να εμπεριέχονται στο καύσιμο.

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, όπως γίνεται κατανοητό και από το όνομά τους, αποτελούνται από έναν στερεό ηλεκτρολύτη που θα πρέπει να είναι ένα υλικό με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα αλλά μηδενική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, να μην εμφανίζει πορώδες, να έχει όσο το δυνατόν μικρό πάχος και να είναι ένα υλικό συμβατό με τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια. Στο Σχήμα 2.4 δίνεται η σχηματική απεικόνιση ενός SOFC, ενώ οι εξισώσεις (2.22) και (2.24) εκφράζουν τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και κάθοδο, αντίστοιχα, όταν το καύσιμο είναι το H_2 . Στην περίπτωση που το αέριο καύσιμο είναι κάποιος υδρογονάνθρακας, το βιοαέριο ή το φυσικό αέριο, στην άνοδο λαμβάνει χώρα και η ηλεκτροχημική αντίδραση (2.23), αφού η διενέργεια χημικών αντιδράσεων στην άνοδο θα σχηματίσουν CO που και αυτό αποτελεί καλό καύσιμο για τις κυψελίδες τύπου SOFC.



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της βασικής δομικής μονάδας της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (eere.energy.gov).

Ανοδος



Κάθοδος



Ένα υλικό που χρησιμοποιείται συνήθως ως ηλεκτρολύτης είναι το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) σταθεροποιημένο με διάφορες προσμίξεις κατάλληλων οξειδίων, ώστε να αυξηθεί η ιοντική του αγωγιμότητα (O^{2-}). Μερικά από τα οξείδια που χρησιμοποιούνται είναι τα Y_2O_3 , CaO , MgO , Sc_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 και Sm_2O_3 . Το οξείδιο που είναι πιο σύνηθες είναι το Y_2O_3 (οξείδιο της ύτριας), οπότε ο ηλεκτρολύτης ονομάζεται οξείδιο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με οξείδιο ύτριας και συμβολίζεται YSZ (yttria stabilized zirconia). Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται συνήθως σε κυψελίδες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών (πάνω από 800°C), καθώς σε θερμοκρασία μικρότερη των 800°C η ιοντική του αγωγιμότητά θεωρείται χαμηλή για αποτελεσματική λειτουργία στην κυψελίδα.

Η χρήση ηλεκτρολυτών με βάση το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) ενισχυμένου με οξείδιο του γαδολινίου (Gd_2O_3) (Gadolinia doped Ceria, GDC) ή οξείδιο του σμαρίου

(Sm_2O_3) (Samaria doped Ceria, SDC) θεωρείται πολύ ελπιδοφόρα επιλογή για τις κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Το οξειδίο του δημητρίου εμφανίζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με το YSZ σε θερμοκρασίες μικρότερες από 800°C και η ενίσχυσή του, ειδικά με το Gd_2O_3 αυξάνει κατά πολύ την ιοντική (O^{2-}) αγωγιμότητά του και αποτελεί πλέον το ηλεκτρολυτικό υλικό με τις περισσότερες προοπτικές για εφαρμογή σε κυψελίδες ενδιάμεσων θερμοκρασιών ($600\text{-}800^\circ\text{C}$). Βέβαια, ένα μειονέκτημα που εμφανίζει είναι η ανάπτυξη έντονης ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας σε αναγωγικό περιβάλλον και υψηλές θερμοκρασίες.

Το ανοδικό ηλεκτροδίο αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μέρη που απαρτίζουν τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, αφού πολλές από τις ιδιότητές του καθορίζουν κατά πολύ τη συνολική συμπεριφορά και απόδοση της κυψελίδας. Τα υλικά της ανόδου θα πρέπει να έχουν υψηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα, να είναι πορώδη, να έχουν χημική και θερμική συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη και να έχουν υψηλή καταλυτική ικανότητα ώστε να οξειδώνουν το καύσιμο. Ως άνοδοι των SOFCs αναπτύσσονται συνήθως υλικά που παρουσιάζουν μια πορώδη σύνθετη σύσταση μετάλλου και κεραμικού υλικού, είναι δηλαδή μίγματα μετάλλων και κεραμικών οξειδίων. Σε αυτά τα πορώδη κεραμομεταλλικά υλικά, το μέταλλο αποτελεί τον ηλεκτρονιακό αγωγό και λειτουργεί και ως καταλύτης για την οξείδωση των αέριων καυσίμων, ενώ το κεραμικό υλικό λειτουργεί ως σκελετός, ο οποίος διατηρεί την πορώδη δομή και εμφανίζει ιοντική αγωγιμότητα, η οποία ενισχύει την ηλεκτροχημική συμπεριφορά της ανόδου συμβάλλοντας στην επέκταση της τριφασικής περιοχής επαφής (περιοχή επαφής ηλεκτρολύτη-ενεργούς φάσης ανόδου-αέριου καυσίμου). Επιπλέον, ο ρόλος του κεραμικού οξειδίου είναι σημαντικός και για την διασφάλιση της θερμικής συμβατότητας (παραπλήσιοι συντελεστές θερμικής διαστολής) και για την καλύτερη σύμφυση της ανόδου με τον ηλεκτρολύτη (Deshmuck and Boehm, 2008).

Το μέταλλο που ευρέως χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδου είναι το Ni κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους του, αλλά και των μηχανικών και ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών που επιδεικνύει. Το Ni έχει υψηλή καταλυτική ενεργότητα και αποτελεί πολύ καλό ηλεκτροκαταλύτη για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των αέριων καυσίμων. Για την παρασκευή ενός ανοδικού ηλεκτροδίου βασισμένο σε Ni χρησιμοποιείται μια πρόδρομη ένωση νικελίου, όπως NiO ή NiNO_3 και κεραμικά υλικά βασισμένα σε YSZ, GDC, SDC και Al_2O_3 (Stambouli and Traversa, 2002).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των καταλυτών νικελίου σε διάφορα υποστρώματα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητά τους σε νικέλιο. Όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε Ni, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνει σημαντικά,

αφού εμφανίζεται μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε υψηλές περιεκτικότητες. Ωστόσο, πολύ μεγάλες περιεκτικότητες Ni δεν θεωρούνται πάντα ως η κατάλληλη επιλογή, αφού οδηγούν σε αστάθεια της μικροδομής της ανόδου λόγω της ανάπτυξης μεταλλικών συσσωματωμάτων (φαινόμενα σύντηξης) και σε προβλήματα μη συμβατότητας του υψηλού συντελεστή θερμικής διαστολής του νικελίου με τα υπόλοιπα μέρη της κυψελίδας. Η ανάγκη για επίτευξη ικανοποιητικής αγωγιμότητας σε συνδυασμό με τους παραπάνω περιορισμούς έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ανοδικών υλικών με βάση το νικέλιο που η περιεκτικότητα σε νικέλιο κυμαίνεται ανάμεσα σε 40-70%. Βέβαια, θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεγάλο ρόλο στην ανάπτυξη της επιθυμητής αγωγιμότητας και στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες της ανόδου παίζει και η μικροδομή, η μορφολογία και το πορώδες του κεραμομεταλλικού υλικού, και επομένως η επιλογή της μεθοδολογίας που θα εφαρμοστεί για την παρασκευή του υλικού αυτού, η οποία αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τον έλεγχο της σταθερότητας και της συμπεριφοράς της ανόδου.

Το καθοδικό ηλεκτρόδιο θα πρέπει να έχει τις ίδιες ιδιότητες με τα υλικά της ανόδου που προαναφέρθηκαν με τη διαφορά ότι θα πρέπει να έχουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα, ώστε να ανάγουν το οξειδωτικό. Οι περοβσκίτες του τύπου $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (lanthanum-strontium manganite, LSM) αποτελούν το πιο κοινό και ευρέως εφαρμόσιμο καθοδικό ηλεκτρόδιο των SOFCs, και ειδικά των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Ο περοβσκίτης LSM επιδεικνύει πολύ καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά και επιτρέπει την ανάπτυξη ικανοποιητικής τριφασικής περιοχής επαφής μεταξύ της καθόδου/ηλεκτρολύτη/οξυγόνου. Τέλος, είναι αρκετά συμβατός και ανενεργός σε αντιδράσεις με τα υλικά YSZ ή GDC, που είναι τα συνήθη ηλεκτροδιακά υλικά στα κελιά καυσίμου (Stambouli and Traversa, 2002). Η ποσότητα της ενίσχυσης με στρόντιο στον $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ καθορίζει τόσο την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, όσο και τον συντελεστή θερμικής διαστολής του. Ισχύει ότι η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του LSM αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε στρόντιο (Sr), φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή για περίπου 50% mol Sr (Ralph et al., 2001).

2.4.3 Τυπική συμπεριφορά και υπερτάσεις κυψελίδας καυσίμου

Η λειτουργικότητα ενός κελιού καυσίμου συνηθίζεται να περιγράφεται στα διαγράμματα Τάσης-Έντασης (Σχήμα 2.5), τα οποία συνοδεύονται και από ένα δεύτερο κατακόρυφο άξονα που δείχνει την ισχύ (P) του κελιού (Γεντεκάκης, 2010).

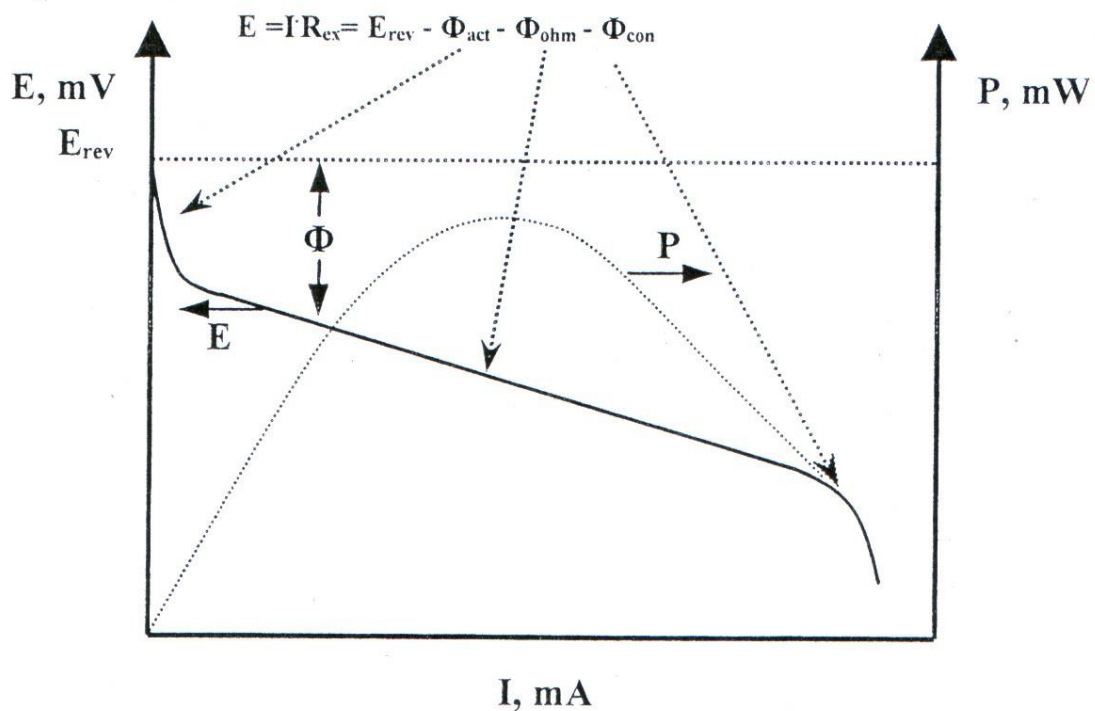
Το δυναμικό του κελιού (HEΔ) δίνεται από τη σχέση

$$V_{\text{cell}} = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (2.25)$$

όπου $E_{(+)}$, $E_{(-)}$ είναι τα δυναμικά της καθόδου και της ανόδου αντίστοιχα, καθένα από τα οποία ισούται με το άθροισμα των διαφορών δυναμικού όλων των διεπιφανειών που υπάρχουν στο ημιστοιχείο. Η ισχύς του κελιού ισούται με το γινόμενο της τάσης και έντασης του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος:

$$P = I \cdot V_{\text{cell}} = I^2 \cdot R_{\text{ex}} \quad (2.26)$$

όπου R_{ex} η εξωτερική αντίσταση που υπεισέρχεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.



Σχήμα 2.5: Τυπικό διάγραμμα τάσης-έντασης κελιών καυσίμου – Περιοχές υπέρτασης (Γεντεκάκης, 2010).

Από το Σχήμα 2.5 φαίνεται ότι καθώς η ένταση του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος αυξάνει, η τάση του κελιού μειώνεται και η τιμή της αποκλίνει από τη μέγιστη τιμή της που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται σε τρεις κυρίως παράγοντες, καθένας από τους οποίους υπερισχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος.

Έτσι, σε χαμηλά ρεύματα παρατηρείται μία εκθετική μείωση της τάσης. Συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Οι

αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε περισσότερα του ενός στάδια. Εάν έστω και ένα από αυτά τα στάδια είναι πιο αργό, τότε η μετακίνηση των φορτίων δια μέσου της διφασικής περιοχής καθυστερεί, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση αυτών σε μία πλευρά της διαχωριστικής επιφάνειας και την εμφάνιση της υπερτάσεως. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή υπέρτασης ενεργοποίησης και η πτώση τάσης του κελιού που οφείλεται σε τέτοιους παράγοντες ονομάζεται υπέρταση ενεργοποίησης (Φ_{act}).

Σε ενδιάμεσα ρεύματα η μείωση της τάσης του κελιού παίρνει γραμμική μορφή και οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση των ιόντων μέσα από αυτόν. Η περιοχή αυτή του δυναμικού ονομάζεται περιοχή ωμικής υπέρτασης και από την κλίση της καμπύλης μπορούμε να προσδιορίσουμε την εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού (R_i). Η αντίστοιχη πτώση τάσης του κελιού εδώ ονομάζεται ωμική υπέρταση (Φ_{ohm}).

Τέλος, σε υπερβολικά υψηλά ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος με αποτέλεσμα να μην δύναται η αέρια φάση να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Έχουμε δηλαδή την εμφάνιση φαινομένων μεταφοράς μάζας που καθορίζουν τη λειτουργία του κελιού. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή υπέρτασης συγκέντρωσης (Φ_{con}) και η πτώση τάσης μπορεί να είναι τόσο μεγάλη μέχρι μηδενισμού της.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους περιοριστικούς παράγοντες, προκύπτει ότι τελικά το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας μιας κυψελίδας αποκλίνει σημαντικά από το αντιστρεπτό δυναμικό και ακολουθεί την σχέση:

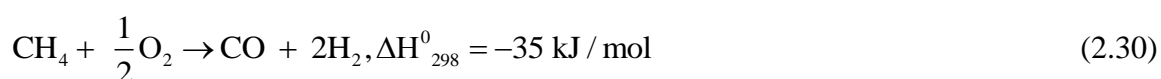
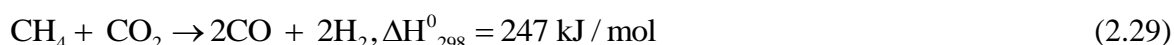
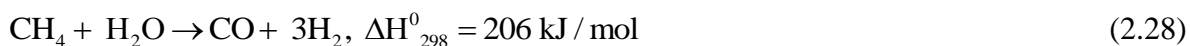
$$V_{cell} = V_{rev} - \Phi_{act} - \Phi_{ohm} - \Phi_{con} \quad (2.27)$$

Όσον αφορά την ισχύ (P), αυξανόμενου του ρεύματος που διαρρέει το κελί, η καμπύλη ισχύος ακολουθεί αύξουσα συμπεριφορά, η οποία αναστρέφεται όταν το δυναμικό βαίνει μειούμενο προς το μηδέν (Γεντεκάκης, 2010).

2.4.4 Εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου

Το πιο αποδοτικό καύσιμο των κυψελίδων καυσίμου είναι το H_2 . Όμως εξαιτίας του υψηλού του κόστους γίνεται η χρήση άλλων αερίων στην τροφοδοσία των κυψελίδων, τα οποία αποτελούν πρώτες ύλες για την παραγωγή του H_2 . Τα SOFCs λειτουργούν αποδοτικά με μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων, ενώ βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζουν έναντι των υπολοίπων τύπων κυψελίδων καυσίμου είναι το γεγονός ότι μπορούν να δεχτούν απευθείας στο ρεύμα της τροφοδοσίας τους υδρογονάνθρακες ως καύσιμα. Το CH_4 , και επομένως το

φυσικό αέριο και το βιοαέριο, μπορούν να θεωρηθούν πολύ καλά καύσιμα για τα SOFCs. Η παραγωγή του H_2 από τους υδρογονάνθρακες γίνεται με τη διεργασία της αναμόρφωσης. Για το μεθάνιο, οι αντιδράσεις αναμόρφωσης είναι ουσιαστικά αντιδράσεις της μερικής οξείδωσής του με H_2O [αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, (2.28)], με CO_2 [αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα ή ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, (2.29)] ή με O_2 [αναμόρφωση του μεθανίου με οξυγόνο, (2.30)]:



Η πιο συνηθισμένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία αναμόρφωσης, ειδικά σε βιομηχανικό επίπεδο, είναι η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Όμως, η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης είναι πολύ σημαντική από περιβαλλοντική άποψη, αφού ως γνωστό το CO_2 συμβάλλει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Μέσω της ξηρής αναμόρφωσης το CO_2 αξιοποιείται αποτελεσματικά, ως τροφοδοσία σε κελί καυσίμου, ένας θετικός τρόπος χρήσης του αντί της απόρριψής του στην ατμόσφαιρα. Σημαντικό επίσης είναι το γεγονός ότι το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν πολύ φτηνά και ευρέως διαθέσιμα αέρια, ενώ η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης εξυπηρετεί την απευθείας εκμετάλλευση του βιοαερίου ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης μπορούν να γίνουν είτε εξωτερικά, πριν διοχετευτούν τα αέρια στην κυψελίδα καυσίμου σε ένα εξωτερικό αντιδραστήρα-αναμορφωτή για την παραγωγή του H_2 , είτε εσωτερικά με την απευθείας τροφοδοσία του αερίου στην κυψελίδα. Με την εσωτερική αναμόρφωση μειώνεται σημαντικά το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας του κελιού (τουλάχιστον κατά 30%), αφού αποφεύγεται η χρήση ενός εξωτερικού αναμορφωτή, απαιτείται απλούστερη διάταξη, επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές του καυσίμου και αυξάνεται η απόδοση της κυψελίδας. Συγκεκριμένα κατά την εσωτερική αναμόρφωση του CH_4 η ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης πραγματοποιείται στην άνοδο του κελιού καυσίμου. Τα H_2 και CO που παράγονται οξειδώνονται από το ηλεκτροχημικά μεταφερόμενο οξυγόνο από την κάθοδο, διαμέσω των αντιδράσεων (2.22) και (2.23) αλλά και ενδεχομένως μέσω της αντίδρασης (2.31):



Μέρος της θερμότητας που παράγεται από τις εξώθερμες αντιδράσεις (2.22) και (2.23), άμεσα και χωρίς απώλειες, θα διατίθεται κατευθείαν για τις ενεργειακές απαιτήσεις της ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου.

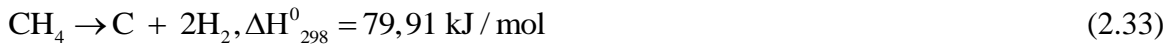
Στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH₄ σε κυψελίδα καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Το καύσιμο με το οποίο θα τροφοδοτηθεί η κυψελίδα είναι μίγμα αερίων με σύσταση που προσομοιάζει τη σύσταση του βιοαερίου που παράγεται από την αναερόβια συγχώνευση των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων.

Παράλληλα με την κύρια αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ μπορούν να λάβουν χώρα και οι αντιδράσεις Boudouard και αποσύνθεσης του CH₄, οι οποίες ευθύνονται για την ανεπιθύμητη εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη της ανόδου (2.32-2.33) (Bereketidou and Goula, 2012):

Αντίδραση Boudouard

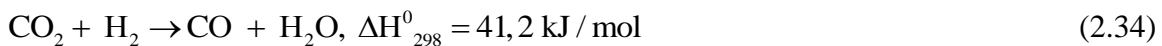


Αποσύνθεση μεθανίου (Methane Cracking)

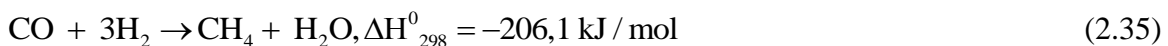


Επίσης, το παραγόμενο H₂ μπορεί να καταναλωθεί από τις αντιδράσεις (2.34)-(2.36), που πιθανόν να πραγματοποιηθούν παράλληλα με την αντίδραση (2.29):

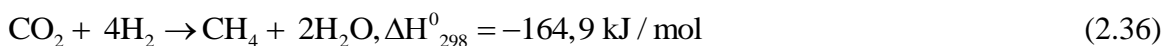
Αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ ή RWGSR (Reverse Water Gas Shift Reaction)



Μετατροπή CO σε CH₄



Μετατροπή CO₂ σε CH₄ (Μεθανοποίηση)



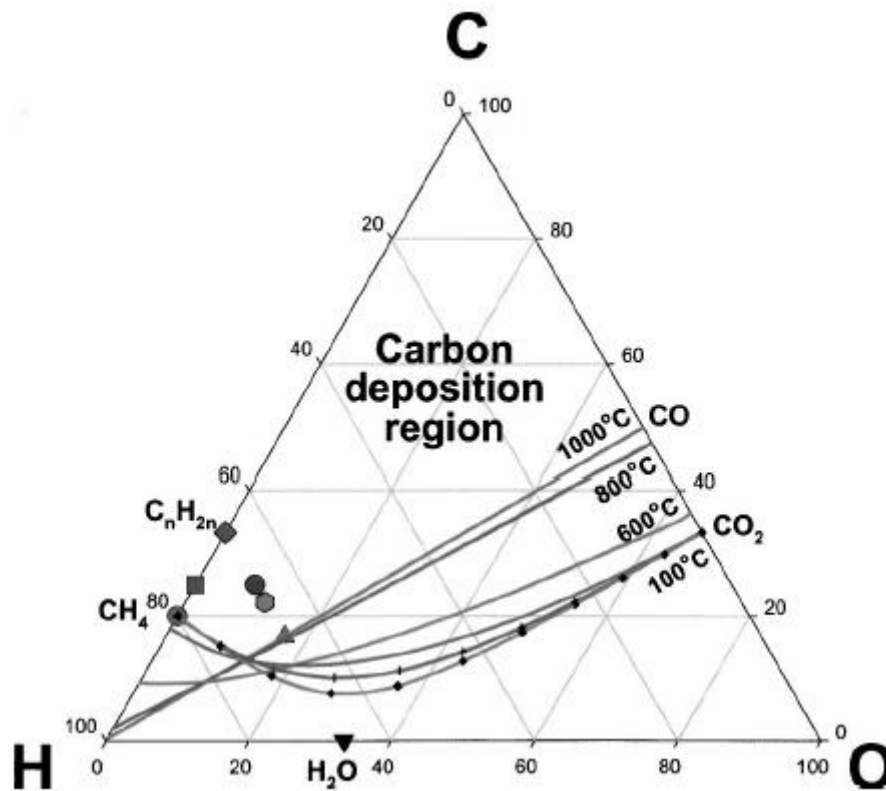
Τέλος, αφού σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2.34), (2.35) και (2.36) παράγεται νερό, η αναμόρφωση με ατμό (2.22) και η αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα (2.37) είναι πιθανόν να λάβουν χώρα και να ανταγωνισθούν την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης, επηρεάζοντας το λόγο H_2/CO (Song, 2002):

Αεριοποίηση άνθρακα



Όπως προαναφέρθηκε, ένα βασικό μειονέκτημα που πιθανόν να λάβει χώρα κατά την ξηρή αναμόρφωση του CH_4 είναι το φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου (2.28-2.29). Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα είναι η φύση του καταλύτη. Έχει βρεθεί ότι το Ni, που χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό ανόδου, ευνοεί περισσότερο την εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα σε σχέση με έναν καταλύτη Ru ή Cu. Η αντίσταση του Ni στην εναπόθεση άνθρακα μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων κάποιου άλλου μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως ένα ευγενές μέταλλο (Rh, Ru, Au, Ir), μολυβδαίνιο, χαλκός ή κάποιο αλκάλιο (K, Na). Οι Niakolas et al. (2010), μελετώντας την ατμο-αναμόρφωση του μεθανίου, συμπέραναν ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας Au σε έναν καταλύτη Ni περιορίζει τον σχηματισμό άνθρακα στον καταλύτη. Έχει βρεθεί ακόμη ότι η προσθήκη ευγενών μετάλλων, όπως το Ru και το Rh, σε καταλύτες Ni δυσκολεύουν τον σχηματισμό γραφιτικού άνθρακα (Strohm et al., 2006).

Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την εναπόθεση ή μη άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη ανόδου είναι ο λόγος CO_2/CH_4 , σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί η κυψελίδα. Δηλαδή καθαρά θερμοδυναμικοί λόγοι. Σε γενικές γραμμές ισχύει ότι η εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα λαμβάνει χώρα σε μικρές αναλογίες CO_2/CH_4 . Για να βρεθεί μια ασφαλής περιοχή στην οποία η κυψελίδα θα μπορούσε να λειτουργήσει χωρίς να ευνοείται θερμοδυναμικά η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, γίνεται η χρήση του τριγωνικού διαγράμματος C-H-O (Σχήμα 2.6). Το διάγραμμα αυτό, συνδυάζοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας και τη σύσταση της τροφοδοσίας σε άτομα C, H και O, αποκαλύπτει τις περιοχές στις οποίες είναι πιθανή η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω του σχηματισμού του γραφιτικού άνθρακα (Assabumrungrat et al., 2006, Sasaki and Teraoka, 2003).



Σχήμα 2.6: Γραμμές-όρια περιοχής εναπόθεσης άνθρακα στο διάγραμμα C-H-O (Guerra et al., 2014).

3. Πειραματική διαδικασία

3.1 Αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρα UASB

3.1.1 Προετοιμασία αποβλήτου τροφοδοσίας του αντιδραστήρα UASB

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα που υπέστησαν επεξεργασία στην παρούσα διατριβή είναι τα στραγγίσματα ελαιοπυρήνα (olive pomace leachate, OPL) και το τυρόγαλα (cheese wastewater, CW). Για να μειωθεί το αρχικό COD των αποβλήτων και συνεπώς η τοξικότητα αυτών, πριν την αναερόβια χώνευσή τους, γινόταν αραίωση με πρωτογενή (ανεπεξεργαστά) αστικά λύματα που λαμβάνονταν από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επίσης, η συγχώνευση διαφορετικών ειδών αποβλήτου μπορεί να βελτιώσει τη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης, ρυθμίζοντας την αναλογία άνθρακα και θρεπτικών στο προς επεξεργασία απόβλητο και συνεπώς την ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών (Parawira et al., 2004). Τα στραγγίσματα ελαιοπυρήνα αντλήθηκαν από την εξατμισοδεξαμενή του εργοστασίου παραγωγής πυρηνελαίου ΑΒΕΑ, που βρίσκεται στο Ν. Χανίων. Το εργοστάσιο λειτουργεί 5 μήνες το χρόνο (Νοέμβριος-Μάρτιος) επεξεργάζοντας 30.000 τόνους ετησίως ελαιοπυρήνα για την παραγωγή πυρηνελαίου. Ο ελαιοπυρήνας που συγκεντρώνεται στο εργοστάσιο προέρχεται από διφασικά και τριφασικά ελαιοπυρήνες. Κατά την αποθήκευσή του σε ανοιχτά σιλό και πριν την επεξεργασία του για την ανάκτηση του ελαίου, ο ελαιοπυρήνας βρέχεται και τα υγρά απόβλητα καταλήγουν στην εξατμισοδεξαμενή της μονάδος. Τα χαρακτηριστικά του αγροβιομηχανικού αποβλήτου OPL κατά την παραλαβή του, του αστικού αποβλήτου και της ανάμιξης των δυο αποβλήτων πριν την τροφοδοσία στον αντιδραστήρα UASB παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Οι μεγάλες διακυμάνσεις του COD του αρχικού OPL οδήγησαν σε διαφορετικές κάθε φορά αραιώσεις, ώστε να επιτευχθεί η ίδια συγκέντρωση αραιωμένου αποβλήτου. Ένα γενικό εύρος τιμών, όσον αφορά στην περιεκτικότητα του βιομηχανικού αποβλήτου στο απόβλητο τροφοδοσίας, είναι περιεκτικότητα που κυμαίνεται ανάμεσα σε 10% και 50%.

Το δεύτερο απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε λαμβανόταν από μια τυροκομική μονάδα (Σχετάκης) του Ν. Χανίων, που λειτουργεί 8 μήνες ετησίως (Οκτώβριος-Ιούνιος). Το τυροκομείο παράγει τρία κυρίως είδη τυριού, μυζήθρα νωπή και ξηρή και γραβιέρα, παράγοντας περίπου 500 t ετησίως τυρογάλακτος (χουμάς). Τα χαρακτηριστικά του

τυρογάλακτος πριν και μετά την αραίωση που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα UASB, καθώς και τα χαρακτηριστικά του αστικού λύματος δίνονται στον Πίνακα 3.2. Όπως παρατηρήθηκε και στο απόβλητο στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα, η τιμή του αρχικού COD του αποβλήτου παρουσιάζει μια διακύμανση. Η περιεκτικότητα λοιπόν του CW στο απόβλητο τροφοδοσίας κυμαινόταν ανάμεσα σε 5% και 10%.

Κατά την έναρξη λειτουργίας του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ιλύς (inoculum) από τον αναερόβιο χωνευτή της μονάδας βιολογικού καθαρισμού των αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Η μάζα της ιλύος που χρησιμοποιήθηκε στην αρχή λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν 20 kg, οπότε η περιεκτικότητα της ιλύος στο απόβλητο ήταν 3,6% βάρος κατ' όγκο (% w/v).

3.1.2 Υλικά

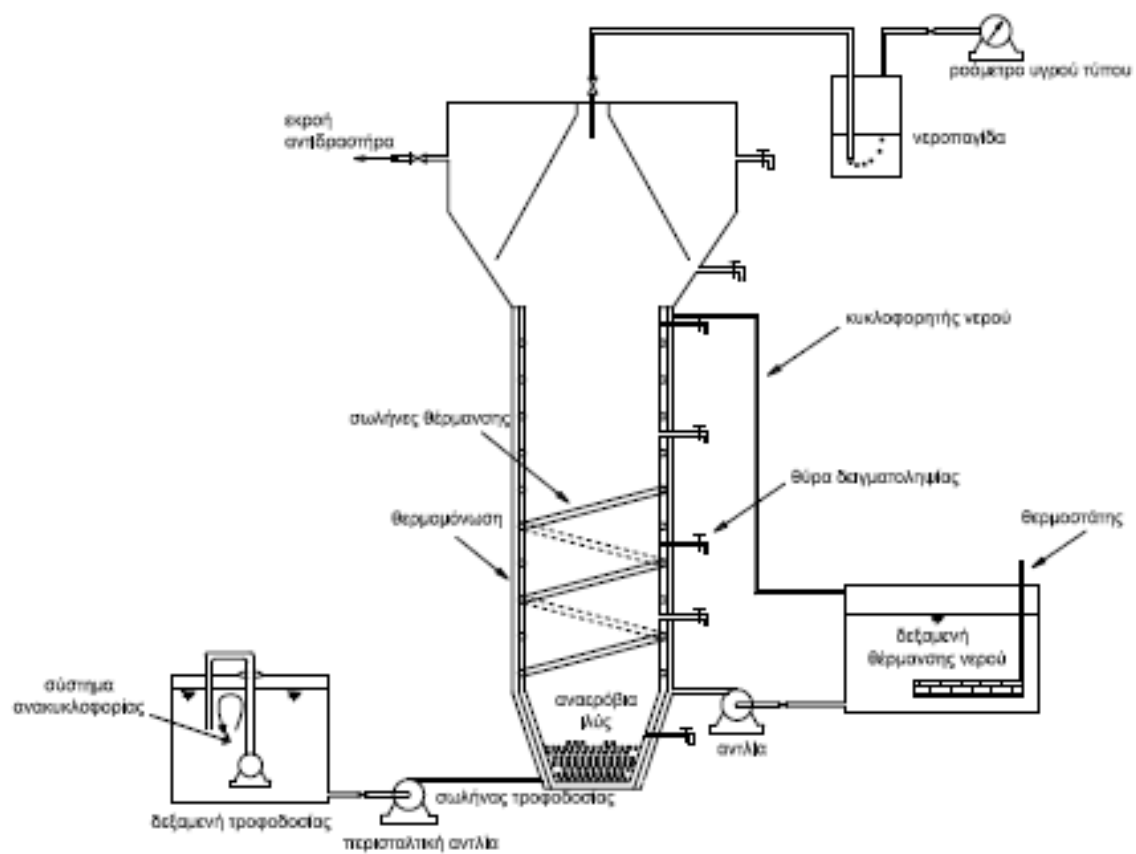
Για τη σταθερή λειτουργία του αναερόβιου χωνευτή χρησιμοποιήθηκε NaHCO_3 για τη ρύθμιση της αλκαλικότητας του αποβλήτου, καθώς και H_2SO_4 (Sigma Aldrich) και NaOH (Sigma Aldrich) για τη μέτρηση των πτητικών λιπαρών οξέων που παράγονται στο εσωτερικό του χωνευτή (volatile fatty acids, VFA) και της ολικής αλκαλικότητας (total carbon alkalinity, TCA).

3.1.3 Πειράματα αναερόβιας χώνευσης

Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε μία πιλοτική μονάδα αναερόβιας χώνευσης 600 L (Σχήμα 3.1), η οποία βρίσκεται εγκατεστημένη στο χώρο του βιολογικού καθαρισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το κύριο μέρος της μονάδας είναι μια αναερόβια κλίνη ανοδικής ροής (αντιδραστήρας τύπου UASB). Η εσωτερική διάμετρος, το ύψος, ο ολικός όγκος, καθώς και ο λειτουργικός όγκος του αντιδραστήρα είναι 40 cm, 215 cm, 600 L και 550 L, αντίστοιχα. Όλα τα μέρη του αντιδραστήρα είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο αντιδραστήρας είναι εφοδιασμένος με επτά θύρες δειγματοληψίας. Στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα υπήρχε νεροπαγίδα, για πρόληψη πυρκαγιάς στον αντιδραστήρα, καθώς και ροόμετρο υγρού τύπου για τη μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου. Η συλλογή του βιοαερίου για την περαιτέρω ανάλυσή του γινόταν με ειδικές σακούλες δειγματοληψίας αερίων. Στο Σχήμα 3.2 δίνεται το διάγραμμα ροής του αντιδραστήρα της αναερόβιας χώνευσης.



Σχήμα 3.1: Φωτογραφία διάταξης της πιλοτικής αναερόβιας χώνευσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ροής της αναερόβιας χώνευσης.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά αποβλήτων OPL, αστικού λύματος και τροφοδοσίας του UASB.

Παράμετρος	Στραγγίσματα πυρήνα (OPL)	Αστικό λύμα	Αραιωμένο OPL για τροφοδοσία του αντιδραστήρα
pH	6-6,5	7-7,5	6,8-8
Alkalinity (as gCaCO ₃ /L)	0,7-0,8	ND	1-2,5
COD (g/L)	6-25	0,6-0,65	1-5
BOD ₅ (g/L)	2-5	0,25-0,3	0,8-1
DOC (g/L)	4,5-5,5	0,05-0,06	0,2-0,9
TN (mg/L)	ND	60-70	50-70
TS (g/L)	5-8	0,5-0,8	1-2
VS (g/L)	2-4	ND	0,7-0,8
TSS (g/L)	1,5-2,0	0.33	0,5-0,8
VSS (g/L)	0,3-0,4	ND	ND
Color (TCU)	20.000-25.000	ND	5.000-6.000
Total phenols (as gallic acid, g/L)	3-3,5	ND	0,25-0,27

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά αποβλήτων CW, αστικού λύματος και τροφοδοσίας του UASB.

Παράμετρος	Τυρόγαλα (CW)	Αστικό λύμα	Αραιωμένο τυρόγαλα για τροφοδοσία του αντιδραστήρα (CW)
pH	5-5,5	7-7,5	6,8-8,2
Alkalinity (as gCaCO ₃ /L)	0,45-0,5	ND	1-3
COD (g/L)	75-100	0,6-0,65	0,75-6
BOD ₅ (g/L)	23-28	0,25-0,3	0,25-1,5
DOC (g/L)	8-10	0,05-0,06	0,8-1
NH ₄ -N (mg/L)	40-50	40-45	ND
TN (mg/L)	60-80	60-70	ND
TS (g/L)	67-70	0,5-0,8	ND
VS (g/L)	58-60	ND	ND
TSS (g/L)	5-7	0,33	1-1,5
VSS (g/L)	4-6	ND	1-1,5

3.2 Ηλεκτροχημική οξείδωση σε άνοδο BDD

3.2.1 Υλικά

Στα πειράματα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν δυο άλατα, το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και το θειικό νάτριο (Na₂SO₄) της εταιρείας Sigma Aldrich, ως ηλεκτρολύτες.

3.2.2 Πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης

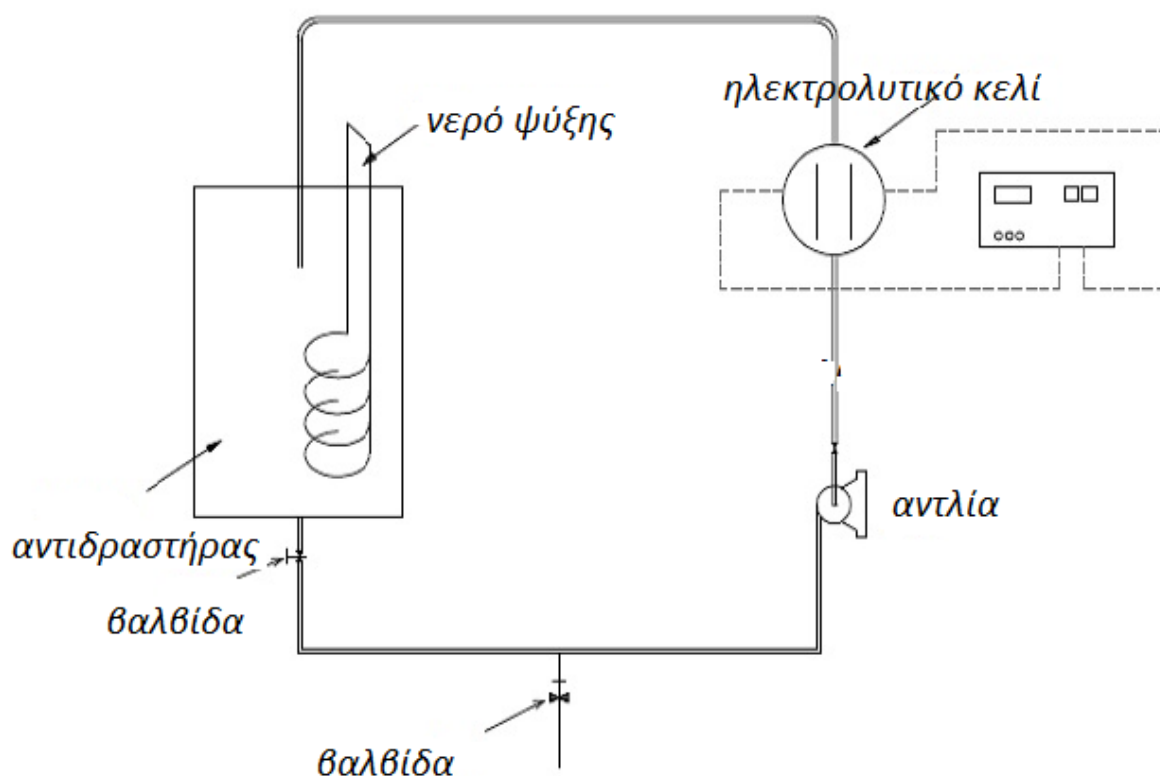
Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα μονού θαλάμου ηλεκτρολυτικό κελί διερχόμενης ροής (Dia Cells) με άνοδο και κάθοδο δύο κυκλικά ηλεκτρόδια από αδάμαντα εμπλουτισμένο με βόριο (BDD) επιστρωμένο σε μήτρα πυριτίου. Η επιφάνεια του κάθε

ηλεκτροδίου ήταν 70 cm^2 και η μεταξύ τους απόσταση $0,01 \text{ m}$. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε συνθήκες διαλείποντος έργου με ανακυκλοφορία, σε αντιδραστήρα όγκου 10 L και κάτω από συνεχή θερμοκρασιακό έλεγχο (Σχήμα 3.3). Η ψύξη του συστήματος γινόταν μέσα από ένα περιελισσόμενο σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα ελικοειδούς σχήματος, το οποίο βρισκόταν εμβαπτισμένο στο διάλυμα όγκου 10 L και ήταν μόνιμα συνδεδεμένο με σταθερή παροχή νερού βρύσης.

Σε γενικές γραμμές, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία αυξανόταν στα πρώτα 15 min της αντίδρασης μεταξύ 25 και $34 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος, και παρέμενε σταθερή μέχρι τη λήξη του πειράματος. Η ανακυκλοφορία του διαλύματος διαμέσου του ηλεκτροχημικού κελιού γινόταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας με σταθερή ροή 20 L/min . Στο Σχήμα 3.4 δίνεται το διάγραμμα ροής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης.



Σχήμα 3.3: Φωτογραφία της διάταξης της ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα ροής της ηλεκτρόλυσης.

Το δυναμικό του κελιού παρέμενε σχεδόν σταθερό κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, υποδηλώνοντας την απουσία σημαντικών φαινομένων αδρανοποίησης του ηλεκτροδίου. Η πόλωση άλλαζε αυτόματα κάθε 30 min, γεγονός που βοηθούσε στο να διατηρούνται οι επιφάνειες των δύο ηλεκτροδίων ελεύθερες από επικαθίσεις ενδιάμεσων προϊόντων πολυμερισμού.

3.3 Πειράματα Fenton και photo-Fenton

3.3.1 Υλικά

Στα πειράματα Fenton και photo-Fenton χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα πορώδους 1,2 μm για τη διήθηση του αποβλήτου και H_2SO_4 για τη ρύθμιση του pH. Έγινε χρήση ένυδρου

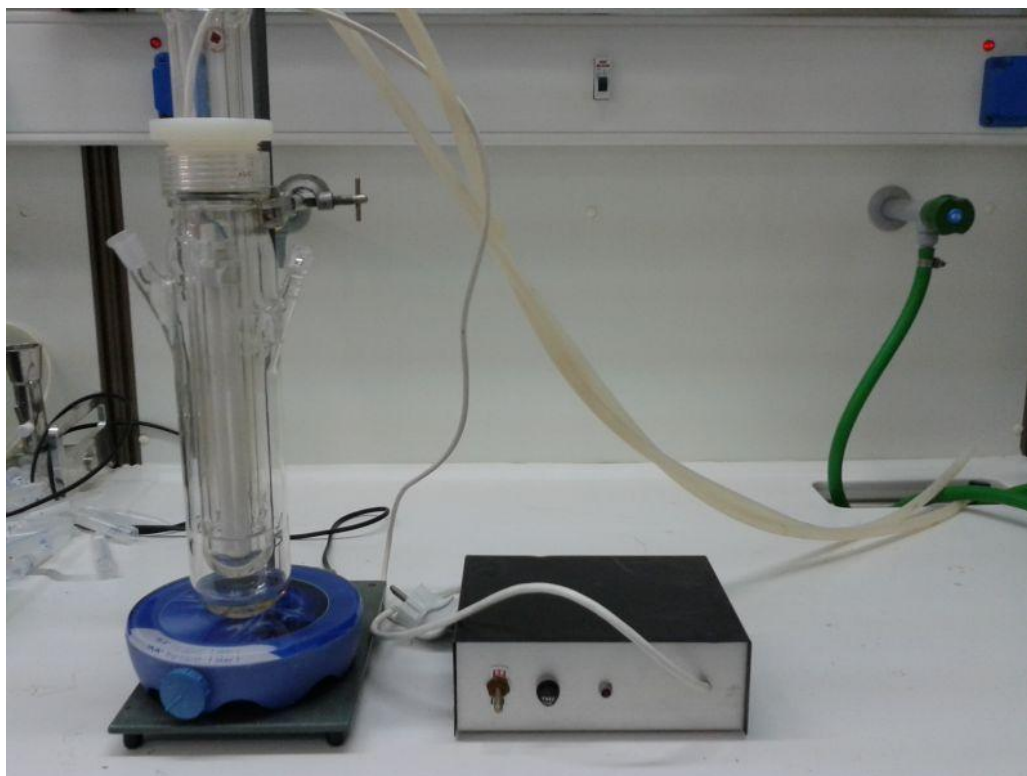
θειικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), ως πρόδρομη ένωση του καταλύτη Fe^{2+} , και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 , Merck) 30% κατ' όγκον (% v/v).

3.3.2 Πειράματα Fenton και photo-Fenton

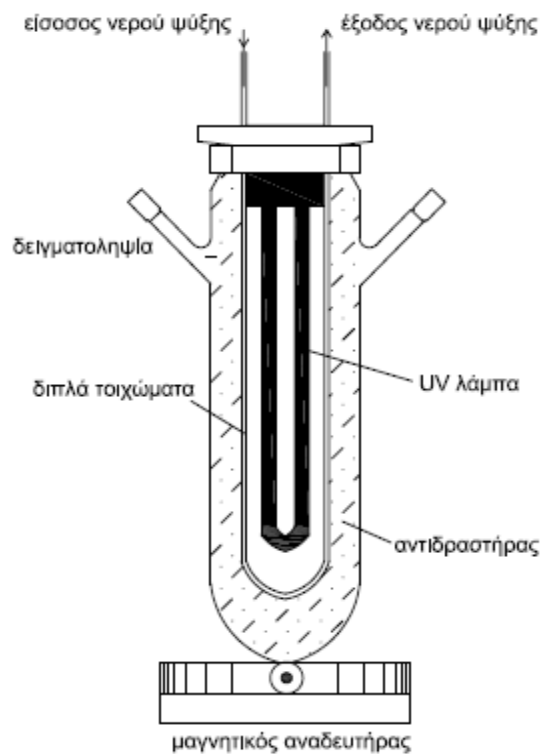
Τα πειράματα photo-Fenton χωρίζονται σε δυο υποκατηγορίες, αυτά που διεξήχθησαν με λάμπα ακτινοβολίας UVA (11W) και αυτά που έγιναν με λάμπα που προσομοιάζει την ηλιακή ακτινοβολία (solar irradiation, 125W). Τα πρώτα διεξήχθησαν σε εργαστηριακό σύστημα κατασκευασμένο από βοροπυριτική ύαλο που αγοράστηκε από την Ace Glass (Vineland, NJ, USA). Η διάταξη αποτελείται από έναν εξωτερικό υάλινο κυλινδρικό αντιδραστήρα όπου εισάγεται το υδατικό διάλυμα και από ένα εσωτερικό υάλινο κυλινδρικό δοχείο όπου τοποθετείται λάμπα 11 W, με διπλά τοιχώματα και σωλήνες εισροής και εκροής για την ανακυκλοφορία του νερού ψύξης (Σχήματα 3.5 και 3.6). Το εσωτερικό δοχείο εμβαπτίζεται στο μίγμα της αντίδρασης και βιδώνει στον εξωτερικό αντιδραστήρα. Τέλος, χρησιμοποιείται ένα τροφοδοτικό με το οποίο είναι συνδεδεμένη η λάμπα.

Αρχικά, ρυθμιζόταν το pH των διαλυμάτων με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας H_2SO_4 στην τιμή 2,9-3,0. Πριν από την έναρξη του πειράματος, 0,3 L αποβλήτου εισάγονταν στον αντιδραστήρα, μαζί με γνωστή ποσότητα καταλύτη $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Μετά από ανάδευση 2-3 min γινόταν η προσθήκη υπεροξειδίου ($t=0$) και έπειτα η ενεργοποίηση της λάμπας. Η θερμοκρασία του μίγματος διατηρούταν σταθερή στους 28 ± 2 °C σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και το διάλυμα ήταν σε συνεχή ανάδευση. Σε περιοδικά χρονικά διαστήματα (0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 και 240) γινόταν λήψη δείγματος για μέτρηση Fe^{2+} , Fe^{total} , H_2O_2 , COD και TOC. Ο αντιδραστήρας ήταν πλήρως καλυμμένος με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να γίνεται αξιοποίηση της διαχεόμενης ακτινοβολίας. Το δείγμα του αποβλήτου που λαμβανόταν για τις μετρήσεις Fe^{2+} , Fe^{total} , COD και TOC διηθούνταν με φίλτρα πορώδους $0,45 \mu\text{m}$ (Nylon, Pall). Αντίστοιχα έγιναν και τα πειράματα Fenton χωρίς όμως τη χρήση της λάμπας.

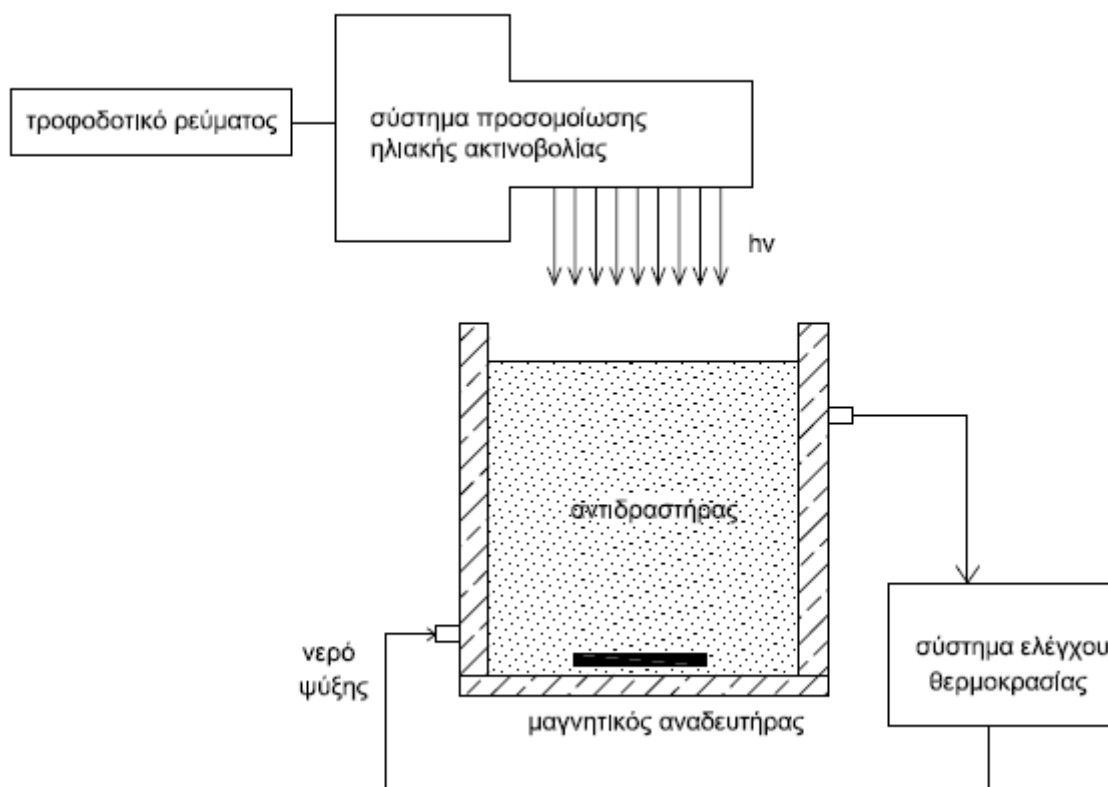
Τα πειράματα που έγιναν με λάμπα που προσομοιάζει την ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας διαλείποντος έργου, όγκου 0,3 L, ο οποίος αγοράστηκε από την ίδια εταιρεία που αγοράστηκε ο αντιδραστήρας των παραπάνω πειραμάτων. Ο αντιδραστήρας είναι διπλού τοιχώματος για να επιτρέπει την κυκλοφορία του νερού ψύξης. Το διάγραμμα ροής της διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7. Σε ένα τυπικό πείραμα, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τα παραπάνω πειράματα photo-Fenton, αφού η μόνη διαφορά ήταν ο τύπος ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 3.5: Φωτογραφία φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας UVA 11 W.



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα ροής φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας UVA 11 W.



Σχήμα 3.7: Διάγραμμα ροής φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα ηλιακής ακτινοβολίας.

3.4 Παρασκευή και χρήση καταλυτών για την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου

3.4.1 Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των καταλυτών είναι τα $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) και $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ως πρόδρομες ενώσεις του Au, Ir και Ni αντίστοιχα, YSZ (ZrO_2 8mol% Y_2O_3 , Aldrich), GDC (CeO_2 - Gd_2O_3) σε μοριακή αναλογία Gd/Ce=10/90 (Anan Kasei Co., Rhodia) και NH_3 (Aldrich) για τη ρύθμιση του pH. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδρώντα στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου είναι το CH_4 (99.5%) και το CO_2 (99.6%), καθώς και

καθαρό He (99.99%) και H₂ (99.99%) για την προεπεξεργασία (αναγωγή) του καταλύτη. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα πορώδους 1,2 μm για τη διήθηση των καταλυτών.

3.4.2 Ανοδικοί καταλύτες σε υπόστρωμα YSZ και GDC

Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation). Αρχικά, σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε περίπου 10 mL δις απιονισμένο νερό, διαλύθηκε ποσότητα Ni(NO₃)₂·6H₂O υπό θέρμανση και συνεχή μέτρια ανάδευση. Στη συνέχεια έγινε η προσθήκη του κατάλληλου υποστρώματος, GDC ή YSZ, και κατόπιν η προσθήκη H₂AuCl₄·3H₂O ή IrCl₃·H₂O για την παρασκευή των καταλυτών που περιείχαν Au ή Ir, αντίστοιχα. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος έφτασε στους 70°C, όπου και διατηρήθηκε σταθερή καθόλη τη διάρκεια της παρασκευής, προστέθηκε αμμωνία για την αύξηση του pH στην τιμή του 7-7,1. Η ανάδευση συνεχίστηκε έως ότου δημιουργήθηκε ένα παχύρευστο γαλακτώμα. Στη συνέχεια έγινε διήθηση υπό κενό του γαλακτώματος με φίλτρο 1,2 μm για να απομακρυνθούν τα χλωριόντα του γαλακτώματος. Τέλος, το διήθημα τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση στους 110°C για 24h και στη συνέχεια για ψήσιμο στους 1250°C για 10 min.

Με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρασκευάστηκαν πέντε κεραμομεταλλικά υλικά με τις εξής συνθέσεις: 55Ni/YSZ, 2Ir-55Ni/GDC, 2Ir-55Ni/YSZ, 3Au-51,1Ni/GDC, 3Au-51,1Ni/YSZ. Πριν τη χρήση του, ο κάθε καταλύτης λειοτριβήθηκε για να μετατραπεί σε μικρότερης κοκκομετρίας υλικό. Στον Πίνακα 3.3 δίνονται οι λεπτομέρειες που αφορούν στην παρασκευή των καταλυτών που μελετήθηκαν στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Στην τελευταία στήλη παρατίθεται και ο βιομηχανικός καταλύτης (Ni/Al₂O₃), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για συγκριτικούς λόγους. Πριν τη χρήση του ο βιομηχανικός καταλύτης ψήθηκε στους 1250°C.

Για τα καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκαν κόκκοι καταλύτη μεγέθους 250-350 μm. Για τα ηλεκτροκαταλυτικά πειράματα ο θρυμματισμένος καταλύτης λειοτριβήθηκε σε πορσελάνινη κάψα με την προσθήκη αιθυλικής αλκοόλης. Έτσι, το υλικό απέκτησε τη μορφή μιας κολλώδους πάστας και επιστρώθηκε στους δίσκους του στερεού ηλεκτρολύτη, όπου με κατάλληλη θερμική κατεργασία μετατρέπεται σε λεπτό ηλεκτρόδιο με καλή σύμφυση (συγκόλληση) στον στερεό ηλεκτρολύτη.

3.4.3 Καταλυτικά πειράματα

Στο Σχήμα 3.8 δίνεται η φωτογραφική απεικόνιση της διάταξης στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με τη χρήση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν. Τα πειράματα χωρίζονται στις δυο κατηγορίες: αξιολόγηση του καταλύτη ως προς την καταλυτική τους απόδοση στην εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH_4 στους 750°C και ως προς την απόδοση τους στο θερμοκρασιακό εύρος $500\text{-}800^\circ\text{C}$. Η εικονιζόμενη πειραματική διάταξη απαρτίζεται από τρεις διακριτές μονάδες (Σχήμα 3.9): α) τη μονάδα τροφοδοσίας, β) τον αντιδραστήρα, και γ) τη μονάδα ανάλυσης. Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες με τα τέσσερα αέρια (CH_4 , CO_2 , He , H_2), τέσσερα ροόμετρα μάζας, μια τετράπορτη βαλβίδα (4PV) και ένα ροόμετρο φουσαλίδας. Η μονάδα ανάλυσης αποτελείται από τον αέριο χρωματογράφο και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για την ανάλυση των χρωματογραφημάτων. Τέλος, η μονάδα του αντιδραστήρα είναι το τμήμα στο οποίο τοποθετείται ο καταλύτης. Ο αντιδραστήρας είναι τύπου αυλωτού στερεάς κλίνης, συνεχούς ροής. Ο αντιδραστήρας φορτίζεται με 100 mg καταλύτη που τοποθετείται ανάμεσα σε υαλοβάμβακα για την σταθεροποίηση της κλίνης. Ο εν λόγω αντιδραστήρας τοποθετούνταν ομόκεντρα στο εσωτερικό ενός φούρνου που συνδεόταν με ένα τροφοδοτικό ρεύματος, με το οποίο γινόταν και η ρύθμιση της θερμοκρασίας. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με τα αντιδρώντα (CH_4 και CO_2) και μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας (Σχήμα 3.9) επιλεγόταν η ανάλυση των αντιδρώντων ή των προϊόντων με τον αέριο χρωματογράφο που περιλαμβάνει η διάταξη. Ένα θερμοστοιχείο τύπου K μετρούσε τη θερμοκρασία στο κέντρο της καταλυτικής κλίνης.

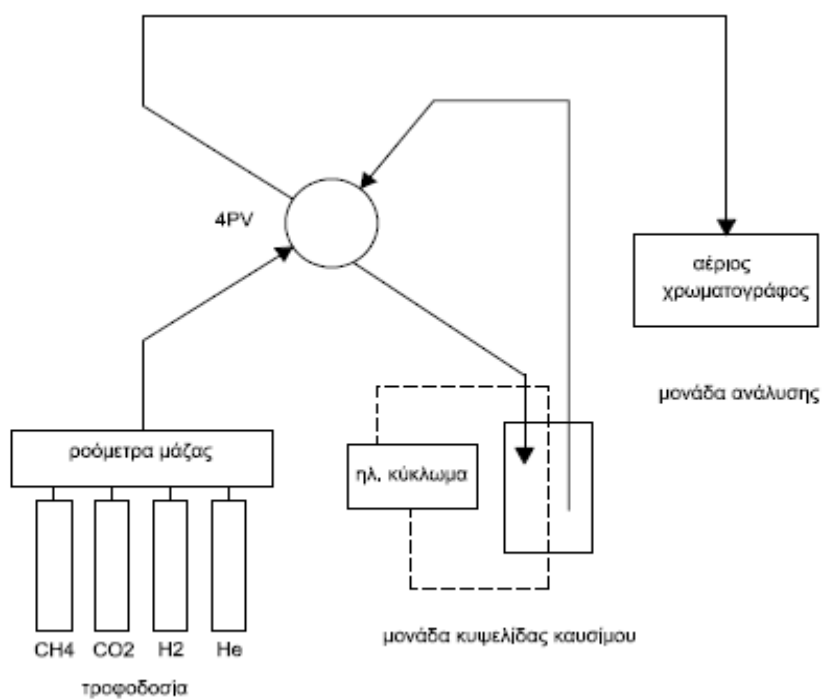
Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι σε όλους τους καταλύτες, πριν τη διοχέτευση των αερίων CH_4 και CO_2 , γινόταν μια προεπεξεργασία (αναγωγή του καταλύτη) με αέριο μίγμα 1% H_2 -99% He στους 550°C για 1 h ή 50% H_2 -50% He στους 800°C για 0,5 h, ώστε να ενεργοποιηθεί ο καταλύτης.

Πίνακας 3.3: Μέθοδος παρασκευής των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου.

	55Ni/YSZ	2Ir-55Ni/GDC	2Ir-55Ni/YSZ	3Au-51,1Ni/YSZ	3Au-51,1Ni/GDC	Ni/Al ₂ O ₃ (industrial)
Πρόδρομες ενώσεις	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, YSZ	IrCl ₃ ·H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, GDC	IrCl ₃ ·H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, YSZ	HAuCl ₄ ·3H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, YSZ	HAuCl ₄ ·3H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, GDC	
Μέθοδος παρασκευής	pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	IrCl ₃ ·H ₂ O σε HCl, pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	IrCl ₃ ·H ₂ O σε HCl, pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	
Ψήσιμο (θερμοκρασία-χρόνος)	1250°C -10 min	1250°C-10 min	1250°C-10 min	1250°C-10 min	1250°C-10 min	1250°C -10 min
Προεπεξεργασία	1% H ₂ -99% He, 550°C (1h)	1% H ₂ -99% He, 550°C (1h)	1% H ₂ -99% He, 550°C (1h)	50% H ₂ -50% He, 800°C (0.5h)	1% H ₂ -99% He, 550°C (1h)	1% H ₂ -99% He, 550°C (1h)



Σχήμα 3.8: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα ροής της διάταξης ξηρής αναμόρφωσης του CH_4

3.5 Κατασκευή και λειτουργία κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC ενδιάμεσων θερμοκρασιών

3.5.1 Υλικά

Χρησιμοποιήθηκε ένας σωλήνας α - Al_2O_3 (Σχήμα 3.10(α)) πάνω στον οποίο τοποθετήθηκε το κυρίως μέρος του κελιού, δηλαδή το δισκίο του ηλεκτρολύτη επιστρωμένο με τα υλικά της ανόδου και καθόδου. Επίσης, έγινε χρήση διαλύματος αιθυλικής αλκοόλης ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Aldrich), η οποία αναμίχθηκε με τον καταλύτη και προέκυψε ένα γαλακτώδες αιώρημα που στη συνέχεια επιστρώθηκε με τη μορφή λεπτού υμενίου στον ηλεκτρολύτη δημητρίου τροποποιημένο με γαδολίνια (GDC: CeO_2 10% Gd_2O_3). Ειδικό σμάλτο, το οποίο αναμίχθηκε με νερό σε αναλογία 55/45% κατά βάρος, χρησιμοποιήθηκε για την συγκόλληση του δισκίου του ηλεκτρολύτη GDC με τον σωλήνα της YSZ, με θέρμανση στους 1100°C για 5 min και ρυθμό αύξησης/μείωσης της θερμοκρασίας τους $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Τέλος, λεπτό πλέγμα λευκόχρυσου (Platinum gauze, 52 mesh, Aldrich) χρησιμοποιήθηκε ως συλλέκτης ηλεκτρονίων στην κάθοδο.

3.5.2 Κατασκευή δισκίων ηλεκτρολύτη GDC

Ως ηλεκτρολύτης για την κυψελίδα καυσίμου επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το οξείδιο του δημητρίου τροποποιημένου με γαδολίνια (GDC: CeO_2 10% Gd_2O_3). Για την κατασκευή των δισκίων του στερεού ηλεκτρολύτη GDC, πρώτα έγινε η ξήρανση του υλικού που ήταν σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης σε φούρνο-ξηραντήρα στους 110°C για 24 h. Κατόπιν συγκεκριμένη ποσότητα του υλικού (~ 2 g) τοποθετήθηκε σε πρέσα και συμπίεστηκε στους 5-7 τόνους για τη δημιουργία δισκίων πάχους 0,8-1 mm και διαμέτρου 11 mm (Σχήμα 3.10(β)). Στη συνέχεια τα δισκία τοποθετήθηκαν για ψήσιμο στο φούρνο μέχρι τη θερμοκρασία των 1350°C με ρυθμό αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.5.3 Ηλεκτροκαταλύτης ανόδου

Ο καταλύτης που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως άνοδος στο κελί καυσίμου ήταν ο 2Ir-55Ni/GDC, που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, όπως ήδη αναφέρθηκε. Η επιστροφή του υλικού πάνω στο δισκίο του στερεού ηλεκτρολύτη GDC, υπό τη μορφή υμενίου (~ 20 - 30 μm) (Σχήμα 3.10(γ)), έγινε κατόπιν ανάμιξής του με διάλυμα

αιθυλικής αλκοόλης ώστε να αποκτήσει τη μορφή λεπτόρευστου γαλακτώματος. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε για την συγκόλληση του υλικού της ανόδου με τον ηλεκτρολύτη ήταν θέρμανση έως τους 1250°C για 15 min, με ρυθμό αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας κατά $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.5.4 Ηλεκτροκαταλύτης καθόδου

Ως καταλύτης καθόδου επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί περοβσκίτης τύπου LSM με περιεκτικότητα 50%mol Sr και 50%mol La ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$). Η επίστρωσή του στο δισκίο του ηλεκτρολύτη έγινε με την ίδια τεχνική που εφαρμόστηκε και στην άνοδο (Σχήμα 3.10(δ)). Ένα λεπτό πλέγμα λευκόχρυσου χρησιμοποιήθηκε επιπλέον στην κάθοδο ως συλλέκτης ηλεκτρονίων. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε για τη συγκόλληση του υλικού της καθόδου με τον ηλεκτρολύτη ήταν θέρμανση έως τους 1000°C για 60 min, με ρυθμό αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας τους $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

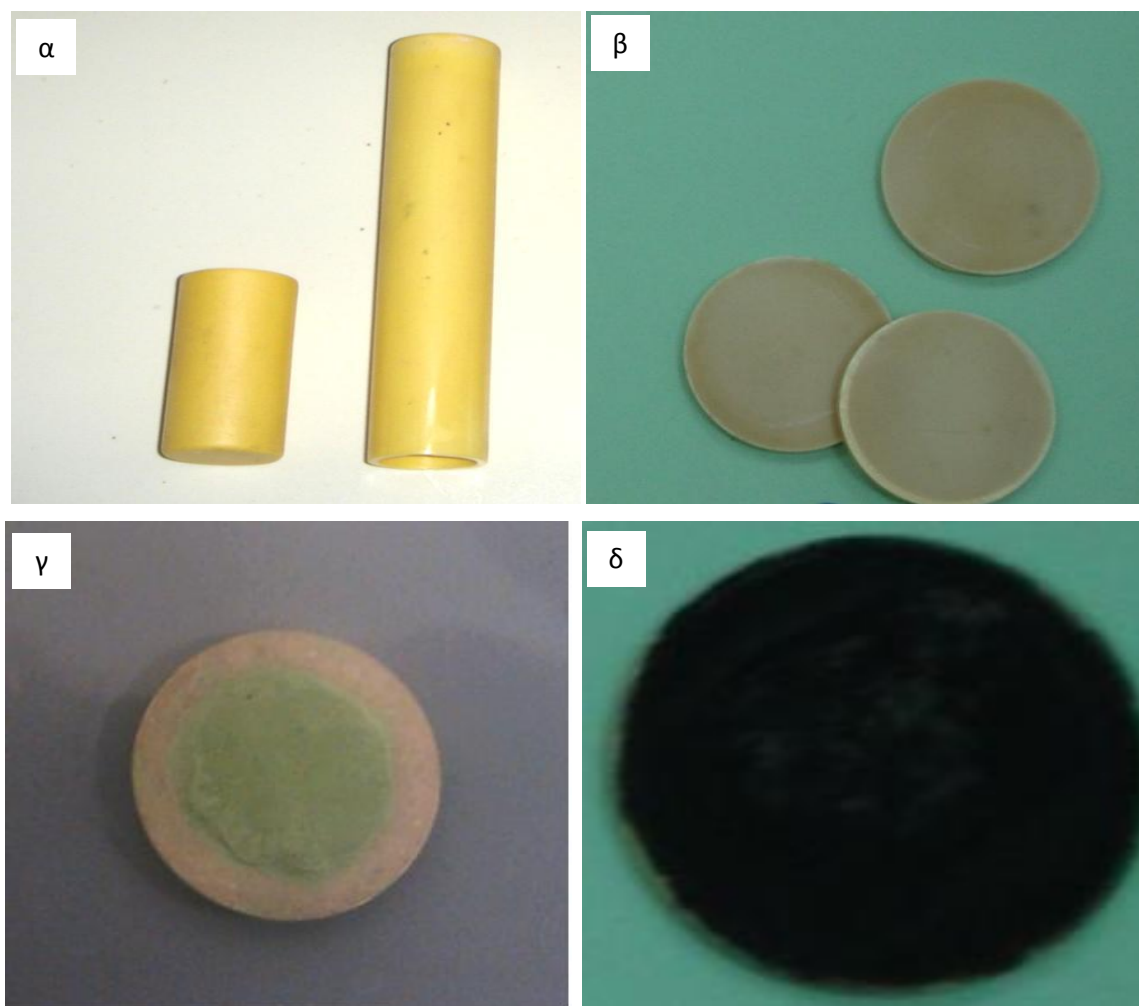
3.5.5 Συναρμολόγηση του αντιδραστήρα-κελίου καυσίμου

Ο αντιδραστήρας-κυψελίδα καυσίμου αποτελείται από τον ανοιχτό και στα δύο άκρα σωλήνα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Στο ένα άκρο του σωλήνα τοποθετήθηκε το δισκίο του στερεού ηλεκτρολύτη στο οποίο έχουν ήδη συγκολληθεί η άνοδος και η κάθοδος, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Το δισκίο τοποθετήθηκε με τρόπο ώστε η πλευρά του δισκίου που έχει επιστρωθεί με την άνοδο να βρίσκεται εσωτερικά του σωλήνα και αντίστοιχα η κάθοδος εξωτερικά του σωλήνα. Έτσι, προέκυψε ένα κελί καυσίμου δυο διαμερισμάτων. Ένα διαμέρισμα, η άνοδος, είναι το εσωτερικό του σωλήνα το οποίο μπορεί να τροφοδοτηθεί όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11 με το καύσιμο, ενώ η εξωτερική πλευρά του σωλήνα που "βλέπει" αέρα ως οξειδωτικό αποτελεί την κάθοδο. Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της εν λόγω κυψελίδας καυσίμου τύπου σωλήνα κλειστού στο ένα άκρο, καθώς και το ηλεκτρικό κύκλωμα που αναπτύχθηκε για την καταγραφή της λειτουργίας της κυψελίδας.

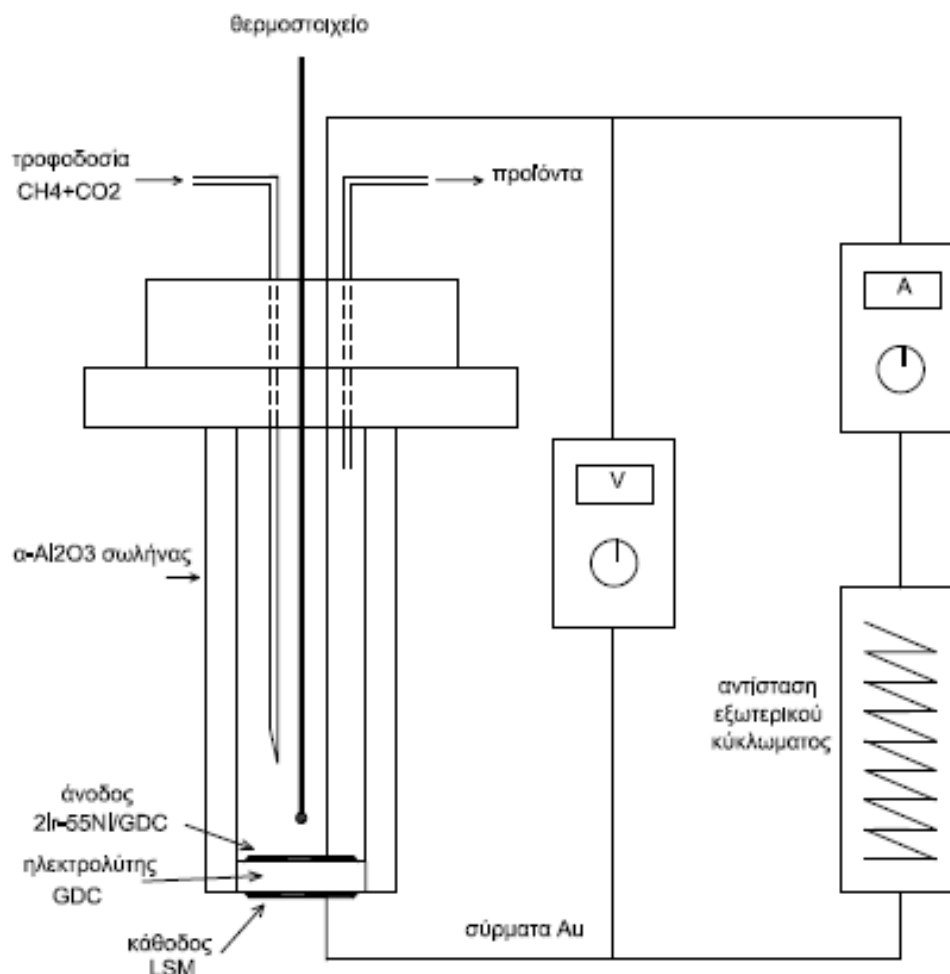
Η ανοιχτή άκρη του σωλήνα προσαρμόστηκε σε ένα κατάλληλα κατασκευασμένο καπάκι από ανοξείδωτο χάλυβα που λειτουργούσε ως κάλυμμα του αντιδραστήρα, ενώ μεγάλη προσοχή δόθηκε στην αεροστεγή επαφή τους ώστε να μην παρατηρηθούν διαρροές. Το καπάκι επέτρεπε την είσοδο των αντιδρώντων και την έξοδο των προϊόντων, ενώ η συνεχής ροή νερού ψύξης. Επίσης, διέθετε μια επιπλέον οπή για την είσοδο ενός σύρματος χρυσού και ενός θερμοστοιχείου. Τα σύρματα χρυσού χρησιμοποιήθηκαν για την

εξασφάλιση ηλεκτρικής σύνδεσης με το εσωτερικό ανοδικό και εξωτερικό καθοδικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρικό κύκλωμα Σχήμα 3.11).

Στο κύκλωμα υπήρχε ένα αμπερόμετρο για την καταγραφή της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το κελί και ένα κιβώτιο μεταβλητής αντίστασης για την εφαρμογή επιλεγμένης εξωτερικής αντίστασης, με την οποία ελεγχόταν η ένταση του ρεύματος. Τέλος, ένα βολτόμετρο, συνδεδεμένο παράλληλα στο κύκλωμα, κατέγραφε την τάση (δυναμικό) στα άκρα της κυψελίδας. Η κυψελίδα τοποθετήθηκε σε φούρνο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γινόταν όπως και στα προηγούμενα πειράματα με τη χρήση ενός τροφοδοτικού ρεύματος.



Σχήμα 3.10: Φωτογραφική απεικόνιση α) σωλήνα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, β) δισκίου του ηλεκτρολύτη, γ) επίστρωσης ανόδου (2Ir-55Ni/GDC) στον ηλεκτρολύτη και δ) επίστρωσης καθόδου (LSM) στον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα ροής του αντιδραστήρα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρικού κυκλώματος.

3.6 Αναλυτικές τεχνικές

3.6.1 Αέρια χρωματογραφία για τη μέτρηση του βιοαερίου, των αερίων αναμόρφωσης και των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων.

3.6.1.1 Μέτρηση των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου και σύστασης βιοαερίου

Για τις παραπάνω μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ένας αέριος χρωματογράφος, Shimadzu GC-14B, εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity detector, TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες, την Molecular Sieve 5A και την Porapak N. Ως φέρον αέριο του χρωματογράφου χρησιμοποιήθηκε αργό υψηλής καθαρότητας. Για τη μέτρηση της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου, κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, το δείγμα λαμβανόταν με σύριγγα 1 mL από την ειδική σακούλα

δειγματοληψίας και εισερχόταν στον εισαγωγέα του χρωματογράφου, απ' όπου κατέληγε στη στήλη για διαχωρισμό των ουσιών. Για τη μέτρηση των αέριων αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου η εισαγωγή του δείγματος γινόταν αυτόματα με ειδική βαλβίδα, εφόσον ο αέριος χρωματογράφος που υποστηρίζει τη μονάδα (Σχήματα 3.8 και 3.9) είναι "on-line" και επιτρέπει έτσι τη διέλευση 1 mL δείγματος από τον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί στρέφοντας τη βαλβίδα στην κατάλληλη θέση, όποια στιγμή επιλεγεί. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα σε όλες τις μετρήσεις ήταν σταθερό και συγκεκριμένα η θερμοκρασία στον ανιχνευτή 150°C, ενώ στις δυο στήλες και στο θάλαμο εισαγωγής του δείγματος 80°C. Κατά το άνοιγμα του χρωματογράφου, γινόταν καθαρισμός των στηλών με τη ρύθμιση και διατήρηση της θερμοκρασίας στους 150°C για 1 h.

3.6.1.2 Μέτρηση των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων της ηλεκτροχημικής οξείδωσης

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με τη χρήση NaCl ως ηλεκτρολύτη έγινε μέτρηση των παραγόμενων οργανοχλωριωμένων ενώσεων. Μετρήθηκαν τα τριαλογονομεθάνια (trihalomethanes, THMs) και συγκεκριμένα το βρωμοφόρμιο, διβρωμοχλωρομεθάνιο, βρωμοδιχλωρομεθάνιο και χλωροφόρμιο, τα αλογονοκετονιτρίλια (haloacetonitriles, HANs) και συγκεκριμένα το τριχλωροακετονιτρίλιο, διχλωροακετονιτρίλιο, βρωμοχλωροακετονιτρίλιο και διβρωμοακετονιτρίλιο, οι αλογονοκετόνες (haloketons, HKs) και συγκεκριμένα η διχλωροπροπανόνη και τριχλωροπροπανόνη, καθώς και το 1,2 διχλωροαιθάνιο (1,2 dichloroethane) και η χλωροπικρίνη (chloropicrine). Στον Πίνακα 3.4 δίνονται οι συντακτικοί τύποι των παραπροϊόντων που μετρήθηκαν.

Η δέσμευση των πτητικών αυτών ενώσεων από τα υδατικά διαλύματα στα οποία βρίσκονται έγινε με τη μέθοδο της εκχύλισης. Το πεντάνιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης εκχύλισης. Κατά τη μέθοδο αυτή, σε γυάλινα μπουκάλια των 40 mL τοποθετούνταν 10 mL δείγματος, 2 mL πεντανίου καθαρότητας 99% (Fluka) και γινόταν ανάδευση για 1 min. Στη συνέχεια, το μπουκάλι αφηνόταν για τουλάχιστον 3 min έως ότου γινόταν ο διαχωρισμός των δυο φάσεων. Τέλος, με μια σύριγγα λαμβανόταν δείγμα των 2 μ L από την οργανική φάση (πάνω στιβάδα), τα οποία μετρούνταν στον αέριο χρωματογράφο.

Οι αναλύσεις των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων πραγματοποιήθηκαν σε έναν αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (electron capture detector, ECD).

Χρησιμοποιήθηκε η στήλη DB-5 60 (J&W Scientific) μήκους 60 m και εσωτερική διάμετρο 0,32 mm. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόστηκε στη στήλη, διάρκειας περίπου 44 min, ξεκινούσε από τη θερμοκρασία στους 35⁰C για 15 min, αυξανόταν σταδιακά και με ρυθμό 5⁰C/min στους 100⁰C όπου παρέμενε για 1 min, και τέλος αυξανόταν μέχρι τους 260⁰C με ρυθμό 15⁰C/min, όπου παρέμενε για 2 min. Η θερμοκρασία του θαλάμου εισαγωγής του δείγματος (των 2μL) ήταν 250⁰C και η θερμοκρασία του ανιχνευτή 300⁰C.

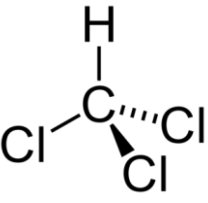
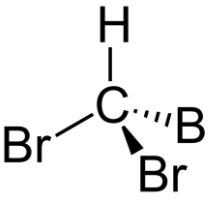
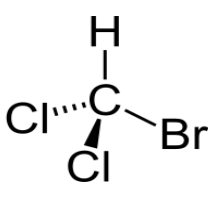
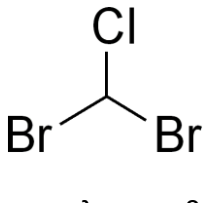
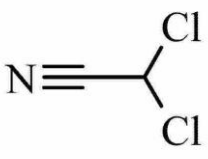
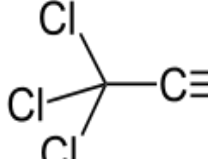
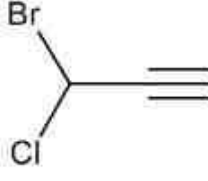
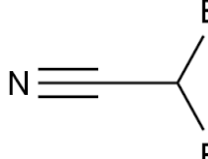
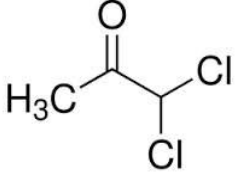
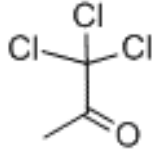
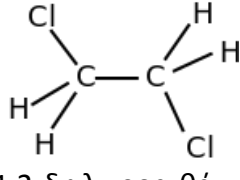
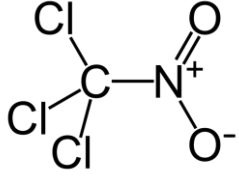
3.6.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) μετρήθηκε με χρωματομετρία σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ανάλυσης 5220-D (Apha 1999). Η κατάλληλη ποσότητα δείγματος (2 mL) εισαγόταν σε εμπορικά διαθέσιμα διαλύματα χώνευσης που περιείχαν διχρωμικό κάλιο, θειικό οξύ και θειικό υδράργυρο της εταιρίας Hach. Χρησιμοποιήθηκαν δυο ειδών φιαλίδια, τα 0-150 mg/L και 0-1500 mg/L, ανάλογα με τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις COD των δειγμάτων αποβλήτου. Το μίγμα επωαζόταν για 120 min στους 150⁰C σε αντιδραστήρα COD (45600-Hach Company, USA). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης COD γινόταν σε φωτόμετρο DR/2010 (Hach Company, USA) σε μήκος κύματος 420 ή 620 nm για τα φιαλίδια χαμηλής και υψηλής κλίμακας, αντίστοιχα.

3.6.3 Διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC)

Ο προσδιορισμός του ολικού άνθρακα (total carbon, TC) έγινε σε αναλυτή ολικού οργανικού άνθρακα (5000A TOC analyzer, Shimadzu) σύμφωνα με τη μέθοδο 5310 (Standard methods for the examination of water and wastewater, Apha 1999). Κάθε δείγμα πριν την ανάλυση υποβλήθηκε σε διήθηση με φίλτρα πορώδους 0,45 μm (μεμβράνης PVDF, Whatman) έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα σωματίδια που ενδεχομένως περιέχονται στο δείγμα. Στη συνέχεια έγινε οξίνιση του δείγματος με 1% HCl, κανονικότητας 2N, και αερισμός για 10 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί ο πτητικός ανόργανος άνθρακας, με τη μορφή CO₂. Έτσι το δείγμα, απαλλαγμένο από τον ανόργανο άνθρακα, οδηγήθηκε στο θάλαμο καύσης του οργάνου όπου το οργανικό κλάσμα του δείγματος μετατράπηκε σε CO₂. Το παραγόμενο CO₂ μετρήθηκε σε ανιχνευτή υπερύθρου (NDIR) και η τιμή αντιστοιχούσε στον διαλυμένο οργανικό άνθρακα του δείγματος.

Πίνακας 3.4: Συντακτικοί τύποι των παραπροϊόντων της ηλεκτροχημικής οξείδωσης που μετρήθηκαν.

			
χλωροφόρμιο	βρωμοφόρμιο	βρωμοδιχλωρομεθάνιο	διβρωμοχλωρομεθάνιο
			
διχλωροακετονιτρίλιο	τριχλωροακετονιτρίλιο	βρωμοχλωροακετονιτρίλιο	διβρωμοακετονιτρίλιο
			
διχλωροπροπανόνη	1,1,1-τριχλωροπροπανόνη	1,2-διχλωροαιθάνιο	χλωροπικρίνη

3.6.4 Ολικά στερεά (TS), ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), πτητικά στερεά (VS), πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS), πτητικά λιπαρά οξέα (VFA), αλκαλικότητα, υπολειμματικό χλώριο, χρώμα (TCU), pH, αγωγιμότητα

Οι μετρήσεις των ολικών στερεών (TS), των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS), των πτητικών στερεών (VS), των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) καθώς και των πτητικών λιπαρών οξέων (volatile fatty acids, VFA) και της αλκαλικότητας έγιναν σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο 2540 (APHA 1999). Επίσης, η μέθοδος προσδιορισμού του υπολειμματικού χλωρίου έγινε με βάση τη μέθοδο της τιτλοδότησης (4500-CL B) από τις

πρότυπες μεθόδους ανάλυσης (APHA 1999). Το χρώμα μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά στα 410 nm με πρότυπο διαλύματα αναφοράς Pt-Co, όπως περιγράφεται αναλυτικά από τους Hongve and Akesson (1996), και εκφράστηκε σε μονάδες TCU (true color unit). Μετρήσεις του pH των διαλυμάτων έγιναν με τη χρήση ενός ψηφιακού πεχάμετρου (micropH 2002 της εταιρείας Crison). Η αγωγιμότητα των υγρών διαλυμάτων μετρήθηκε σε ένα ψηφιακό αγωγιμόμετρο της εταιρείας Crison. Το αμμωνιακό και ολικό άζωτο μετρήθηκαν φωτομετρικά με τη χρήση αντιδραστηρίων του εμπορίου, κλίμακας 0-50 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ και 0-25 mg/L TN, αντίστοιχα, σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu (UV-1202 spectrophotometer).

3.6.5 Μέτρηση $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ και H_2O_2 στα πειράματα Fenton και photo-Fenton

Ο διαλυμένος σίδηρος μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά με τη χρήση του διαλύματος 1,10-φεναντρολίνη συγκέντρωσης 1 g/L, σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 6332:1982. Η ουσία δημιουργεί σύμπλοκο με τον Fe^{2+} , ο οποίος δίνει μέγιστη απορρόφηση φωτός στα 510 nm. Σε κυψελίδα 1 cm τοποθετούνταν 1 mL δείγματος, 0,25 mL διαλύματος 1,10-φεναντρολίνης και 0,25 mL διαλύματος οξικού οξέος (ρυθμιστικό διάλυμα). Για τη μέτρηση του ολικού σιδήρου γινόταν α) προσθήκη ασκορβικού οξέος στην κυψελίδα, το οποίο έχει τη δυνατότητα να μετατρέπει τον Fe^{3+} του διαλύματος σε Fe^{2+} και β) μέτρηση στα 510 nm της απορρόφησης. Η συγκέντρωση του Fe^{3+} υπολογίστηκε αφαιρώντας τον Fe^{2+} από τον Fe^{total} . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα φασματοφωτόμετρο Shimadzu (UV-1202 spectrophotometer).

Η καμπύλη βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του Fe^{2+} και Fe^{total} έγινε με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων Fe^{2+} με συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 0 και 15 mg/L. Σε όλα τα δείγματα πριν αναλυθούν έγινε χρήση φίλτρων πορώδους 0,45 μm (Nylon membrane filters).

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά με τη χρήση διαλύματος οξυσουλφικού (IV) τιτανίου, σύμφωνα με τη μέθοδο DIN 38409 H15. Η ουσία αυτή δημιουργεί σύμπλοκο με το H_2O_2 χρωματίζοντας το διάλυμα ανοιχτό κίτρινο προς έντονο κίτρινο, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του H_2O_2 στο διάλυμα. Το σύμπλοκο δίνει μέγιστη απορρόφηση στα 410 nm. Σε κυψελίδα 1 cm τοποθετούνταν 2 mL δείγματος, 0,2 mL διαλύματος οξυσουλφικού (IV) τιτανίου και γινόταν μέτρηση μετά από 5 min. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα φασματοφωτόμετρο (Shimadzu, UV-1202 spectrophotometer). Η καμπύλη βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του

H₂O₂ έγινε με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων H₂O₂ με συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 0 και 100 mg/L.

3.6.6 Οικοτοξικότητα

Η οικοτοξικότητα των αναερόβια επεξεργασμένων δειγμάτων καθώς και των δειγμάτων που λαμβάνονταν μετά από την ηλεκτροχημική οξείδωση, προσδιορίστηκε με το καρκινοειδές *Artemia salina*. Στο συγκεκριμένο τεστ τοξικότητας χρησιμοποιούνται τα νεογνά *A.salina* που εκκολάπτονται σε περίπου 24 ώρες στους 26⁰C από τα αυγά-εφίππια. Αρχικά, γινόταν αερισμός σε απιονισμένο νερό όγκου 500 mL για 30 min. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν οι κύστες *A.Salina* και το μπουκάλι τοποθετήθηκε στον επωαστήρα για 24 ώρες στους 26⁰C, υπό συνεχή ανάδευση και φωτισμό. Έτσι ολοκληρώθηκε η διαδικασία της εκκόλαψης των *A.salina*, όπου διαχωρίζονται τα κελύφη από τους ζωντανούς οργανισμούς.

Κατόπιν, παρασκευάστηκαν 4 διαλύματα διαφορετικών αραιώσεων, με 0%, 25%, 50% και 100% κ.ο. του αποβλήτου. Για τις αραιώσεις χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα 27,5% κ.β. NaCl και 0,21% κ.β. NaHCO₃. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε κυψέλες των 24 θέσεων. Σε κάθε θέση της κυψελίδας τοποθετήθηκαν 2 mL αποβλήτου και 10 νεογνά *A.salina*. Κατόπιν η κυψελίδα τοποθετήθηκε στον επωαστήρα για 24 h στους 26⁰C. Την επομένη μετρήθηκε με τη βοήθεια φωτιζόμενης πλάκας ο αριθμός των νεκρών και ακινητοποιημένων οργανισμών στις κυψελίδες. Τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό της τοξικότητας παρουσιάζονται ως θνησιμότητα (%) που προκαλείται στην *A.salina* από την έκθεση στο δείγμα για 24 h (Γιδαράκος, 2014).

Αποτελέσματα & συζήτηση

4. Αναερόβια χώνευση αποβλήτων σε αντιδραστήρα UASB

4.1 Γενικά

Η αναερόβια χώνευση των στραγγισμάτων που προέρχονται από τον ελαιοπυρήνα, ως παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής ελαιολάδου (OPL), δεν έχει μελετηθεί επαρκώς. Το απόβλητο που έχει μελετηθεί περισσότερο είναι το υγρό κλάσμα των αποβλήτων παραγωγής ελαιολάδου (olive mill wastewater, OMW), που είτε υπόκειται σε αναερόβια χώνευση ως έχει είτε αναμιγνύεται με άλλα απόβλητα, υγρής ή στερεής μορφής, πριν την επεξεργασία του. Οι Gelegenis et al. (2007) και Marques (2001) μελέτησαν την αναερόβια συγχώνευση του OMW με αραιωμένα απόβλητα χοίρων για την παραγωγή βιοαερίου. Επίσης, οι Fountoulakis et al. (2008) μελέτησαν το δυναμικό παραγωγής μεθανίου από την αναερόβια συγχώνευση των αποβλήτων OMW με απόβλητα οινοποιείου ή απόβλητα σφαγείων. Όσον αφορά στο στερεό κλάσμα του ελαιοπυρήνα (olive pomace, OP), υπάρχουν κάποιες μελέτες στη βιβλιογραφία, όπως αυτή των Borja et al. (2004), που προσδιορίζουν τις κινητικές παραμέτρους της αναερόβιας αποδόμησης του OP στους 35⁰C (μεσόφιλες συνθήκες). Οι Rincon et al. (2008) μελέτησαν την επιρροή του ρυθμού οργανικής φόρτισης και του υδραυλικού χρόνου παραμονής στη σταθερότητα λειτουργίας ενός αναερόβιου χωνευτή που είχε τροφοδοτηθεί με το στερεό κλάσμα που προέκυψε ως παραπροϊόν από τη λειτουργία ενός διφασικού ελαιουργείου.

Σχετικά με τα απόβλητα τυροκομείων, υπάρχουν μελέτες που εξετάζουν την αναερόβια επεξεργασία τους, σε διάφορους τύπους αντιδραστήρων, κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα. Οι Mockaitis et al. (2006) μελέτησαν την επίδραση της οργανικής φόρτισης και της αλκαλικότητας αποβλήτου τυροκομείου στη λειτουργία ενός αναερόβιου αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με ανάδευση. Οι Gelegenis et al. (2007) μελέτησαν την παραγωγή βιοαερίου από τη συγχώνευση τυρογάλακτος και αραιωμένου αποβλήτου πουλερικών σε αναερόβιο αντιδραστήρα στρώματος ιλύος ανοδικής ροής.

Επίσης, υπάρχουν πολλές μελέτες αλλά και πιλοτικές μονάδες που λειτουργούν παγκοσμίως εφαρμόζοντας την αναερόβια χώνευση ιλύος, αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, για την παραγωγή βιοαερίου και ακολούθως ενέργειας. Συγκεκριμένα οι Chong et al. (2012) σε μια ανασκόπηση αναφέρονται στις βελτιώσεις που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια στην αναερόβια επεξεργασία ιλύος σε αντιδραστήρες ανοδικής ροής. Ωστόσο, δεν έχει μελετηθεί η αναερόβια χώνευση πρωτογενούς αστικού λύματος.

Η πειραματική μελέτη που ακολουθεί διερευνά την αναερόβια συγχώνευση α) των στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα (OPL) αραιωμένων με πρωτογενές αστικό λύμα και β) των αποβλήτων τυροκομείου αραιωμένων με το ίδιο αστικό λύμα, σε έναν πιλοτικής κλίμακας αναερόβιο αντιδραστήρα ανοδικής ροής. Συγκεκριμένα μελετάται το πώς επηρεάζει ο ρυθμός οργανικής φόρτισης την παραγωγή του βιοαερίου και την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου (COD) του αποβλήτου. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έγινε ποσοτική και ποιοτική ανάλυση του παραγόμενου βιοαερίου.

4.1.1 Αναερόβια επεξεργασία στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα

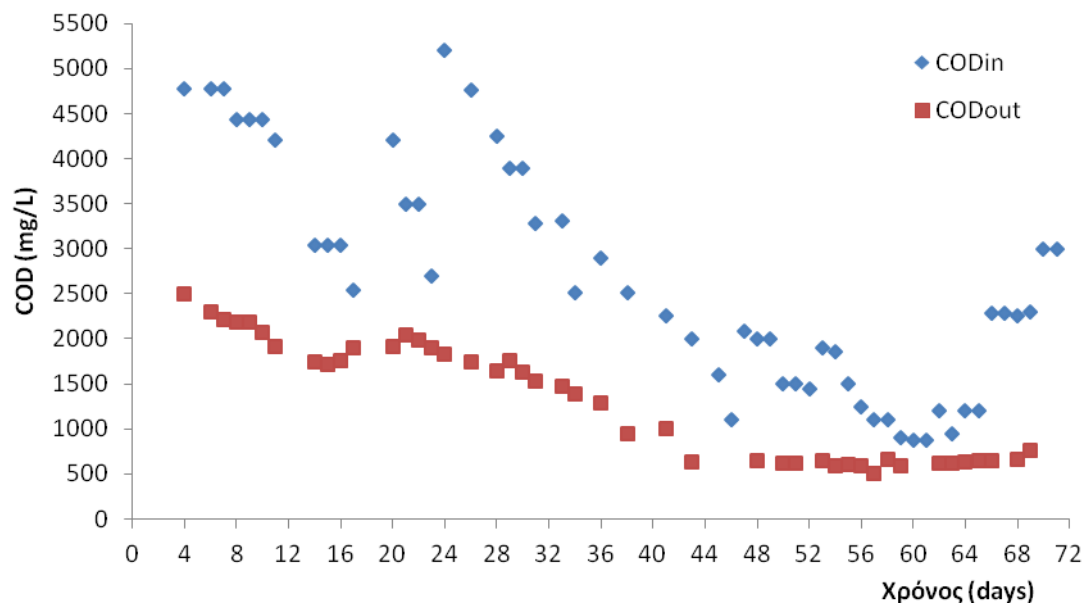
Στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αναερόβια χώνευση των αραιωμένων στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα στον αντιδραστήρα UASB. Για να διασφαλιστεί η σταθερότητα λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτή θα πρέπει κάποιες παράμετροι που ορίζονται ως παράμετροι ελέγχου της λειτουργίας του χωνευτή να έχουν συγκεκριμένες τιμές. Η τιμή του pH και της αλκαλικότητας είναι δυο από αυτές τις παραμέτρους, επηρεάζοντας άμεσα τη δράση των οξικογόνων και μεθανιογόνων βακτηρίων. Έχει παρατηρηθεί ότι οι τιμές που παρέχουν βέλτιστες συνθήκες για τη δράση των μεθανιογόνων βακτηρίων είναι για το pH μεταξύ 6,8 και 7,4, ενώ οι τιμές pH ανάμεσα σε 6,4 και 7,8 θεωρούνται απαραίτητες για να διατηρηθεί η σταθερότητα του συστήματος (Grady et al., 1999). Σχετικά με την αλκαλικότητα (δηλαδή την ικανότητα του αποβλήτου να εξουδετερώνει τα οξέα και εκφράζεται σε g CaCO_3/L), για να υπάρξει σταθερή λειτουργία σε έναν αναερόβιο χωνευτή πρέπει να έχει διττανθρακική αλκαλικότητα από 1 έως 3 g CaCO_3/L (Wilcox et al., 1995). Στην πιλοτική μονάδα του UASB αντιδραστήρα το pH κυμάνθηκε μεταξύ 6,8 και 7,9 και η αλκαλικότητα μεταξύ 1 και 2,5 g CaCO_3/L . Επιπλέον, μετρήθηκε ο δείκτης VFA/αλκαλικότητα, ο οποίος θα έπρεπε να έχει τιμή μικρότερη του 0,3-0,4 (ισοδύναμο CH_3COOH /ισοδύναμο CaCO_3) για να αποφευχθεί η οξίνιση στον αντιδραστήρα (Rincon et al., 2008).

Στο Σχήμα 4.1 δίνονται οι συγκεντρώσεις του COD_{in} (οργανικό φορτίο εισόδου) και του COD_{out} (οργανικό φορτίο εξόδου) του αντιδραστήρα. Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 4.2, η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε μεταξύ 35% και 70%, με μέσο όρο 55% κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα (71 ημέρες). Την πρώτη περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα, από την πρώτη έως την τεσσαρακοστή περίπου ημέρα, οι συγκεντρώσεις του COD_{in} είναι μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις της δεύτερης περιόδου

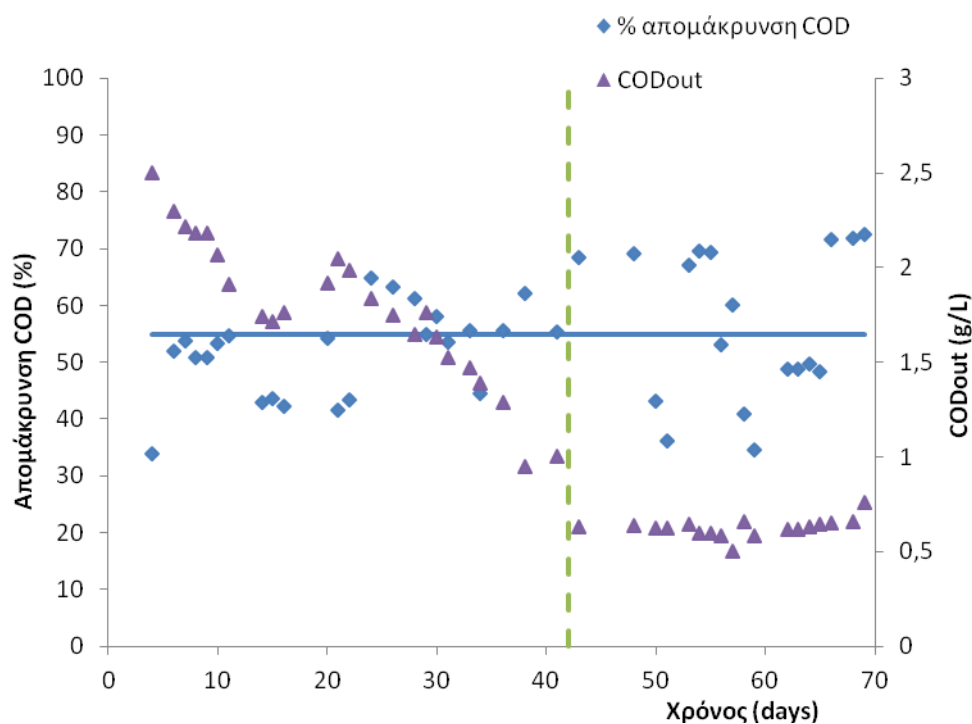
λειτουργίας. Οπότε οι διακυμάνσεις στην απομάκρυνση του COD οφείλονται στις διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του COD εισόδου (COD_{in}), η οποία μειώθηκε σταδιακά από 5 έως 1 g/L (Σχήματα 4.1 και 4,3). Κάποιες από τις διακυμάνσεις του COD που παρατηρήθηκαν στη δεξαμενή τροφοδοσίας, μεταξύ της πρώτης και τρίτης ημέρας τροφοδοσίας (συχνότητα τροφοδοσίας 3 ημέρες), οφείλονταν σε πιθανή βιοδιάσπαση του αποβλήτου από τους αερόβιους μικροοργανισμούς του αστικού λύματος με το οποίο γινόταν η αραίωση, καθώς και σε καθίζηση των στερεών του αποβλήτου στη δεξαμενή τροφοδοσίας.

Σε μια μελέτη επεξεργασίας αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW) των Gelegenis et al. (2007), παρατηρήθηκε απομάκρυνση COD μεταξύ 60 και 70% σε OMW με OLR = 4,75 g/(L·d) και HRT 20 ημέρες. Γενικά, τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD σε αντιδραστήρες UASB μπορούν να φτάνουν έως και 95% υπό κατάλληλες συνθήκες, όπως η βέλτιστη οργανική φόρτιση σε συνδυασμό με τον κατάλληλο υδραυλικό χρόνο παραμονής και η υψηλή θερμοκρασία (55⁰C, θερμοφιλες συνθήκες χώνευσης).

Στο Σχήμα 4.2, η κάθετη γραμμή χωρίζει τη περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα στις δυο περιόδους που προαναφέρθηκαν, 1^η έως 40^η ημέρα και 41^η έως 71^η ημέρα. Από το σχήμα παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις του COD εξόδου (COD_{out}) μειώθηκαν σταδιακά στην πρώτη περίοδο λειτουργίας, ενώ στη δεύτερη περίοδο ήταν σχεδόν σταθερή και περίπου ίση με 0,6 g/L. Φαίνεται δηλαδή ότι η λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης μετά την 40η ημέρα της λειτουργίας του αντιδραστήρα έγινε σχεδόν ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του COD_{in}. Αυτό μπορεί να οφειλόταν και στη σχετικά χαμηλή συγκέντρωση του COD_{in}, που κυμαινόταν μεταξύ 1 και 3 g/L στη συγκεκριμένη περίοδο λειτουργίας.



Σχήμα 4.1: Προφίλ συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου εισόδου (CODin) και εξόδου (CODout) του OPL στον αντιδραστήρα UASB.



Σχήμα 4.2: Απομάκρυνση (%) του οργανικού φορτίου του OPL και προφίλ συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου εξόδου (CODout). Η οριζόντια γραμμή δείχνει τη μέση τιμή απομάκρυνσης του COD.

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου. Τις πρώτες ημέρες λειτουργίας η παραγωγή βιοαερίου ήταν πολύ μικρή, της τάξης των μερικών mL. Από την

14^η ημέρα η παραγωγή βιοαερίου άρχισε να αυξάνεται σταδιακά έως την 35^η ημέρα, απ' όπου και αυξανόταν με μικρότερο ρυθμό έως την 62^η ημέρα, με ημερήσια παραγωγή που δεν ξεπερνούσε τα 2 L/d. Μετά την 62^η ημέρα, ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου αυξήθηκε και πάλι, με τη μέση τιμή της παραγωγής βιοαερίου να είναι 17 L/d. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω στοιχεία η λειτουργία του αντιδραστήρα μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιόδους. Την πρώτη περίοδο ή περίοδο υψηλής παραγωγής βιοαερίου, τη δεύτερη περίοδο κατά την οποία η παραγωγή βιοαερίου είναι χαμηλή και την τρίτη περίοδο, όπου είναι η περίοδος ενδιάμεσης παραγωγής βιοαερίου.

Ο δεύτερος άξονας του Σχήματος 4.3 απεικονίζει τη συγκέντρωση COD_{in} του αντιδραστήρα καθόλη τη διάρκεια λειτουργίας. Αυτό που παρατηρείται είναι η εξάρτηση του παραγόμενου βιοαερίου από τη συγκέντρωση του COD_{in} και συνεπώς του ρυθμού οργανικής φόρτισης (OLR). Όσο υψηλότερος είναι ο OLR, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή βιοαερίου. Αυτό που παρατηρείται επίσης είναι ότι για συγκεντρώσεις μικρότερες από 2,5 gCOD/L, που αντιστοιχεί σε OLR ίση με 0,83 gCOD/(L·d), η παραγωγή βιοαερίου ήταν περιορισμένη (χαμηλή περίοδος παραγωγής βιοαερίου).

Το δείγμα του παραγόμενου βιοαερίου αναλύθηκε σε αέριο χρωματογράφο για τη σύστασή του σε CH₄, όπου και βρέθηκε ότι η περιεκτικότητά του σε CH₄ είναι 50% κ.ο. Η θεωρητική ποσότητα μεθανίου που παράγεται ανά μονάδα COD που καταναλώνεται υπό αναερόβιες συνθήκες είναι ίση με 0,35 L CH₄/gCOD, σε κανονικές συνθήκες (0°C και 1 atm). Στους 35°C η αντίστοιχη τιμή είναι 0,4 L CH₄/gCOD. Έτσι, μπορεί να συγκριθεί η πειραματική παραγωγή μεθανίου και πόσο αυτή αποκλίνει από τη θεωρητική. Επιλέγοντας την τιμή των 65 L βιοαερίου, που παράχθηκε την περίοδο υψηλής παραγωγής βιοαερίου, αυτή αντιστοιχεί σε 32,5 L CH₄, σύμφωνα με την περιεκτικότητα του βιοαερίου σε CH₄ (50% κ.ο.). Όμως, με βάση την απομάκρυνση του COD τη συγκεκριμένη ημέρα, η θεωρητική τιμή παραγωγής μεθανίου αντιστοιχεί σε 168,6 L CH₄. Άρα, η πραγματική παραγωγή βιοαερίου τη συγκεκριμένη ημέρα είναι υποπενταπλάσια της θεωρητικής τιμής.

Γενικά, οι πειραματικές τιμές του όγκου του παραγόμενου βιοαερίου ήταν μικρότερες από τις θεωρητικές τιμές που θα έπρεπε να παραχθούν με βάση τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD. Μια πιθανή εξήγηση είναι η δέσμευση ποσοστού των στερεών του αποβλήτου στο στρώμα ιλύος χωρίς να προλάβουν να υδρολυθούν, ώστε στη συνέχεια και συγκεκριμένα στο στάδιο της μεθανιογένεσης να μετατραπούν σε μεθάνιο.

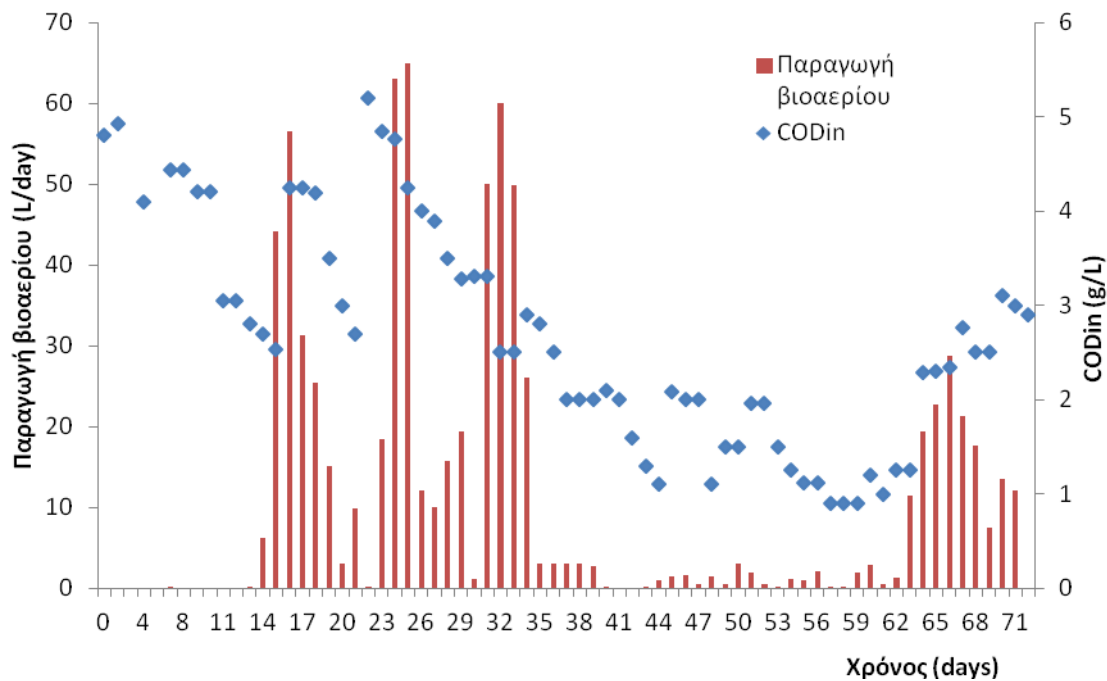
Όπως έχει προαναφερθεί στο θεωρητικό μέρος της διατριβής, οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε παράγοντες, όπως η σύσταση του αποβλήτου, τα θρεπτικά συστατικά του υποστρώματος, οι τοξικές ενώσεις που πιθανόν περιέχονται στο

απόβλητο, η αλκαλικότητα και το pH του αποβλήτου στο εσωτερικό του αναερόβιου χωνευτή. Έτσι λοιπόν, και δεδομένου ότι η αλκαλικότητα και το pH διατηρούνται στα επιθυμητά επίπεδα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, πιθανόν η μειωμένη παραγωγή του μεθανίου να οφείλεται σε κάποια ένωση που περιέχεται στο απόβλητο. Γι' αυτό θα έπρεπε να μελετηθεί λεπτομερώς η σύσταση του αγροβιομηχανικού αποβλήτου καθώς και του αστικού λύματος που χρησιμοποιείται για την αραίωση του πρώτου.

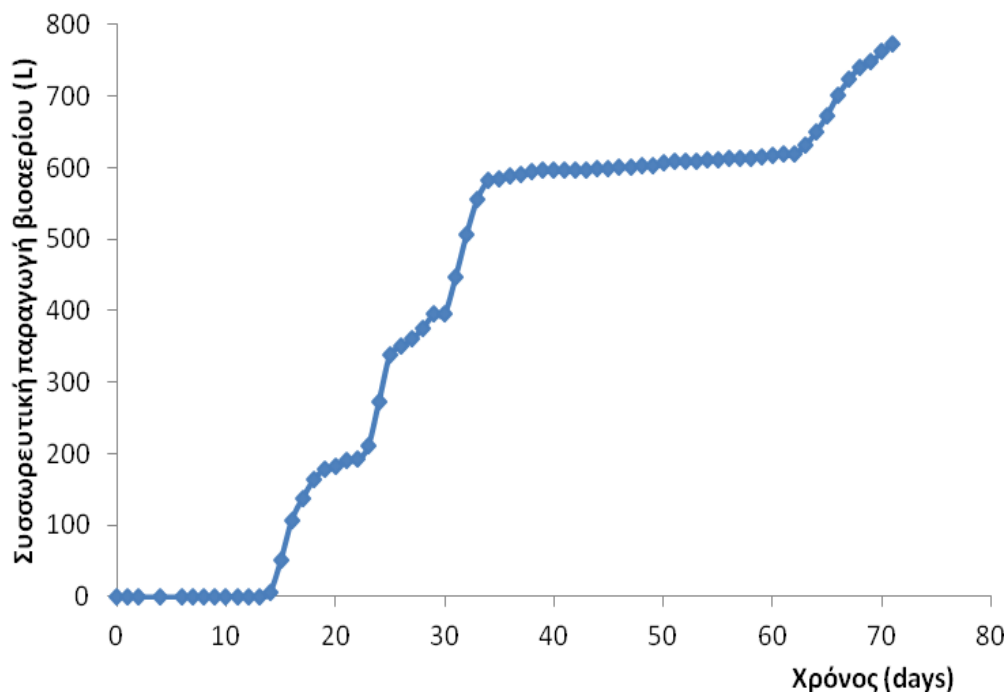
Όσον αφορά στην παραγωγή βιοαερίου, η τιμή των 65 L του βιοαερίου αντιστοιχεί σε περίπου 0,12 L βιοαερίου/(L_R·d), η οποία είναι αρκετά χαμηλή συγκριτικά με άλλου είδους απόβλητα (όπου L_R=L_{Reactor}). Σε μια αντίστοιχη μελέτη που χρησιμοποιήθηκε αναερόβιος αντιδραστήρας τύπου UASB για την επεξεργασία μίγματος υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με κοπριά, η αντίστοιχη τιμή ήταν 0,52 L/(L_R·d) (Gelegenis et al., 2007), γεγονός που αναμένεται και δικαιολογείται εξαιτίας των περισσότερων στερεών που περιέχονται στο απόβλητο που περιέχει κοπριά.

Στο Σχήμα 4.4 δίνεται η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Με μια πρώτη ματιά, επαληθεύεται η ύπαρξη των τριών διαφορετικών περιόδων παραγωγής βιοαερίου που αναλύθηκαν και παραπάνω.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν παραπάνω, σχετικά με τη μέση απομάκρυνση του COD και τη μέγιστη παραγωγή και ρυθμό παραγωγής βιοαερίου στον αντιδραστήρα, με τροφοδοσία αραιωμένων στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα.



Σχήμα 4.3: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (κόκκινες γραμμές) και προφίλ συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου εισόδου (CODin) κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB με τροφοδοσία OPL.



Σχήμα 4.4: Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB, με τροφοδοσία OPL.

Πίνακας 4.1: Συνοπτικός πίνακας παραμέτρων λειτουργίας των τριών νοητών περιόδων του αντιδραστήρα UASB με τροφοδοσία OPL, καθώς και μέση απομάκρυνση COD και μέγιστη παραγωγή βιοαερίου.

Ημέρες λειτουργίας	COD _{in} (g/L)	HRT (d)	OLR (g COD/(L·d))	Μέση απομάκρυνση COD (%)	Μέγιστη ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (L/d)	Μέγιστος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου (L/(L _R ·d))
1 - 40	5 - 2	3	1,67 – 0,67	52,8	65,0	0,12
41 - 63	2 - 1	3	0,67 – 0,5	33,3	11,4	0,02
64 - 71	2,3 – 3,1	3	0,77 – 1,03	65,0	28,8	0,05

4.1.2 Αναερόβια επεξεργασία τυρογάλακτος

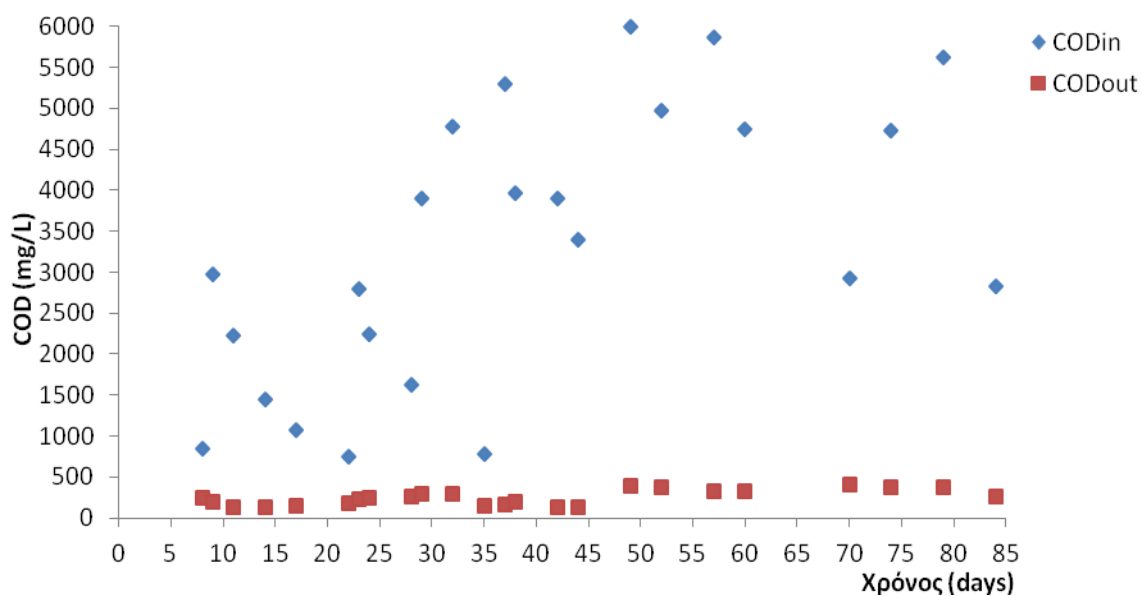
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την αναερόβια χώνευση του αραιωμένου τυρογάλακτος. Το τυρόγαλα παρόλη την υψηλή βιοαποδομησιμότητά του, θεωρείται ένα δύσκολο απόβλητο για να υποστεί βιολογική επεξεργασία, αφενός γιατί περιέχει υψηλό ποσοστό λίπους, το οποίο συνεπάγεται σε προβλήματα τοξικότητας ή παρεμπόδισης της δράσης των μεθανιογόνων βακτηρίων (Janczukowicz et al., 2008), και αφετέρου εξαιτίας της χαμηλής αλκαλικότητας του, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει την οξίνιση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Hanson 1982). Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της χαμηλής αλκαλικότητας γίνεται ρύθμιση αυτής σε υψηλότερες τιμές. Στο απόβλητο του αραιωμένου τυρογάλακτος το pH κυμάνθηκε μεταξύ 7 και 7,5 και η αλκαλικότητα μεταξύ 1 και 3 g CaCO₃/L. Επίσης ο λόγος VFA/αλκαλικότητα ήταν πάντα μικρότερος της τιμής 0,3, όπως και απαιτείται για την αποφυγή οξίνισης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Στο Σχήμα 4.5 δίνονται οι συγκεντρώσεις του COD_{in} (οργανικό φορτίο εισόδου) και του COD_{out} (οργανικό φορτίο εξόδου) του αντιδραστήρα. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι το COD_{out} ήταν σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας μικρότερο των 500 mg/L και ανεξάρτητο από το COD_{in}, του οποίου η τιμή εμφάνιζε διακυμάνσεις και κυμαινόταν ανάμεσα στις τιμές 0,7 και 6 g/L. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του COD κυμαινόταν ανάμεσα σε 0,7 έως 3 g/L

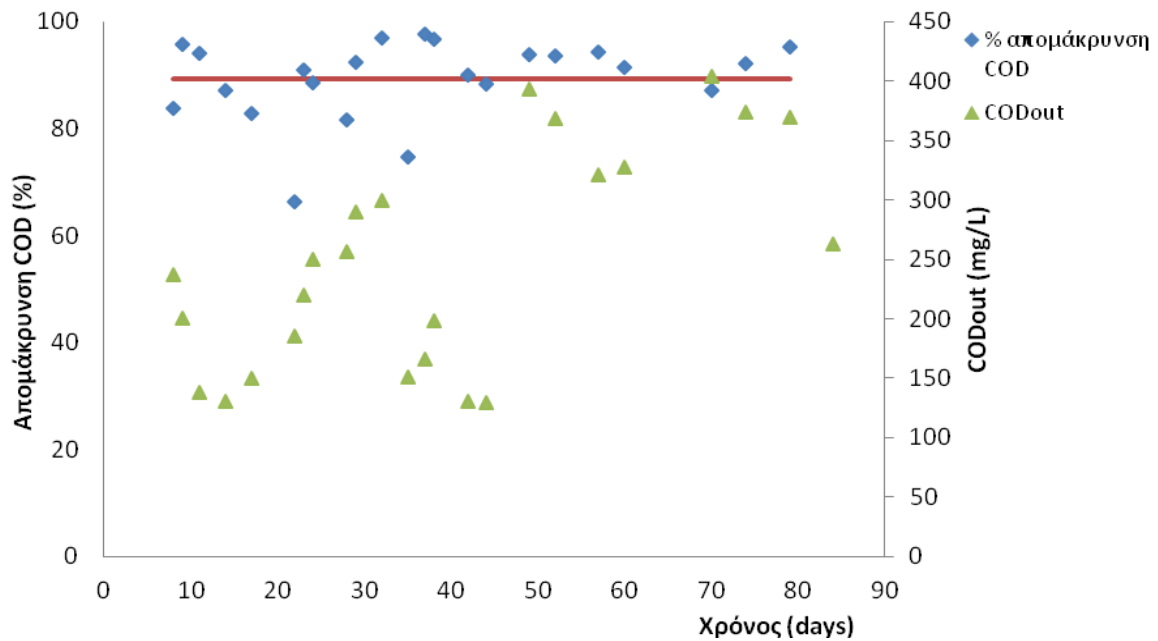
από την πρώτη έως την 28^η ημέρα, ενώ από την 28^η ημέρα και μετά το COD_{in} κυμαινόταν ανάμεσα σε 2 g/L και 6 g/L, με μέση τιμή την 4,3 g/L.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.6, όπου δίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD, η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε ανάμεσα σε 66% και 97%, με μέσο όρο 89% κατά τη διάρκεια της περιόδου λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτή (87 ημέρες). Οι υψηλές τιμές απομάκρυνσης του COD έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, οι Ergüder et al., (2001) μελέτησαν την αναερόβια χώνευση αραιωμένου τυρογάλακτος σε UASB αντιδραστήρα και χρόνο παραμονής μεταξύ 2,1 και 2,5 d και τα αποτελέσματα έδειξαν έως 97% απομάκρυνση του COD. Επίσης, οι Blonskaja and Vaalu (2006), ανέφεραν 98% απομάκρυνση του COD σε απόβλητο τυροκομείου, σε αντιδραστήρα UASB με χρόνο παραμονής 2,5 d.

Οι διακυμάνσεις στη συγκέντρωση του COD_{in} μέσα στη δεξαμενή τροφοδοσίας, μεταξύ της πρώτης και τελευταίας ημέρας τροφοδοσίας (η δεξαμενή τροφοδοσίας τροφοδοτούνταν με νέο απόβλητο κάθε 3 ημέρες), οφείλεται κυρίως στη μη πλήρη ομογενοποίηση του αποβλήτου και κατ' επέκταση στην παραμονή ποσότητας λίπους του αποβλήτου στα τοιχώματα της δεξαμενής.



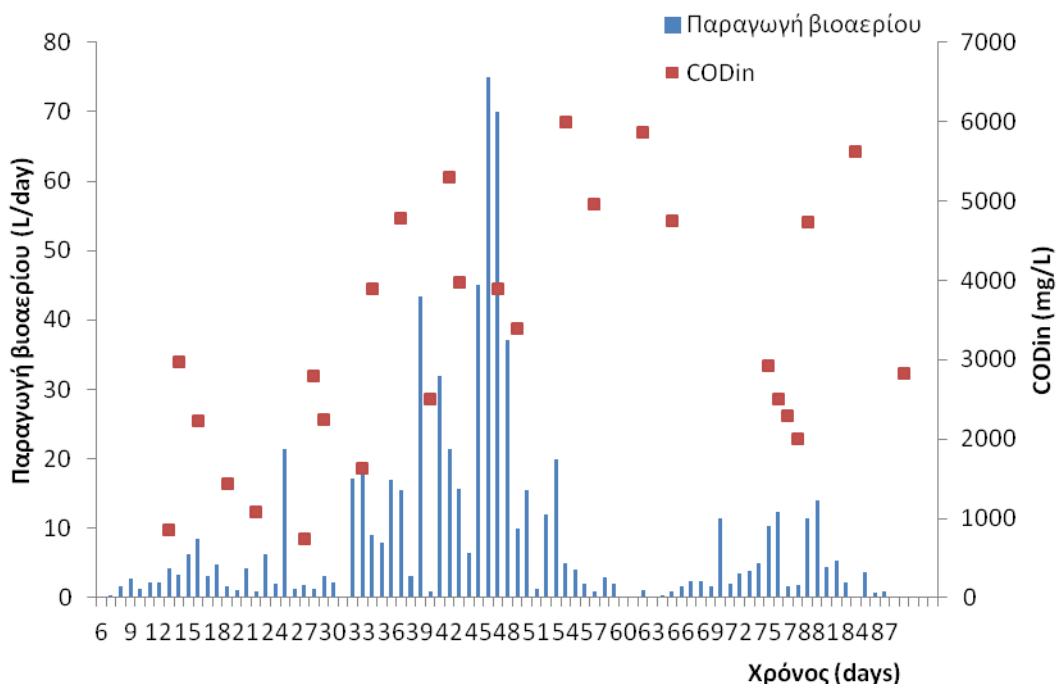
Σχήμα 4.5: Προφίλ συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου εισόδου (COD_{in}) και εξόδου (COD_{out}) του CW στον αντιδραστήρα UASB.



Σχήμα 4.6: Απομάκρυνση (%) του οργανικού φορτίου του CW και προφίλ συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου εξόδου (CODout). Η οριζόντια γραμμή δείχνει τη μέση τιμή απομάκρυνσης του COD.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου η οποία φαίνεται να χωρίζεται σε τρεις περιόδους. Μέχρι την 30^η ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα, η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα, με μέση και μέγιστη τιμή παραγόμενου βιοαερίου τα 3,4 L/d και 21 L/d, αντίστοιχα. Μετά την 30^η ημέρα λειτουργίας έως την 51^η ημέρα ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου αυξήθηκε, με μέση και μέγιστη τιμή τα 23 L/d και 75 L/d, αντίστοιχα. Η αύξηση της παραγωγής βιοαερίου τις συγκεκριμένες ημέρες μπορεί να συνδυαστεί με την αύξηση του οργανικού ρυθμού φόρτισης που επιβάλλεται στον αντιδραστήρα. Βέβαια, από την 52^η ημέρα ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου μειώνεται έχοντας μέση τιμή 4,3 L/d. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από τις μεγάλες διακυμάνσεις που παρατηρούνται στο COD της τροφοδοσίας με τιμές 2 g/L έως 6 g/L.

Σε γενικές γραμμές, η παραγωγή βιοαερίου αυξήθηκε, όταν η συγκέντρωση CODin ήταν μεγαλύτερη από 3 g/L, η οποία αντιστοιχεί σε έναν ρυθμό οργανικής φόρτισης (OLR) 1 g COD/(L·d), ενώ ήταν μικρότερη σε συγκεντρώσεις CODin μικρότερες των 3 g/L. Σύμφωνα με τους Lettinga et al. (1993), όταν οι οργανική φόρτιση ενός αντιδραστήρα UASB είναι μικρότερη από 1-2 gCOD/L·d η παραγωγή του βιοαερίου περιορίζεται.

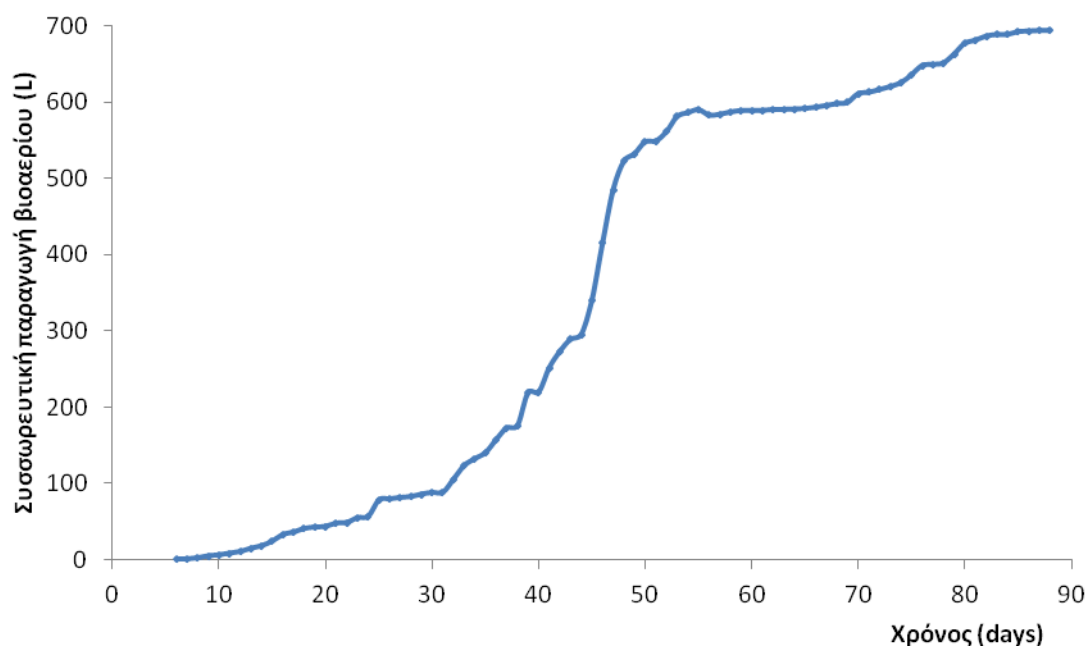


Σχήμα 4.7: Ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (μπλε γραμμές) και προφίλ συγκεντρώσεων του οργανικού φορτίου εισόδου (CODin) κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB με τροφοδοσία CW.

Η αθροιστική παραγωγή βιοαερίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8, όπου φαίνεται ότι η παραγωγή του ξεκίνησε την 6^η ημέρα λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στην αρχή παρατηρείται μικρή παραγωγή βιοαερίου, ακολουθεί αύξηση του ρυθμού παραγωγής και στη συνέχεια ακολουθεί μείωση του ρυθμού παραγωγής, φτάνοντας σε λίγο μεγαλύτερη τιμή από τον αρχικό ρυθμό παραγωγής.

Η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου παρατηρήθηκε την 46^η ημέρα και ισούται με 75 L, εκ των οποίων τα 15 L μόλις αντιστοιχούν σε μεθάνιο και περίπου 50 L σε διοξείδιο του άνθρακα, γιατί με βάση τις μετρήσεις στο παραγόμενο βιοαέριο η περιεκτικότητα σε CH₄ βρέθηκε 20% κ.ο. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση του OPL, η παραγόμενη ποσότητα μεθανίου κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα και είναι μικρότερη από τη θεωρητική τιμή των 0,4 L CH₄/gCOD που υπολογίσθηκε στους 35⁰C. Οι Gelegenis et al. (2007) μελέτησαν την αναερόβια συγχώνευση τυρογάλακτος και αραιωμένης κοπριάς πουλερικών με ρυθμό οργανικής φόρτισης 4,85 gCOD/(L·d), HRT=20 d και όγκο αντιδραστήρα 100 L. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη παραγωγή βιοαερίου έφτασε τα 220 L/d και αντιστοιχεί σε ρυθμό παραγωγής βιοαερίου 2,2 L/(L_R·d). Η τιμή των 220 L/d δικαιολογείται από την υψηλή οργανική φόρτιση με την οποία τροφοδοτείται ο αντιδραστήρας.

Οι Van Haandel and Lettinga (1994) επισημαίνουν ότι σε κάποιες περιπτώσεις αναερόβιας επεξεργασίας σε UASB αντιδραστήρα, παρατηρούνται μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης του COD και ταυτόχρονα μικρή παραγωγή βιοαερίου. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην παγίδευση των στερεών του αποβλήτου στον αντιδραστήρα χωρίς να προλάβουν να υδρολυθούν και στη συνέχεια να παραχθεί μεθάνιο.



Σχήμα 4.8: Αθροιστική παραγωγή βιοαερίου κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα UASB, με τροφοδοσία CW.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν παραπάνω, σχετικά με τη μέση απομάκρυνση του COD και τη μέγιστη παραγωγή και ρυθμό παραγωγής βιοαερίου στον αντιδραστήρα με τροφοδοσία αραιωμένου τυρογάλακτος.

Πίνακας 4.2: Συνοπτικός πίνακας παραμέτρων λειτουργίας των δυο περιόδων του αντιδραστήρα UASB με τροφοδοσία CW, καθώς και μέση απομάκρυνση COD και μέγιστη παραγωγή βιοαερίου.

Ημέρες λειτουργίας	COD _{in} (g/L)	HRT (d)	OLR (g COD/(L·d))	Μέση απομάκρυνση COD (%)	Μέγιστη ημερήσια παραγωγή βιοαερίου (L/d)	Μέγιστος ρυθμός παραγωγής βιοαερίου (L/(L _R ·d))
1 - 30	0,7 – 3	3	0,23 - 1	85,66	21	0,04

31 - 87	2 – 6	3	0,67 - 2	91,74	75	0,14
---------	-------	---	----------	-------	----	------

4.2 Συνοπτικά αποτελέσματα

Η αναερόβια συγχώνευση των αποβλήτων ήταν αρκετά αποτελεσματική διεργασία όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD των αποβλήτων. Συγκεκριμένα, η συγχώνευση των στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα και πρωτοβάθμιου αστικού λύματος οδήγησε σε απομακρύνσεις του COD μεταξύ 35% και 70%, με μέσο όρο 55% κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αντιδραστήρα (71 ημέρες). Επίσης, φάνηκε ότι η λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης μετά την 40^η ημέρα της λειτουργίας του αντιδραστήρα έγινε σχεδόν ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του COD_{in}.

Κατά τη συγχώνευση του αραιωμένου τυρογάλακτος, η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε μεταξύ 66% και 97%, με μέσο όρο 89% κατά τη διάρκεια της περιόδου λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτή (87 ημέρες), έχοντας την τάση για μια σταθερή απομάκρυνση μετά από 40 ημέρες λειτουργίας. Οι συγκεντρώσεις του COD_{out} ήταν σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα μικρότερες των 500 mg/L και ανεξάρτητες από το COD_{in}, του οποίου η τιμή εμφάνιζε διακυμάνσεις και κυμαινόταν ανάμεσα στις τιμές 0,7 και 6 g/L.

Όσον αφορά στην απόδοση της διεργασίας ως προς την παραγωγή βιοαερίου, αυτή δεν ήταν αρκετά αποτελεσματική μιας και η παραγωγή μεθανίου κυμάνθηκε σε μικρότερα επίπεδα από την θεωρητική τιμή και στα δυο διαφορετικά μίγματα αποβλήτων. Γενικά, όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του COD_{in} τόσο μεγαλύτερη ήταν και η παραγωγή βιοαερίου. Στο απόβλητο OPL η παραγωγή βιοαερίου αυξήθηκε σε συγκεντρώσεις COD_{in} μεγαλύτερες από 2,5 g/L, ενώ για το CW η παραγωγή βιοαερίου αυξήθηκε σε συγκεντρώσεις COD_{in} μεγαλύτερες από 3 g/L.

5. Ηλεκτροχημική οξείδωση των αναερόβια επεξεργασμένων αποβλήτων

5.1 Γενικά

Παρά τον σχετικά μεγάλο αριθμό μελετών που ασχολούνται με την ηλεκτροχημική οξείδωση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων, αισθητά λιγότερες αναφορές σχετικά με την επεξεργασία πραγματικού αποβλήτου είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία. Ακόμη λιγότερες είναι οι έρευνες στις οποίες η ηλεκτροχημική οξείδωση αποτελεί το δεύτερο στάδιο επεξεργασίας ενός αποβλήτου που αρχικά έχει υποστεί αναερόβια βιολογική επεξεργασία. Οι Oller et al. (2011) αναφέρουν συνδυαστικές μελέτες βιολογικής και ηλεκτροχημικής οξείδωσης, στις οποίες είτε η ηλεκτρόλυση προηγείται της βιολογικής επεξεργασίας, με σκοπό την αύξηση της βιοαποδόμησης του αποβλήτου και την οξείδωση τοξικών ενώσεων για τους μικροοργανισμούς, είτε αποτελεί το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας με σκοπό την πλήρη ανοργανοποίηση του αποβλήτου.

Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης σε στραγγίσματα ελαιοπυρήνα (OPL) τα οποία έχουν υποστεί αρχικά αναερόβια χώνευση δεν έχει μελετηθεί από άλλους ερευνητές. Οι Grafias et al. (2010) μελέτησαν την οξείδωση του OPL σε μια επεξεργασία δυο σταδίων, όπου το ένα στάδιο ήταν ένας τεχνητός υδροβιότοπος και το άλλο στάδιο η ηλεκτρόλυση σε άνοδο αδάμαντα ενισχυμένου με βόριο. Η χρήση της ηλεκτρόλυσης ως πρώτο στάδιο ακολουθούμενο από τον τεχνητό υδροβιότοπο ήταν λιγότερο αποτελεσματική σε σχέση με το αντίστροφο, με τις τιμές των συνολικών απομακρύνσεων του COD να είναι 81% και 95%, αντίστοιχα.

Ένα παρόμοιο με το OPL απόβλητο, τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (OMW), χρησιμοποιήθηκαν από τους Goncalves et al. (2012) σε ένα συνδυασμό αναερόβιας χώνευσης (ως το πρώτο στάδιο επεξεργασίας) και ηλεκτρόλυσης (ως δεύτερο στάδιο επεξεργασίας) σε ηλεκτρόδιο ανόδου RuO_2 για την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και του χρώματος του αποβλήτου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πραγματοποιήθηκε έως και 88% και 100% απομάκρυνση του εναπομείναντος οργανικού φορτίου και χρώματος, αντίστοιχα, του αναερόβια επεξεργασμένου αποβλήτου, μετά από 45 ώρες ηλεκτρόλυσης με πυκνότητα ρεύματος $6,9 \text{ mA/cm}^2$.

Τα απόβλητα από τη βιομηχανία γάλακτος, και ειδικά αυτά με υψηλή συγκέντρωση στερεών όπως τα απόβλητα των ζώων (dairy manure), υπόκεινται σε αναερόβια επεξεργασία μιας και θεωρούνται υψηλά βιοδιασπώμενα απόβλητα. Ωστόσο, ένα δεύτερο στάδιο

επεξεργασίας επιβάλλεται για να οξειδωθούν και οι μη βιοδιασπώμενες ενώσεις και έτσι να επιτευχθούν τα όρια που θέτει η νομοθεσία για τη διάθεση των αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες. Οι Ihara et al. (2006) εφάρμοσαν την ηλεκτρόλυση σε αναερόβια επεξεργασμένο απόβλητο ιλύος από την βιομηχανία γάλακτος οργανικού φορτίου 7 g/L. Συγκρίθηκαν δυο υλικά ανόδου, μίγμα οξειδίων ρουθηνίου και ιριδίου (RuO_2 και IrO_2) και οξείδιο του μολύβδου επιστρωμένο με τιτάνιο (Ti/PbO_2). Με την άνοδο Ti/PbO_2 πραγματοποιήθηκε 70% απομάκρυνση του οργανικού φορτίου μετά από 9 h ηλεκτρόλυσης.

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει κάποια αναφορά σχετικά με την ηλεκτρόλυση επεξεργασμένου αναερόβια τυρογάλακτος (CW), δηλαδή απόβλητο τυροκομείου με μικρότερη συγκέντρωση στερεών σε σχέση με τη λάσπη που προαναφέρθηκε.

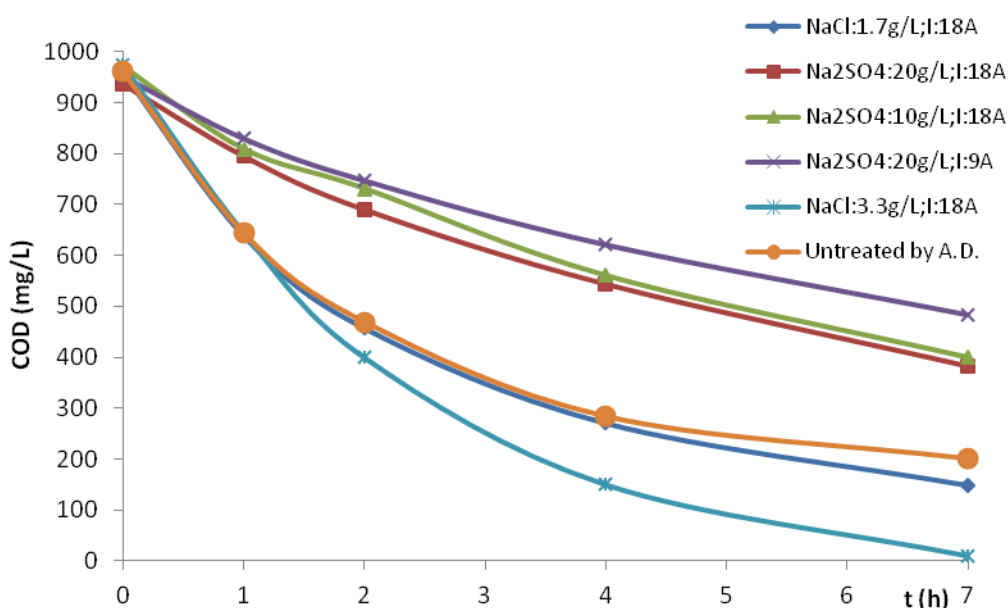
Η πειραματική μελέτη που ακολουθεί διερευνά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στα α) στραγγίσματα ελαιοπυρήνα (OPL) αραιωμένα με πρωτογενές αστικό λύμα και β) στα απόβλητα τυροκομείου αραιωμένα με το ίδιο αστικό λύμα, τα οποία έχουν ήδη υποστεί αναερόβια επεξεργασία, στις συνθήκες που αναλύονται στο προηγούμενο κεφάλαιο. Συγκεκριμένα, μελετάται το πώς επηρεάζει η προσθήκη δυο ηλεκτρολυτών, Na_2SO_4 και NaCl , και η διαφορετική πυκνότητα ρεύματος την απομάκρυνση του εναπομείναντος οργανικού φορτίου (COD) και του χρώματος των αποβλήτων. Επίσης, προσδιορίζονται ποιοτικά και ποσοτικά τα οργανοχλωριωμένα παραπροϊόντα από την προσθήκη NaCl που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Τέλος, μετράται η οικοτοξικότητα των δειγμάτων, πριν και μετά την ηλεκτρόλυση, με τη χρήση των μικροοργανισμών *A.salina*.

5.1.1 Ηλεκτροχημική οξείδωση των αναερόβια επεξεργασμένων στραγγισμάτων του ελαιοπυρήνα

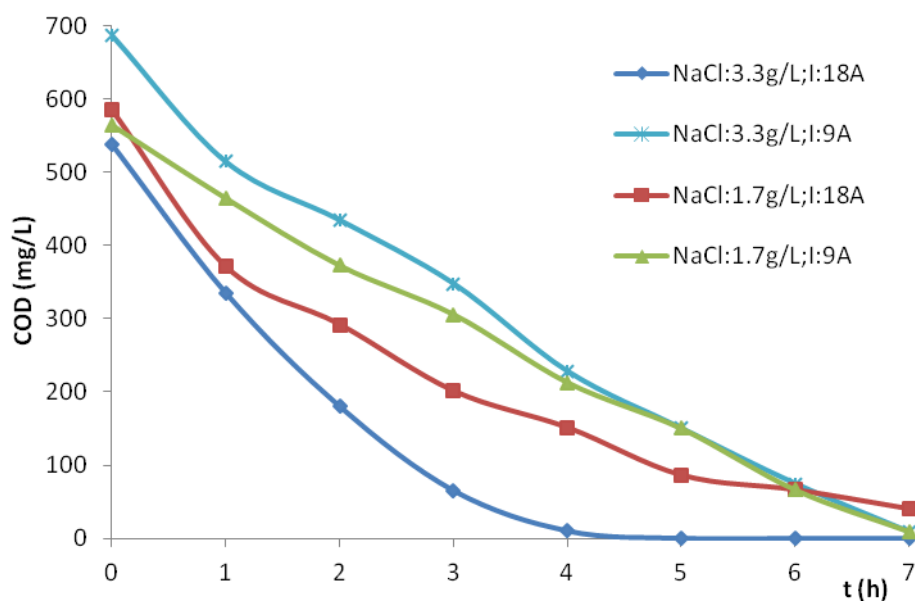
Μετά την αναερόβια επεξεργασία τους τα απόβλητα υπόκεινται σε ηλεκτροχημική οξείδωση για την περαιτέρω μείωση των επιπέδων του COD και του χρώματος. Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 φαίνονται οι μειώσεις των συγκεντρώσεων του COD ως προς το χρόνο σε δυο σειρές πειραμάτων, όπου οι αρχικές συγκεντρώσεις COD κυμαίνονταν στην πρώτη σειρά πειραμάτων μεταξύ 936 και 975 mg/L και στη δεύτερη μεταξύ 565 και 688 mg/L. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.1 (πρώτη σειρά πειραμάτων), μετά από 7 h και ένταση ρεύματος 18 A (ή 257 mA/cm^2 πυκνότητα ρεύματος) πραγματοποιήθηκε μείωση του COD 100% και 85% με αλατότητα 3,3 g/L και 1,7 g/L NaCl , αντίστοιχα. Με τη χρήση του Na_2SO_4 σε συγκεντρώσεις 10 g/L και 20 g/L οι μειώσεις του COD ήταν περίπου 60%, μικρότερες από

τη χρήση NaCl ως ηλεκτρολύτη. Το πείραμα με 20 g/L Na₂SO₄ έγινε και σε ρεύμα των 9 A (ή 129 mA/cm² πυκνότητα ρεύματος) με αποτέλεσμα μια μικρή μείωση της απομάκρυνσης του COD από 60% σε 50%. Η μείωση στην απομάκρυνση του COD κατά τη χρήση Na₂SO₄ αποδεικνύει το ρόλο της έμμεσης οξείδωσης που προκαλείται από τα πρωτογενή (μοριακό οξυγόνο, ελεύθερο χλώριο και υπεροξείδιο του υδρογόνου) και δευτερογενή οξειδωτικά (διοξείδιο του χλωρίου και όζον) που παράγονται με τη χρήση NaCl. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Frontistis et al., 2011, Rodriguez et al., 2009) κατά τη χρήση του Na₂SO₄ παράγονται οι ρίζες S₂O₈²⁻ (persulfate) που πιθανόν δρουν ως οξειδωτικά για κάποιους οργανικούς ρύπους.

Σύμφωνα με τους Kapalka et al. (2009), το ανοδικό ηλεκτρόδιο BDD έχει την ικανότητα να παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου που προκαλούν τις αντιδράσεις οξείδωσης, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μια επιφάνεια μόλις λίγα νανόμετρα μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι ρίζες σχηματίζονται γρήγορα και είναι πολύ δραστικές λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασής τους με το BDD, προωθώντας έτσι την ανοργανοποίηση του οργανικού κλάσματος των αποβλήτων.



Σχήμα 5.1: Συγκέντρωση COD ως προς το χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο OPL, με διαφορετικό είδος και συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και ένταση ρεύματος (πρώτη σειρά πειραμάτων).



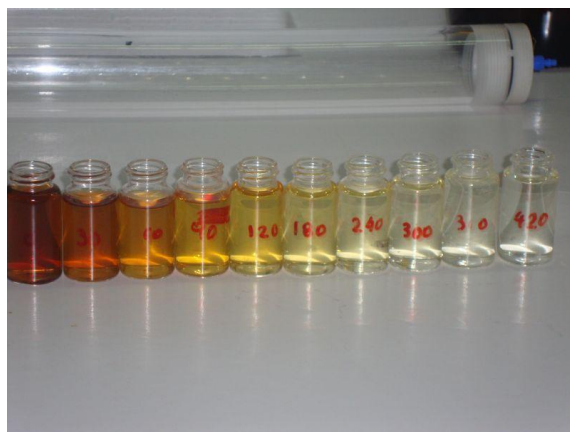
Σχήμα 5.2: Συγκέντρωση COD ως προς το χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο OPL, με διαφορετικές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη NaCl και ένταση ρεύματος (δεύτερη σειρά πειραμάτων).

Ένα πρόσθετο πείραμα διεξήχθη σε ένταση ρεύματος 18 A και 3,3 g/L NaCl, όπου το απόβλητο, αρχικού COD 1 g/L, δεν είχε υποστεί αναερόβια επεξεργασία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1, η απομάκρυνση του COD μετά από 7 h ήταν 79%, σε αντίθεση με την πλήρη απομάκρυνση του COD που παρατηρήθηκε κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση στις ίδιες συνθήκες του επεξεργασμένου αναερόβια δείγματος. Έτσι προκύπτει ότι οι ουσίες που περιέχονται στο απόβλητο μετά την αναερόβια χώνευση είναι λιγότερο ανθεκτικές στην ηλεκτροχημική οξείδωση από τις ουσίες που περιέχονται αρχικά στο OPL, δηλώνοντας το σημαντικό ρόλο της σύστασης του αποβλήτου πριν την επεξεργασία του.

Όσον αφορά στον αποχρωματισμό των λυμάτων, η ηλεκτροχημική οξείδωση ήταν μια μέθοδος αποτελεσματική. Το απόβλητο πριν την ηλεκτρόλυση είχε χρώμα 3450-3600 TCU ενώ μετά 50-100 TCU, με χρήση NaCl ως ηλεκτρολύτη. Μόνο στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν 10 g/L και 20 g/L Na_2SO_4 και ένταση ρεύματος 18 και 9 A αντίστοιχα, το χρώμα στην έξοδο ήταν 175 TCU και 375 TCU, αντίστοιχα· τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι μεν μικρότερο από τα ποσοστά απομάκρυνσης χρώματος με χρήση NaCl ως ηλεκτρολύτη, αλλά εξακολουθεί να είναι υψηλό (σχεδόν 90%). Στο Σχήμα 5.3 φαίνεται ο αποχρωματισμός

του αποβλήτου OPL από δείγματα που λαμβάνονται σταδιακά κατά τη διάρκεια των 7 ωρών της ηλεκτροχημικής οξείδωσης, σε συνθήκες 20 g/L Na₂SO₄ και ένταση ρεύματος 18A.

Όπως προαναφέρθηκε, μια δεύτερη σειρά πειραμάτων ηλεκτροχημικής οξείδωσης πραγματοποιήθηκε για να μελετηθούν οι απομακρύνσεις COD και DOC, ο σχηματισμός των παραπροϊόντων οξείδωσης και η οικοτοξικότητά τους. Αυτά τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με NaCl ως ηλεκτρολύτη σε δυο συγκεντρώσεις, 1,7 g/L και 3,3 g/L, και δύο τιμές της έντασης του ρεύματος, 9 και 18 A, ενώ η αρχική συγκέντρωση COD κυμαινόταν μεταξύ 565 και 688 mg/L. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2, η ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL σε ένταση ρεύματος 18 A οδήγησε σε 74% και 100% απομάκρυνση COD μετά από 4 h σε 1,7 g/L και 3,3 g/L αλατότητα, αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές στα 9 A ήταν 62% και 67%. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, σχεδόν πλήρη απομάκρυνση COD παρατηρήθηκε μετά από 7 h οξείδωσης. Σε αντίθεση με το COD, οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) εμφανίζουν μικρότερη μείωση κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης (Σχήμα 5.4).



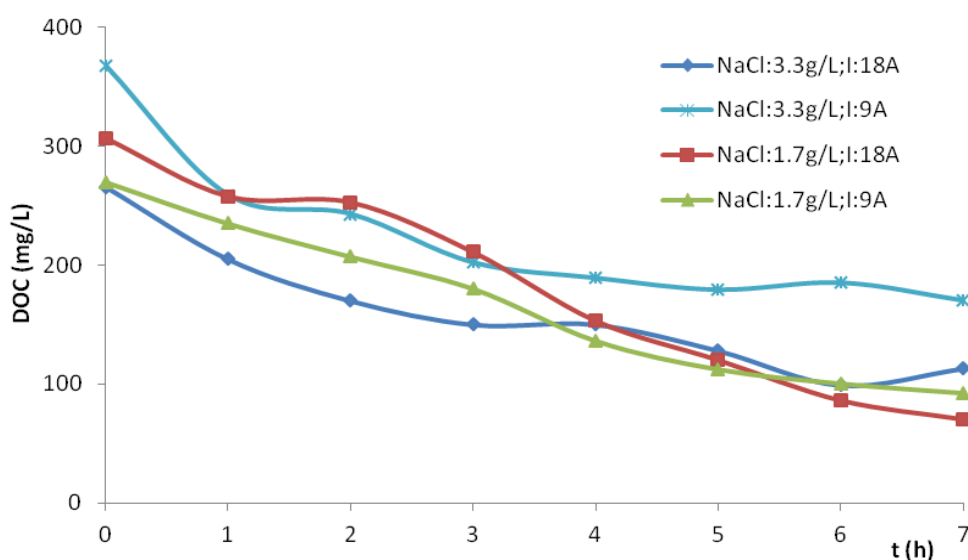
Σχήμα 5.3: Αποχρωματισμός του αποβλήτου OPL κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε συνθήκες 2% w/v Na₂SO₄ και ένταση ρεύματος 18A.

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά της ανόδου BDD είναι η ιδιότητά της να προκαλεί πλήρη ανοργανοποίηση στο οργανικό κλάσμα του αποβλήτου, και συνεπώς να παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Στο Σχήμα 5.5 δίνεται η μετατροπή του DOC σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του COD, κατά τη διάρκεια εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης και τις πειραματικές συνθήκες του Σχήματος 5.2. Η οριζόντια διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει την περίπτωση της ιδανικής μερικής οξείδωσης, όπου το COD μειώνεται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, ενώ παράλληλα το DOC παραμένει αμετάβλητο (μετατροπή του οργανικού φορτίου σε περισσότερες οξειδωμένες ενώσεις χωρίς να γίνεται

παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα). Η διαγώνια διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει την περίπτωση της ιδανικής ολικής οξείδωσης, όπου το COD και το DOC μειώνονται γραμμικά (γρήγορη μετατροπή των οργανικών σε διοξείδιο του άνθρακα). Στην περίπτωση του OPL, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5, η ηλεκτροχημική οξείδωση στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες ακολουθεί περισσότερο την πλήρη οξείδωση του αποβλήτου (τα περισσότερα από τα σημεία δεδομένων είναι κοντά στη διαγώνιο γραμμή). Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνεται και με την εύρεση της παραμέτρου μ (Jochimsen and Jekel, 1997), η οποία αντιστοιχεί στο βαθμό του COD που απομακρύνεται μέσω μερικής οξείδωσης και δίνεται από την εξίσωση (5.1):

$$\mu = \frac{COD_{partial}}{COD_o - COD}, \text{ όπου } COD_{partial} = COD_o \frac{DOC}{DOC_o} - COD \quad (5.1)$$

Η παράμετρος μ προσεγγίζει την τιμή 0, όταν κυριαρχεί η ολική οξείδωση, και την τιμή 1, όταν συμβαίνουν κυρίως αντιδράσεις μερικής οξείδωσης. Στο Σχήμα 5.6, όπου παρουσιάζεται το ποσοστό της μερικής οξείδωσης (δείκτης μ) σε συνάρτηση με το χρόνο, φαίνεται ότι κυριαρχεί η ολική οξείδωση του αποβλήτου, αφού ο δείκτης μ είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μικρότερος από 0,5 (δηλαδή περισσότερο από το 50% της συνολικής απομάκρυνσης COD οφείλεται σε αντιδράσεις ολικής οξείδωσης).

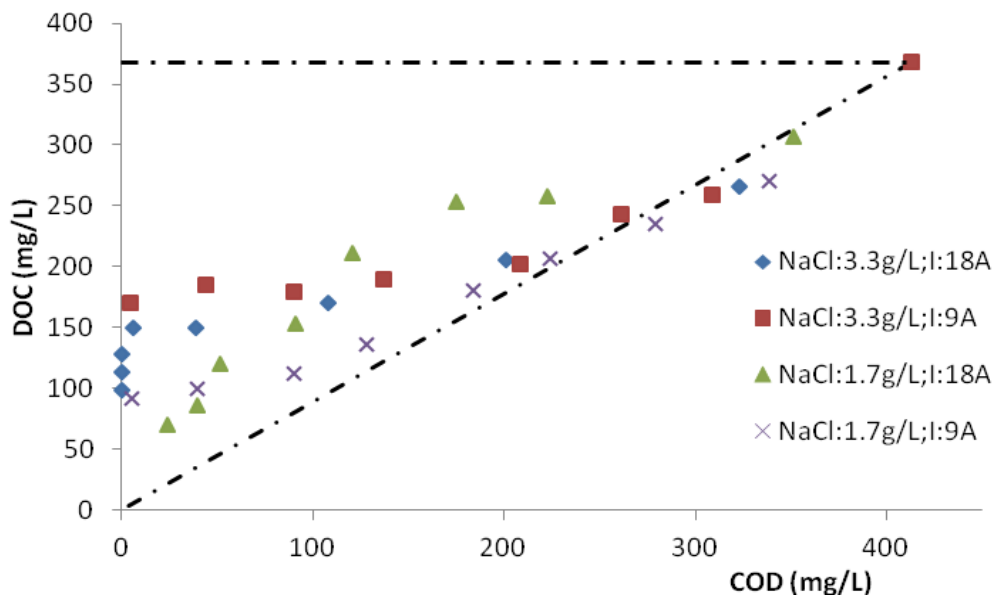


Σχήμα 5.4: Συγκέντρωση DOC ως προς το χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο OPL, με διαφορετικές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη NaCl και ένταση ρεύματος.

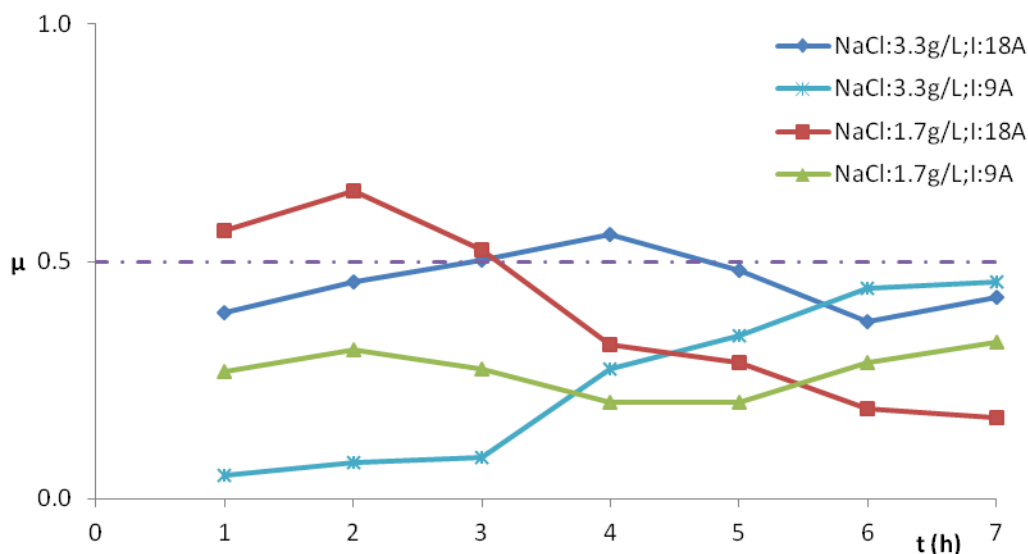
Σχετικά με την τάξη της αντίδρασης που ακολουθεί η μείωση του COD και DOC, θεωρείται ότι η αντίδραση ακολουθεί ψευδο-πρώτης τάξης κινητική (τυπική για την ηλεκτροχημική οξείδωση των αποβλήτων χαμηλής συγκέντρωσης (Mavros et al. 2008). Οι σταθερές k , υπολογίζονται με βάση τα δεδομένα των Σχημάτων 5.2 και 5.4 και την εξίσωση:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{app}c \Leftrightarrow \ln \frac{c_o}{c} = k_{app}t \quad (5.2)$$

όπου c είναι η συγκέντρωση του COD ή του DOC και K_{app} είναι η φαινομενική κινητική σταθερά. Οι μέσες τιμές είναι $1,74 \pm 0,16 \text{ min}^{-1}$ και $4,6 \pm 2,3 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ για το COD και DOC, αντίστοιχα, που δείχνει μια απόκλιση έως και μία τάξη μεγέθους.



Σχήμα 5.5: Διακύμανση των συγκεντρώσεων του DOC σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις του COD, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, όπου φαίνεται ότι κυριαρχεί η ολική οξείδωση του αποβλήτου.



Σχήμα 5.6: Διακύμανση του δείκτη μ κατά τη διάρκεια εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.

5.1.2 Σχηματισμός οργανοχλωριωμένων ενώσεων κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL και υπολογισμός οικοτοξικότητας

Στη συνέχεια μετρήθηκαν, ποιοτικά και ποσοτικά, τα οργανοχλωριωμένα παραπροϊόντα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του αποβλήτου. Στα Σχήματα 5.7-5.11 φαίνεται η εξέλιξη των συγκεντρώσεων του συνόλου των τριαλογονομεθανίων (THMs), των αλογονοκιτριλίων (HANs), των αλογονοκετόνων (HKs), του 1,2-διχλωροαιθανίου (1,2-DCA) και της χλωροπικρίνης (chloropicrin), καθώς και η εξάρτησή τους από την ένταση του ρεύματος και την αλατότητα του αποβλήτου.

Το ενεργό ή διαθέσιμο χλώριο (Cl_2 , HOCl , OCl^-) που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση των αποβλήτων σε άνοδο BDD σχηματίζεται με γρήγορο ρυθμό όταν ξεκινάει η ηλεκτρόλυση, παράλληλα με τη μείωση των ιόντων χλωρίου (Cl^-) που υπάρχουν λόγω της προσθήκης NaCl και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά με την αύξηση των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων (Bergmann and Rollin, 2007).

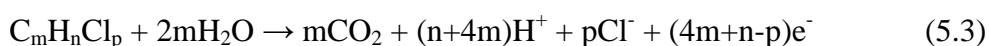
Το χλωροφόρμιο ήταν η ένωση που ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τα υπόλοιπα τριαλογονομεθάνια, αλλά και σε σχέση με το σύνολο των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν, αποτελώντας κατά μέσο όρο το 80% της συνολικής παραγωγής τους. Όσον αφορά στα αλογονοκιτρίλια και τις αλογονοκετόνες, ανιχνεύθηκαν σε συγκεντρώσεις

μικρότερες των 580 $\mu\text{g/L}$ και 350 $\mu\text{g/L}$, αντίστοιχα. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις κυμάνθηκε η παραγωγή του 1,2-διχλωροαιθανίου και της χλωροπικρίνης. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι συγκεντρώσεις των ανωτέρω παραπροϊόντων υπερβαίνουν τις μέγιστες τιμές των 80 $\mu\text{g/L}$, 80 $\mu\text{g/L}$ και 5 $\mu\text{g/L}$ για τα THMs, HANs και 1,2-DCA, αντίστοιχα, που ορίζονται από τον αμερικάνικο φορέα προστασίας του περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency, USEPA 2006) αλλά και τα όρια των 40 $\mu\text{g/L}$, 5 $\mu\text{g/L}$ και 3 $\mu\text{g/L}$ για τα χλωροφόρμιο, βρωμοδιχλωρομεθάνιο και 1,2-διχλωροαιθάνιο, αντίστοιχα, που ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και αφορούν στην ύπαρξη αυτών των ενώσεων στο πόσιμο νερό.

Γενικά, οι συγκεντρώσεις αυτών των ενώσεων ήταν αναμενόμενο να εξαρτώνται τόσο από την αλατότητα όσο και την ένταση του ρεύματος, επειδή οι δύο αυτοί παράγοντες επηρεάζουν και την κινητική της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του αποβλήτου. Η παρατεταμένη ηλεκτροχημική οξείδωση φάνηκε να μειώνει τις συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων, στις περισσότερες περιπτώσεις μετά τις 5 h οξείδωσης, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τις συγκεντρώσεις του COD και DOC (Σχήματα 5.2 και 5.4).

Τα τελευταία χρόνια υπάρχουν μελέτες σχετικά με τη μείωση των οργανοχλωριωμένων ενώσεων, οι οποίες παράγονται κατά τη χλωρίωση του νερού ή τη χρήση χλωρίου για τη μείωση του οργανικού φορτίου ενός αποβλήτου (Huang et al., 2014). Συγκεκριμένα, οι Fiori et al. (2005) μελέτησαν την αναγωγή των πολυχλωροαιθανίων και πολυχλωρομεθανίων σε ηλεκτρόδιο καθόδου από άργυρο, οι Randazzo et al. (2011) μελέτησαν την ηλεκτροχημική οξείδωση του 1,2-διχλωροαιθανίου σε άνοδο BDD προτείνοντας και τους πιθανούς μηχανισμούς αποδόμησης του, και οι Scialdone et al. (2008) την οξείδωση του 1,2-διχλωροαιθανίου δοκιμάζοντας διαφορετικά υλικά ανόδου, εκ των οποίων το ηλεκτρόδιο BDD ήταν αυτό που προκάλεσε τη μεγαλύτερη μείωση. Η ίδια επιστημονική ομάδα (Scialdone et al., 2010) συνδύασε την άνοδο από BDD και την κάθοδο από Ag και εφαρμόζοντας πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm^2 κατάφερε την αύξηση της απομάκρυνσης του 1,2-διχλωροαιθανίου, αρχικής συγκέντρωσης 4 mM από δείγμα νερού που είχε υποστεί χλωρίωση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης οι πιθανοί μηχανισμοί μείωσης των χλωριωμένων αλειφατικών υδρογονανθράκων στα υγρά απόβλητα (Scialdone et al., 2010) είναι:

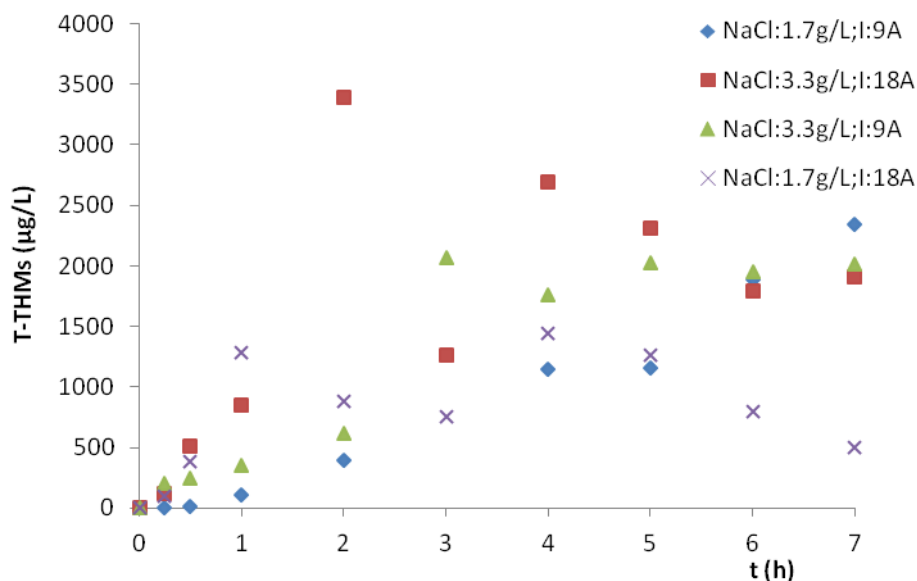
- Οξείδωση σε διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση (5.3):



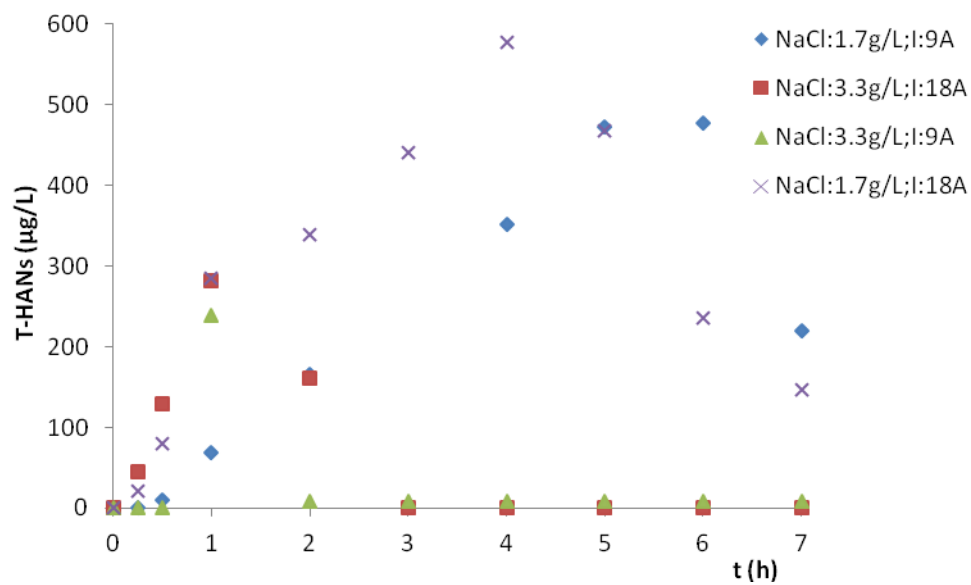
- Αναγωγή σε μη χλωριωμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες σύμφωνα με την αντίδραση (5.4):



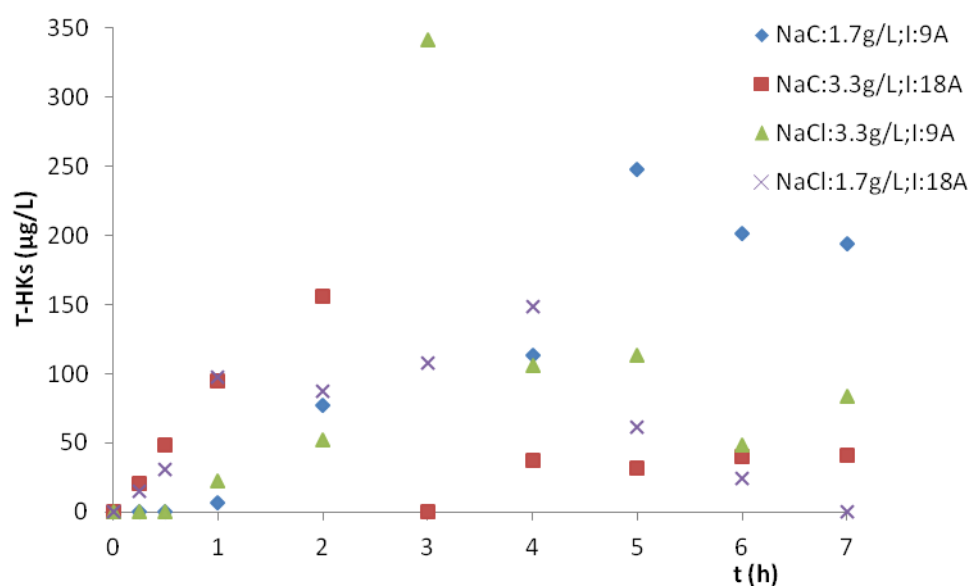
Οι Li and Ni (2012) μελέτησαν την παραγωγή του χλωροφορμίου που παράγεται ως παραπροϊόν κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση υδατικού διαλύματος ρισορκινόλης (resorcinol). Το ανοδικό ηλεκτρόδιο του ηλεκτρολυτικού κελιού ήταν κατασκευασμένο από αδάμαντα ενισχυμένο με βόριο και νιόβιο (Nb/BDD) και το καθοδικό από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το χλωροφόρμιο αυξάνεται τις 2 πρώτες ώρες της ηλεκτρόλυσης, ενώ η συγκέντρωσή του μειώνεται με παρατεταμένη ηλεκτρόλυση μέχρι μηδενισμού μετά από 22 ώρες.



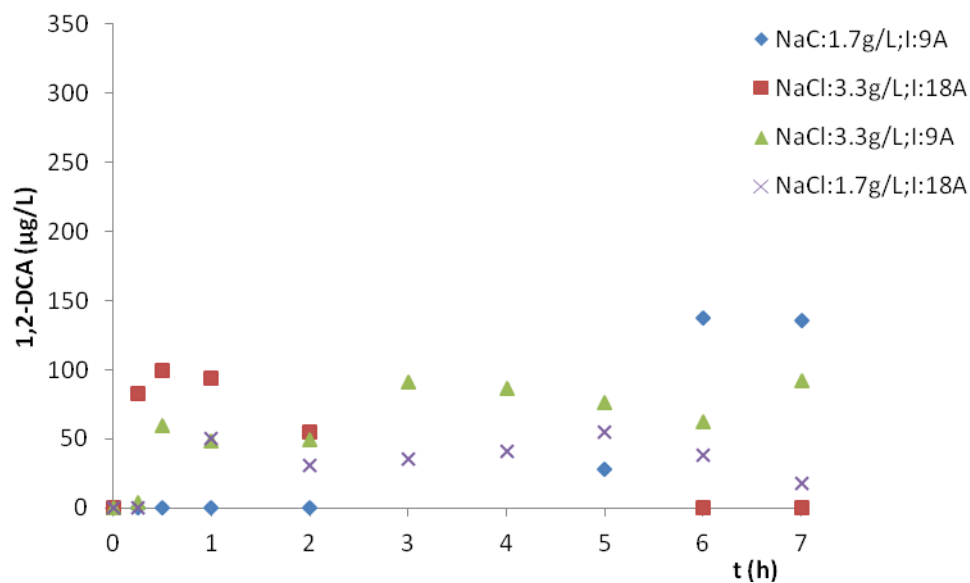
Σχήμα 5.7: Συγκέντρωση των THMs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.



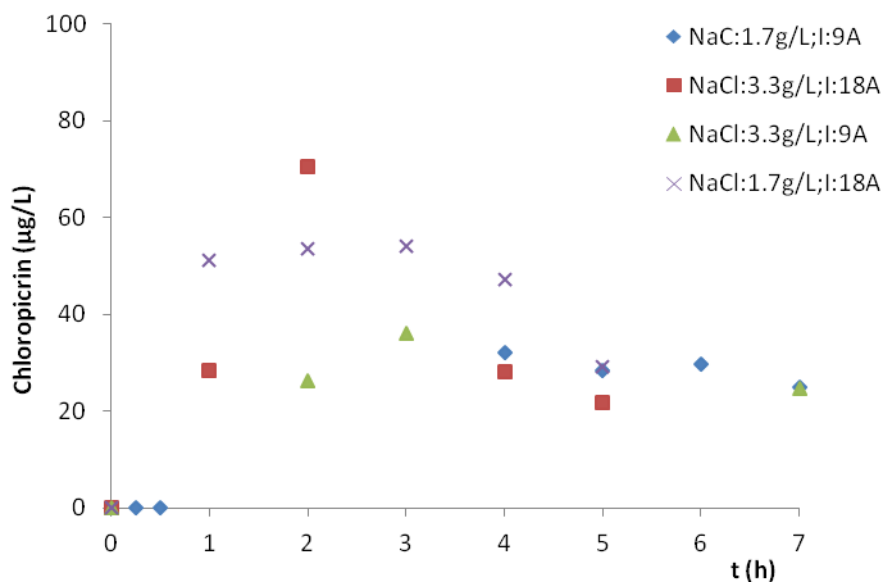
Σχήμα 5.8: Συγκέντρωση των HANs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.



Σχήμα 5.9: Συγκέντρωση των HKs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.



Σχήμα 5.10: Συγκέντρωση του 1,2- διχλωροαιθανίου κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.



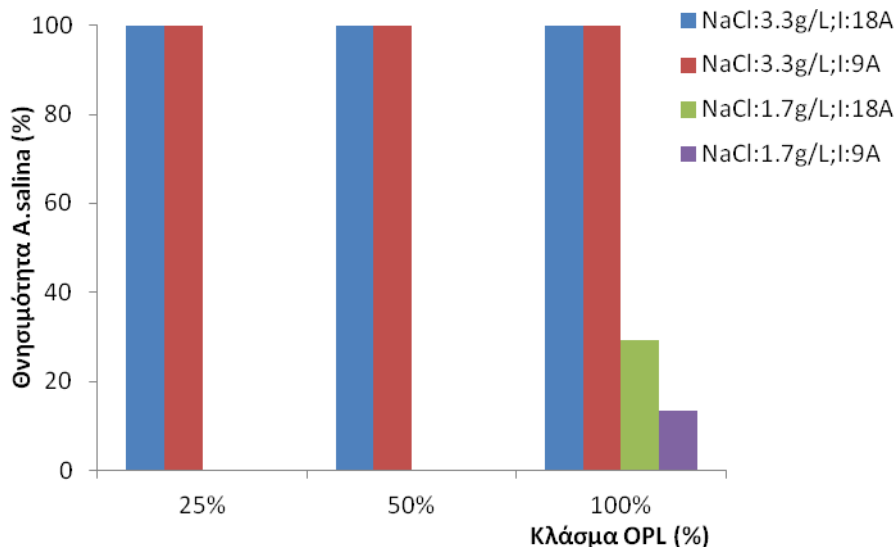
Σχήμα 5.11: Συγκέντρωση της χλωροπικρίνης κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.

Η οικοτοξικότητα των δειγμάτων, που είχαν ήδη υποβληθεί σε 7 h ηλεκτροχημική οξείδωση, στις συγκεντρώσεις αλατότητας και έντασης ρεύματος που προαναφέρθηκαν, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.12, για τις διάφορες αραιώσεις του αποβλήτου. Στην υψηλή

συγκέντρωση αλατότητας, 3,3 g/L, τα δείγματα ήταν τοξικά ακόμη και σε αραιώση 1 προς 4 (25% απόβλητο και 75% νερό). Από την άλλη, σε χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, 1,7 g/L, το απόβλητο ήταν μη τοξικό ή εν μέρει τοξικό, ανάλογα με την αραιώση και την ένταση του ρεύματος. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή του συγκεκριμένου οργανισμού *A.salina* έγινε γιατί είναι ένας θαλάσσιος οργανισμός που αντέχει στην αλατότητα. Οπότε, η θνησιμότητα της *A.salina* θα οφείλεται στο υπολειμματικό χλώριο και τα οργανοχλωριωμένα παραπροϊόντα που παράγονται κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση.

Παρόλο που η οικοτοξικότητα δεν μπορεί να συνδεθεί άμεσα με τις συγκεντρώσεις των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων (Σχήματα 5.7-5.11) εξαιτίας της πολυπλοκότητας της υδατικής μήτρας, είναι πιθανό ότι η οικοτοξικότητα, σε κάποιο βαθμό, οφείλεται στην παραγωγή των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μηδενική οικοτοξικότητα του αναερόβια επεξεργασμένου αποβλήτου πριν υποστεί ηλεκτροχημική οξείδωση (τα δεδομένα δεν εμφανίζονται). Βέβαια είναι γνωστό ότι τα απόβλητα που προέρχονται από παραγωγικές διεργασίες επεξεργασίας του ελαιόκαρπου είναι τοξικά λόγω της περιεκτικότητας τους σε φαινόλες, λιπαρά οξέα, αλδεΐδες και αλκοόλες. Όμως, η βιολογική επεξεργασία του αραιωμένου αποβλήτου πριν την ηλεκτροχημική οξείδωση το καθιστούν μη τοξικό.

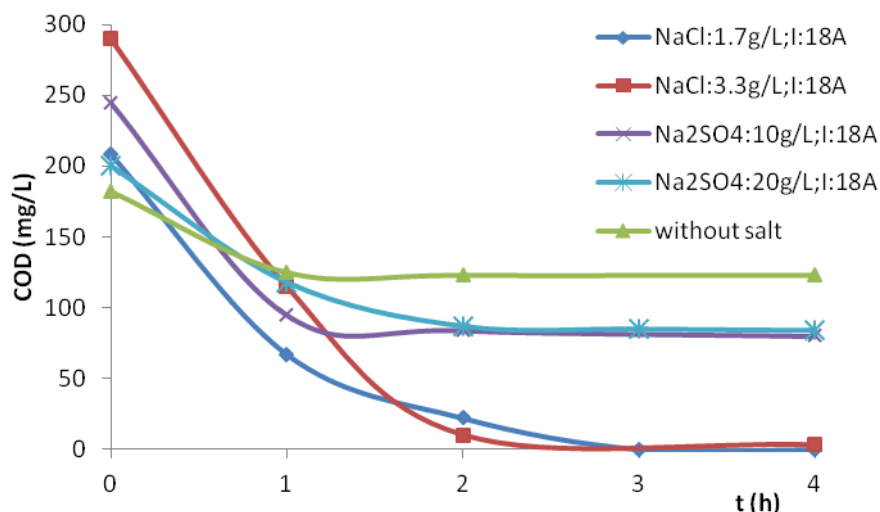
Ωστόσο, σε μεγάλο βαθμό, η θνησιμότητα των *A.salina* οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου, ειδικά στην περίπτωση συγκέντρωσης 3,3 g/L NaCl που η τιμή του ήταν περίπου 650 mg/L για τις δυο εντάσεις ρεύματος. Για 1,7 g/L NaCl το επίπεδο του υπολειμματικού χλωρίου ήταν 70 και 53 mg/L, στα 18 A και 9 A, αντιστοίχως. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που δίνονται στα Σχήματα 5.7-5.11 και Σχήμα 5.12 είναι προφανές ότι η οικοτοξικότητα των λυμάτων είναι πιο πιθανό να έχει επηρεαστεί από το υπολειμματικό χλώριο και όχι από τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις.



Σχήμα 5.12: Οικοτοξικότητα αποβλήτου OPL διαφορετικών αραιώσεων στην *A.salina*, μετά την ηλεκτροχημική του οξείδωση.

5.1.3 Ηλεκτροχημική οξείδωση του αναερόβια επεξεργασμένου τυρογάλακτος

Όπως και με το OPL έτσι και με το απόβλητο του τυροκομείου (CW), το αναερόβια επεξεργασμένο ρεύμα υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία στο ηλεκτρολυτικό κελί με την άνοδο BDD. Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων, Σχήματα 5.13 και 5.14. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, η συγκέντρωση του COD του αποβλήτου κυμαινόταν μεταξύ 182 και 290 mg/L. Έγινε η προσθήκη αλάτων, NaCl και Na₂SO₄ ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητα του αποβλήτου σε 6,5 dS/m και η ένταση ρεύματος ρυθμίστηκε στα 18 A. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.13 η απομάκρυνση του COD ήταν 97% και 89% μετά από 2 h οξείδωσης στα 18 A και σε συγκεντρώσεις 3,3 g/L και 1,7 g/L NaCl, αντίστοιχα, και μειώθηκε σε 66%, όταν το NaCl αντικαταστήθηκε από Na₂SO₄ συγκέντρωσης 10 g/L. Διπλασιάζοντας τη συγκέντρωση του Na₂SO₄ το ποσοστό μείωσης της απομάκρυνσης του COD παρουσίασε μικρή μείωση (10%), το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες σχετικά με την ηλεκτροχημική οξείδωση μικρορύπων (Frontistis et al. 2011) και στραγγισμάτων χώρων υγειονομικής ταφής (Turro et al. 2011).



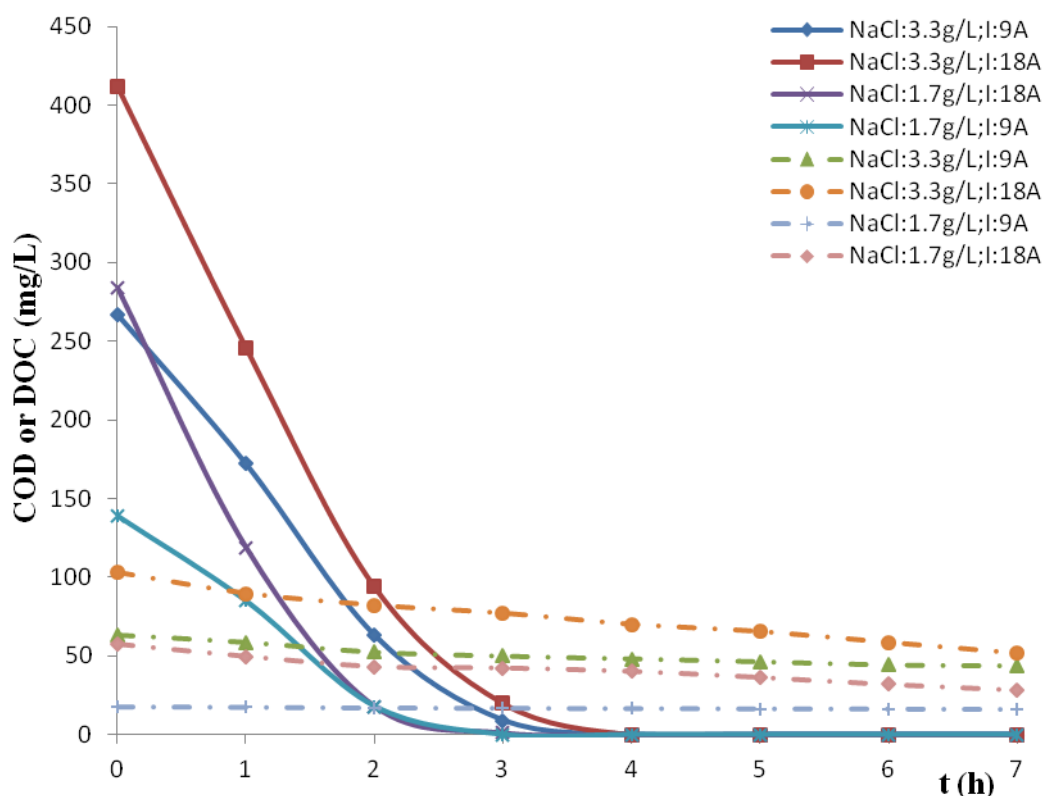
Σχήμα 5.13: Συγκέντρωση του οργανικού φορτίου (COD) ως προς τον χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο CW, με διαφορετικό είδος και συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη (πρώτη σειρά πειραμάτων).

Η προσθήκη NaCl στο απόβλητο προκάλεσε αύξηση στην απομάκρυνση COD λόγω του ρόλου της έμμεσης οξείδωσης που προκαλείται από τις ρίζες χλωρίου, όπως αναλύθηκε λεπτομερώς και στο θεωρητικό μέρος της διατριβής. Ένα επιπλέον πείραμα διεξήχθη χωρίς την προσθήκη αλατιού, οπότε η εγγενής αγωγιμότητα του αποβλήτου ήταν 2,1 dS/m και αυτό οδήγησε σε 6,5 A του ρεύματος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.13, η απομάκρυνση του COD στις 4 h ήταν 32%, πολύ μικρότερη από την απομάκρυνση που επιτεύχθηκε μετά την προσθήκη κάποιου ηλεκτρολύτη.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση ήταν πολύ αποτελεσματική στον αποχρωματισμό του τυρογάλακτος. Το χρώμα του αποβλήτου στην αρχή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης προσδιορίστηκε σε 1500-2000 TCU, το οποίο μειώθηκε σε 50-100 TCU μετά από 4 h οξείδωσης με NaCl και σε 200 TCU με Na₂SO₄. Ο αποτελεσματικός αποχρωματισμός των βιομηχανικών αποβλήτων με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες, όπως σε απόβλητα ελαιοτριβείων (Kotta et al. 2007), απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας (Tsantaki et al. 2012) και σε στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής (Turro et al. 2011).

Μία δεύτερη σειρά πειραμάτων ηλεκτροχημικής οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν ώστε να μελετηθεί η απομάκρυνση του COD και DOC, ο σχηματισμός οργανοχλωριωμένων ενώσεων και η οικοτοξικότητά τους. Τα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε

δύο συγκεντρώσεις NaCl, 1,7 g/L και 3,3 g/L, και σε δυο τιμές έντασης ρεύματος, 9 A και 18 A. Η αρχική συγκέντρωση COD κυμάνθηκε μεταξύ 139 και 412 mg/L. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.14, η ηλεκτροχημική οξείδωση οδήγησε σε σχεδόν πλήρη απομάκρυνση COD μετά από 3-4 h ανεξάρτητα από το επίπεδο αλατότητας, το αρχικό COD και την ένταση του ρεύματος. Αντίθετα, το διαλυμένο οργανικό κλάσμα του αποβλήτου (DOC) δεν οξειδώθηκε πλήρως, αλλά παρατηρείται μερική μείωσή του, ακόμη και μετά από παρατεταμένη οξείδωση (7 h λειτουργίας του κελιού). Επίσης, παρατηρείται αύξηση της μετατροπής του DOC με την αύξηση του ρεύματος. Για παράδειγμα, 50% απομάκρυνση DOC επιτεύχθηκε και στις δυο συγκεντρώσεις NaCl στα 18 A, ενώ στα 9 A, η μείωση ήταν 12% και 31% στη χαμηλή συγκέντρωση NaCl (1,7 g/L) και στην υψηλή (3,3 g/L), αντίστοιχα.

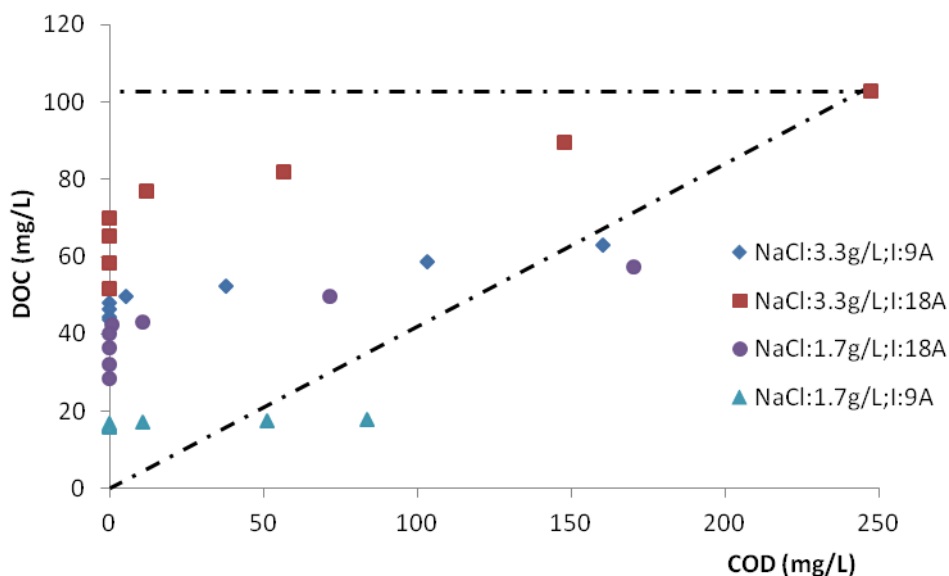


Σχήμα 5.14: Συγκέντρωση του COD (συμπαγείς γραμμές) και DOC (διακεκομμένες γραμμές) ως προς τον χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στο αναερόβια επεξεργασμένο CW, με διαφορετικές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη NaCl και ένταση ρεύματος (δεύτερη σειρά πειραμάτων).

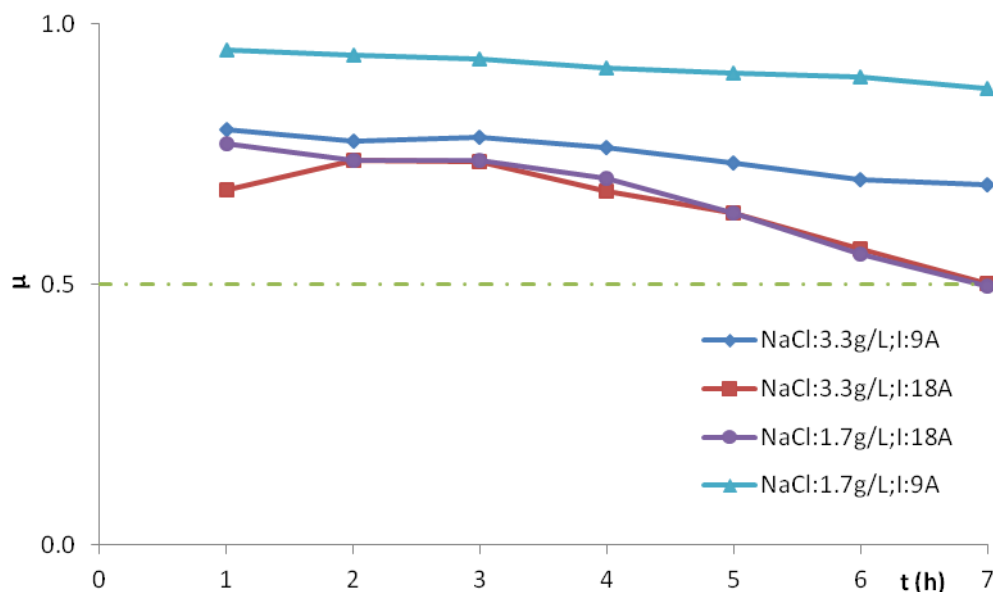
Οι συγκεντρώσεις του DOC σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις του COD φαίνονται στο Σχήμα 5.15, όπου διαπιστώνεται ότι κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW

συμβαίνει κυρίως μερική και όχι ολική οξείδωση του αποβλήτου. Δηλαδή οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε πιο οξειδωμένες ενώσεις (υψηλή μείωση του COD) χωρίς περαιτέρω οξείδωση σε διοξείδιο του άνθρακα (χαμηλή έως μέτρια μείωση του DOC). Η ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς της μερικής και ολικής οξείδωσης του αποβλήτου, όπως προαναφέρθηκε και στην ενότητα του αποβλήτου OPL, δίνεται μαθηματικά με το δείκτη μ . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.16, είναι κυρίαρχη η μερική οξείδωση, αφού στις περισσότερες περιπτώσεις η τιμή της παραμέτρου μ είναι μεγαλύτερη από 0,5 (δηλ. περισσότερο από το 50% της συνολικής απομάκρυνσης COD οφείλεται σε μερική οξείδωση του αποβλήτου). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW δεν γίνεται ολική οξείδωση του οργανικού κλάσματος του αποβλήτου, όπως γίνεται με άλλα απόβλητα που υπόκεινται σε ηλεκτροχημική οξείδωση με άνοδο BDD, αλλά κυριαρχεί η μερική οξείδωσή του.

Σχετικά με την τάξη της αντίδρασης που ακολουθεί η μείωση του COD και DOC, θεωρείται ότι η αντίδραση ακολουθεί ψευδο-πρώτης τάξης κινητική, όπως και στο απόβλητο του OPL. Οι κινητικές σταθερές υπολογίζονται με βάση την εξίσωση (5.2) και τα δεδομένα του Σχήματος 5.14. Οι μέσες τιμές είναι $1,44 \pm 0,44 \text{ min}^{-1}$ και $5,5 \pm 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ για το COD και DOC, αντίστοιχα, που δείχνει μια απόκλιση έως και δυο τάξεις μεγέθους.



Σχήμα 5.15: Διακύμανση των συγκεντρώσεων του DOC σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις του COD, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, όπου φαίνεται ότι κυριαρχεί η μερική οξείδωση του αποβλήτου.



Σχήμα 5.16: Διακύμανση του δείκτη μ κατά τη διάρκεια εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.

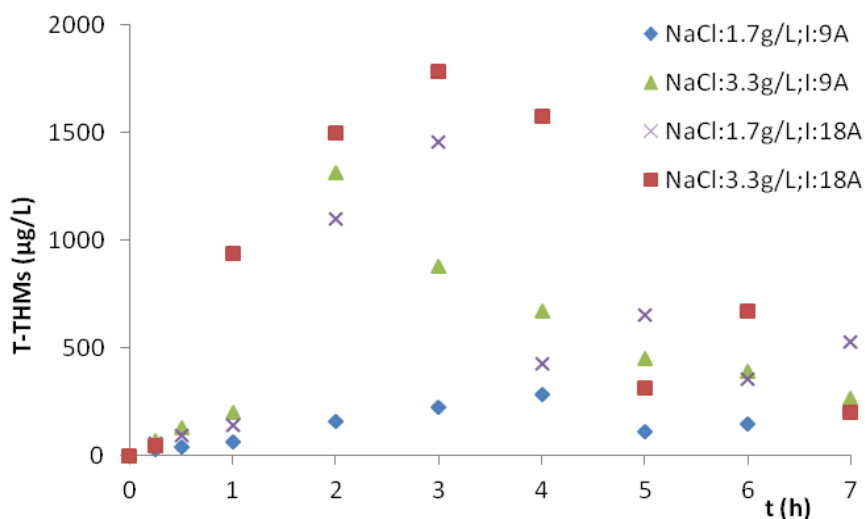
5.1.4 Σχηματισμός οργανοχλωριωμένων ενώσεων κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW και υπολογισμός οικοτοξικότητας

Στα Σχήματα 5.17-5.20 φαίνονται οι αυξομειώσεις στις συγκεντρώσεις του συνόλου των τριαλογονομεθανίων (THMs), των αλογονοκυτρίλιων (HANs), των αλογονοκετόνων (HKs) και του 1,2-διχλωροαιθανίου (1,2-DCA) που παράγονται κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, καθώς και η εξάρτησή τους από την ένταση του ρεύματος και την αλατότητα του αποβλήτου. Στην περίπτωση του CW, το 1,2-διχλωροαιθάνιο και στη συνέχεια τα THMs, με το χλωροφόρμιο να αποτελεί το 85% του συνόλου τους, ήταν οι ενώσεις που σχηματίστηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις του 1,2-διχλωροαιθανίου και των THMs έφτασαν έως τις τιμές των 2800 $\mu\text{g/L}$ και 1800 $\mu\text{g/L}$, αντίστοιχα. Σχετικά με τα HANs και τις HKs, ανιχνεύθηκαν σε μικρότερες συγκεντρώσεις, φτάνοντας μια τάξη μεγέθους μικρότερη από τα THMs και το 1,2-DCA. Τέλος, μετρήθηκε και η χλωροπικρίνη η οποία δεν παρουσιάζεται σε διάγραμμα γιατί ανιχνεύθηκε σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 20 $\mu\text{g/L}$ και στις τέσσερις διαφορετικές συνθήκες πειράματος.

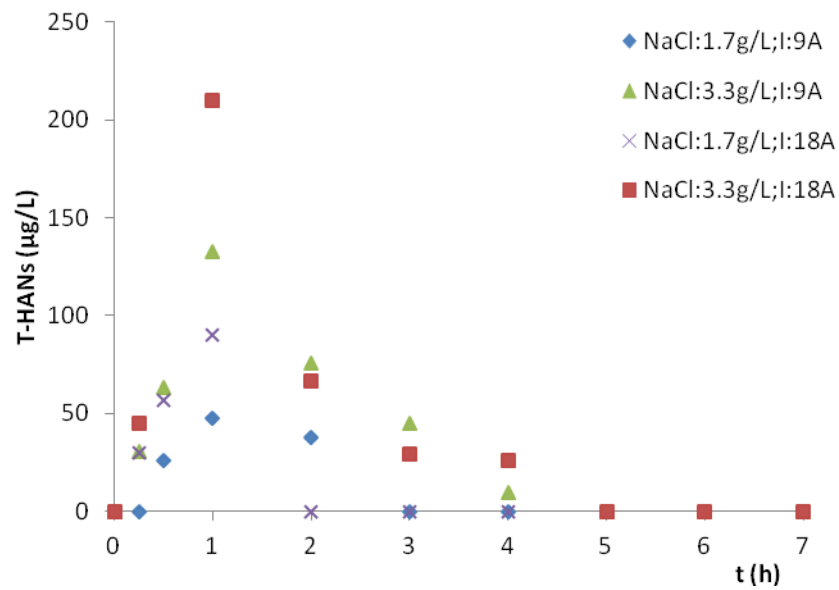
Όπως και στην περίπτωση του OPL, έτσι και στην περίπτωση της επεξεργασίας του CW, οι συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων υπερβαίνουν τις μέγιστες τιμές που ορίζει η νομοθεσία. Σε μια πρόσφατη μελέτη οι Anglada et al. (2011) μέτρησαν τα ίδια με τα

παραπάνω παραπροϊόντα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε άνοδο BDD στραγγισμάτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής που περιείχαν 2,6 g/L χλωριόντα. Με εξαίρεση την χλωροπικρίνη, όλες οι άλλες ενώσεις ταυτοποιήθηκαν με το χλωροφόρμιο να είναι η κυρίαρχη ένωση (55% της συνολικής συγκέντρωσης των παραπροϊόντων) φτάνοντας σε συγκεντρώσεις 2000 $\mu\text{g/L}$.

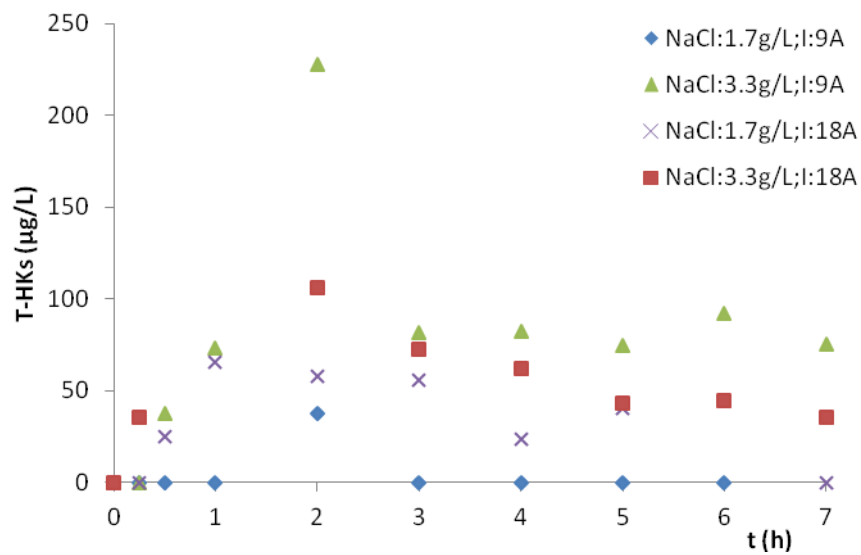
Γενικά, οι συγκεντρώσεις αυτών των ενώσεων εξαρτώνται από την αλατότητα και την ένταση του ρεύματος επειδή οι δύο αυτοί παράγοντες επηρεάζουν και την κινητική της αποδόμησης του αποβλήτου και συνεπώς το σχηματισμό των παραπροϊόντων. Η παρατεταμένη ηλεκτροχημική οξείδωση φάνηκε να μειώνει τις συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων, ενώ η μεγάλη τιμή της έντασης του ρεύματος (18 A) ευνοεί τον σχηματισμό αυτών των ενώσεων.



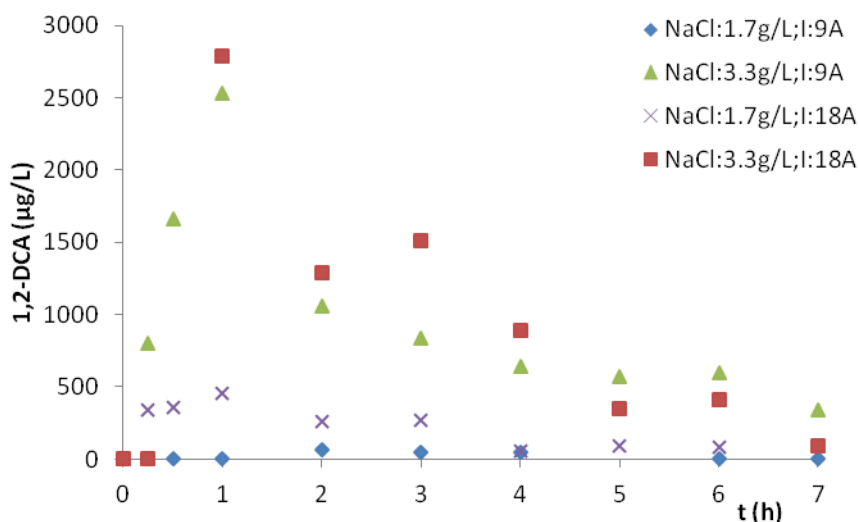
Σχήμα 5.17: Συγκέντρωση των THMs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος



Σχήμα 5.18: Συγκέντρωση των HANs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.

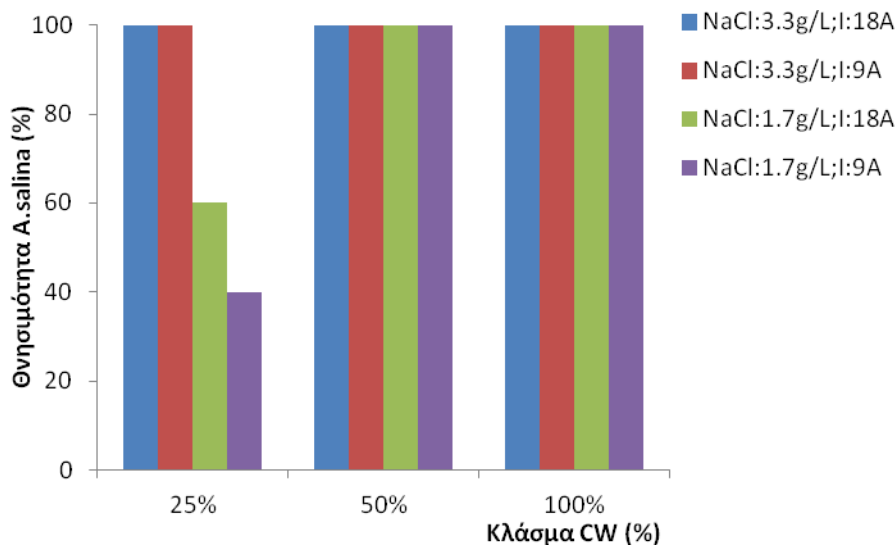


Σχήμα 5.19: Συγκέντρωση των HKs κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.



Σχήμα 5.20: Συγκέντρωση του 1,2- διχλωροαιθανίου κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW, σε διαφορετικές συνθήκες αλατότητας και έντασης ρεύματος.

Στη συνέχεια μετρήθηκε η οικοτοξικότητα του CW μετά την 7 ωρών διάρκειας ηλεκτροχημική οξείδωση, με τη χρήση των καρκινοειδών *A.salina* (Σχήμα 5.21). Στην υψηλή συγκέντρωση αλατότητας, 3,3 g/L, παρατηρήθηκε θνησιμότητα 100% ακόμη και μετά από αραιώση 1 προς 4 (25% απόβλητο και 75% νερό). Στη χαμηλή συγκέντρωση NaCl, 1,7 g/L, παρατηρήθηκε 100% θνησιμότητα των *A.salina* με αραιώση 1 προς 2 του δείγματος, η οποία μειώθηκε σε 40% και 60% αναστολή μετά από αραιώση 1 προς 4 σε ένταση ρεύματος 9 A και 18 A, αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε και στο απόβλητο των στραγγισμάτων του ελαιοπυρήνα, η θνησιμότητα της *A.salina* μπορεί να οφείλεται στα παραπροϊόντα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης αλλά και στις υψηλές συγκεντρώσεις του υπολειμματικού χλωρίου. Αυτό μετρήθηκε στα 851 mg/L και 1028 mg/L μετά από 7 h οξείδωσης σε 9 A και 18 A, αντίστοιχα, στην περίπτωση του 3,3 g/L NaCl, ενώ οι αντίστοιχες τιμές σε 1,7 g/L ήταν 393 mg/L και 355 mg/L.



Σχήμα 5.21: Τοξικότητα αποβλήτου CW σε διαφορετικών αραιώσεων στην *A.salina*, μετά την ηλεκτροχημική του οξείδωση.

5.2 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL έγιναν πειράματα με την προσθήκη Na_2SO_4 και NaCl ως ηλεκτρολυτών, με τα αποτελέσματα να αποδεικνύουν τη θετική επίδραση που έχει η έμμεση οξείδωση, λόγω των πρωτογενών και δευτερογενών οξειδωτικών που παράγονται με τη χρήση NaCl , στην ανοργανοποίηση του αποβλήτου. Έτσι, σε ένταση ρεύματος 18 A η ηλεκτροχημική οξείδωση οδήγησε σε 74% και 100% απομάκρυνση COD μετά από 4 h σε 1,7 g/L και 3,3 g/L αλατότητα, αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές στα 9 A ήταν 62% και 67%. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, σχεδόν πλήρης απομάκρυνση COD παρατηρήθηκε μετά από 7 h οξείδωσης. Σε αντίθεση με το COD, οι συγκεντρώσεις του DOC εμφανίζουν μικρότερη μείωση κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Η ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL στις παραπάνω πειραματικές συνθήκες ακολουθεί την πλήρη οξείδωση του αποβλήτου. Σχετικά με τον αποχρωματισμό των λυμάτων, η ηλεκτροχημική οξείδωση ήταν μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος μιας και επιτεύχθηκε πλήρης αποχρωματισμός του αποβλήτου.

Μελετώντας τα οργανοχλωριωμένα παράγωγα που προκύπτουν από την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL, τα THMs βρέθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα HANs και τις HKs, ενώ σε ακόμη μικρότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκε το 1,2-διχλωροαιθάνιο και η χλωροπικρίνη. Όσον αφορά στην οξυτοξικότητα του αποβλήτου πριν

και μετά την ηλεκτρόλυση, αυτή αυξάνει μετά την ηλεκτρόλυση και φαίνεται να επηρεάζεται και από την παραγωγή των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων, αλλά και το υπολειμματικό χλώριο.

Στο δεύτερο απόβλητο που μελετήθηκε, η απομάκρυνση της συγκέντρωσης του εναπομείναντος COD, μετά την αναερόβια επεξεργασία, κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα, εξίσου με το OPL. Στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε το NaCl ως ηλεκτρολύτης σε συγκεντρώσεις 1,7 g/L και 3,3 g/L, και σε δυο τιμές έντασης ρεύματος, 9 A και 18 A, η ηλεκτροχημική οξείδωση οδήγησε σε σχεδόν πλήρη απομάκρυνση COD μετά από 3-4 h ανεξάρτητα από το επίπεδο αλατότητας, το αρχικό COD και την ένταση του ρεύματος.

Το DOC του αποβλήτου δεν οξειδώθηκε πλήρως αλλά μερικώς, ακόμη και μετά από παρατεταμένη οξείδωση (7 h λειτουργίας του κελιού). Επίσης, παρατηρήθηκε μια αύξηση στην μετατροπή του DOC με την αύξηση του ρεύματος. Η συνάρτηση των συγκεντρώσεων του DOC με τις συγκεντρώσεις του COD έδειξε ότι κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του CW συμβαίνει κυρίως μερική και όχι ολική οξείδωση του αποβλήτου. Δηλαδή οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε πιο οξειδωμένες ενώσεις (υψηλή μείωση του COD) χωρίς περαιτέρω οξείδωση σε διοξείδιο του άνθρακα (χαμηλή έως μέτρια μείωση του DOC). Η ηλεκτροχημική οξείδωση ήταν πολύ αποτελεσματική στον αποχρωματισμό του τυρογάλακτος κατά τη χρήση και των δυο ηλεκτρολυτών, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο.

Από τα οργανοχλωριωμένα παράγωγα που μελετήθηκαν, το 1,2-DCA και τα THMs, με το χλωροφόρμιο να αποτελεί το 85% του συνόλου τους, ήταν οι ενώσεις που σχηματίστηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις του 1,2-διχλωροαιθάνιου και των THMs έφτασαν έως τις τιμές των 2800 μg/L και 1800 μg/L, αντίστοιχα. Σχετικά με τα HANs και τις HKs, ανιχνεύθηκαν σε μικρότερες συγκεντρώσεις, φτάνοντας μια τάξη μεγέθους μικρότερη από τα THMs και το 1,2-DCA. Επίσης, ανιχνεύθηκε και χλωροπικρίνη σε συγκεντρώσεις όμως μικρότερες των 20 μg/L. Τέλος, η ηλεκτροχημική οξείδωση φαίνεται να αυξάνει την οικοτοξικότητα των αποβλήτων, είτε με τις υψηλές τιμές των συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων είτε με το υπολειμματικό χλώριο στο τέλος της διεργασίας.

6. Επεξεργασία των αναερόβια επεξεργασμένων αποβλήτων με τη διεργασία photo-Fenton

6.1 Γενικά

Αρκετές είναι οι μελέτες που συνδυάζουν διαφορετικές διεργασίες επεξεργασίας σε βιομηχανικά απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου (Malato et al., 2007, Al-Momami, 2004, Sarria et al., 2002). Η διεργασία photo-Fenton είναι μία από τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους που μπορεί να εφαρμοστεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων σε συνδυασμό με μια βιολογική μέθοδο επεξεργασίας (αναερόβια ή αερόβια), αποτελώντας το πρώτο ή το δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας. Τα τελευταία μάλιστα χρόνια η έρευνα επικεντρώνεται στη χρήση ηλιακού φωτός ως πηγή ακτινοβολίας, το οποίο έχει μήκος κύματος μεγαλύτερο από 300 nm και συμπεριλαμβάνει την υπεριώδη ακτινοβολία UVA (με μήκος κύματος 320-400 nm), η οποία έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς έως σήμερα.

Η εφαρμογή της διεργασίας photo-Fenton σε διάλυμα βενζοϊκού οξέος συγκέντρωσης 450 mg/L πριν αυτό υποστεί αερόβια επεξεργασία, αύξησε την βιοαποδόμησή του, με αποτέλεσμα το ποσοστό απομάκρυνσης του COD να αυξηθεί από 37% σε 69% (Βελεγράκη, 2009). Οι El Gohary et al. (2009) παρατήρησαν 75% απομάκρυνση του COD των αποβλήτων ελαιουργείου σε αναερόβιο αντιδραστήρα UASB με υδραυλικό χρόνο παραμονής 48 h, τα οποία είχαν υποστεί προεπεξεργασία με τη διεργασία photo-Fenton. Οι Yetilmezsoy and Sakar (2008) εφάρμοσαν την διεργασία Fenton σε απόβλητα πουλερικών, τα οποία είχαν υποστεί αρχικά αναερόβια χώνευση σε αντιδραστήρα UASB. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επεξεργασία του αναερόβια επεξεργασμένου αποβλήτου (COD 2 g/L) με το αντιδραστήριο Fenton ήταν αποτελεσματική αφού σημειώθηκε 95% περαιτέρω μείωση του COD.

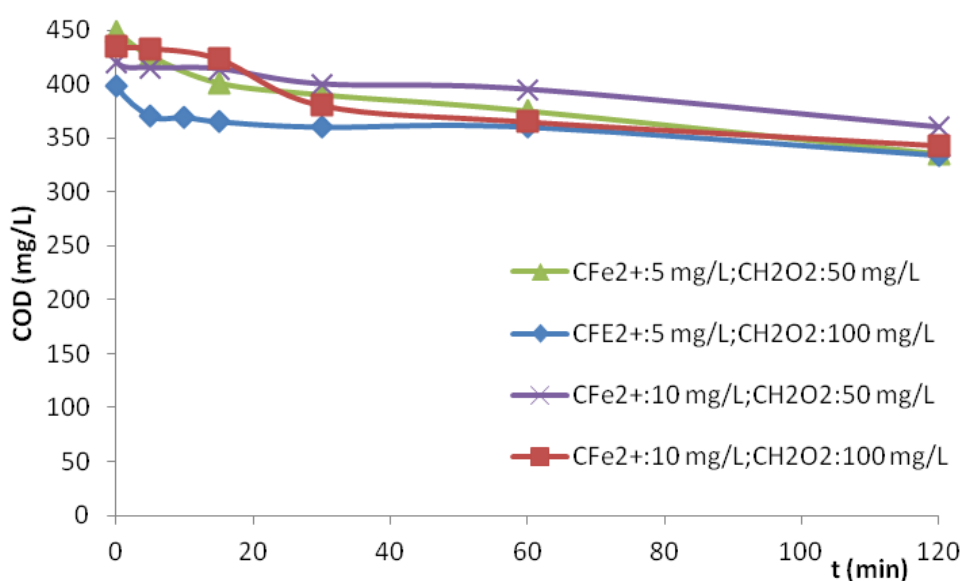
Επίσης, η εφαρμογή του αντιδραστηρίου photo-Fenton με ηλιακή ακτινοβολία σε μια πιλοτικής κλίμακας μονάδα αποδείχθηκε αποτελεσματική, με 100% και 85% απομάκρυνση φαινολών και COD, αντίστοιχα, για διαφορετικά απόβλητα ελαιουργείων (Gernjak et al., 2004).

Σχετικά με τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, το OPL και το CW, υπάρχει ελλιπής έρευνα στο συνδυασμό της αναερόβιας χώνευσης και του αντιδραστηρίου photo-Fenton, ως μετεπεξεργασία του αποβλήτου. Οι Martins et al. (2010) συνδύασαν την αερόβια επεξεργασία του CW, με την κλασική μέθοδο της ενεργούς ιλύος, με τη διεργασία Fenton και επιτεύχθηκε σχεδόν ολική απομάκρυνση της οργανικής ύλης.

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αξιολόγηση διαφορετικών πειραματικών συνθηκών, όπως η συγκέντρωση του καταλύτη ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) και του οξειδωτικού (H_2O_2), καθώς και η επίδραση της ακτινοβολίας στην αποδόμηση των αποβλήτων.

6.1.1 Εφαρμογή photo-Fenton σε αναερόβια επεξεργασμένο OPL με λάμπα ακτινοβολίας UVA

Τα πειράματα photo-Fenton διεξήχθησαν σε εργαστηριακής κλίμακας διάταξη, κύριο μέρος της οποίας αποτελεί ο αντιδραστήρας των 300 mL, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3. Το αναερόβια επεξεργασμένο απόβλητο OPL είχε αρχικό COD 400-450 mg/L και το pH του ρυθμίστηκε στο 2,8-3. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 2 h. Στα πειράματα photo-Fenton επιλέχθηκαν για το Fe^{2+} οι συγκεντρώσεις των 5 mg/L και 10 mg/L ως χαμηλή και υψηλή συγκέντρωση και 50 mg/L και 100 mg/L, αντίστοιχα, για το H_2O_2 . Οι συγκεντρώσεις του καταλύτη και του οξειδωτικού επιλέχθηκαν με βάση α) τη βιβλιογραφία που αναφέρει ότι για αποτελεσματική εφαρμογή της διεργασίας, η μοριακή αναλογία των $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ θα πρέπει να παίρνει τιμές κοντινές στο 1/10 και β) της συγκέντρωσης 5 mg/L που αποτελεί τιμή-όριο διάθεσης του Fe^{2+} στο περιβάλλον. Στο Σχήμα 6.1 δίνεται η μείωση του COD του αποβλήτου ως προς το χρόνο για τις τέσσερις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 6.1: Απομάκρυνση του COD του OPL κατά τη διάρκεια των πειραμάτων photo-Fenton.

Η μέγιστη απομάκρυνση του COD στις 2 h εφαρμογής του αντιδραστηρίου photo-Fenton παρατηρήθηκε σε συγκέντρωση 5 mg/L Fe^{2+} και 50 mg/L H_2O_2 , και ήταν μόλις 26%. Γενικά, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.1 οι απομακρύνσεις του COD κυμάνθηκαν ανάμεσα σε 22% και 27%. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με εργασία που πραγματοποιήθηκε σε απόβλητα ελαιουργείου τα οποία είχαν υποστεί αρχικά αναερόβια χώνευση σε UASB (Λουπασάκη, 2014). Η διεργασία photo-Fenton, με $[\text{Fe}^{2+}] = 5\text{-}20$ mg/L και $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{-}600$ mg/L, οδήγησε σε μόλις 7% μέγιστη απομάκρυνση του DOC στις βέλτιστες συνθήκες καταλύτη και οξειδωτικού.

Οι γενικά χαμηλές απομακρύνσεις του COD που παρατηρήθηκαν στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, υποδηλώνουν ότι οι συγκεντρώσεις του καταλύτη και των οξειδωτικών δεν ήταν οι κατάλληλες για να διασπάσουν τις οργανικές ουσίες που περιέχονται στο αναερόβια επεξεργασμένο απόβλητο.

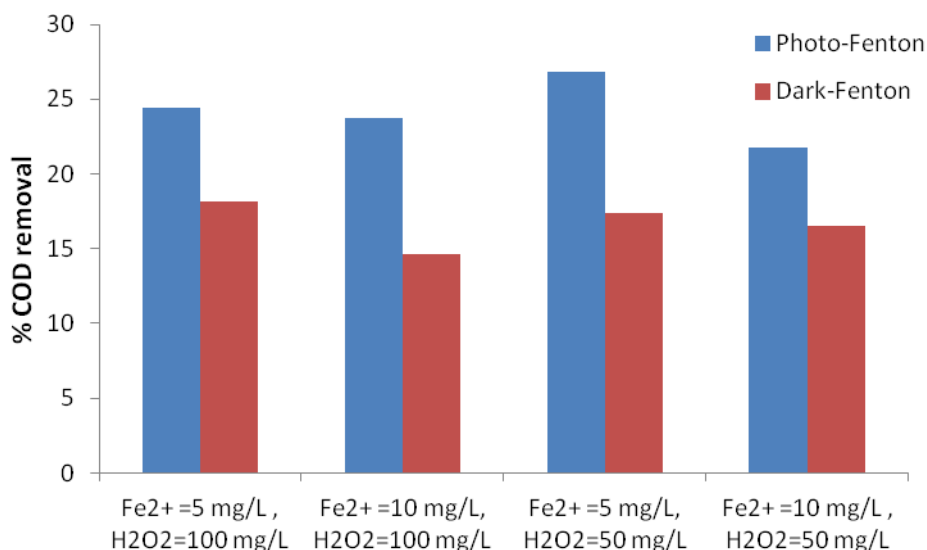
Οι Michael et al. (2014) εφάρμοσαν τη διεργασία solar-Fenton σε απόβλητο ελαιουργείου, αρχικού COD 350 mg/L, με συγκεντρώσεις καταλύτη $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20-100 mg/L και οξειδωτικών 500-2000 mg/L. Η διεργασία φάνηκε πολύ αποτελεσματική τόσο στην απομάκρυνση του COD όσο και των φαινολών, όπου στις βέλτιστες συνθήκες ($[\text{Fe}^{2+}] = 80$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000$ mg/L) σημειώθηκε 87% απομάκρυνση του COD και σχεδόν ολική απομάκρυνση των φαινολών από το απόβλητο.

Βέβαια, τα μικρά ποσοστά απομάκρυνσης του COD πιθανόν να οφείλονται και στη φύση των οργανικών ουσιών που περιέχονται στο υπό επεξεργασία απόβλητο. Όπως είναι γνωστό, κατά την αναερόβια χώνευση του αποβλήτου, συγκεκριμένα στα στάδια της οξεογένεσης και οξικογένεσης, παράγονται καρβοξυλικά οξέα μέρος των οποίων μετατρέπεται σε μεθάνιο στο στάδιο της μεθανιογένεσης. Τα καρβοξυλικά οξέα στο υγρό κλάσμα της εκροής του αναερόβιου χωνευτή σύμφωνα με τους Canizares et al. (2009) είναι δύσκολο να υποστούν αποτελεσματική επεξεργασία με τη διεργασία photo-Fenton. Συγκεκριμένα, μελετώντας την απομάκρυνση COD διαλυμάτων που περιείχαν βουτυρικό οξύ, χλωρο-οξικό οξύ ή χλωροφαινόλη, βρήκαν ότι η ποσοστιαία COD απομάκρυνση στο διάλυμα της χλωροφαινόλης με τη διεργασία photo-Fenton ήταν υψηλότερη. Έτσι, στην περίπτωση του OPL που αποτελεί ένα απόβλητο πλούσιο σε φαινόλες, η διεργασία photo-Fenton θα ήταν ίσως πιο αποτελεσματική ως προεπεξεργασία και όχι ως μετεπεξεργασία του αναερόβια επεξεργασμένου αποβλήτου.

Παράλληλα με τα πειράματα photo-Fenton πραγματοποιήθηκαν και τα πειράματα χωρίς τη χρήση ακτινοβολίας (πειράματα dark-Fenton), στις αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες, όπου οι απομακρύνσεις του COD κυμάνθηκαν ανάμεσα σε 15% και 18%. Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του COD στα πειράματα Fenton με τη χρήση ακτινοβολίας (photo-Fenton) και τα αντίστοιχα χωρίς (dark-Fenton). Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων φαίνεται η θετική επίδραση της ακτινοβολίας στην ανοργανοποίηση του αποβλήτου.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβάνονταν δείγματα για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού διαλυμένου σιδήρου (Fe^{2+} και Fe^{3+}) και του H_2O_2 στο διάλυμα. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι η μικρή μείωση της συγκέντρωσης του H_2O_2 , με τη μέγιστη απομάκρυνση να φτάνει το 60% μετά από 2 ώρες επεξεργασίας. Αυτή η σχετικά μικρή μείωση του υπεροξειδίου μπορεί να οφείλεται αφενός στη συγκέντρωση του καταλύτη, η οποία μπορεί να είναι μικρή για την επεξεργασία ενός αποβλήτου με COD λίγο λιγότερο από 500 mg/L, και αφετέρου στη συγκέντρωση του ίδιου του οξειδωτικού. Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, ένας παράγοντας που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του αντιδραστηρίου photo-Fenton είναι η σωστή αναλογία $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Σύμφωνα με τους Zapata et al. (2009), όταν η συγκέντρωση του σιδήρου είναι πολύ χαμηλή, το H_2O_2 καταναλώνεται από λιγότερο επιθυμητές αντιδράσεις, ενώ μέρος του H_2O_2 διασπάται σε μοριακό οξυγόνο και νερό, χωρίς την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet). Παρουσία υψηλότερων συγκεντρώσεων σιδήρου, η διαδικασία επιταχύνεται λόγω της αναγέννησης του Fe^{2+} από τον Fe^{3+} , με αποτέλεσμα τη γρήγορη παραγωγή πρόσθετων HO^\bullet . Ίσως λοιπόν, οι χαμηλές συγκεντρώσεις καταλύτη που χρησιμοποιήθηκαν να δικαιολογούν τις χαμηλές απομακρύνσεις COD.

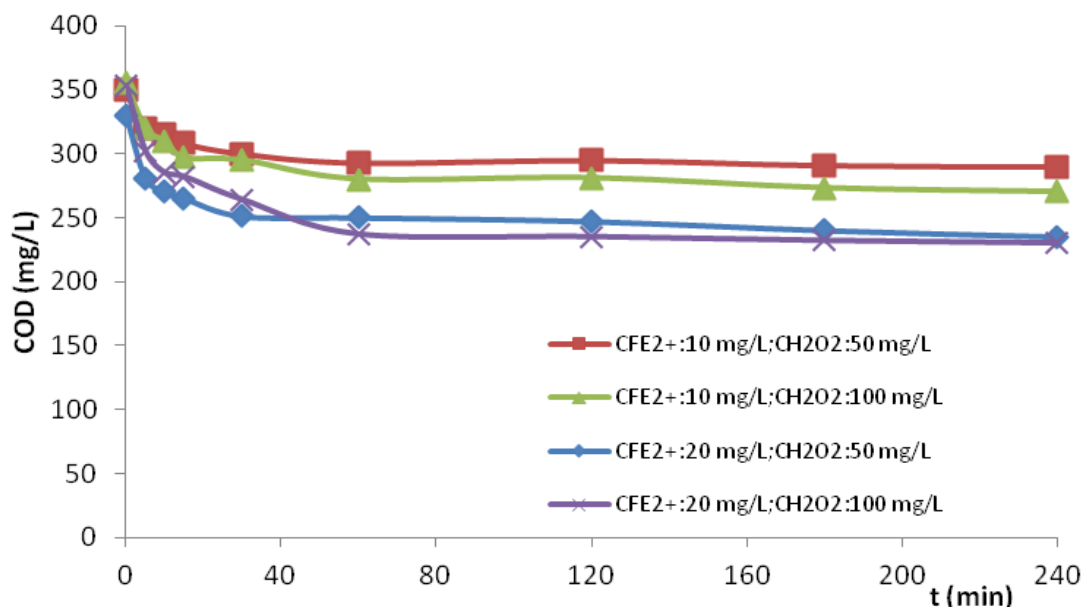


Σχήμα 6.2: % COD απομάκρυνση του OPL στα πειράματα photo-Fenton και dark-Fenton μετά από 2 h αντίδρασης.

6.1.2 Εφαρμογή Photo-Fenton σε αναερόβια επεξεργασμένο CW με λάμπα που προσομοιάζει την ηλιακή ακτινοβολία

Το αναερόβια επεξεργασμένο απόβλητο του τυρογάλακτος με COD περίπου 350 mg/L υπέστη επεξεργασία με τη μέθοδο του photo-Fenton και τη χρήση λάμπας ισχύος 125 W που προσομοιάζει την ηλιακή ακτινοβολία. Το pH του αποβλήτου ρυθμίστηκε στο 2,5-3 και η διάρκεια του πειράματος ήταν 4 h. Οι τιμές που επιλέχθηκαν για τις συγκεντρώσεις του Fe²⁺ ήταν 10 mg/L και 20 mg/L ως χαμηλή και υψηλή συγκέντρωση και 50 mg/L και 100 mg/L, αντίστοιχα, για το H₂O₂.

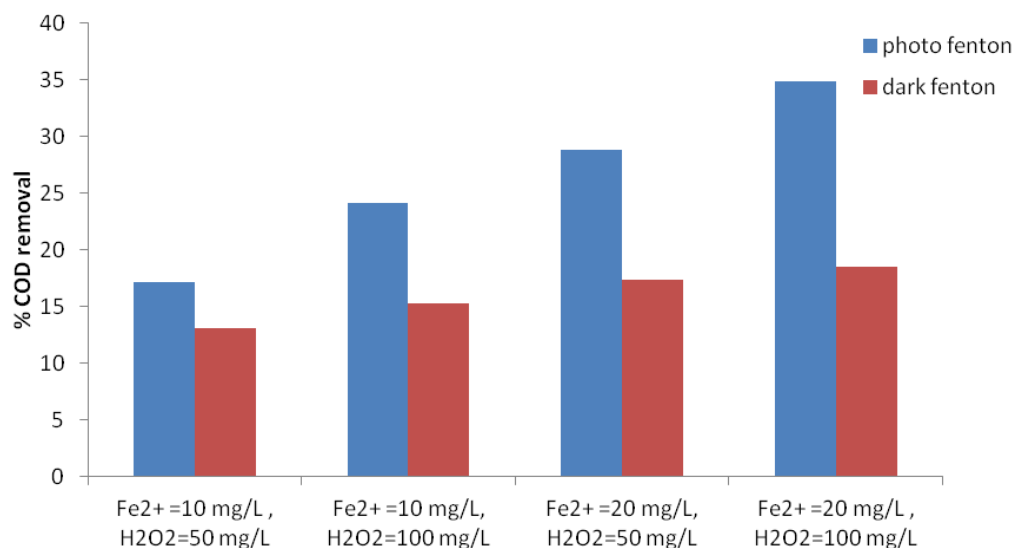
Στο Σχήμα 6.3 δίνεται η μείωση του COD κατά τη διάρκεια της διεργασίας photo-Fenton, για τις τέσσερις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.3 η μέγιστη απομάκρυνση του COD πραγματοποιήθηκε την πρώτη ώρα του πειράματος, ενώ στη συνέχεια του πειράματος η συγκέντρωση του COD σταθεροποιήθηκε. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες έρευνες που αναφέρουν ότι η διεργασία του photo-Fenton προκαλεί έντονη οξείδωση του αποβλήτου τα πρώτα λεπτά της εφαρμογής της (Φροντιστής, 2011). Γενικά, (Σχήμα 6.3) οι απομακρύνσεις του COD κυμάνθηκαν ανάμεσα σε 17% και 35%.



Σχήμα 6.3: Απομάκρυνση του COD του CW κατά τη διάρκεια των πειραμάτων photo-Fenton.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβάνονταν δείγματα για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού διαλυμένου σιδήρου (σε μορφή ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+}) και του H_2O_2 στο διάλυμα. Αυτό που παρατηρήθηκε στο πρώτο δείγμα που αναλύθηκε, σε χρόνο $t=0$, ήταν η μείωση της συγκέντρωσης του καταλύτη έως και 80%. Μια πιθανή αιτία είναι ο σχηματισμός συμπλόκων του καταλύτη με τις οργανικές ενώσεις που έχουν σχηματιστεί κατά την αναερόβια χώνευση του τυρογάλακτος, όπως τα χαμηλού μοριακού βάρους οξέα οξικό οξύ, οξαλικό οξύ και μυρμηκικό οξύ. Επίσης, η συγκέντρωση του H_2O_2 μειώθηκε μόλις 30% στη διάρκεια των 4 ωρών.

Παράλληλα με τα πειράματα photo-Fenton πραγματοποιήθηκαν και τα πειράματα χωρίς τη χρήση ακτινοβολίας (dark-Fenton), στις αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες, όπου οι απομακρύνσεις του COD κυμάνθηκαν ανάμεσα σε 13% και 18,5%. Στο Σχήμα 6.4 φαίνεται η θετική επίδραση της ακτινοβολίας στην απομάκρυνση του COD.



Σχήμα 6.4: % COD απομάκρυνση του CW στα πειράματα photo-Fenton και dark-Fenton.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ένα συμπληρωματικό πείραμα με αυξημένη συγκέντρωση οξειδωτικού, $[H_2O_2]=500$ mg/L και προσθήκη καταλύτη 25 mg/L. Η απομάκρυνση του COD μετά από 2 ώρες επεξεργασίας έφτασε το 63%, πολύ υψηλότερη από τη μέγιστη απομάκρυνση (35%) που πραγματοποιήθηκε στις προαναφερόμενες πειραματικές συνθήκες. Η αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου σχεδόν διπλασίασε την απομάκρυνση του COD, κάτι που είναι λογικό, αφού παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου.

6.2 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Κατά την εφαρμογή της διεργασίας photo-Fenton παρατηρήθηκαν χαμηλές απομακρύνσεις του COD των αποβλήτων που υποδηλώνουν ότι οι οργανικές ουσίες που περιέχονται στα αναερόβια επεξεργασμένα απόβλητα δεν μπορούν να διασπαστούν από τη διεργασία photo-Fenton στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις του καταλύτη και των οξειδωτικών που επιλέχθηκαν.

Συγκεκριμένα μάλιστα στην επεξεργασία του αναερόβια επεξεργασμένου τυρογάλακτος, παρατηρήθηκε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του καταλύτη έως και 80% στον χρόνο t_0 . Πιθανή αιτία είναι ο σχηματισμός συμπλόκων του καταλύτη με τις οργανικές ενώσεις που έχουν σχηματιστεί κατά την αναερόβια χώνευση του τυρογάλακτος.

Παράλληλα με τα πειράματα photo-Fenton πραγματοποιήθηκαν και τα πειράματα χωρίς τη χρήση ακτινοβολίας. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων φαίνεται η θετική επίδραση της ακτινοβολίας στην ανοργανοποίηση των αποβλήτων.

7. Παρασκευή καταλυτών ανόδου για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου

7.1 Γενικά

Τα καταλυτικά συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ξηρή αναμόρφωση του CH_4 αφορούν κυρίως καταλύτες Ni υποστηριζόμενους σε οξείδια, όπως ZrO_2 , SiO_2 και Al_2O_3 (Goula et al., 2006, Triantafyllopoulos and Neophytides, 2006). Εξαιτίας βέβαια, όπως προαναφέρθηκε, της σταδιακής απενεργοποίησης του Ni λόγω εναπόθεσης άνθρακα, έχει μελετηθεί η προσθήκη ευγενών μετάλλων ως βελτιωτικών για το εν λόγω πρόβλημα. Εκτενώς έχει μελετηθεί η προσθήκη Ru και Rh σε νικέλιο και η χρήση τους ως καταλύτες ανόδου (Ocsachoque et al., 2011, Strohm et al., 2006, Jozwiak et al., 2005).

Επίσης, αρκετές είναι οι μελέτες που ερευνούν την παρασκευή καταλυτών ανόδου που χρησιμοποιούνται για την ατμό-αναμόρφωση του μεθανίου και λιγότερες οι μελέτες που αφορούν στην ξηρή αναμόρφωση του CH_4 , μιας και η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό είναι προς το παρόν η πιο συνηθισμένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία αναμόρφωσης σε βιομηχανικό επίπεδο.

Οι Niakolas et al. (2010) βρήκαν ότι η προσθήκη στον καταλύτη Ni/GDC 4at% Au (ατομική περιεκτικότητα σε Au), παρεμποδίζει την εναπόθεση άνθρακα κατά την ατμό-αναμόρφωση του CH_4 . Οι Gavrielatos et al. (2008) και οι Triantafyllopoulos and Neophytides (2006) μελέτησαν τον καταλύτη 1at% Au-Ni/YSZ ως ανοδικό υλικό στην ατμό-αναμόρφωση του CH_4 και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το υλικό παρεμποδίζει την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, ακόμη και όταν η τροφοδοσία περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις CH_4 .

Επίσης, οι Wisniewski et al. (2005) μελέτησαν την άνοδο Ir υποστηριγμένη σε GDC στην ξηρή αναμόρφωση του CH_4 και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο σχηματισμός άνθρακα δεν εννοείται πλέον σε όλες σχεδόν τις πειραματικές συνθήκες.

Σε αυτήν την ενότητα του διδακτορικού πραγματοποιήθηκε η παρασκευή ανοδικών καταλυτών και η εφαρμογή τους στην αντίδραση εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, με σκοπό την επιλογή μιας κατάλληλης ανόδου σε κελί καυσίμου, η οποία δεν θα υπόκειται σε προβλήματα απενεργοποίησης λόγω εναπόθεσης άνθρακα, όπως θα αναπτυχθεί στο επόμενο κεφάλαιο. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν καταλύτες νικελίου σε υποστρώματα YSZ και GDC, ενισχυμένοι με μικρή ποσότητα ευγενών μετάλλων Au και Ir, καθώς και ένας καταλύτης Ni/YSZ χωρίς την προσθήκη μετάλλου, όπου μαζί με τον

βιομηχανικού καταλύτη Ni/Al₂O₃ χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναφοράς για τη σύγκριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

7.1.1 Παρασκευή καταλυτών για την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2, είναι η αντίδραση μετατροπής του αντιδρώντων CH₄ και CO₂ στα κύρια προϊόντα H₂ και CO (2.29). Η μετατροπή του CO₂ και CH₄ μπορεί να υπολογιστεί από τις εξισώσεις (7.1) και (7.2), ενώ η απόδοση σε H₂ και CO μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με τις εξισώσεις (7.3) και (7.4), όπου F_{i,in} και F_{i,out} είναι ο ρυθμός ροής (mL/min) του κάθε συστατικού στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα (Bereketidou and Goula, 2012):

$$X_{CH_4} (\%) = \frac{(FCH_{4,in} - FCH_{4,out})}{FCH_{4,in}} \times 100 \quad (7.1)$$

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{FCO_{2,in} - FCO_{2,out}}{FCO_{2,in}} \times 100 \quad (7.2)$$

$$Y_{H_2} (\%) = \frac{FH_2}{2FCH_{4,in}} \times 100 \quad (7.3)$$

$$Y_{CO} (\%) = \frac{FCO}{FCH_{4,in} + FCO_{2,in}} \times 100 \quad (7.4)$$

Με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρασκευάστηκαν πέντε κεραμομεταλλικά υλικά με τις εξής συνθέσεις: 55Ni/YSZ, 2Ir-55Ni/GDC, 2Ir-55Ni/YSZ, 3Au-51,1Ni/GDC, 3Au-51,1Ni/YSZ. Στα Σχήματα 7.1, 7.3, 7.5, 7.7, 7.9 και 7.11 δίνονται η μετατροπή του CH₄ και CO₂ και η παραγωγή των H₂ και CO, όπως αυτές υπολογίστηκαν με βάση τις Εξ.(7.1)-(7.4), για τον κάθε ένα από τους παραπάνω καταλύτες σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες Ni/Al₂O₃, 3Au-51,1Ni/YSZ και 3Au-51,1Ni/GDC μελετήθηκαν στις θερμοκρασίες 500-800⁰C, ο καταλύτης 2Ir-55Ni/GDC στους 400-850⁰C και τέλος οι

καταλύτες 2Ir-55Ni/YSZ και 55Ni/YSZ στους 430-830°C. Οι αναλογίες σύστασης του βιοαερίου ήταν $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$ ή $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$ και η συνολική ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Το πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται από τα διαγράμματα είναι ότι η ενεργότητα όλων των καταλυτών βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αφού τα ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων και τα ποσοστά παραγωγής των προϊόντων είναι υψηλότερα στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, φαίνεται ότι οι καταλύτες που περιέχουν 2%Ir καταλύουν την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης και σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες, έως και 475 με 500°C, σε σχέση με τους καταλύτες που περιέχουν 3%Au, οι οποίοι εμφανίζονται αδρανείς σε θερμοκρασίες μικρότερες των 630°C. Επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 750°C για να δοκιμαστούν οι καταλύτες ως προς τη σταθερότητά τους στο χρόνο.

Οι καταλύτες δοκιμάστηκαν και σε δυο διαφορετικές οξειδωτικές συστάσεις βιοαερίου, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$ και $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$. Στον Πίνακα 7.1 δίνονται τα ποσοστά (μέγιστες τιμές) μετατροπής των CH_4 και CO_2 καθώς και παραγωγής των H_2 και CO σε $T=750^\circ\text{C}$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Από τον Πίνακα 7.1 φαίνεται ότι η ενεργότητα των καταλυτών με Ir (2Ir-55Ni/GDC, 2Ir-55Ni/YSZ) είναι μεγαλύτερη από την ενεργότητα των καταλυτών με Au (3Au-51,1Ni/GDC, 3Au-51,1Ni/YSZ), αφού η μετατροπή του CH_4 είναι μεγαλύτερη στους πρώτους και περίπου ίση με 90%. Η μετατροπή του CO_2 είναι μικρότερη από τη μετατροπή του CH_4 , όπως είναι αναμενόμενο, και οφείλεται στην περίσσεια CO_2 λόγω οξειδωτικών συνθηκών. Επίσης, παρατηρείται ότι στους καταλύτες που περιέχουν 3% Au παρατηρείται μείωση κατά 50% μετατροπές των αντιδρώντων και στην παραγωγή των προϊόντων, όταν η αναλογία CO_2/CH_4 αυξηθεί σε 1,8/1. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στους καταλύτες με Ir. Αντιθέτως, φαίνεται να ευνοείται η παραγωγή του H_2 σε αυτήν την αναλογία.

Στη συνέχεια, προκειμένου να μελετηθεί η σταθερότητα των καταλυτών κατά την εφαρμογή τους στην ξηρή αναμόρφωση του CH_4 πραγματοποιήθηκαν 12ωρα και 48ωρα πειράματα σε συνθήκες $T=750^\circ\text{C}$, σύσταση βιοαερίου $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$ ή $1,8/1$ και $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Στα Σχήματα 7.2, 7.4, 7.6, 7.8, 7.10 και 7.12 δίνονται οι μετατροπές των αντιδρώντων αερίων CH_4 και CO_2 και η παραγωγή των H_2 και CO ως προς το χρόνο.

Ο βιομηχανικός καταλύτης (Σχήμα 7.2) παρουσιάζει ιδιαίτερα σταθερές τιμές στις μετατροπές των CH_4 και CO_2 με μέση τιμή 78% και 68%, αντίστοιχα, καθώς και σταθερά ποσοστά παραγωγής H_2 και CO με μέση τιμή 76% και 79%, αντίστοιχα, καθόλη τη διάρκεια λειτουργίας (48 h).

Όσον αφορά στους ενισχυμένους με Au καταλύτες, δηλαδή τους 3Au-51,1Ni/GDC και 3Au-51,1Ni/YSZ, η ενεργότητά τους μειώνεται με το χρόνο, αφού όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.4 και 7.6 μειώνονται οι μετατροπές των CH₄ και CO₂ όσο και η παραγωγή των H₂ και CO. Μάλιστα οι μειώσεις των ποσοστών είναι αρκετά υψηλές τις πρώτες 15 ώρες, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μείωσή τους με μικρότερο ρυθμό. Θα πρέπει να αναζητηθούν οι λόγοι της εν λόγω απενεργοποίησης σε φαινόμενα ενδεχομένως άλλων αιτιών της εναπόθεσης γραφιτικού C, καθόσον η προσθήκη Au στο Ni σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Rostrup-Nielsen and Alstrup, 1999) βελτιώνει την ανθεκτικότητα των καταλυτών έναντι της εναπόθεσης γραφιτικού C. Ωστόσο, η έλλειψη λεπτομερών φασματοσκοπικών και άλλων εξειδικευμένων μελετών στην παρούσα διατριβή δεν στοιχειοθετεί ενδείξεις ή αποδείξεις για τους λόγους και τον μηχανισμό απενεργοποίησης αυτών των καταλυτών.

Η μείωση της ενεργότητας των καταλυτών πιθανόν οφείλεται στην παραγωγή γραφιτικού C στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 2, η παραγωγή άνθρακα είναι από τα κύρια προβλήματα απενεργοποίησης των καταλυτών. Βέβαια τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έρχονται σε αντίθεση με μελέτες που αποδεικνύουν τη βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας και την αντίσταση των καταλυτών στην παραγωγή γραφιτικού C με την προσθήκη μικρής ποσότητας Au στον καταλύτη (Rostrup-Nielsen and Alstrup, 1999).

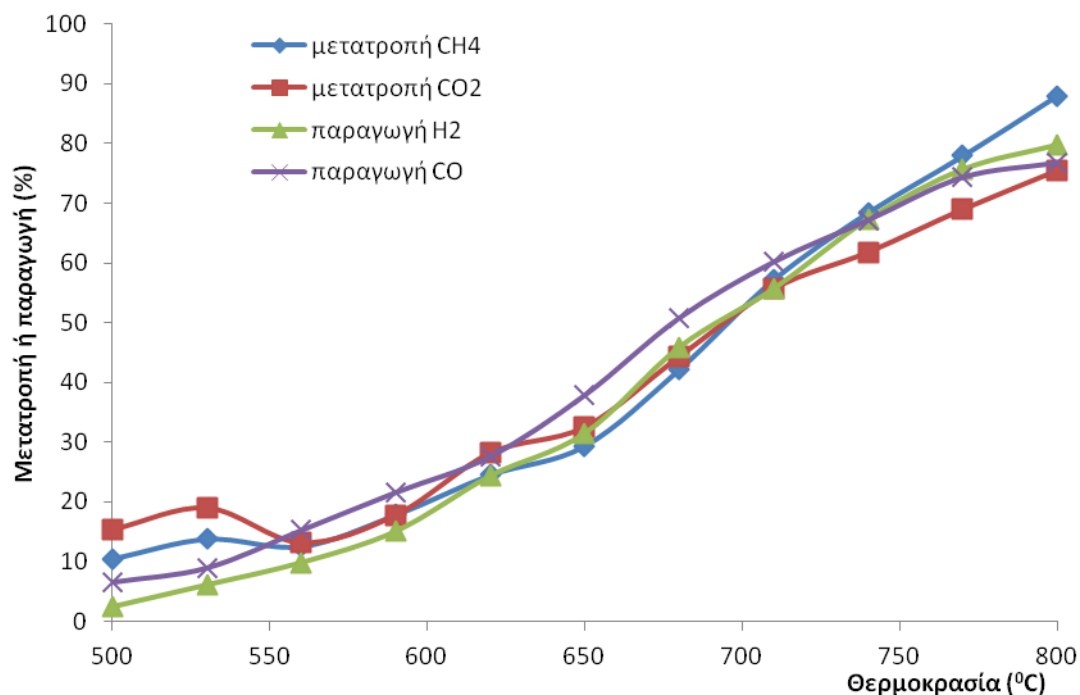
Από την άλλη, οι ενισχυμένοι με Ir καταλύτες, οι 2Ir-55Ni/GDC και 2Ir-55Ni/YSZ (Σχήματα 7.8 και 7.10), φαίνονται να έχουν πιο σταθερή συμπεριφορά ως προς το χρόνο. Συγκεκριμένα για τον καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC η μείωση της μετατροπής του CH₄ είναι μόλις 8% και της παραγωγής του H₂ 14%. Αντίστοιχα, για τον καταλύτη 2Ir-55Ni/YSZ η μετατροπή του CH₄ παρέμεινε σταθερή ενώ η παραγωγή του H₂ μειώθηκε 15%. Βέβαια, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένοι καταλύτες δοκιμάστηκαν για 12 ώρες λειτουργίας και όχι για 48 ώρες, όπως οι ντοπαρισμένοι με Au καταλύτες. Όμως αν κρίνουμε από την τάση που υπάρχει αυτές τις πρώτες 12 ώρες, μπορούμε να θεωρήσουμε μια ικανοποιητική σταθερότητα για τις επόμενες 36 ώρες.

Επίσης, στους καταλύτες με Ir, μεγαλύτερη είναι η μετατροπή του CH₄, με τιμές να κυμαίνονται ανάμεσα σε 85 και 95%, ενώ ακολουθεί η παραγωγή του H₂ με τιμές 65-88% και τα ποσοστά μετατροπής του CO₂ και παραγωγής του CO. Το γεγονός ότι το μεθάνιο καταναλώνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από το διοξείδιο του άνθρακα είναι αναμενόμενο, αφού το CO₂ είναι σε περίσσεια, CO₂/CH₄>1. Επίσης, είναι πιθανό να πραγματοποιείται η αντίδραση αποσύνθεσης του μεθανίου (αντίδραση 2.33) και έτσι να δικαιολογούνται τα υψηλά ποσοστά μετατροπής του CH₄.

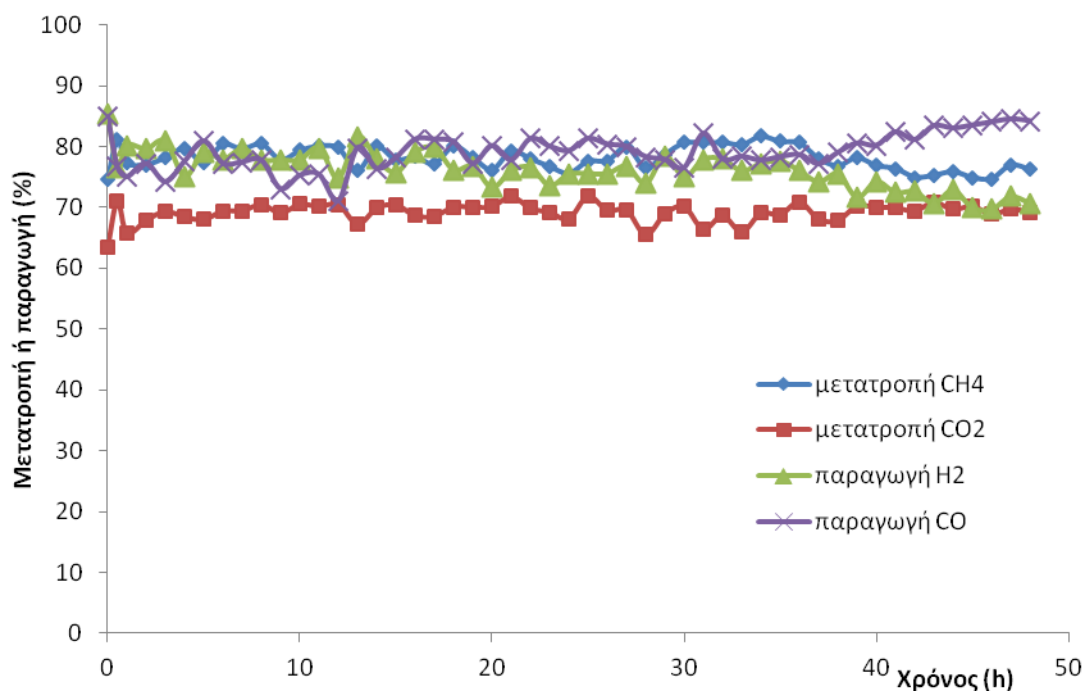
Από την άλλη, στους καταλύτες με Au τα ποσοστά παραγωγής του CO είναι τα υψηλότερα και ακολουθούν τα ποσοστά μετατροπής του CH₄ και CO₂, που κυμαίνονται περίπου στις ίδιες τιμές, και τέλος τα ποσοστά παραγωγής του H₂ (Σχήματα 7.4 και 7.6). Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (Florez et al., 2008, Wei and Iglesia, 2004, Bradford and Vannice, 1999) η συγκέντρωση του CO₂ είναι αυτή που επηρεάζει την πραγματοποίηση της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ ή RWGS (αντίδραση 2.34) και συγκεκριμένα ευνοείται σε υψηλές συγκεντρώσεις CO₂. Σύμφωνα με την RWGS αντίδραση, το παραγόμενο H₂ αντιδρά με το CO₂ προς σχηματισμό CO και H₂O. Έτσι, στα συγκεκριμένα πειράματα, με αναλογία CO₂/CH₄>1, πιθανόν να πραγματοποιείται η RWGS αντίδραση και έτσι να δικαιολογούνται τα μικρά ποσοστά παραγωγής H₂ σε σχέση με τα υψηλά ποσοστά CO, όπως αυτά εμφανίζονται στα Σχήματα 7.4 και 7.6.

Πίνακας 7.1: Μέγιστη μετατροπή CH₄ και CO₂ και μέγιστη παραγωγή H₂ και CO σε T=750⁰C, F_{total}=50 cm³/min και 2 διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου, CO₂/CH₄=1,5/1 και CO₂/CH₄=1,8/1.

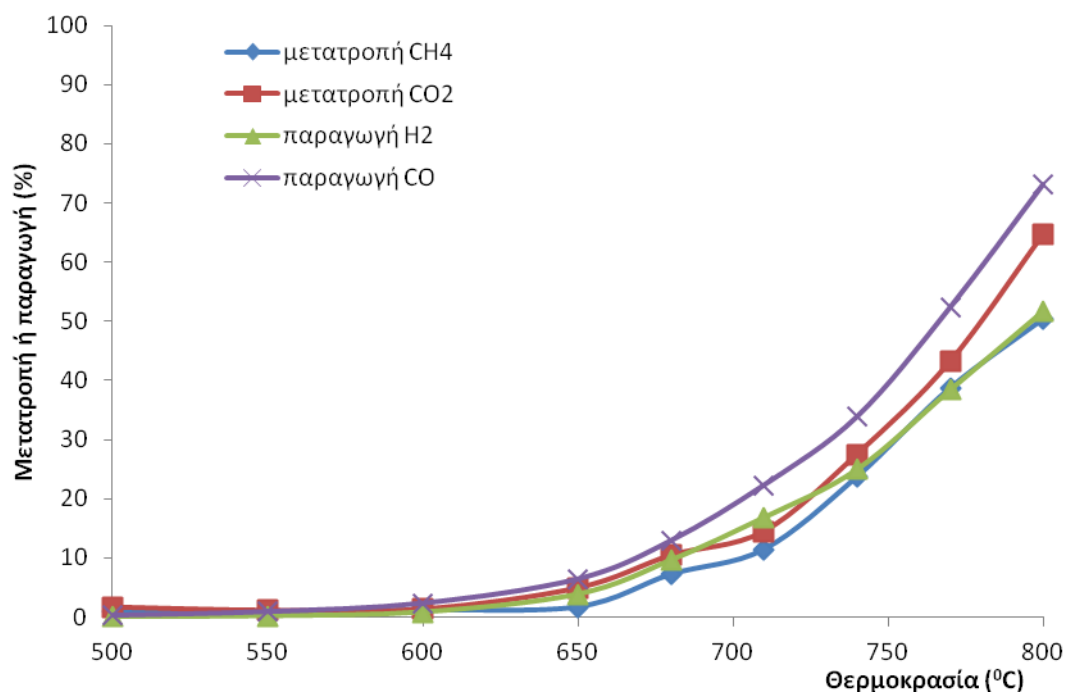
	Μετατροπή CH ₄ (%)		Μετατροπή CO ₂ (%)		Παραγωγή H ₂ (%)		Παραγωγή CO (%)	
Αναλογία σύστασης βιοαερίου	CO ₂ /CH ₄ =1,5/1	CO ₂ /CH ₄ =1,8/1	CO ₂ /CH ₄ =1,5/1	CO ₂ /CH ₄ =1,8/1	CO ₂ /CH ₄ =1,5/1	CO ₂ /CH ₄ =1,8/1	CO ₂ /CH ₄ =1,5/1	CO ₂ /CH ₄ =1,8/1
55Ni/YSZ	79,3	91,2	62,7	73,6	88,0	76,4	66,8	55,9
2Ir-55Ni/GDC	85,9	87,8	64,7	58,3	68,7	81,1	64,0	60,5
2Ir-55Ni/YSZ	88,4	87,8	67,7	61,3	87,0	88,3	73,2	63,9
3Au-51,1Ni/YSZ	74,1	38,7	67,8	29,7	69,8	38,4	88,2	45,0
3Au-51,1Ni/GDC	61,5	30,4	63,5	25,3	63,4	28,9	81,2	37,8
Ni/Al₂O₃ (industrial)	81,1	81,0	71,0	50,9	85,3	85,1	84,9	82,1



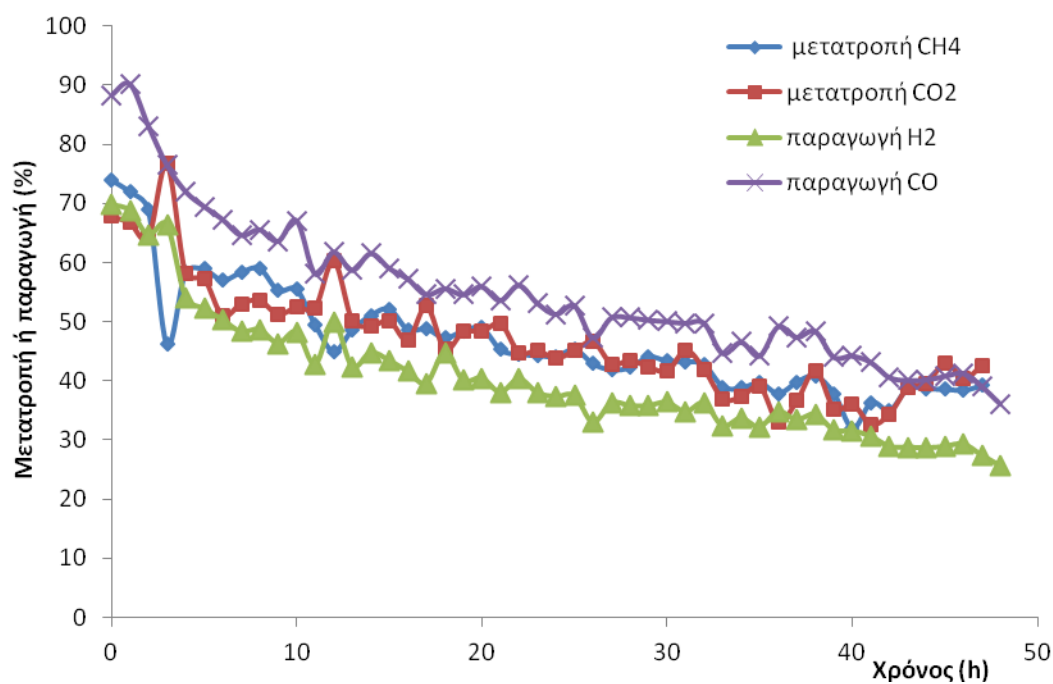
Σχήμα 7.1: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του βιομηχανικού καταλύτη ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.



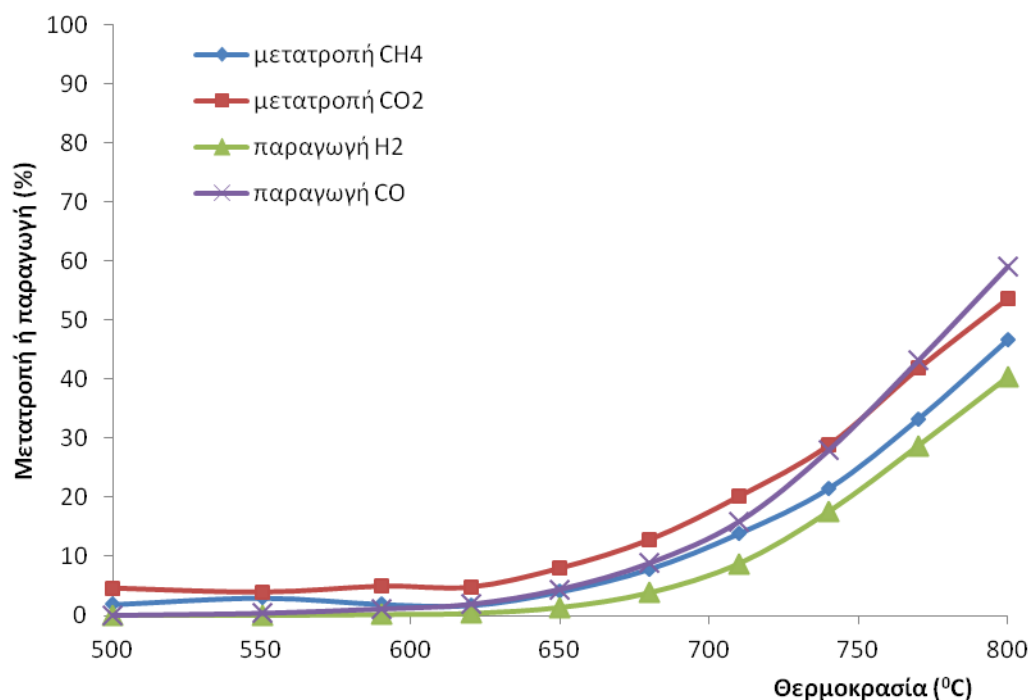
Σχήμα 7.2: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο δοκιμής του βιομηχανικού καταλύτη ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.



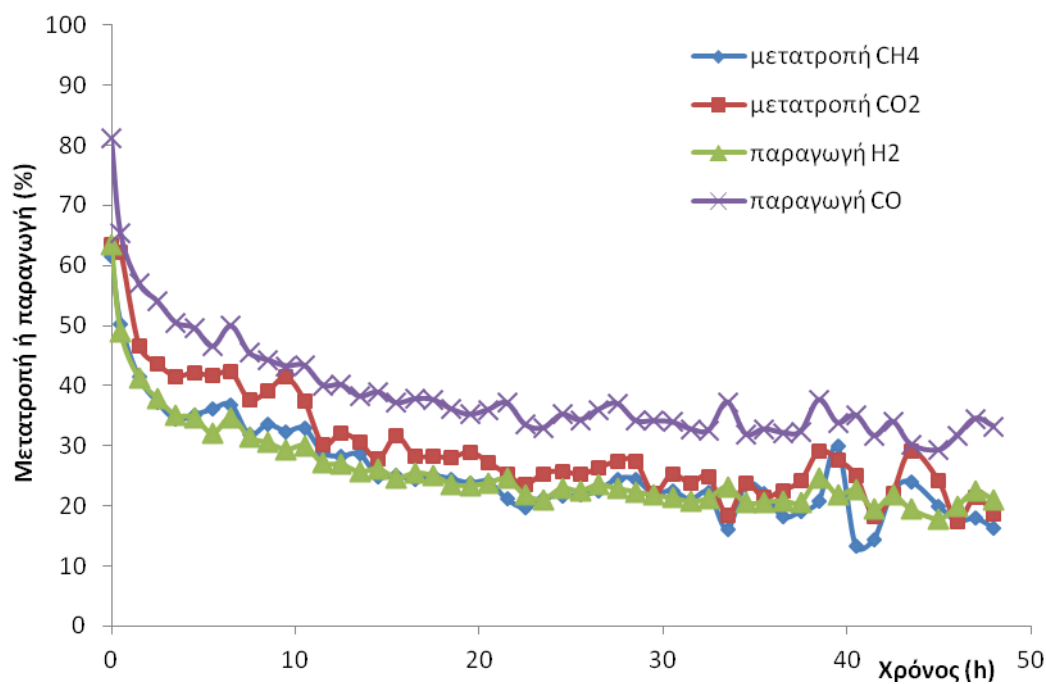
Σχήμα 7.3: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/YSZ. Συνθήκες: CO₂/CH₄=1,5/1, F_{total}=50 cm³/min.



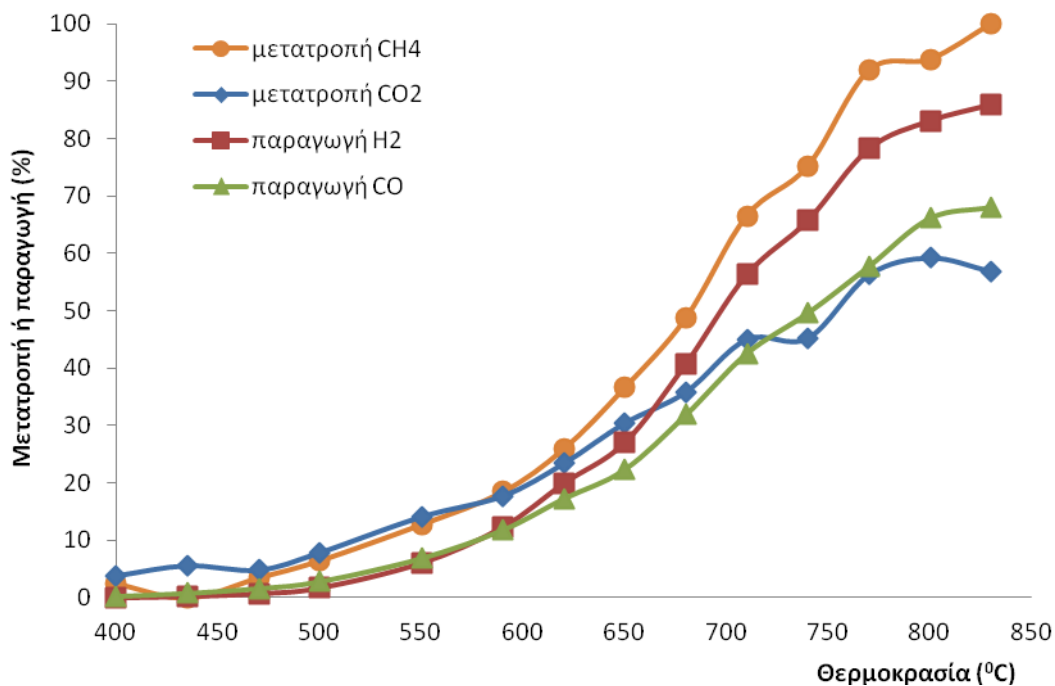
Σχήμα 7.4: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τον χρόνο δοκιμής του καταλύτη 3Au-51,1Ni/YSZ. Συνθήκες: T=750°C, CO₂/CH₄=1,5/1, F_{total}=50 cm³/min.



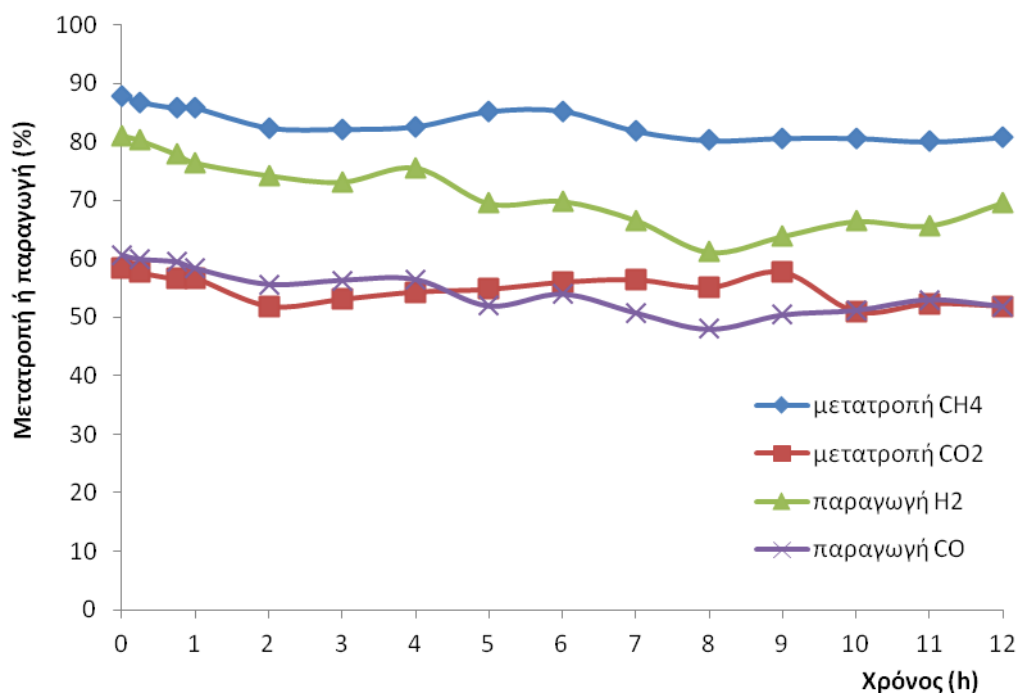
Σχήμα 7.5: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/GDC. Συνθήκες: CO₂/CH₄=1,5/1, F_{total}=50 cm³/min.



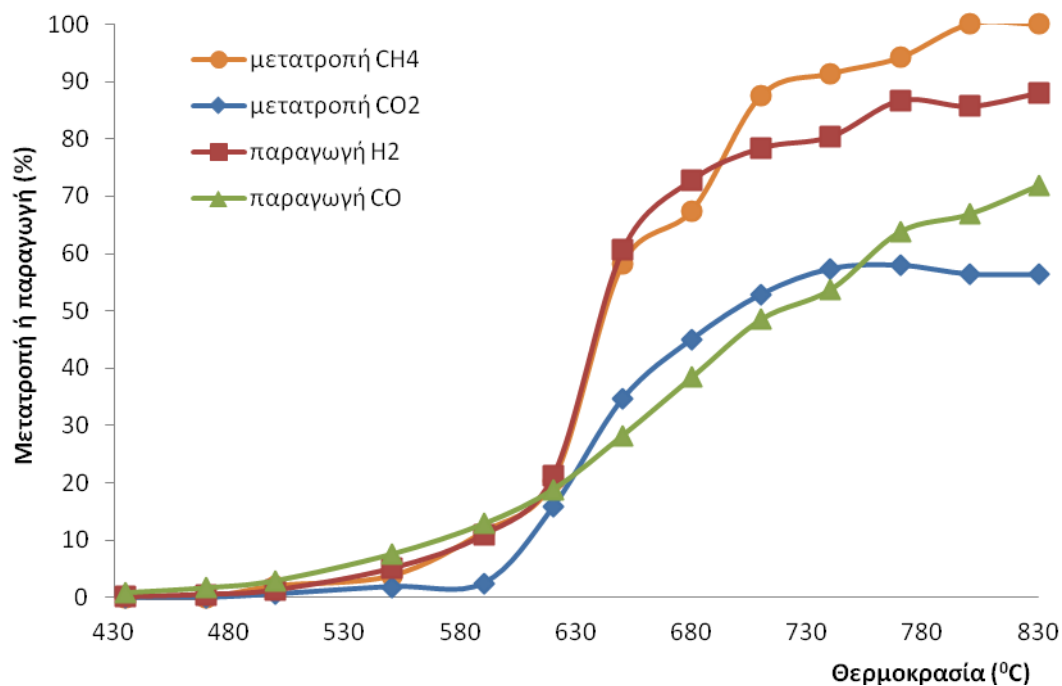
Σχήμα 7.6: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/GDC. Συνθήκες: T=750°C, CO₂/CH₄=1,5/1, F_{total}=50 cm³/min.



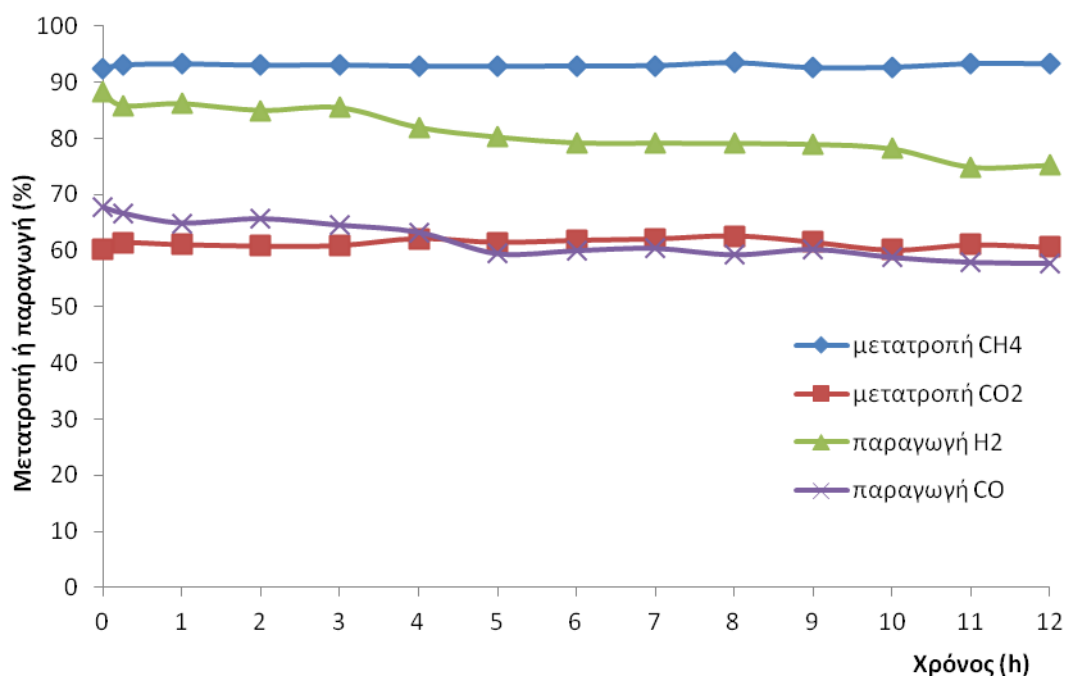
Σχήμα 7.7: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC. Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.



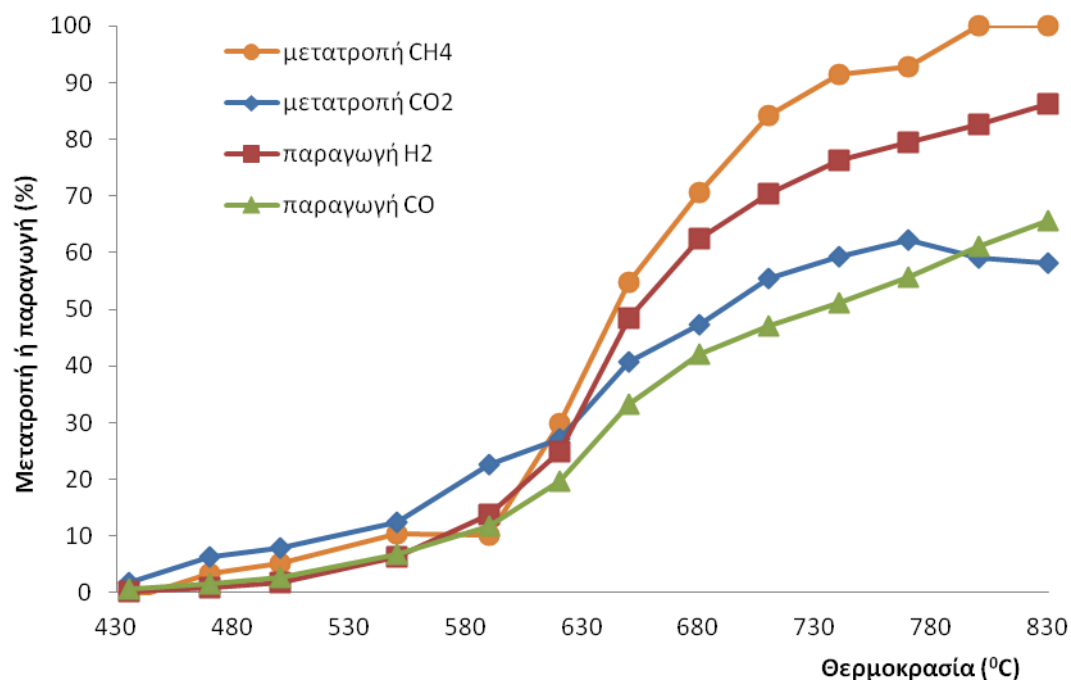
Σχήμα 7.8: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.



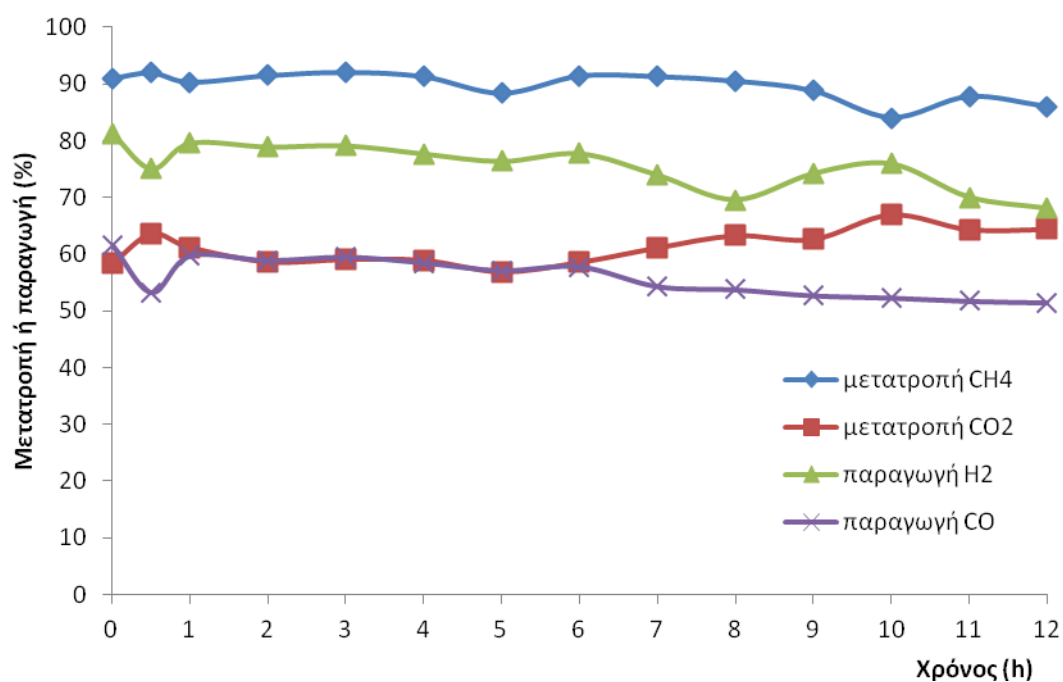
Σχήμα 7.9: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/YSZ. Συνθήκες: CO₂/CH₄=1,8/1, F_{total}=50 cm³/min.



Σχήμα 7.10: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/YSZ. Συνθήκες: T=750°C, CO₂/CH₄=1,8/1, F_{total}=50 cm³/min.



Σχήμα 7.11: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 55Ni/YSZ. Συνθήκες: CO₂/CH₄=1,8/1, F_{total}=50 cm³/min.

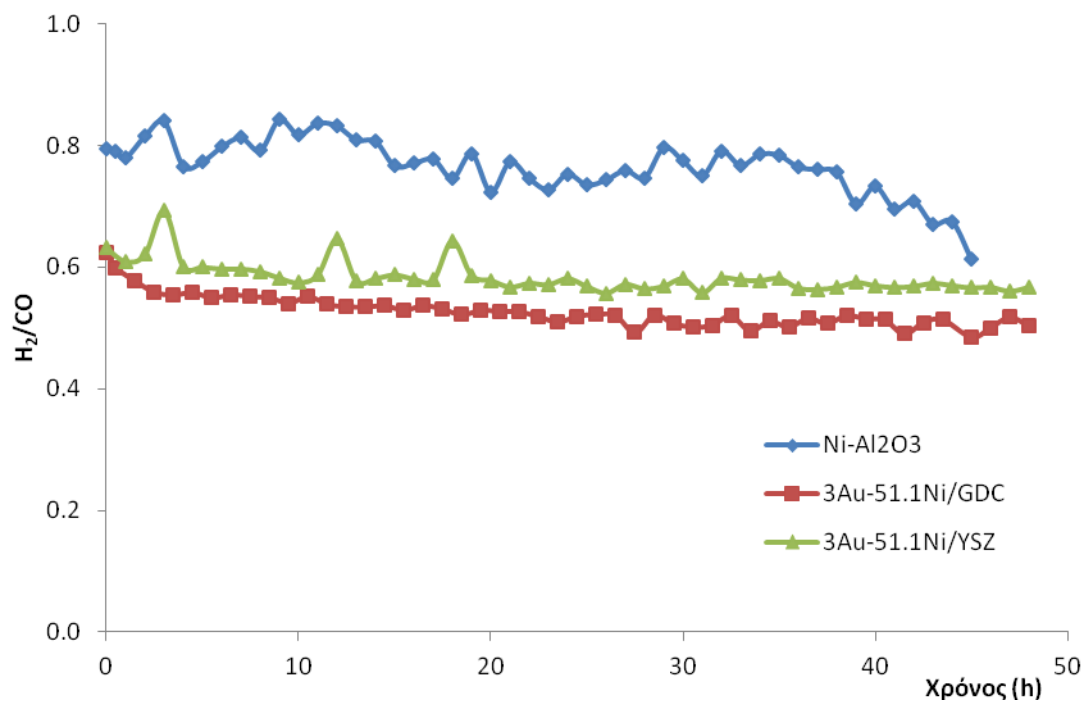


Σχήμα 7.12: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 55Ni/YSZ. Συνθήκες: T=750°C, CO₂/CH₄=1,8/1, F_{total}=50 cm³/min.

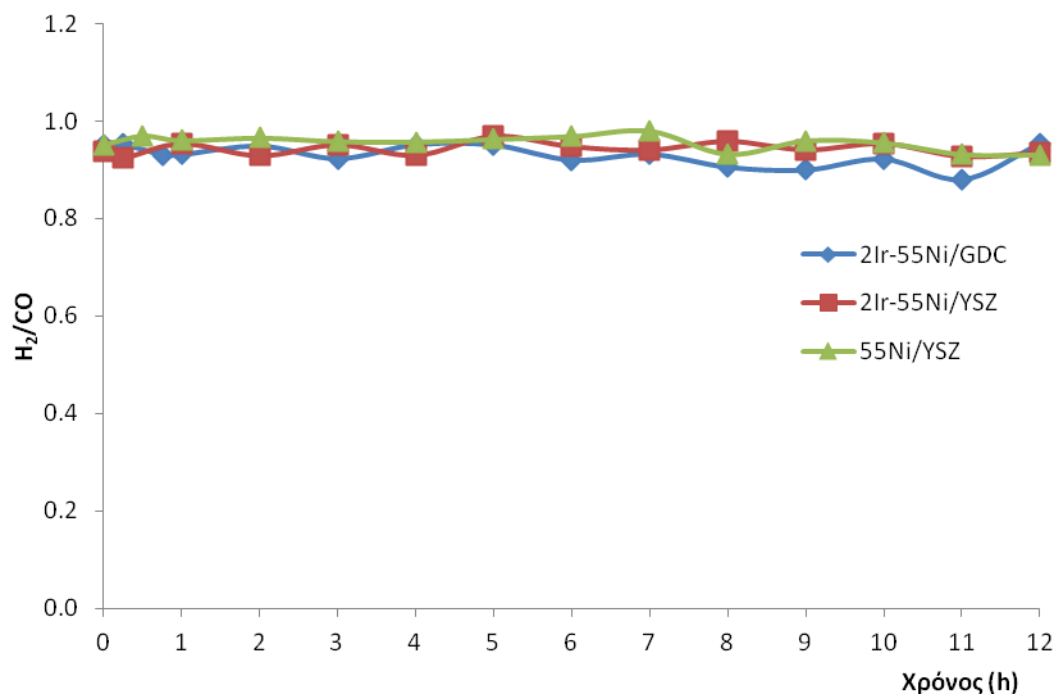
Τέλος, στα Σχήματα 7.13 και 7.14 δίνεται ο λόγος H_2/CO ως προς το χρόνο για όλους τους καταλύτες. Οι ενισχυμένοι με Ir καταλύτες και ο Ni/YSZ έχουν λόγο μεγαλύτερο από 0,9, ενώ ακολουθεί ο βιομηχανικός καταλύτης (Ni/Al₂O₃) με λόγο 0,61-0,85. Τον μικρότερο λόγο H_2/CO έχουν οι ενισχυμένοι καταλύτες με Au, με μέση τιμή 0,55 για τον καταλύτη 3Au-51,1Ni/GDC και 0,6 για τον 3Au-51,1Ni/YSZ. Σύμφωνα με την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης (2.29), όταν αυτή πραγματοποιείται στοιχειομετρικά, ο λόγος H_2/CO αναμένεται ίσος με την μονάδα. Όμως, παράλληλα με την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις οι οποίες παράγουν επιπλέον moles H_2 και CO ή καταναλώνουν τα moles των H_2 και CO που παράχθηκαν κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, με αποτέλεσμα ο λόγος να παίρνει τιμές μεγαλύτερες ή μικρότερες της μονάδας.

Μια από τις αντιδράσεις που πιθανόν πραγματοποιείται ταυτόχρονα είναι η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ ή RWGS (2.34), κατά την οποία μειώνεται το παραγόμενο H_2 και αυξάνεται το παραγόμενο CO, οπότε μειώνεται ο λόγος H_2/CO (Bradford and Vannice, 1999). Επίσης, κάτι που παρατηρείται στους καταλύτες υποστηριζόμενους σε GDC κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, είναι η αντίδραση αέριας-στερεής φάσης του CH₄ και του υποστρώματος GDC παράγοντας αέριο σύνθεσης με λόγο H_2/CO ίσο με 2, ενώ και η ανηγμένη μορφή του οξειδίου του δημητρίου (CeO_{2-x}) μπορεί να αντιδράσει με το CO₂ παράγοντας CO (Laosirirojana et al., 2005). Έτσι λοιπόν ο λόγος H_2/CO που επιδικνύει ο κάθε καταλύτης είναι ένα σύνθετο φαινόμενο και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος, η ενεργός φάση του καταλύτη και κατά πόσο αυτή ευνοεί άλλες παράλληλες αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα παράλληλα με την αντίδραση αναμόρφωσης, επηρεάζουν την παραγωγή των H_2 και CO. Επίσης, το υπόστρωμα του καταλύτη είναι ένας άλλος παραγοντας που ενδεχομένως συμμετέχει ή όχι σε αντιδράσεις που σχετίζονται με την αναμόρφωση.

Ο καταλύτης που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως άνοδος στην κυψελίδα καυσίμου που θα παρουσιαστεί στο επόμενο Κεφάλαιο είναι ο 2Ir-55Ni/GDC, αφενός γιατί έδωσε υψηλά ποσοστά αναμόρφωσης του CH₄ και παραγωγής του H_2 και αφετέρου γιατί επέδειξε ικανοποιητική σταθερότητα στην ενεργότητά του ως προς το χρόνο. Βέβαια και ο ενισχυμένος με Ir καταλύτης στο υπόστρωμα του YSZ έδειξε εξίσου υψηλή ή και καλύτερη ενεργότητα. Ωστόσο, επιλέχθηκε ο καταλύτης με υπόστρωμα GDC, ώστε να είναι περισσότερο συμβατός για κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών που χρησιμοποιούν ως στερεό ηλεκτρολύτη το GDC (Yentekakis, 2006).



Σχήμα 7.13: Αναλογία H_2/CO ως προς το χρόνο της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Συνθήκες: $T=750^{\circ}C$, $CO_2/CH_4=1,5/1$, $F_{total}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα 7.14: Αναλογία H_2/CO ως προς το χρόνο της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Συνθήκες: $T=750^{\circ}C$, $CO_2/CH_4=1,8/1$, $F_{total}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

7.2 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Από τη μελέτη της ενεργότητας των καταλυτών στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου φάνηκε ότι η μετατροπή των αντιδρώντων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, προέκυψε ότι οι καταλύτες που περιέχουν 2%Ir είναι ενεργότεροι των καταλυτών που περιέχουν 3%Au.

Όσον αφορά στη σταθερότητα των καταλυτών ως προς το χρόνο, οι ενισχυμένοι με Ir καταλύτες εμφανίζουν ιδιαίτερα καλή σταθερότητα στις 12 h συνεχούς λειτουργίας και $T=750^{\circ}\text{C}$ που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα ο καταλύτης 2Ir-55Ni/YSZ επέδειξε απόλυτα σταθερή μετατροπή CH_4 , ενώ η παραγωγή του H_2 μειώθηκε ελάχιστα (15%). Από την άλλη, οι καταλύτες Au-51,1Ni/GDC και 3Au-51,1Ni/YSZ εμφανίζουν συστηματική πτώση ενεργότητας με την πάροδο του χρόνου.

Τέλος, από τη μελέτη του λόγου των αέριων προϊόντων της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης (H_2/CO), ο οποίος αποκλίνει από τη μονάδα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι παράλληλα με την κύρια αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις. Αυτές φαίνεται να επηρεάζονται τόσο από τις συνθήκες όσο και από το υπόστρωμα ή την ενεργή φάση του καταλύτη. Το τελικό αποτέλεσμα H_2/CO που θα παραχθεί είναι συνδυασμός όλων αυτών των παραγόντων.

Ο καταλύτης που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως άνοδος στην κυψελίδα καυσίμου που θα παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 8 είναι ο 2Ir-55Ni/GDC επειδή εμφανίζει υψηλή ενεργότητα στους 750°C , αξιοσημείωτη σταθερότητα ως προς το χρόνο και το υπόστρωμα του είναι συμβατό με τις κυψελίδες ενδιάμεσων θερμοκρασιών που βασίζονται σε στερεό ηλεκτρολύτη GDC.

8. Μελέτη SOFC για την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH₄

8.1 Γενικά

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη τύπου SOFC αποτελούν τις πλέον ελπιδοφόρες διατάξεις για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα, δεδομένου ότι μπορούν να λειτουργήσουν με διαφορετικά καύσιμα. Η ιδέα της ανάπτυξης κυψελών καυσίμου βιοαερίου, όπου το βιοαέριο θα χρησιμοποιείται ως καύσιμο απευθείας τροφοδοτούμενο σε αυτές, εμφανίζει ιδιαίτερο ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον. Στις συγκεκριμένες κυψελίδες, το βιοαέριο (CH₄ και CO₂) παρέχεται απευθείας στην άνοδο όπου και μετατρέπεται σε H₂ και CO, τα οποία ακολούθως οξειδώνονται από το ηλεκτροχημικά μεταφερόμενο από την κάθοδο οξυγόνο. Μελέτες με τροφοδοσία πραγματικού βιοαερίου ή μίγματος που προσομοιάζει το πραγματικό βιοαέριο σε SOFCs, έχουν δείξει ότι μπορούν να επιτευχθούν υψηλές τιμές ηλεκτρικής ισχύος σε διάφορες συστάσεις μίγματος βιοαερίου (Fuerte et al., 2014, Lanzini et al., 2013, Ni, 2013, Yentekakis, 2006).

Οι Shiratori et al. (2010) μελέτησαν τη λειτουργία κυψελίδας καυσίμου με τροφοδοσία πραγματικού βιοαερίου που παράγεται από την αναερόβια χώνευση αστικών λυμάτων. Το κελί λειτούργησε σταθερά για ένα μήνα με δυναμικό 0,8 V σε πυκνότητα ρεύματος 200 mA/cm², στους 1000⁰C. Όμως, στους 800⁰C, η λειτουργία του κελιού παρεμποδίστηκε από την εναπόθεση άνθρακα στην άνοδο του κελιού, η οποία προκλήθηκε από τις μικρές συγκεντρώσεις H₂S (<1 ppm) που παρέμεναν στο βιοαέριο ακόμη και μετά την αποθείωσή του.

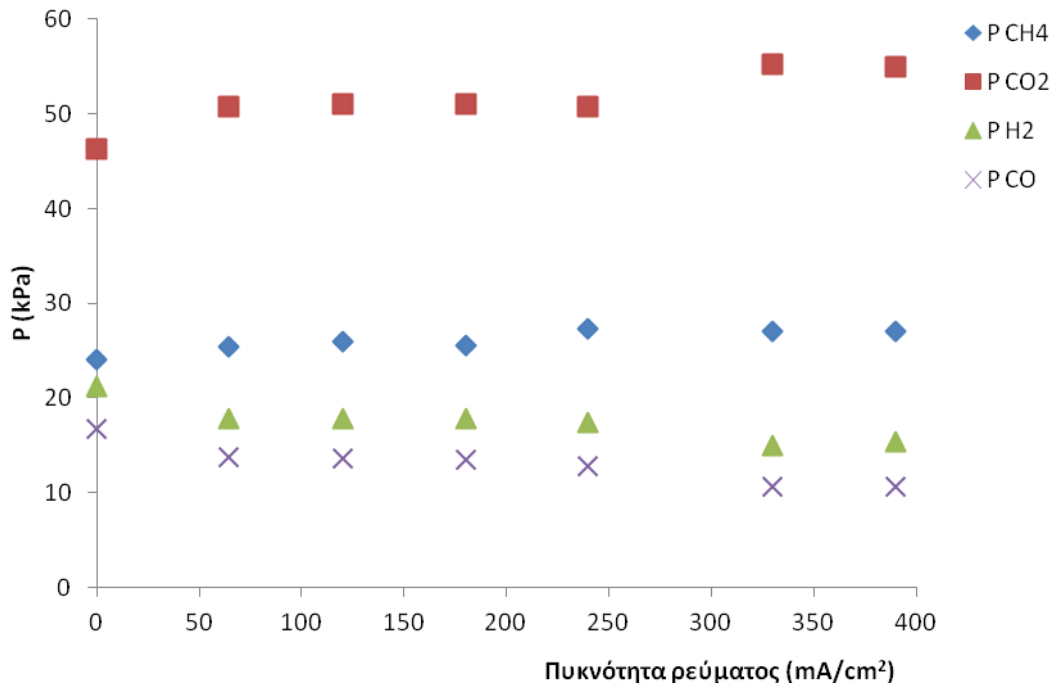
Σε αυτήν την ενότητα της διδακτορικής διατριβής παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ σε θερμοκρασία 750⁰C και τρεις διαφορετικές συστάσεις που προσομοιάζουν το παραγόμενο βιοαέριο από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων που υπέστησαν επεξεργασία στην παρούσα διατριβή. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο, ότι ο λόγος CO₂/CH₄ όπως προέκυψε από τα πειράματα της αναερόβιας χώνευσης για το OPL και το CW ήταν (40/50)=0,8 και (70/20)=3,5, αντίστοιχα, σύμφωνα με τις αναλύσεις της σύστασης του βιοαερίου που πραγματοποιήθηκαν στον αέριο χρωματογράφο. Ο καταλύτης που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι ο 2Ir-55Ni/GDC, ο πιο ενεργός και σταθερός ως προς το χρόνο, όπως αποδείχθηκε στο Κεφάλαιο 7. Ως στερεός

ηλεκτρολύτης επιλέχθηκε το GDC και ως καθοδικό ηλεκτρόδιο επιλέχθηκε περοβσκίτης τύπου LSM.

8.1.1 Μελέτη SOFC για την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH₄

Τα αποτελέσματα των ηλεκτροκαταλυτικών πειραμάτων που αφορούν στη συμπεριφορά της κυψελίδας ενδιάμεσων θερμοκρασιών τροφοδοτούμενης με προσομοιωμένο βιοαέριο σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.1-8.5. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου, CO₂/CH₄:1,8/1 (οξειδωτική), CO₂/CH₄:1/1 (ισομοριακή) και CO₂/CH₄:1/1,45 (αναγωγική), η συνολική παροχή και στις τρεις περιπτώσεις διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 50 cm³/min και η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ρυθμίστηκε στους 750°C.

Στα Σχήματα 8.1, 8.2 και 8.3 παρουσιάζονται οι μερικές πιέσεις των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος που παράγεται και διαρρέει την κυψελίδα, για τις τρεις διαφορετικές συστάσεις του βιοαερίου της τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 8.1 οι μερικές πιέσεις των αερίων εμφανίζονται να διαφοροποιούνται σε μικρό βαθμό με την αύξηση του διαρρέοντος ρεύματος της κυψελίδας. Η P_{CH₄} αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, καθώς και η P_{CO₂} σε μικρότερο βαθμό. Όσον αφορά στις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων, P_{H₂} και P_{CO}, παρουσιάζουν μείωση στις υψηλότερες τιμές της πυκνότητας ρεύματος. Το γεγονός ότι οι μερικές πιέσεις των αερίων παραμένουν σχεδόν σταθερές με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, υποδεικνύει ότι το παραγόμενο χημικά H₂ και CO είναι πάντα περισσότερο από αυτό που καταναλώνεται στην κυψελίδα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η μικρή μείωση των μερικών πιέσεων του H₂ και CO με την αύξηση του ρεύματος υποδηλώνει και μικρή αύξηση του ρυθμού κατανάλωσής τους (ηλεκτροχημικά στην άνοδο) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

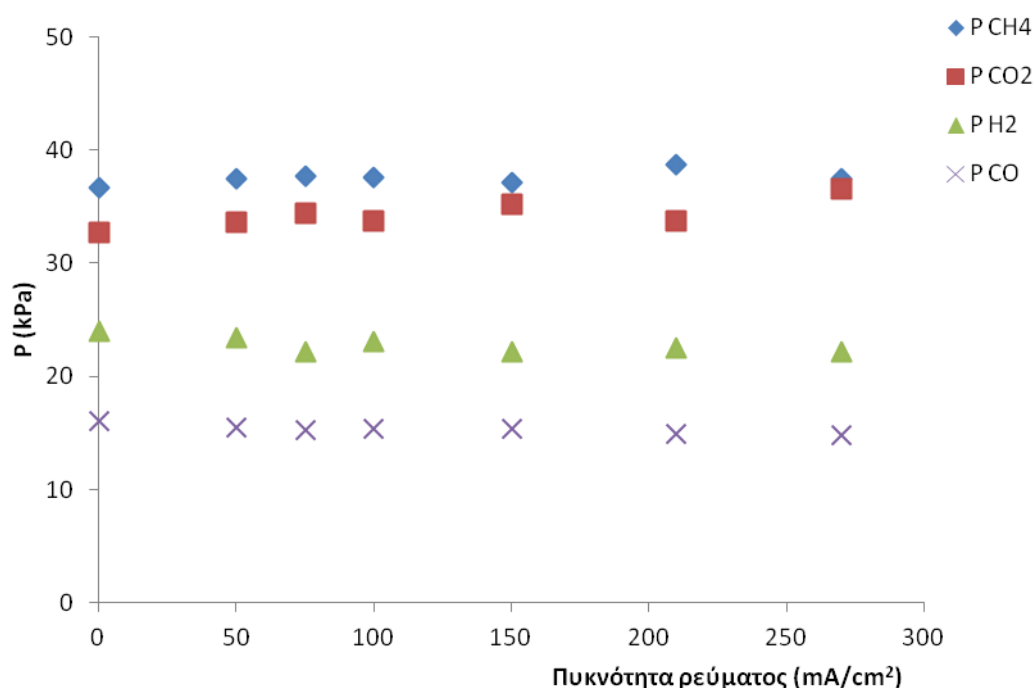


Σχήμα 8.1: Μερικές πιέσεις των CH₄, CO₂, H₂ και CO εντός της κυψελίδας συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε σύσταση βιοαερίου CO₂/CH₄:1,8/1, T=750⁰C, F=50cm³/min.

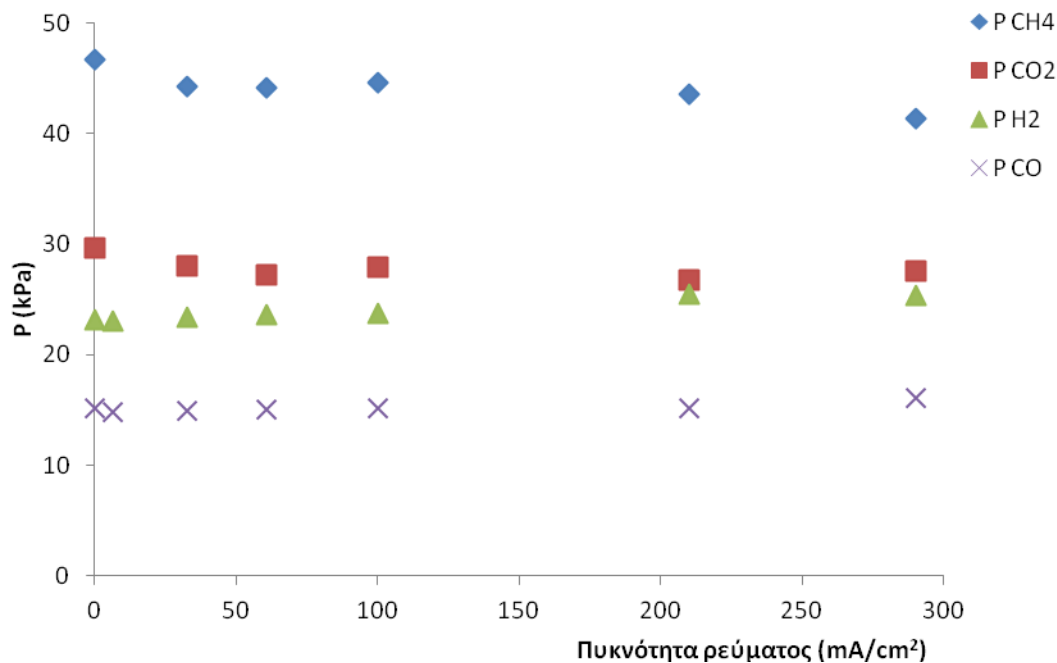
Στην ισομοριακή τροφοδοσία βιοαερίου (Σχήμα 8.2) οι μερικές πιέσεις των αερίων εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με την προηγούμενη περίπτωση της οξειδωτικής σύστασης βιοαερίου, με τη διαφορά ότι η P_{CO₂} αυξάνεται ελάχιστα. Τέλος, στην αναγωγική σύσταση του βιοαερίου (Σχήμα 8.3) παρατηρείται μικρή μείωση της P_{CH₄} και της P_{CO₂} και μικρή αύξηση των P_{H₂} και P_{CO} στις υψηλότερες τιμές της πυκνότητας ρεύματος. Το γεγονός ότι οι μερικές πιέσεις των αερίων παραμένουν σχεδόν σταθερές με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, υποδεικνύει ότι το παραγόμενο χημικά H₂ και CO είναι πάντα περισσότερο από αυτό που καταναλώνεται στην κυψελίδα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η μικρή αύξηση των μερικών πιέσεων του H₂ και CO με την ταυτόχρονη μικρή μείωση των μερικών πιέσεων CH₄ και CO₂, με την αύξηση του ρεύματος, υποδηλώνει τη μικρή μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των H₂ και CO. Γενικά και στις τρεις συστάσεις βιοαερίου, Σχήματα 8.1-8.3, αυτό που διακρίνεται είναι η μειωμένη απόδοση της κυψελίδας καυσίμου, μιας και τα παραγόμενα αέρια H₂ και CO δεν καταναλώνονται πλήρως ηλεκτροχημικά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Σε μια παρόμοια μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε κυψελίδα ενδιαμέσων θερμοκρασιών, με άνοδο καταλύτη Ni-GDC, βρέθηκε ότι η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στην κυψελίδα προερχόταν κυρίως από την αντίδραση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του H_2 , σε αναγωγική, οξειδωτική και ισομοριακή σύσταση βιοαερίου (Παπαδάμ, 2009).

Οι Souentie et al. (2013) μελέτησαν την ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του ανοδικού ηλεκτροδίου 1% Au-Ni/GDC σε κυψελίδα καυσίμου που λειτούργησε στους $850^{\circ}C$ και σε συνθήκες ατμο-αναμόρφωσης του μεθανίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε υψηλή αναλογία H_2O/CH_4 η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος οφείλεται στην ηλεκτροχημική οξείδωση του H_2 και CO που παράγονται από την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του CH_4 . Από την άλλη, σε χαμηλή αναλογία H_2O/CH_4 φάνηκε ότι η κύρια αντίδραση της ανόδου, στην οποία οφείλεται η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, είναι η μερική οξείδωση του CH_4 προς σχηματισμό CO και H_2 (Souentie et al., 2013).



Σχήμα 8.2: Μερικές πιέσεις CH_4 , CO_2 , H_2 και CO εντός της κυψελίδας συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε σύσταση βιοαερίου $CO_2/CH_4: 1/1$, $T=750^{\circ}C$, $F=50cm^3/min$.



Σχήμα 8.3: Μερικές πιέσεις CH₄, CO₂, H₂ και CO εντός τις κυψελίδας συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε σύσταση βιοαερίου CO₂/CH₄:1/1,45, T=750°C, F=50cm³/min.

Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζεται το τυπικό διάγραμμα Τάσης-Ισχύος-Έντασης της κυψελίδας που μελετήθηκε σε θερμοκρασία λειτουργίας T=750°C, υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH₄. Φαίνεται ευδιάκριτα ότι η παραγωγή μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος επιτεύχθηκε σε οξειδωτική σύσταση βιοαερίου (CO₂/CH₄=1,8/1) και έχει τιμή 65 mW/cm². Ακολουθούν οι τιμές μέγιστης ισχύος που παράγονται σε αναγωγική και ισομοριακή σύσταση βιοαερίου με μικρές διαφορές στην τιμή τους, 46 mW/cm² και 42 mW/cm², αντίστοιχα. Αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι ότι το κελί λειτουργεί ικανοποιητικά και στις τρεις συστάσεις βιοαερίου.

Επίσης, οι διαφορετικές συστάσεις επηρεάζουν την τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος της κυψελίδας (open circuit voltage, OCV) που ήταν 0,667 V, 0,567 V και 0,568 V για την οξειδωτική, ισομοριακή και αναγωγική σύσταση βιοαερίου, αντίστοιχα.

Η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς των 65 mW/cm², που επιτεύχθηκε από την μελετώμενη κυψελίδα καυσίμου σε συνθήκες οξειδωτικής σύστασης βιοαερίου στους 750°C, είναι πολύ ενθαρρυντική, αν ληφθεί υπόψη το σχετικά μεγάλο πάχος, περίπου 1 mm, του

στερεού ηλεκτρολύτη GDC που χρησιμοποιήθηκε. Οι Yentekakis et al. (2008) μελέτησαν την παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ από τη λειτουργία ενός SOFC ενδιαμέσων θερμοκρασιών με καταλύτη ανόδου Ni/GDC και ηλεκτρολύτη GDC πάχους 1,6 mm. Το κελί λειτούργησε στους 700 °C και σε διάφορες συστάσεις βιοαερίου, με την ισομοριακή να δίνει τη μέγιστη τιμή της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύς, 57 mW/cm². Η ίδια επιστημονική ομάδα (Yentekakis, 2006) μελέτησε τον καταλύτη 1wt% Au-Ni/GDC ως υλικό ανόδου και η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς σε ισομοριακή αναλογία βιοαερίου στους 640°C ήταν 60 mW/cm².

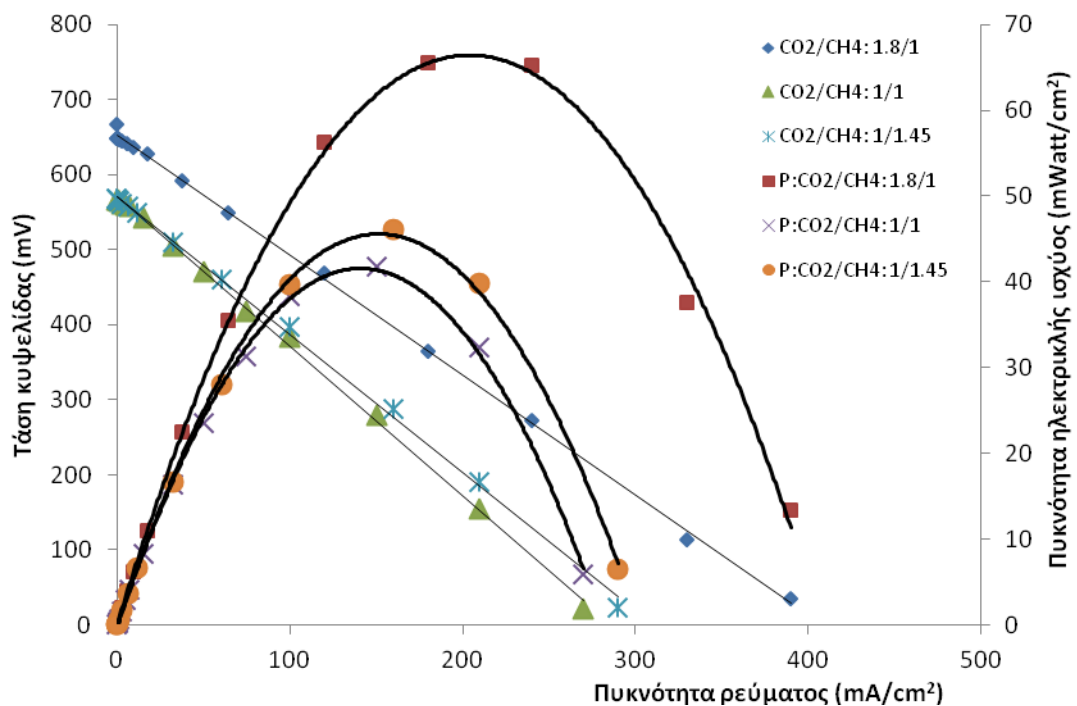
Τα αποτελέσματα των Staniforth and Ormerod (2002) επιβεβαιώνουν ότι μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά ακόμα και στην περίπτωση τροφοδοσίας βιοαερίου χαμηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο. Συγκεκριμένα οι εν λόγω ερευνητές μελέτησαν την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε μια κυψελίδα καυσίμου με άνοδο νικελίου Ni και τροφοδοσία διάφορες συστάσεις μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου, με το ποσοστό του CH₄ να κυμαίνεται ανάμεσα σε 15% και 85% του μίγματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς των 220 mW σε ποσοστό CH₄ στο μίγμα ίσο με 35% αυξήθηκε σε 235 mW, όταν το ποσοστό του CH₄ έφτασε το 45%, και στη συνέχεια μειώθηκε σε 160 mW, όταν το ποσοστό του CH₄ έγινε ίσο με 65%. Έτσι έδειξαν ότι σε οξειδωτικές συνθήκες τροφοδοσίας μπορεί να παραχθεί περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια απ' ότι σε αναγωγικές συνθήκες.

Επίσης, από το Σχήμα 8.4 φαίνεται ότι η σχέση μεταξύ της τάσης και της πυκνότητας ρεύματος είναι γραμμική, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υπέρταση ενεργοποίησης και συγκέντρωσης είναι αμελητέες και στις τρεις περιπτώσεις και η ωμική υπέρταση αποτελεί την κύρια πηγή υπέρτασης της κυψελίδας. Αυτό σημαίνει ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και κάθοδο του κελιού, στις συγκεκριμένες συνθήκες και τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια, πραγματοποιούνται γρήγορα χωρίς κάποια παρεμπόδιση (Yentekakis et al., 2008).

Οι κλίσεις των γραμμικών τμημάτων των καμπυλών τάσης-έντασης δίνουν σε μια πρώτη προσέγγιση την ωμική αντίσταση του κελιού, η οποία εμφανίζεται κυρίως εξαιτίας της αντίστασης που έχει ο σχετικά μεγάλου πάχους (1mm) στερεός ηλεκτρολύτης GDC που χρησιμοποιήθηκε. Η ωμική υπέρταση που παρουσιάζει ένα κελί οφείλεται στη συνολική του εσωτερική αντίσταση, η οποία είναι το άθροισμα της αντίστασης του ηλεκτρολύτη και των αντιστάσεων των δύο ηλεκτροδίων, ανόδου και καθόδου. Όσον αφορά στην ωμική υπέρταση, σημαντικές βελτιώσεις στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος μπορούν να επιτευχθούν με τη μείωση του πάχους του χρησιμοποιούμενου στερεού ηλεκτρολύτη (χωρίς

βέβαια να φθάσουμε στα επίπεδα επικινδυνότητας όσον αφορά στη μηχανική αντοχή τέτοιων λεπτών φιλμ ηλεκτρολύτη) ή αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας.

Και οι τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις τροφοδοσίας υποδεικνύουν ποιοτικά παρόμοιες ωμικές αντιστάσεις (σχεδόν παράλληλα γραμμικά τμήματα των καμπυλών V-I). Αυτό υποδηλώνει ότι δεν υπάρχουν αλλαγές στη χημική φύση της επιφάνειας του κεραμομεταλλικού ηλεκτροδίου ανόδου εξαιτίας του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα (σε πλούσια επίπεδα μεθανίου) ή οξείδωση του Ni σε NiO (σε χαμηλά επίπεδα μεθανίου) για τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν (Γούλα, 2009).



Σχήμα 8.4: Συμπεριφορά Τάσης-Ισχύος-Έντασης της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$ ($P_{\text{CO}_2}=65,94$, $P_{\text{CH}_4}=36,58$), $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/1$ ($P_{\text{CO}_2}=51,85$, $P_{\text{CH}_4}=51,85$), $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/1,45$ ($P_{\text{CO}_2}=42,54$, $P_{\text{CH}_4}=61,61$). Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

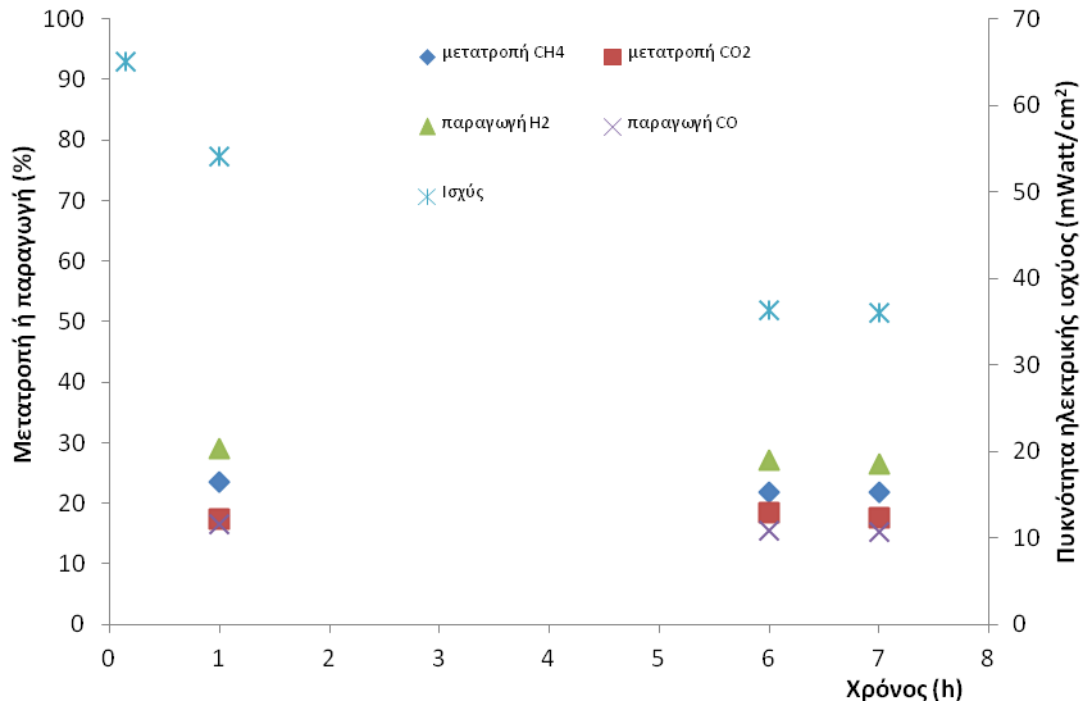
Τέλος, στο Σχήμα 8.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για να μελετηθεί η σταθερότητα της λειτουργίας του κελιού και η αντοχή του ανοδικού ηλεκτροδίου 2Ir-55Ni/GDC στο φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται η μετατροπή των CH_4 και CO_2 καθώς και η παραγωγή των H_2 και CO ως προς τον χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας σε θερμοκρασία 750°C , σύσταση βιοαερίου $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$ και συνολική παροχή $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Η κυψελίδα λειτούργησε στο

μέγιστο της απόδοσης ισχύος της για τη συγκεκριμένη παροχή, η οποία ήταν στο σημείο με τάση (V) περίπου 400 mV. Το χρονικό διάστημα λειτουργίας της κυψελίδας ήταν μόλις 7 h εξαιτίας ρωγμής που σχηματίστηκε στο σημείο συγκόλλησης του σωλήνα α - Al_2O_3 και της κυψελίδας. Μια πιθανή αιτία του εν λόγω πειραματικού ατυχήματος είναι οι διαφορετικές διαστολικές/συστολικές τάσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των διαφορετικών υλικών κατασκευής του ηλεκτρολυτικού δισκίου του κελιού και του υποστηρικτικού σωλήνα (όπως περιγράφηκαν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3).

Στο διάστημα των 7 ωρών που λειτούργησε η κυψελίδα υπό αυτές τις συνθήκες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8.5, μεταβάλλονται ελάχιστα οι μερικές πιέσεις των CH_4 , CO_2 , H_2 και CO και συνεπώς και τα ποσοστά μετατροπής τους. Πιο συγκεκριμένα, για το CH_4 παρατηρείται μία μικρή μείωση 7% στο ποσοστό μετατροπής του, ενώ το CO_2 παραμένει σχεδόν σταθερό. Σχετικά με την παραγωγή του H_2 και CO , παρουσίασαν μείωση 8,8% και 7,9%, αντίστοιχα, μετά από 7 ώρες λειτουργίας της κυψελίδας.

Στο ίδιο σχήμα δίνονται και οι μετρήσεις ισχύος που έγιναν την 1^η, 6^η και 7^η ώρα λειτουργίας της κυψελίδας. Ενώ όπως φαίνεται τα ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων δεν μεταβάλλονται σημαντικά, η πυκνότητα ισχύος μειώνεται κατά 44% μετά από 7 ώρες λειτουργίας της κυψελίδας, με την τάση να σταθεροποιείται στην τιμή των 36 mW/cm².

Όπως έχει προαναφερθεί στο πειραματικό μέρος της διατριβής, η συγκόλληση του ανοδικού καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC με τον ηλεκτρολύτη GDC έγινε σε θερμοκρασία 1250⁰C και οξειδωτικές συνθήκες. Όμως, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 900⁰C το Ir οξειδώνεται προς σχηματισμό οξειδίου του ιριδίου, το οποίο είναι υγρό και διαχωρίζεται από τη μάζα του καταλύτη. Το οξείδιο του Ir έχει σημείο τήξης τους 1100⁰C, δηλαδή θερμοκρασία μικρότερη από την τελική θερμοκρασία έψησης στην οποία γίνεται η συγκόλληση του ανοδικού καταλύτη με τον ηλεκτρολύτη. Η ανάλυση δείγματος καταλύτη με την τεχνική της φθορισμομετρίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF), επιβεβαιώνει τα παραπάνω (τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζονται στη διατριβή). Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα θα πρέπει ή να βρεθεί κάποιος άλλος τρόπος συγκόλλησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες των καταλυτών που περιέχουν Ir με τον ηλεκτροκαταλύτη ή η συγκόλληση να πραγματοποιηθεί σε αναγωγικές συνθήκες. Σε αναγωγικές συνθήκες το Ir παραμένει στην μεταλλική του φάση η οποία έχει σημείο τήξης 2447⁰C, δηλαδή αρκετά υψηλότερη από τη θερμοκρασία των 1250⁰C στην οποία γίνεται η συγκόλληση του ανοδικού καταλύτη με τον ηλεκτρολύτη. Έτσι, αντί του φούρνου που λειτουργεί σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί θάλαμος με παροχή N_2 .



Σχήμα 8.5: Μετατροπή CH₄ και CO₂ και παραγωγή H₂ και CO ως προς τον χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας. Συνθήκες: T=750⁰C, CO₂/CH₄=1,8/1, F=50 cm³/min.

8.1.2 Λειτουργία κυψελίδων καυσίμου με πραγματικό μίγμα βιοαερίου

Όπως αναλύθηκε και στο Κεφάλαιο 4, η αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων παράγει βιοαέριο, το οποίο μπορεί να τροφοδοτήσει απευθείας μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στη συγκεκριμένη διατριβή η τροφοδοσία της κυψελίδας καυσίμου έγινε με μίγμα αερίων CH₄ και CO₂ σε τρεις διαφορετικές συστάσεις που προσομοιάζαν την οξειδωτική, ισομοριακή και αναγωγική σύσταση βιοαερίου.

Ένα από τα προβλήματα που θα πρέπει να αντιμετωπιστούν κατά την απευθείας τροφοδοσία του βιοαερίου σε κυψελίδα καυσίμου είναι οι συγκεντρώσεις άλλων αερίων που περιέχονται σ' αυτό και μπορούν να επηρεάσουν τη λειτουργία του κελιού. Το πιο γνωστό δηλητήριο των υλικών ανόδου που συνδυάζεται με το βιοαέριο είναι το θείο, όπου απαντάται κυρίως με τη μορφή του υδρόθειου. Το H₂S μπορεί να προκαλέσει απενεργοποίηση στα υλικά Ni/GDC και Ni/YSZ, που είναι τα πιο κοινά υλικά ανόδου σε κελί καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών (Zhang et al., 2010). Οι Ishikura et al. (2007) βρήκαν ότι η

μορφολογία του ανοδικού καταλύτη Ni/YSZ άλλαξε όταν η τροφοδοσία περιείχε H_2S , εξαιτίας των σουλφιδίων νικελίου (NiS) που σχηματίστηκαν στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-ανόδου. Στην περίπτωση που ο καταλύτης περιέχει οξείδιο του δημητρίου, αυτό αντιδρά επίσης με το H_2S σχηματίζοντας Ce_2O_2S , υποβαθμίζοντας κι άλλο την ενεργότητα του καταλύτη. Οι Zheng et al. (2012) μελέτησαν την αντίσταση σε δηλητηρίαση ανοδικών καταλυτών Ni/GDC με τροφοδοσία H_2 και H_2S σε συγκεντρώσεις έως 700 mg/L. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η δηλητηρίαση του καταλύτη συμβαίνει και σε συγκεντρώσεις H_2S μικρότερες των 100 mg/L.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, η εφαρμογή της αποθείωσης θα πρέπει να εφαρμοστεί σε δείγμα βιοαερίου πριν αυτό χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία σε κυψελίδα καυσίμου. Η αποθείωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με χημικές ή βιολογικές διεργασίες, εσωτερικά ή εξωτερικά του αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης. Ωστόσο, ακόμη και οι μικρές συγκεντρώσεις H_2S που μένουν στο αέριο δίγμα μετά την αποθείωση θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Οι Shiratori et al. (2010) μελετώντας την απευθείας τροφοδοσία κελιού καυσίμου με αναλογία CH_4/CO_2 ίση με 1,5, συγκέντρωση H_2S ίση με 1 mg/L (1 ppm) και θερμοκρασία $800^\circ C$, παρατήρησαν μείωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος του κελιού κατά 20% μετά από 22 ώρες λειτουργίας.

Επίσης, ένα άλλο θέμα που θα πρέπει να αντιμετωπιστεί κατά την απευθείας τροφοδοσία του βιοαερίου που παράγεται κατά τη λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτή είναι οι διακυμάνσεις στην αναλογία CH_4/CO_2 . Η σύσταση του βιοαερίου, και κυρίως όσον αφορά στην αναλογία των CH_4/CO_2 , ποικίλλει σημαντικά και εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση της τροφοδοσίας του αναερόβιου χωνευτή. Σε βιομηχανικής κλίμακας αναερόβιους χωνευτές, το οργανικό φορτίο του αποβλήτου μπορεί να διαφέρει σημαντικά από μέρα σε μέρα, εξαρτώμενο από πολλούς παράγοντες. Ειδικά στην περίπτωση που οι αναερόβιοι χωνευτές επεξεργάζονται εποχιακά απόβλητα, όπως αυτά που αναλύθηκαν στην παρούσα διατριβή, το θέμα της διαφορετικής σύστασης του βιοαερίου εντείνεται. Όμως, όπως δείξαμε αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για τις κυψελίδες απευθείας τροφοδοσίας βιοαερίου.

Τέλος, ένα ακόμη θέμα που απασχολεί τη χρήση και λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου που τροφοδοτούνται με βιοαέριο είναι η αντοχή τους στο χρόνο. Το βιοαέριο όπως έχει προαναφερθεί περιέχει διάφορες προσμίξεις που πιθανόν απενεργοποιούν τα υλικά των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη. Επίσης, όταν η αναλογία CH_4/CO_2 έχει τιμές που αντιστοιχούν σε περιοχές που βάσει θερμοδυναμικών υπολογισμών ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα, μπορεί να προκληθεί απενεργοποίηση του καταλύτη ανόδου. Η έρευνα τα

τελευταία χρόνια έχει προσανατολιστεί σε κατασκευή κυψελίδων καυσίμου, οι οποίες θα μπορούν να ανταποκριθούν στις παραπάνω απαιτήσεις.

8.2 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Η κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασία 750⁰C υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ διαπιστώθηκε ότι λειτουργεί ικανοποιητικά και στις τρεις συστάσεις βιοαερίου, οξειδωτική, αναγωγική και ισομοριακή. Η παραγωγή μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος επιτεύχθηκε σε οξειδωτική σύσταση βιοαερίου (CO₂/CH₄=1,8/1) με τιμή 65 mW/cm², ενώ η ισχύς που παράγεται σε αναγωγική και ισομοριακή σύσταση βιοαερίου είναι 46 mW/cm² και 42 mW/cm² αντίστοιχα.

Επίσης, βρέθηκε ότι η σχέση μεταξύ της τάσης και της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα είναι γραμμική, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υπέρταση ενεργοποίησης και συγκέντρωσης είναι αμελητέες και στις τρεις περιπτώσεις και η ωμική υπέρταση αποτελεί την κύρια πηγή υπέρτασης της κυψελίδας. Αυτό υποδηλώνει ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και κάθοδο του κελιού πραγματοποιούνται γρήγορα χωρίς κάποια παρεμπόδιση.

Προέκυψαν όμως και κάποια προβλήματα, όπως η διακοπή της λειτουργίας του κελιού μετά από 7 ώρες λειτουργίας, οπότε η μελέτη της σταθερότητας της παραγόμενης ισχύος είναι ελλιπής.

9. Συμπεράσματα – Μελλοντικές προτάσεις

Από την παρούσα διατριβή, η οποία πραγματεύεται την αναερόβια συγχώνευση αγροβιομηχανικών και αστικών αποβλήτων με σκοπό την ανοργανοποίηση του μίγματος των αποβλήτων και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το παραγόμενο βιοαέριο, συνάγονται τα εξής:

- ✓ Η αναερόβια χώνευση των αποβλήτων ήταν αρκετά αποτελεσματική διεργασία όσον αφορά στην απομάκρυνση του COD των αποβλήτων. Συγκεκριμένα, οι μέσες τιμές απομάκρυνσης του COD ήταν 55% για τη συγχώνευση των στραγγισμάτων ελαιοπυρήνα και πρωτοβάθμιου αστικού λύματος και 89%, αντίστοιχα, για το αραιωμένο τυρόγαλα.
- ✓ Όσον αφορά στην απόδοση της διεργασίας ως προς την παραγωγή βιοαερίου, αυτή δεν ήταν αρκετά αποτελεσματική μιας και η παραγωγή μεθανίου κυμάνθηκε σε μικρότερα επίπεδα από τη θεωρητική τιμή και στα δυο διαφορετικά μίγματα αποβλήτων. Η παραγωγή βιοαερίου αυξανόταν με την αύξηση του εισερχομένου COD των αποβλήτων.
- ✓ Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση των αραιωμένων αποβλήτων σε άνοδο BDD και προσθήκη των Na_2SO_4 και NaCl ως ηλεκτρολύτες, βρέθηκε η θετική επίδραση που έχει η έμμεση οξείδωση, λόγω των πρωτογενών και δευτερογενών οξειδωτικών που παράγονται κυρίως με τη χρήση NaCl , στην ανοργανοποίηση του αποβλήτου.
- ✓ Η απομάκρυνση του COD των αποβλήτων ήταν σχεδόν πλήρης, σε υψηλές τιμές ρεύματος και αλατότητας μετά από 4 h ηλεκτροχημικής οξείδωσης και χρήση NaCl ως ηλεκτρολύτη. Σε αντίθεση με το COD, οι συγκεντρώσεις του DOC εμφανίζουν μικρότερη μείωση.
- ✓ Οι συγκεντρώσεις των οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση του OPL και CW είναι πολύ υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις-όρια που τίθενται από τη νομοθεσία. Ιδιαίτερα υψηλές ήταν οι συγκεντρώσεις του χλωροφορμίου που αποτελούσε το 80-85% του συνόλου των τριαλογονομεθανίων.
- ✓ Η ηλεκτροχημική οξείδωση είναι μια διεργασία που αυξάνει την οικοτοξικότητα των αποβλήτων, είτε λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων των παραπροϊόντων που παράγονται είτε λόγω του υπολειμματικού χλωρίου στο τέλος της διεργασίας.

- ✓ Η διεργασία της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ήταν πολύ αποτελεσματική στον αποχρωματισμό των δυο διαφορετικών αραιωμένων αποβλήτων.
- ✓ Κατά την εφαρμογή της διεργασίας photo-Fenton παρατηρήθηκαν χαμηλές απομακρύνσεις του COD των αποβλήτων που υποδηλώνουν ότι η διεργασία δεν είναι αποτελεσματική για την μετεπεξεργασία των αναερόβια επεξεργασμένων αποβλήτων του OPL και CW, στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις του καταλύτη και των οξειδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν.
- ✓ Από τη μελέτη της ενεργότητας των καταλυτών στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου διαπιστώθηκε ότι η ενεργότητά τους βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και ότι οι ενισχυμένοι με καταλύτες Ir είχαν μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα από τους αντίστοιχους με Au.
- ✓ Η κυψελίδα καυσίμου ενδιάμεσης θερμοκρασίας με στερεό ηλεκτρολύτη GDC και κεραμομεταλλική άνοδο Ir-Ni/GDC που αναπτύχθηκε επέδειξε ικανοποιητική συμπεριφορά, η οποία υπόκειται σε περαιτέρω βελτιώσεις. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τέτοιου τύπου κελιά καυσίμου μπορούν επιτυχώς να κάνουν χρήση βιοαερίου διαφορετικών συστάσεων και να οδηγήσουν στην απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
- ✓ Η οξειδωτική σύσταση βιοαερίου ($\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8$) εμφανίζεται να μεγιστοποιεί τον ρυθμό της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, αλλά και τα χαρακτηριστικά της εξόδου του κελιού κάτω από συνθήκες λειτουργίας παραγωγής ενέργειας ενέργειας. Η τιμή της μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος που επιτεύχθηκε ήταν 65 mW/cm^2 και ικανοποιητική συγκρινόμενη με άλλα βιβλιογραφικά αποτελέσματα.
- ✓ Βρέθηκε ότι η σχέση μεταξύ της τάσης και της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα είναι γραμμική, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υπέρταση ενεργοποίησης και συγκέντρωσης είναι αμελητέες και στις τρεις περιπτώσεις και η ωμική υπέρταση αποτελεί την κύρια πηγή υπέρτασης της κυψελίδας. Αυτό υποδηλώνει ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και κάθοδο του κελιού πραγματοποιούνται γρήγορα χωρίς κάποια παρεμπόδιση.

Η αξιοποίηση των αγροβιομηχανικών αποβλήτων με τη μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί βιώσιμη περιβαλλοντικά επεξεργασία αυτών των αποβλήτων, καθώς επιτελείται ταυτόχρονη μείωση του οραγικού φορτίου τους και παραγωγή βιοαερίου με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι, γίνεται η ανοργανοποίηση του αποβλήτου που στη συνέχεια θα μπορεί να διατεθεί όπως είναι στο περιβάλλον ή σε μια εγκατάσταση

βιολογικού καθαρισμού, η οποία είναι σχεδιασμένη ώστε να επεξεργάζεται αυτού του είδους τα απόβλητα. Ταυτόχρονα με την παραγωγή του βιοαερίου και την τροφοδοσία μιας κυψελίδας καυσίμου με αυτό, παράγεται ηλεκτρική ενέργεια που μπορεί να καλύψει μέρος των ενεργειακών αναγκών της εγκατάστασης της αναερόβιας χώνευσης. Επίσης, ένα ακόμη περιβαλλοντικό όφελος είναι η μη διάθεση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, αφού χρησιμοποιείται με το μεθάνιο για τροφοδοσία στην κυψελίδα καυσίμου.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ο καινοτόμος χαρακτήρας της εν λόγω διατριβής, όσον αφορά στη συνεισφορά της στην επιστήμη και ειδικότερα στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ο οποίος συνίσταται στα παρακάτω:

- ✓ Ολοκληρωμένη διαχείριση των αγροβιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, με σκοπό α) την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία θα υποστηρίζει τις απαιτήσεις του συστήματος επεξεργασίας των αποβλήτων για ηλεκτρική ενέργεια και β) την ανοργανοποίηση των αποβλήτων και τη μετέπειτα χρήση τους για αρδευτικούς σκοπούς.
- ✓ Συνδυαστική επεξεργασία αναερόβιας χώνευσης και ηλεκτροχημικής οξείδωσης ή διεργασίας photo-Fenton στα συγκεκριμένα απόβλητα, τα στραγγίσματα ελαιοπυρήνα και το πρωτογενές τυρόγαλα, για τα οποία υπάρχει περιορισμένος αριθμός δημοσιευμένων μελετών.
- ✓ Χρήση του BDD ως ηλεκτρόδιο ανόδου, για την ηλεκτροχημική οξείδωση πραγματικών αποβλήτων.
- ✓ Παρασκευή ηλεκτροκαταλύτη νικελίου ενισχυμένο με ιρίδιο για την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου και συνεπώς την αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας.

Κάποιες μελλοντικές προτάσεις που θα μπορούσαν να υλοποιηθούν, εξελίσσοντας την παρούσα διδακτορική διατριβή είναι οι εξής:

- ✓ Βελτιστοποίηση της παραγωγής βιοαερίου συναρτήσει της οργανικής φόρτισης και του υδραυλικού χρόνου παραμονής, στον αναερόβιο χωνευτή.
- ✓ Μελέτη διαφορετικών αναλογιών οξειδωτικού και καταλυτών κατά τη διεργασία photo-Fenton, ώστε να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

- ✓ Μελέτη χρήσης ενός αρκετά λεπτότερου τοιχώματος στερεού ηλεκτρολύτη GDC με σκοπό την αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, αρκεί μια τέτοια ενέργεια να μην είναι τέτοιου βαθμού ώστε να υποβαθμίσει τη μηχανική αντοχή του στερεού ηλεκτρολύτη.
- ✓ Εκτενής μελέτη της μεθόδου επίστρωσης του Ir στον ηλεκτροκαταλύτη, ώστε να αποφευχθεί η απώλειά του, κατά την επίστρωση του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη στον ηλεκτρολύτη, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας.

10. Βιβλιογραφία

10.1 Ξένη βιβλιογραφία

- Al-Momami, F., Gonzalez, O., Sans, C., Esplugas, S., 2004. Combining photo-Fenton process with biological sequencing batch reactor for 2,4-dichlorophenol degradation. *Water Science & Technology* 49, 293-298.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, A., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51-59.
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I., Mantzavinos, I., Diamadopoulos, E., 2011. Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Research* 45, 828-838.
- Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N., Piroonlerkgul, P., 2006. Determination of the boundary of carbon formation for dry reforming of methane in a solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 159, 1274-1282.
- Bereketidou, O.A., Goula, M.A., 2012. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria–alumina catalysts. *Catalysis Today* 195, 93-100.
- Bergmann, H.M.E., Rollin, J., 2007. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today* 124, 198-203.
- Bergmann, H.M.E., Rollin, J., Iourtchouk, T., 2009. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. *Electrochimica Acta* 54, 2102-2107.
- Blonskaja, V., Vaalu, T., 2006. Investigation of different schemes for anaerobic treatment of food industry wastes in Estonia. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences: Chemistry* 55, 14-28.
- Borja, R., Rincon, B., Raposo, F., Sanchez, E., Martin, A., 2004. Assesment of kinetics parameters for the mesophilic anaerobic degradation of two-phase olive pomace. *International Biodeterioration & Biodegradation* 53, 71-78.
- Bradford, M.C.J., Vannice, M.A., 1999. CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Reviews Science and Engineering* 41, 1-42.
- Brillas, E., Boye, B., Sirés, I., Garrido, A.J., Rodriguez, M.R., Arias, C., Cabot, L.P., Comninellis, C., 2004. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 49, 4487-4496.

- Canizares, P., Paz, R., Saez, C., Rodrigo, M.A., 2009. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management* 90, 410-420.
- Carvalho, F., Prazeres, A.R., Rivas, J., 2013. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of the Total Environment* 445-446, 385-396.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, S.K., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044-4064.
- Chong, S., Sen, T.K., Kayaalp, A., Ang, H.M., 2012. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment-A state-of-the-art review. *Water Research* 46, 3434-3470.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D., 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Edition APHA, Washington, USA.
- Comninellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39, 1857-1862.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, A.S., Poullos, I. and Mantzavinos, D., 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for RD. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83, 769-776.
- Demirel, B., Yenigun, O., Onay, T.T., 2005. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry* 40, 2583-2595.
- Deshmuck, S.S., Boehm, F.R., 2008. Review of modeling details related to renewably powered hydrogen systems. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 12, 2301-2330.
- DIN 38409 H15. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge. General measures of effects and substances (group H), determination of hydrogen peroxide and its adducts (H15).
- El-Gohary, F.A., Badawy, M.I., El-Khateeb, M.A., El-Kalliny, A.S., 2009. Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1536-1541.
- Ergüder, H.T., Tezel, U., Güven, E., Demirer, N.G., 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management* 21, 643-650.
- Fiori, G., Rondinini, S., Sello, G., Vertova, A., Cirja, M., Conti, L., 2005. Electroreduction of volatile organic halides on activated silver cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 35, 363-368.

- Florez, E., Fuentealba, P., Mondragon, F., 2008. Chemical reactivity of oxygen vacancies on the MgO surface: Reactions with CO₂, NO₂ and metals. *Catalysis Today* 133-135, 216-222.
- Foti, G., Gandini, D., Comninellis, C., 1997. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Current Topics in Electrochemistry* 5, 71-78.
- Fountoulakis, S.M., Drakopoulou, S., Terzakis, S., Georgaki, E., Manios, T., 2008. Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products. *Biomass & Bioenergy* 32, 155-161.
- Frontistis, Z., Brebou, C., Venieri, D., Mantzavinos, D., Katsaounis, A., 2011. BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micro-pollutants, pathogens and organic matter. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, 1233-1236.
- Fuerte, A., Valenzuela, R.X., Escudero, M.J., Daza, L., 2014. Study of a SOFC with a bimetallic Cu-Co-ceria anode directly fuelled with simulated biogas mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 4060-4066.
- Gavrielatos, I., Drakopoulos, V., Neophytides, S.G., 2008. Carbon tolerant Ni–Au SOFC electrodes operating under internal steam reforming conditions. *Journal of Catalysis* 259, 75-84.
- Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Mavris, V., 2007. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy* 32, 2147-2160.
- Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Christopoulou, N., Goumenaki, M., 2007. Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure. *Applied Energy* 84, 646-663.
- Gerardi, M.H., 2006. *Wastewater bacteria*. Wiley-Interscience, New Jersey, USA.
- Gernjak, W., Maldonado, I.M., Malato, S., Caceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R., 2004. Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Solar Energy* 77, 567-572.
- Guerra, C., Lanzini, A., Leone, P., Santarelli, M., Brandon, N.P., 2014. Optimization of dry reforming of methane over Ni/YSZ anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 245, 154-163.
- Goncalves, R.M., Marques, P.I., Correia, P.J., 2012. Electrochemical mineralization of anaerobically digested olive mill wastewater. *Water Research* 46, 4217-4225.

- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., Mantzavinos, D., 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research* 39, 4177-4187.
- Goula, G., Kiouis, V., Nalbandian, L., Yentekakis, I.V., 2006. Catalytic and electrocatalytic behavior of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄+CO₂ mixtures in SOFCs. *Solid State Ionics* 177, 2119-2123.
- Grafias, P., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2010. Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: An efficient hybrid process. *Water Research* 44, 2773-2780.
- Hanson, G., 1982. End product inhibition in methane fermentation. *Process Biochemistry* 17, 45-49.
- Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P., 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology* 100, 5478-5484.
- Hongve, D., Akesson, G., 1996. Spectrophotometric determination of water colour in hazen units. *Water Research* 30, 2771-2775.
- Huang, B., Lei, C., Wei, C., Zeng, G., 2014. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment-sources, potential human health impacts, and current remediation technologies: Review. *Environment International* 71, 118-138.
- Hulshoff Pol, L.W., de Castro Lopes, S.I., Lettinga, G., Lens, P.N.L., 2004. Anaerobic sludge granulation. *Water Research* 38, 1376-1389.
- Ihara, I., Umetsu, K., Kanamura, K., Watanabe, T., 2006. Electrochemical oxidation of the effluent from anaerobic digestion of dairy manure. *Bioresource Technology* 97, 1360-1364.
- Ishikura, A., Sakuno, S., Komiyama, N., Sasatsu, H., Masuyama, N., Itoh, H., et al., 2007. Influence of H₂S poisoning on anode layer of SOFC. *Solid oxide fuel cells* 10, 845-850.
- ISO 6332:1982. Water analysis. Determination of iron-1,10-phenanthroline photometric method.
- Israilides, C., Vlyssides, A., Mourafeti, V., Karvouni, G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology* 61, 163-170.
- Janczukowicz, W., Zielinski, M., Debowski, M., 2008. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresource Technology* 99, 4199-4205.
- Jochimsen, C.J., Jekel, R.M., 1997. Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Science & Technology* 35, 337-345.

- Jozwiak, K.W., Nowosielska, M., Rynkowski, J., 2005. Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal. I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni-Rh catalysts. *Applied Catalysis A: General* 280, 233-244.
- Justino, C.L.I., Pereira, R., Freitas, A.C., Rocha-Santos, T.P.A., Panteleitchouk, T.L.S., Duarte, A.C., 2012. Olive oil mill wastewaters before and after treatment: A critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology* 21, 615-629.
- Kapalka, A., Fóti, G., Comninellis, C., 2009. The importance of electrode material in environmental electrochemistry: Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* 54, 2018-2023.
- Keyser, M., Witthuhn, R.C., Ronquest, L.C., Britz, T.J., 2003. Treatment of winery effluent with upflow anaerobic sludge blanket (UASB) - granular sludges enriched with *Enterobacter sakazakii*. *Biotechnology Letters* 25, 1893-1898.
- Kim, J.k., Oh, B.R., Chun, Y.N., Kim, S.W., 2006. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *Journal of Bioscience & Bioengineering* 102, 328-332.
- Koster, W.I., Rinzema, A., De Vegt, A., Lettinga, G., 1986. Sulphide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. *Water Research* 20, 1561-1567.
- Kotta, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2007. The effect of solids on the electrochemical treatment of olive mill effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 82, 504-511.
- Lanzini, A., Leone, P., Guerra, C., Smeacetto, F., Brandon, N.P., Santarelli, M., 2013. Durability of anode supported Solid Oxides Fuel Cells (SOFC) under direct dry-reforming of methane. *Chemical Engineering Journal* 220, 254-263.
- Laosiripojana, N., Sutthisripok, W., Assabumrungrat, S., 2005. Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation. *Journal of Chemical Engineering* 112, 13-22.
- Latif, M.A., Ghufuran, R., Wahid, Z.A., Ahmad, A., 2011. Integrated application of upflow anaerobic sludge blanket reactor for the treatment of wastewaters. *Water Research* 45, 4683-4699.
- Lettinga, G., 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *International Journal of General and Molecular Microbiology* 67, 3-28.

- Lettinga, G., de Man, A.W.A., Van der Last, M.A.R., Wiegant, W., Knippenberg, K., Frijns, J., Van Buuren, L.J.C., 1993. Anaerobic treatment of domestic sewage and wastewater. *Water Science & Technology* 27, 67-73.
- Li, H., Ni, J., 2012. Electrogeneration of disinfection byproducts at a boron-doped diamond anode with resorcinol as a model substance. *Electrochimica Acta* 69, 268-274.
- Li, Y., Park, S.Y., Zhu, J., 2011. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 821-826.
- Liu, T., Sung, S., 2002. Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens. *Water Science & Technology* 45, 113-120.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W., Perez-Estrada, L., 2007. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous Materials* 146, 440-446.
- Malato, S., Fernandez-Ibaez, P., Maldonado, M., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59.
- Marques, I.P., 2001. Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation. *Desalination* 137, 233-239.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, A.P., Rodrigo, A.M., Comninellis, C., 2003. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 150, D79-D83.
- Martinez-Huitle, A.C., Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 87, 105-145.
- Martins, R.C., Rossi, A.F., Castro-Silva, S., Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Fenton's Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8, Article A84.
- Marwaha, S.S., Kennedy, F.J., 1988. Review: whey-pollution problem and potential utilization. *International Journal of Food Science & Technology* 23, 323-336.
- Mavros, M., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2008. Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated carbon adsorption and electrochemical oxidation. *Water Research* 42, 2883-2888.
- Metcalf and Eddy, 2007. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th edition McGraw Hill, New York, USA.

- Michael, I., Panagi, A., Ioannou, L.A., Frontistis, Z., Fatta-Kassinos, D., 2014. Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation, *Water Research* 60, 28-40.
- Moawad, A., Mahmoud, U.F., El-Khateeb, M.A., El-Molla, E., 2009. Coupling of sequencing batch reactor and UASB reactor for domestic wastewater treatment. *Desalination* 242, 325-335.
- Mockaitis, G., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., Foresti, E., 2006. Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity. *Journal of Environmental Management* 79, 198-206.
- Ni, M., 2013. Modeling and parametric simulations of solid oxide fuel cells with methane carbon dioxide reforming. *Energy Conversion & Management* 20, 116-129.
- Niakolas, D.K., Ouweltjes, J.P., Rietveld, G., Dracopoulos, V., Neophytides, S.G., 2010. Au-doped Ni/GDC as a new anode for SOFCs operating under rich CH₄ internal steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 7898-7904.
- Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., 2006. Olive-Mill Waste Management. 2nd edition Typothito, Athens, Greece.
- Ocsachoque, M., Pompeo, F., Gonzalez, G., 2011. Rh–Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for methane dry reforming. *Catalysis Today* 172, 226-231.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review. *Science of the Total Environment* 409, 4141-4166.
- Ortega-Gómez, E., Fernández-Ibáñez, P., Martín, B.M.M., Polo-López, I.M., García, E.B., Sánchez Pérez, A.J., 2012. Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on *Enterococcus faecalis* survival. *Water Research* 46, 6154-6162.
- Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 81, 1475-1485.
- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., Mattiasson, B., 2004. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renewable Energy* 29, 1811-1823.
- Parsons, S., 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. Iwa Publishing, Cornwall, UK.
- Pavlostathis, G.S., Giraldo Gomez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science & Technology* 24, 35-59.

- Prazeres, R.A., Carvalho, F., Rivas, J., 2012. Cheese whey management: A review. *Journal of Environmental Management* 110, 48-68.
- Randazzo, S., Scialdone, O., Brillas, E., Sirs, I., 2011. Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by-products. *Journal of Hazardous Materials* 192, 1555-1564.
- Rivas, J., Prazeres, R.A., Carvalho, F., Beltrán, F., 2010. Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation. *Journal of Agricultural & Food Chemistry* 58, 7871-7877.
- Ralph, M.J., Schoeler, C.A., Krumpelt, M., 2001. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science* 36, 1161-1172.
- Rincon, B., Borja, R., Gonzalez, M.J., Portillo, C.M., Saiz-Jimenez, C., 2008. Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the performance, stability and microbial communities of one-stage anaerobic digestion of two-phase olive mill solid residue. *Biochemical Engineering Journal* 40, 253-261.
- Rodríguez-Chueca, J., Mosteo, R., Ormad, P.M., Ovelleiro, L.J., 2012. Factorial experimental design applied to *Escherichia coli* disinfection by Fenton and photo-Fenton processes. *Solar Energy* 86, 3260-3267.
- Rodriguez, J., Rodrigo, M.A., Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Electrochemical oxidation of Acid Yellow 1 using diamond anode. *Journal of Applied Electrochemistry* 39, 2285-2289.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Alstrup, I., 1999. Innovation and science in the process industry. Steam reforming and hydrogenolysis. *Catalysis Today* 53, 311-316.
- Sanchez, E., Borja, R., Travieso, L., Martin, A., Colmenarejo, M.F., 2005. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. *Bioresource Technology* 96, 335-344.
- Sarria, V., Parra, S., Adler, N., P'eringer, P., Benitez, N., Pulgarin, C., 2002. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catalysis Today* 76, 301-315.
- Sasaki, K., Teraoka, Y., 2003. Equilibria in Fuel Cell Gases. II. The C-H-O Ternary Diagrams. *Journal of The Electrochemical Society* 150, 885-888.
- Scialdone, O., Galia, A., Curreri, L., Randazzo, S., 2010. Electrochemical abatement of chloroethanes in water: Reduction, oxidation and combined processes. *Electrochimica Acta* 55, 701-708.

- Scialdone, O., Galia, A., Filardo, G., 2008. Electrochemical incineration of 1,2-dichloroethane: Effect of the electrode material. *Electrochimica Acta* 53, 7220-7225.
- Seghezze, L., Zeeman, G., Lier, J.B., Hamelers, H.V.M., Lettinga, G., 1998. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology* 65, 175-190.
- Shiratori, Y., Ijichi, T., Oshima, T., Sasaki, K., 2010. Internal reforming SOFC running on biogas. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 7905-7912.
- Song, C., 2002. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today* 77, 17-49.
- Souentie, S., Athanasiou, M., Niakolas, D.K., Katsaounis, A., Neophytides, S.G., Vayenas, C.G., 2013. Mathematical modeling of Ni/GDC and Au-Ni/GDC SOFC anodes performance under internal methane steam reforming conditions. *Journal of Catalysis* 306, 116-128.
- Stambouli, B.A., Traversa, E., 2002. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 6, 433-455.
- Staniforth, J., Ormerod, M.R., 2002. Implications for using biogas as a fuel source for solid oxide fuel cells: internal dry reforming in a small tubular solid oxide fuel cell. *Catalysis Letters* 81, 19-23.
- Strohm, J.J., Zheng, J., Song, C.S., 2006. Low-temperature steam reforming of jet fuel in the absence and presence of sulfur over Rh and Rh-Ni catalysts for fuel cells. *Journal of Catalysis* 238, 309-320.
- Tabatabaei, M., Rahim, R.A., Abdullah, N., Wright, A.G., Shirai, Y., Sakai, K., Sulaiman, A., Ali Hassan M., 2010. Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. *Process Biochemistry* 45, 1214-1225.
- Trasatti, S., 2000. Electrocatalysis: understanding the success of DSA(R). *Electrochimica Acta* 45, 2377-2385.
- Triantafyllopoulos, N.C., Neophytides, S.G., 2006. Dissociative adsorption of CH₄ on NiAu/YSZ: The nature of adsorbed carbonaceous species and the inhibition of graphitic C formation. *Journal of Catalysis* 239, 187-199.
- Tsantaki, E., Velegraki, T., Katsaounis, A., Mantzavinos, D., 2012. Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode. *Journal of Hazardous Materials* 91-96, 207-208.

- Tu, H., Stimming, U., 2004. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 127, 284-293.
- Turro, E., Giannis, A., Cossu, R., Gidarakos, E., Mantzavinos, D., Katsaounis, A., 2011. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 190, 460-465.
- United States Environmental Protection Agency, 2006. National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection rules. *Federal Register* 71, 387-493.
- Van Haandel, C.A., Lettinga, G., 1994. *Anaerobic Sewage Treatment. A Practical Guide for Regions with a Hot Climate*. Ed. Wiley, New York.
- Vayenas, C.G., Bebelis, S., Yentekakis, I.V., Neophytides, S., 1997. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Gellings and Bouwmeester editions, CRC Press, 444-479.
- Walling, C., 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research* 8, 125-131.
- Wei, J., Iglesia, E., 2004. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis* 225, 116-127.
- Wilcox, J.S., Hawkes, R.F., Guwy, J.A., 1995. A neural network based on bicarbonate monitoring, to control anaerobic digestion. *Water Research* 29, 1465-1470.
- Wisniewski, M., Boreave, A., Gelin, P., 2005. Catalytic CO₂ reforming of methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}. *Catalysis Communications* 6, 596-600.
- Yentekakis, I.V., 2006. Open- and closed-circuit study of an intermediate temperature SOFC directly fueled with simulated biogas mixtures. *Journal of Power Sources* 160, 422-425.
- Yentekakis, I.V., Papadam, T., Goula, G., 2008. Electricity production from wastewater treatment via a novel biogas-SOFC aided process. *Solid State Ionics* 179, 1521-1525.
- Yetilmezsoy, K., Sakar, S., 2008. Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 151, 547-558.
- Zapata, A., Velegraki, T., Sanchez-Perez, J., Mantzavinos, D., Maldonado, M., Malato, S., 2009. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B Environment* 88, 448-454.
- Zhang, L., Jiang, P.S., He, Q.H., Chen, B.X., Ma, J., Song, C.X., 2010. A comparative study of H₂S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 12359-12368.

Zheng, L.L., Wanga, X., Zhang, L., Wang, J.Y., Jiang, S.P., 2012. Effect of Pd-impregnation on performance, sulfur poisoning and tolerance of Ni/GDC anode of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 10299-10310.

10.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

Βελεγράκη, Θ., 2009. Συγκριτική μελέτη της επεξεργασίας πρότυπων διαλυμάτων οργανικών ενώσεων με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Γεντεκάκης, Ι., 2010. Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες. Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα.

Γιδάρáκος, Ε., 2014. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις: Επεξεργασία και Διαχείριση Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Γούλα, Γ., 2009. Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Λουπασάκη, Ε., 2014. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με αναερόβιο αντιδραστήρα UASB και συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Παπαδάμ, Θ., 2009. Ανάπτυξη καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου για την εσωτερική αναμόρφωση βιοαερίου με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Φροντιστής, Ζ., 2011. Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Παράρτημα Α

Εργασίες που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή:

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά

α) **Athanasia Katsoni**, Dionissios Mantzavinos & Evan Diamadopoulos, (2014). Coupling digestion in a pilot-scale UASB reactor and electrochemical oxidation over BDD anode to treat diluted cheese whey. Environmental Science and Pollution Research DOI 10.1007/s11356-014-2960-2.

β) **Athanasia Katsoni**, Dionissios Mantzavinos, Evan Diamadopoulos, (2014). Sequential treatment of diluted olive pomace leachate by digestion in a pilot scale UASB reactor and BDD electrochemical oxidation, Water Research 57, pp. 76-86.

γ) I.V. Yentekakis, G. Goula, **A. Katsoni**, P. Panagiotopoulou, D. Matzavinos, E. Diamadopoulos, S. Fanouriakis, (2015). Support-mediated promotional effects of the dry reforming of methane on Ir-based catalysts. Topics of Catalysis. (Υπό δημοσίευση)

Συμμετοχή δε διεθνή συνέδρια

α) **Katsoni A.**, Mantzavinos D., Diamantopoulos E., (2012). Anaerobic digestion of olive pomace leachate in a pilot scale upflow sludge blanket reactor (poster). IWA Regional Conference on Wastewater Purification & Reuse, March 28 – 30, Heraklion, Crete, Greece.

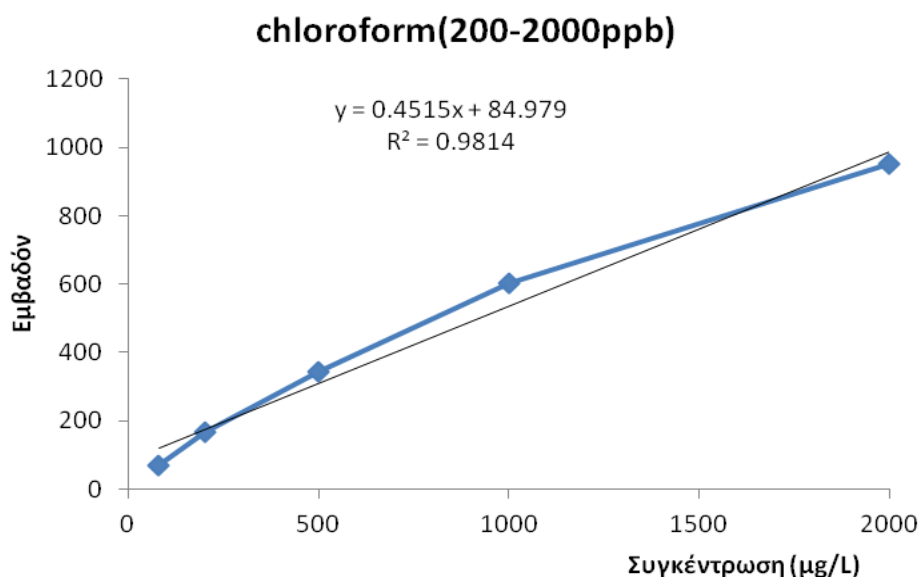
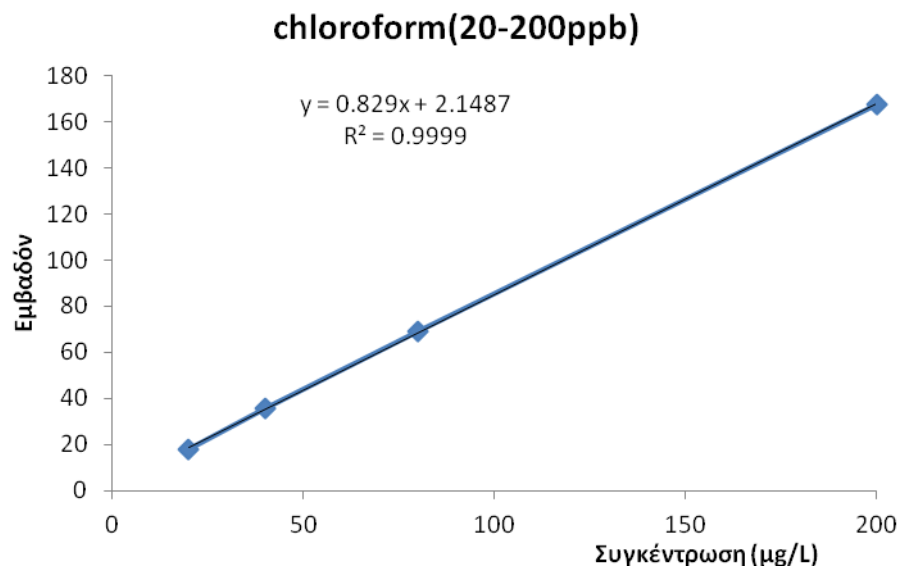
β) **Katsoni A.**, Mantzavinos D., Diamantopoulos E., (2012). Olive Pomace leachate treatment by sequential anaerobic digestion in a pilot scale upflow sludge blanket reactor and electrochemical oxidation (poster). 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management. September 12-14, Chania, Greece.

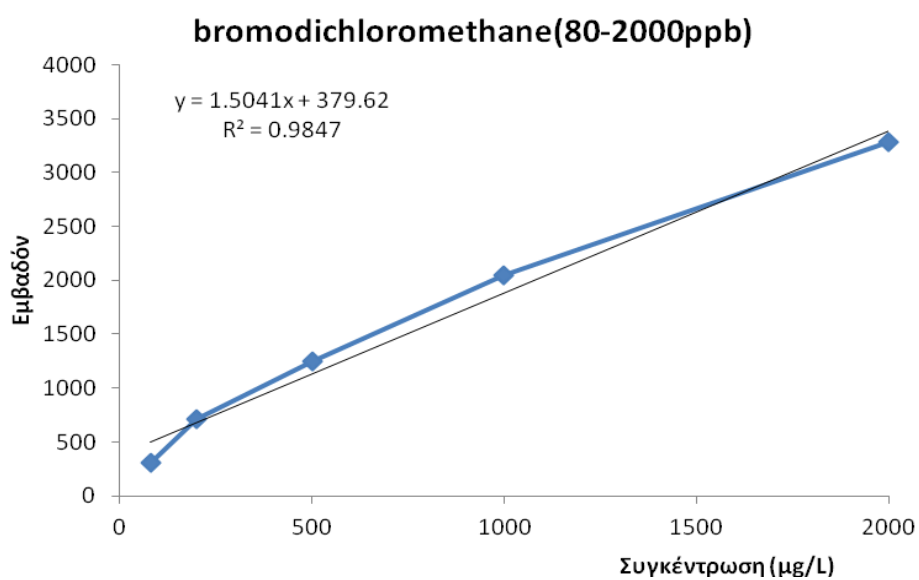
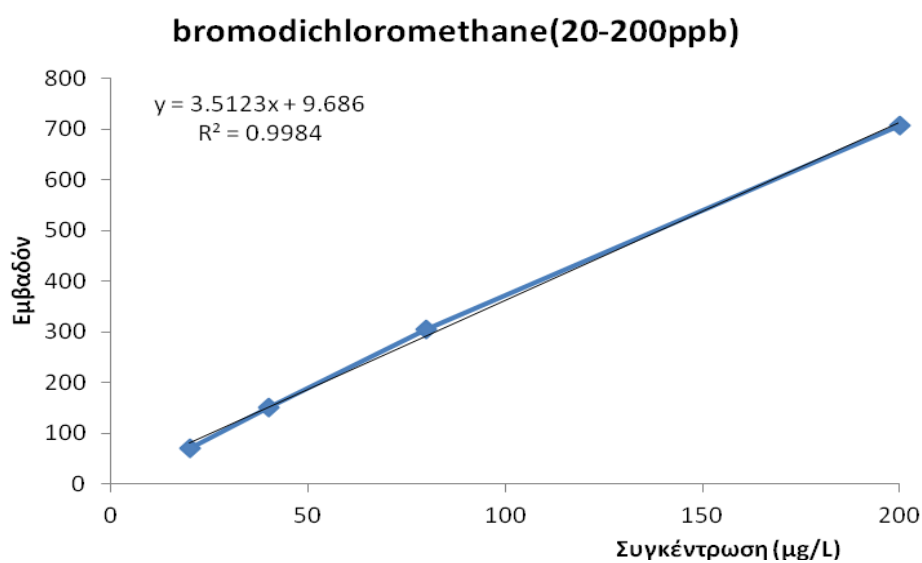
γ) **Katsoni A.**, Mantzavinos D., Diamantopoulos E., (2013). Cheese Whey Treatment by Sequential Anaerobic Digestion in a Pilot Scale Upflow Sludge Blanket Reactor and Electrochemical Oxidation (poster). 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP3), October 27-30, Almeria.

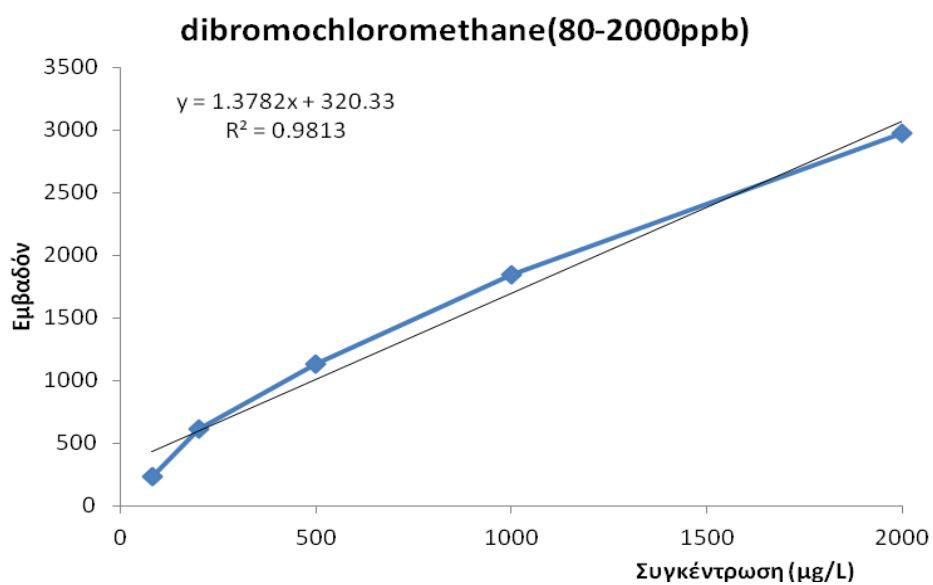
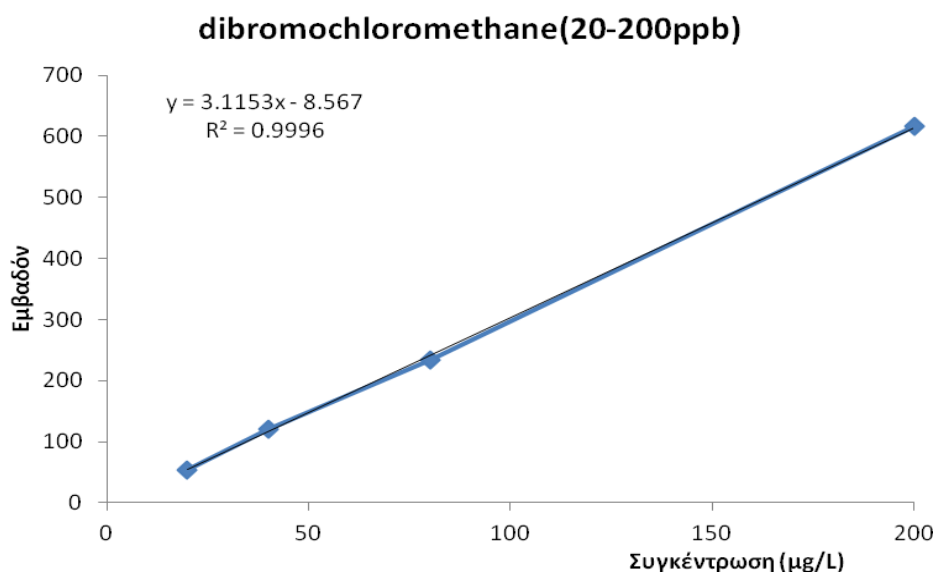
Παράρτημα Β

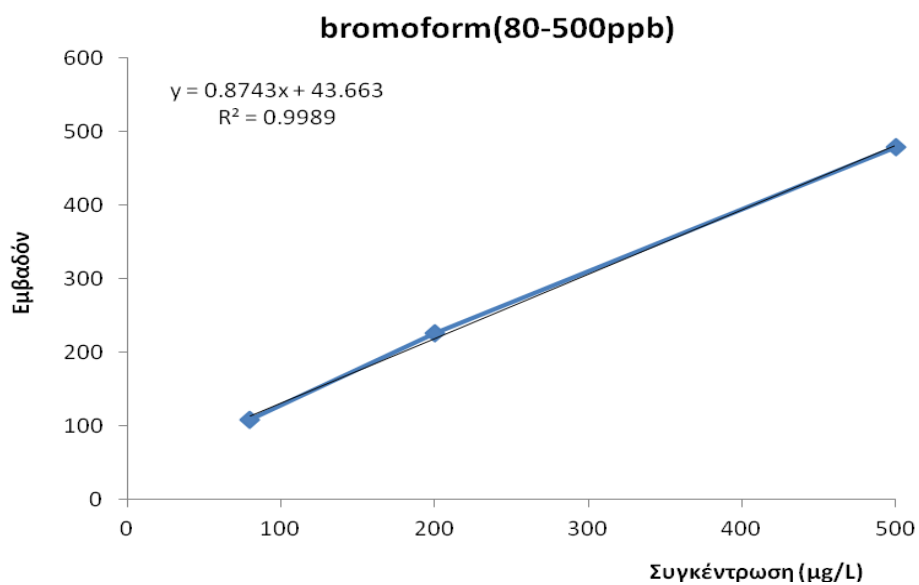
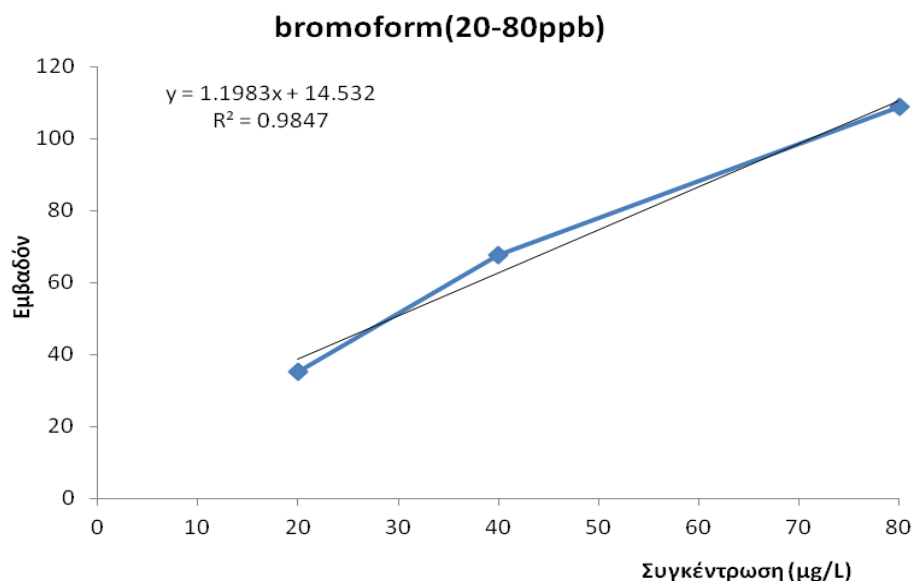
Καμπύλες βαθμονόμησης

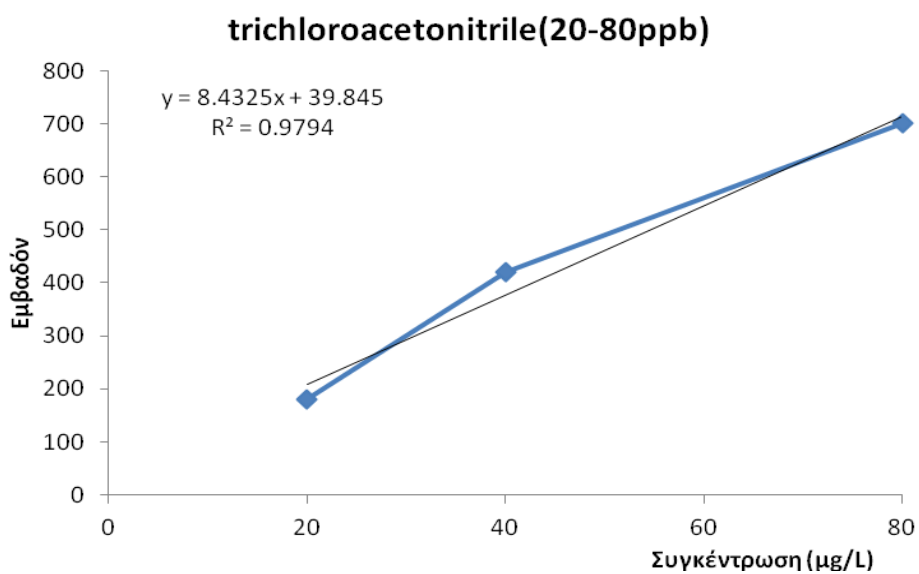
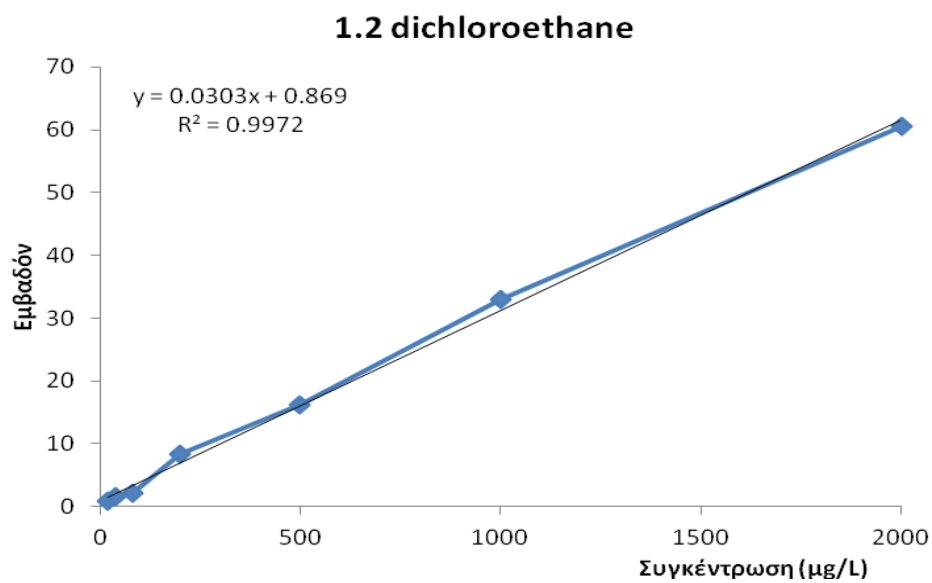
1. Οργανοχλωριωμένα παράγωγα

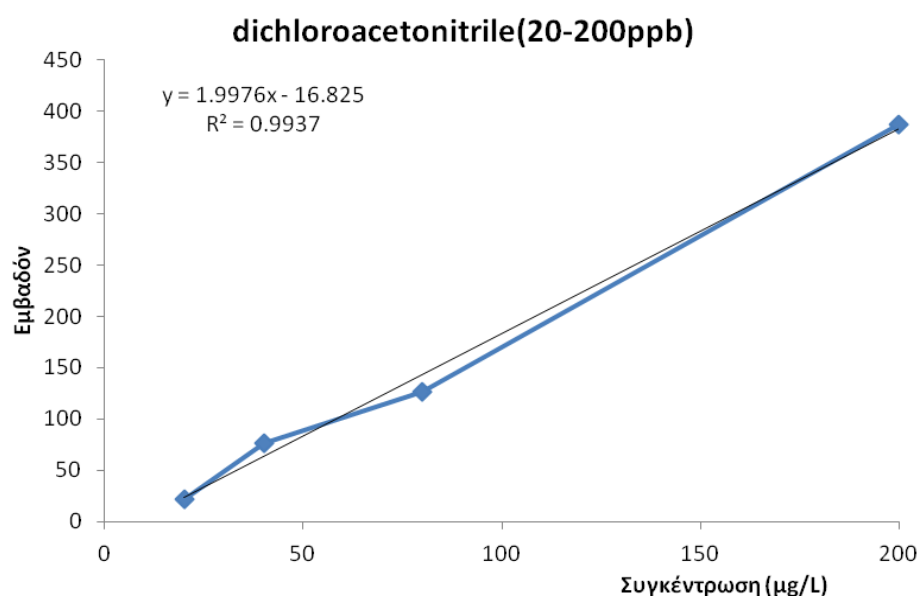
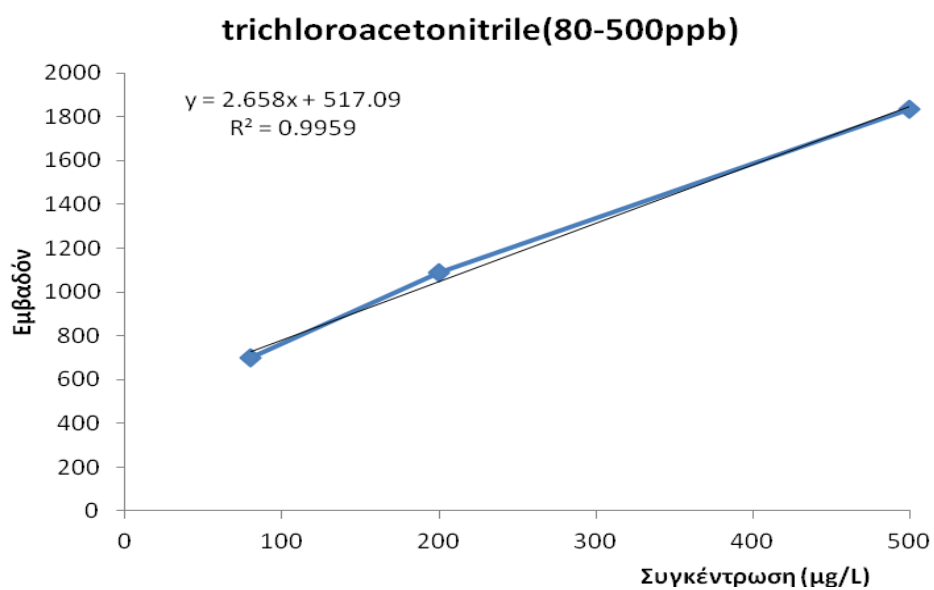


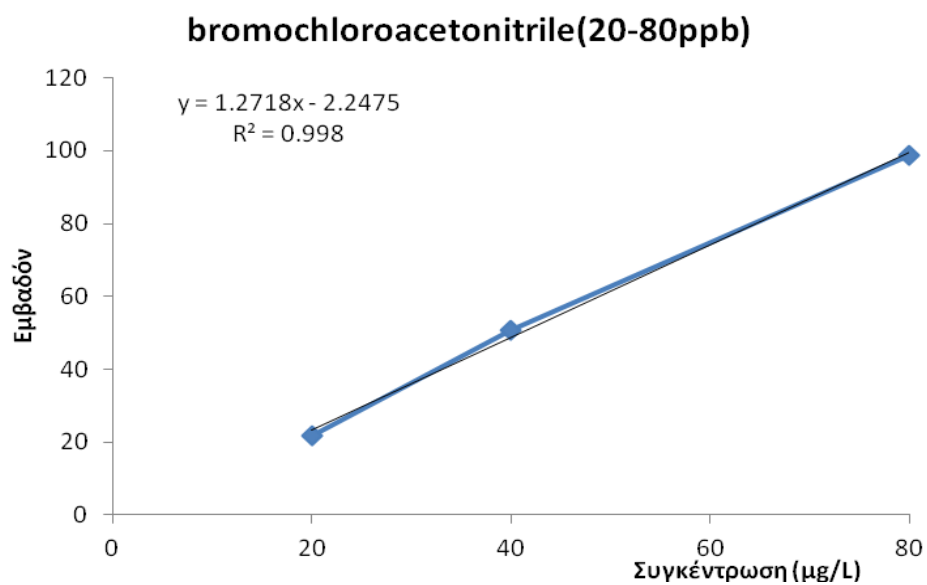
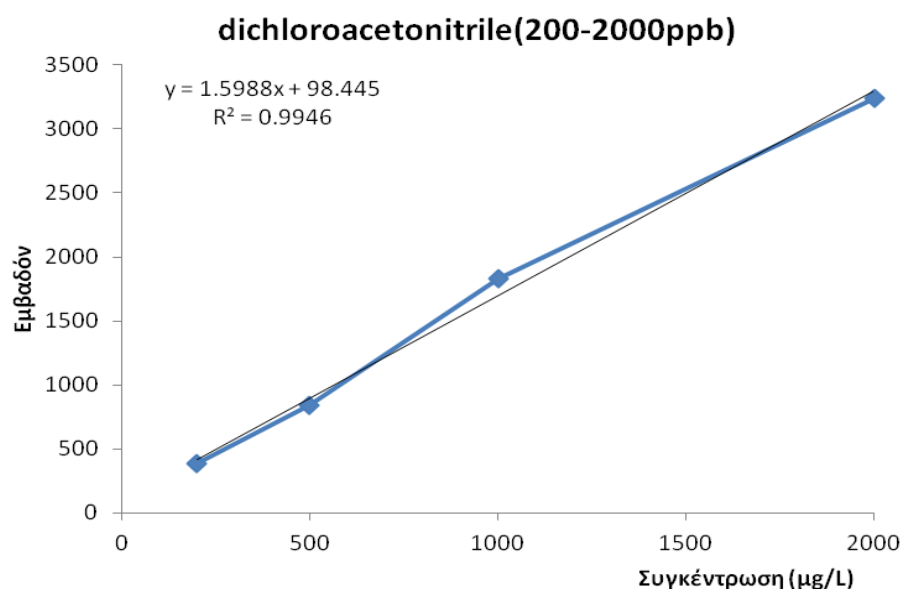


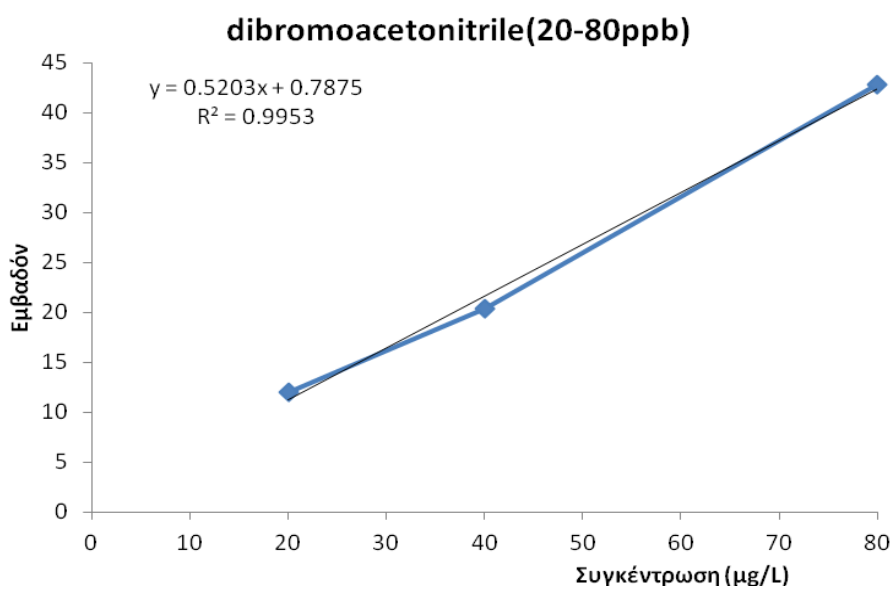
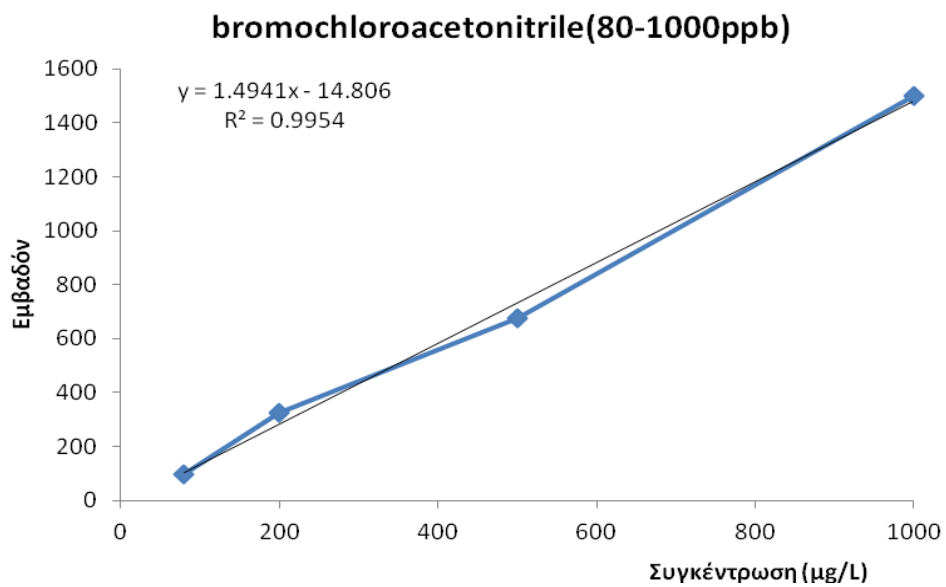


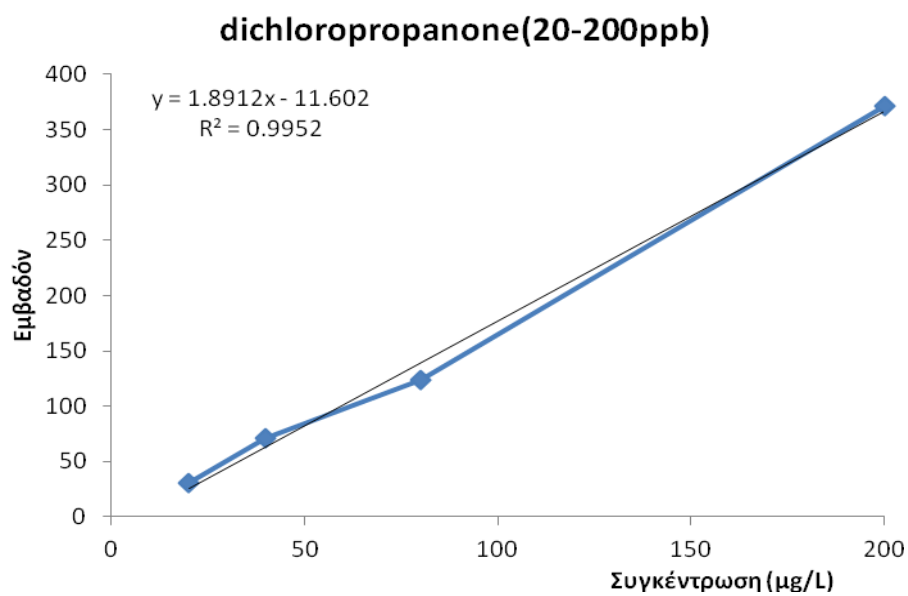
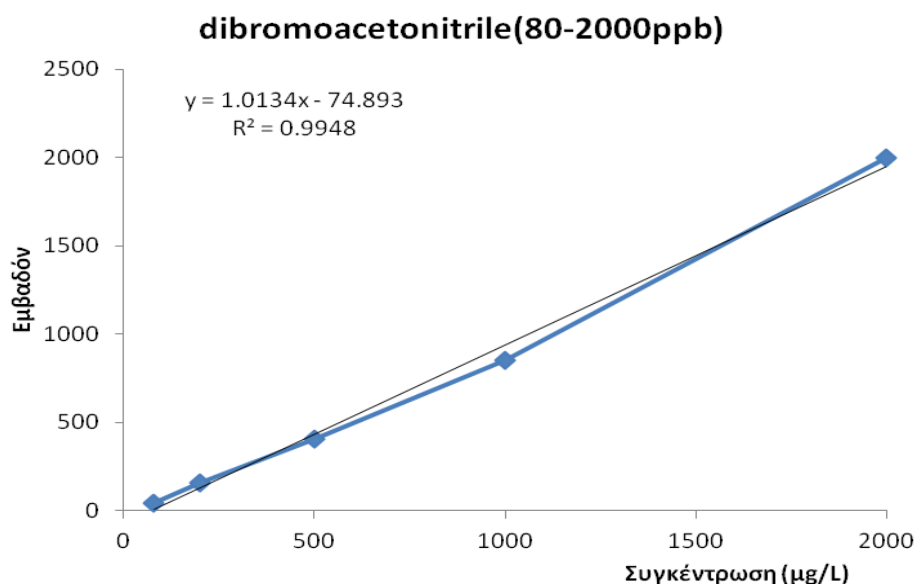


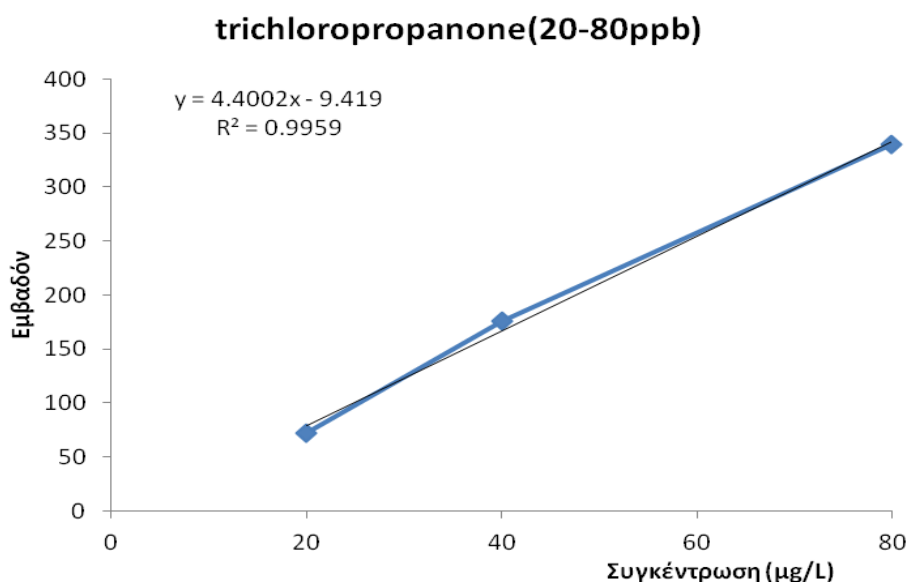
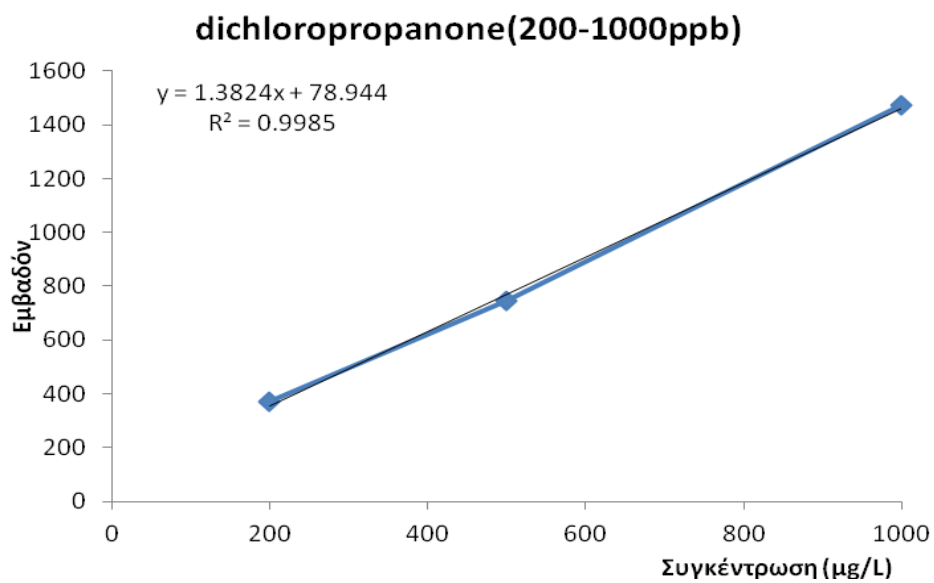


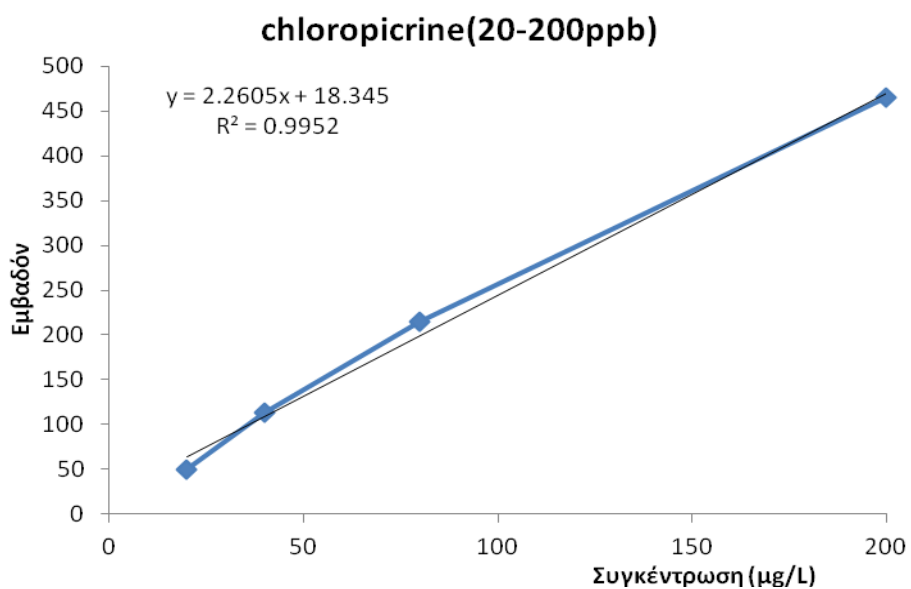
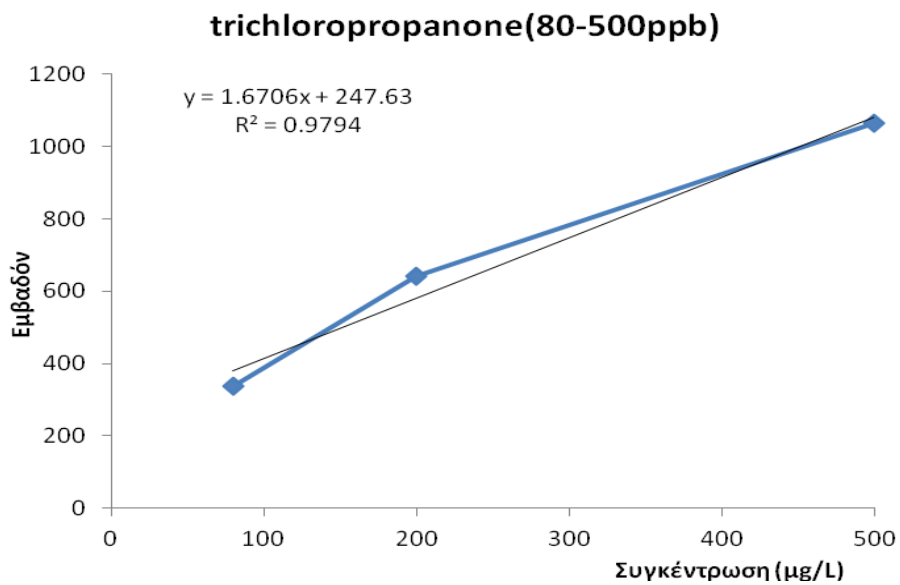


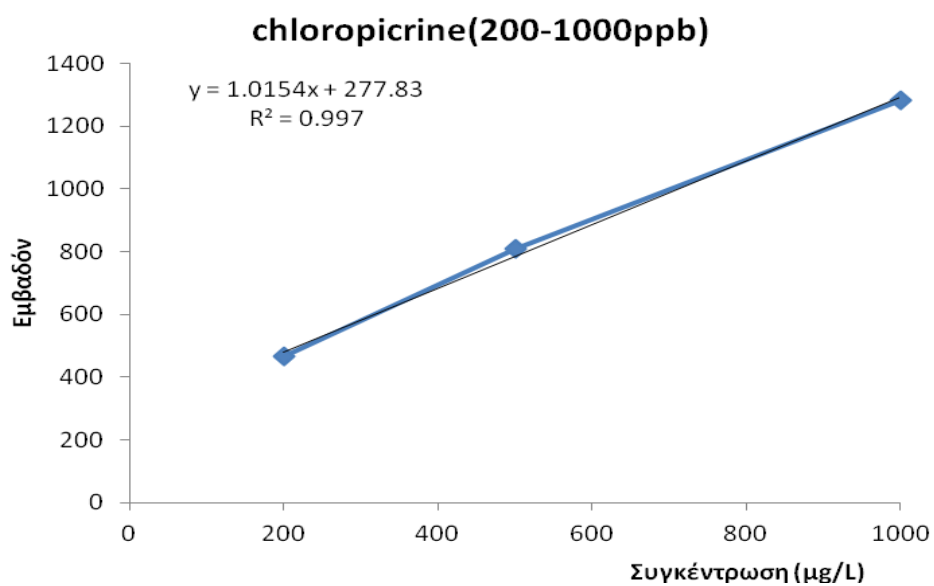




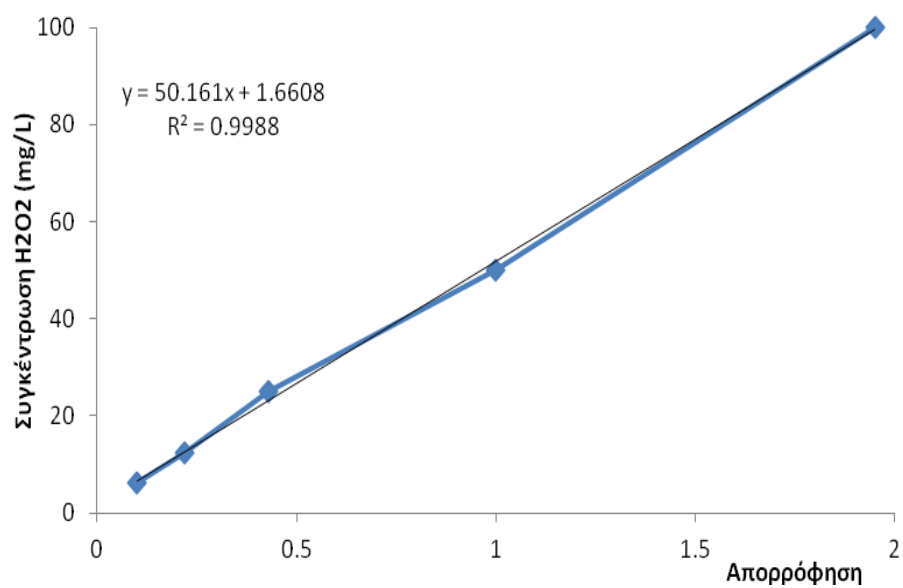


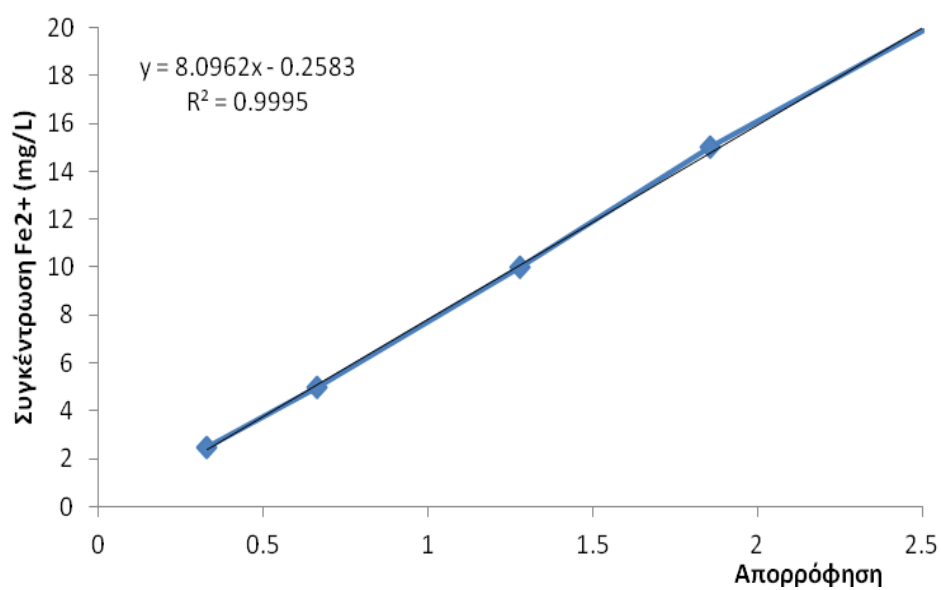
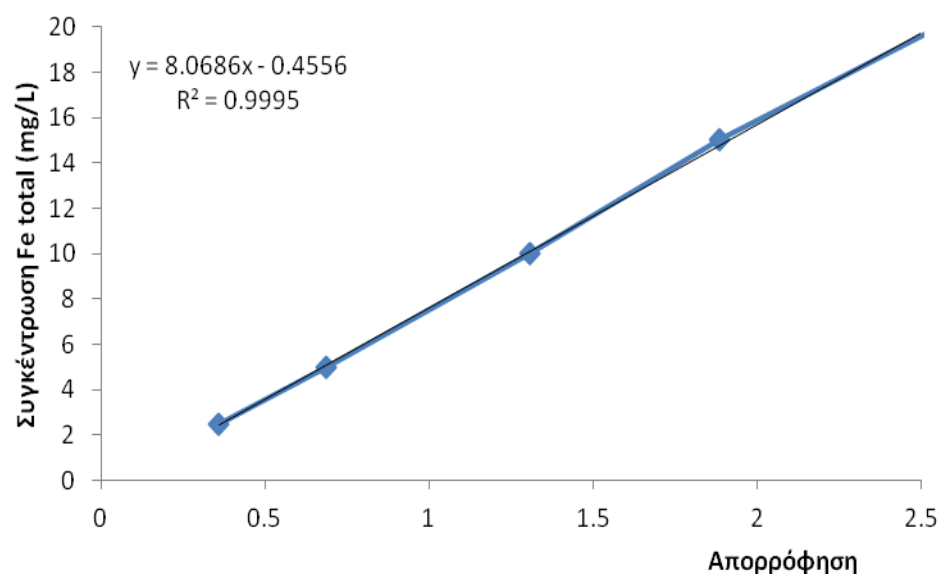






2. H_2O_2



3. Fe^{2+} 4. Fe^{total} 

5. Χρώμα

