

**Η ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ
ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΚΤΗΣΗ
ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

Σωτήρης Σωτηρόπουλος
Αναπληρωτής Καθηγητής



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
54124 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ**

eczss@chem.auth.gr

τηλ.2310-997742, fax 2310-997709

Η ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

1. Εισαγωγικές παρατηρήσεις στον καθαρισμό υγρών αποβλήτων από ιόντα μετάλλων

Η ανάγκη να προστατευθεί το περιβάλλον από περαιτέρω μόλυνση με ιόντα μεταβατικών και βαρέων μετάλλων είναι πλέον αποδεκτή από την επιστημονική και βιομηχανική κοινότητα και επιπλέον, επιβαλλόμενη από την νομοθεσία. Η τελευταία, θέτει σε όλες τις χώρες όρια συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων για λύματα που πρόκειται να απορριφθούν σε υδάτινους όγκους. Όλες επομένως οι βιομηχανικές μονάδες που χρησιμοποιούν διαλύματα τέτοιων μετάλλων πρέπει να επεξεργάζονται τα απόβλητα τους πριν την απόρριψη τους.

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι συναγωνίζονται με αρκετές άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας τέτοιων λυμάτων όπως αυτές της εξάτμισης-συμπύκνωσης, χημικής καταβύθισης, ιονανταλλαγής, εκχύλισης και προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα αλλά είναι ίσως οι μοναδικές με τις οποίες παρέχεται η δυνατότητα ανάκτησης (*recovery*) καθαρού μετάλλου και ανακύκλωσης του (*recycle*).

Παραδείγματα βιομηχανικών διεργασιών με λύματα τοξικών και βαρέων μετάλλων αποτελούν:

- Οι επιμεταλώσεις.
- Η βιομηχανία παραγωγής τυπωμένων (ηλεκτρονικών) κυκλωμάτων (*printed circuits*).
- Η βιομηχανία παραγωγής οξικής κελλουλόζης.
- Εμφάνισεις φωτογραφιών.
- Η βιομηχανία παραγωγής μπαταριών (π.χ. Pb, Ni, Cd, Zn).

Η πιο συνηθισμένη και οικονομική μέθοδος επεξεργασίας τέτοιων λυμάτων είναι με εξουδετέρωση και καταβύθιση υδροξειδίου του μετάλλου (*neutralization-precipitation*). Παρ'όλα αυτά, υπάρχουν μόνον μερικές περιπτώσεις στις οποίες η μέθοδος αυτή μειώνει από μόνη της το επίπεδο των μεταλλοϊόντων κάτω από τα επιτρεπτά όρια, όπως δείχνει και ο Πίνακας 1 που ακολουθεί. Έτσι, υπάρχει συνήθως η ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία του δείγματος σε ένα δεύτερο στάδιο με κάποια άλλη πιο προχωρημένη και ακριβή μέθοδο (π.χ. ιονανταλλαγή, αντίστροφη ώσμωση, ηλεκτροχημικός καθαρισμός).

Πίνακας 1: *Νόμιμα όρια μεταλλοϊόντων σε λύματα και συγκέντρωση τους μετά από επεξεργασία εξουδετέρωσης-καταβύθισης σε pH=8.*

| Μέταλλο | Συγκέντρωση μεταλλοϊόντος (mg/l) μετά από καταβύθιση σε pH=8 | Όρια συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων στο λύμα (mg/l) | | |
|---------|---|--|----------|---------|
| | | ΗΠΑ | Γερμανία | Ελβετία |
| Pb | 21 | 0.5 | 2.0 | 0.5 |
| Cd | 1500 | 0.3 | 0.5 | 0.1 |
| Cu | 1 | 0.5 | 2.0 | 0.5 |
| Ni | 340 | 0.5 | 3.0 | 2.0 |
| Hg | <0.01 | <0.01 | 0.05 | 0.01 |
| Ag | <0.01 | <0.01 | 2.0 | 0.1 |
| Zn | <0.01 | 0.5 | 5.0 | 2.0 |
| Sn | <0.01 | <0.01 | 5.0 | 2.0 |

Πριν επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος για την επεξεργασία ενός λύματος που περιέχει μεταλλοϊόντα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη μια σειρά από παράμετροι:

- Ο ακριβής σκοπός της επεξεργασίας: ενδιαφέρει απλά η επίτευξη του ορίου συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων ή παράλληλα η ανάκτηση και ανακύκλωση του μετάλλου ή μεταλλοϊόντος;
- Μπορεί το μεταλλοϊόν να αναχθεί και να αποτεθεί άμεσα στην κάθοδο;
- Ποιες χημικές μορφές του μετάλλου είναι επιθυμητές ως προϊόντα της διεργασίας καθαρισμού και πόσο κρίσιμη είναι η καθαρότητα αυτών; (Γενικά, οι δυνατές επιλογές περιλαμβάνουν μέταλλο σε καθαρή μορφή, συμπυκνωμένο διάλυμα άλατος του μετάλλου ή ίζημα άλατος ή υδροξειδίου αυτού.) Η απάντηση στο ερώτημα αυτό είναι καθοριστική για την επιλογή της μεθόδου επεξεργασίας και επίσης (αν επιλεγεί ηλεκτροχημική διεργασία) για τον τύπο της κυψέλης και των ηλεκτροδίων. (Για παράδειγμα, αν ενδιαφέρει η ανάκτηση του μετάλλου τότε αυτό πρέπει να ηλεκτροαποτεθεί σε κατάλληλο δι-διάστατο ηλεκτρόδιο απ' όπου να μπορεί να αποξυσθεί μηχανικά.)

- Ποια η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο λύμα; Πρέπει το μεταλλοϊόν να απομακρυνθεί πλήρως ή αρκεί να μικρύνει η περιεκτικότητα του λύματος και να ανακυκλωθεί; Πρέπει ο απαιτούμενος βαθμός καθαρισμού να επιτευχθεί με διαδοχικές διελεύσεις του λύματος από τον αντιδραστήρα (batch recirculation) ή μία μόνον (single pass) αρκεί; Υψηλές συγκεντρώσεις (>1 g/l) μπορούν να υποστούν επεξεργασία σε απλές κυψέλες (π.χ. δοχείου/δεξαμενής-tank cell) με διδιάστατα ηλεκτρόδια πλάκας, αλλά η κατανάλωση ενέργειας (energy consumption) και η αποδοτικότητα ρεύματος (current efficiency) πρέπει συνήθως να ληφθεί υπ' όψη σοβαρά γιατί τα ρεύματα και ο απαιτούμενος χρόνος είναι συνήθως μεγάλα. Μικρότερες συγκεντρώσεις απαιτούν ειδικές κυψέλες με τριδιάστατα ηλεκτρόδια μεγάλης επιφάνειας και/ή αυξημένους ρυθμούς μεταφοράς μάζας αλλά, επειδή το απαιτούμενο συνολικό φορτίο για την απομάκρυνση των ιόντων είναι σχετικά μικρό, η κατανάλωση ενέργειας είναι λιγότερο κρίσιμη και η αποδοτικότητα ρεύματος μπορεί να αποκλίνει ελαφρά από τη μονάδα.
- Η ακριβής σύσταση του λύματος: Ποιο το pH του αποβλήτου; (Πολύ όξινα διαλύματα πρέπει να εξουδετερωθούν μερικώς πριν την ηλεκτροαπόθεση του ιόντος γιατί αλλιώς η ηλεκτροχημική έκλυση υδρογόνου λαμβάνει χώρα παράλληλα, μειώνοντας την αποδοτικότητα ρεύματος της διεργασίας.) Περιέχει το λύμα άλλα συστατικά (π.χ. οξυγόνο, οργανικές ουσίες) που ηλεκτροανάγονται σε παρόμοια με το μεταλλοϊόν δυναμικά; (Πρέπει αυτά να απομακρυνθούν, αλλιώς θα μειωθεί και πάλι η αποδοτικότητα ρεύματος). Περιέχει το λύμα ικανά υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη; (Αν όχι, τότε πρέπει να προστεθεί ηλεκτρολύτης για να περιοριστούν οι ωμικές απώλειες της διεργασίας.)

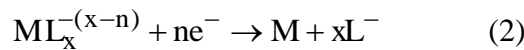
Αν και η ηλεκτροχημική τεχνολογία καθαρισμού υγρών αποβλήτων από μεταλλικά ιόντα είναι διαθέσιμη εδώ και καιρό, συνεχώς βελτιώνεται για να ανταποκριθεί στα όλο και χαμηλότερα διαμορφούμενα όρια συγκέντρωσης και σε πολυπλοκότερης σύνθεσης λύματα που απαντώνται. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας λυμάτων μεταλλοϊόντων είναι ότι επιτρέπουν σε ορισμένες περιπτώσεις την ανάκτηση καθαρού μετάλλου και ότι αποτελούν περιβαλλοντικά φιλικές διεργασίες αφού δεν χρησιμοποιούν χημικά αντιδραστήρια (άμεση ηλεκτροαπόθεση) ή αυτά παράγονται *in situ*, από τα ηλεκτρόδια της κυψέλης (π.χ. ηλεκτροκαταβύθιση). Μειονέκτημα αποτελεί το σχετικά υψηλό κόστος της (κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, ηλεκτροδιακά υλικά, κατασκευή κυψελών), γι αυτό και είναι πιο διαδεδομένη στην περίπτωση ανάκτησης ακριβών μετάλλων όπως Ag, Ni κ.α. Γενικά, πρόκειται

για μια αναβαθμισμένη και μάλλον εξειδικευμένη μέθοδο που εφαρμόζεται σε συγκεκριμένες περιπτώσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

2. Καθαρισμός λυμάτων μεταλλοϊόντων με άμεση καθοδική απόθεση των ιόντων μετάλλου

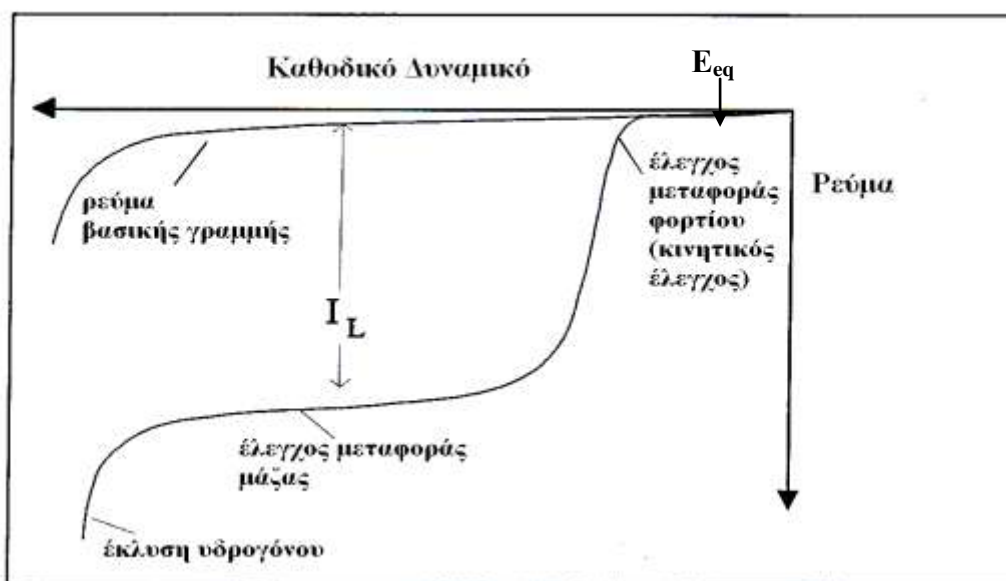
2.α Βασικές αρχές ηλεκτροχημικής αναγωγής μεταλλοϊόντων

Η ηλεκτροχημική αντίδραση στην οποία βασίζεται η μέθοδος είναι η αναγωγή του μεταλλοϊόντος ή συμπλόκου αυτού προς μεταλλικό απόθεμα πάνω στην κάθοδο:



όπου M το μέταλλο και L⁻ μονοσθενές ανιονικό ligand.

Όπως είναι γνωστό, ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας (εδώ της αναγωγής- απόθεσης των μεταλλοϊόντων) εξαρτάται από το ρεύμα, I, που διαρρέει το ηλεκτρόδιο, το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό E (ως προς ένα άλλο ηλεκτρόδιο). Το Σχήμα 1 παρουσιάζει χαρακτηριστική καμπύλη I-E για την αναγωγή των ιόντων των (1) και (2) κάτω απο συνθήκες σταθερής κατάστασης-αμετάβλητες με το χρόνο (π.χ. σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο, ρέον ή υπό ανάδευση διάλυμα, σε μικροηλεκτρόδια κ.λ.π.).

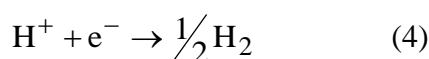


Σχήμα 1: Καμπύλη ρεύματος-δυναμικού (σταθερής κατάστασης) αναγωγής μεταλλοϊόντος.

Παρατηρούμε ότι το καθοδικό ρεύμα (ρεύμα αναγωγής ηλεκτρολυτικής κυψέλης, κατά σύμβαση αρνητικό) αυξάνει κατ' απόλυτη τιμή καθώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου απόθεσης γίνεται όλο και πιο αρνητικό-καθοδικό. Σε δυναμικά όχι πολύ αρνητικά, δηλαδή σχετικά κοντά στο δυναμικό ισορροπίας E_{eq} της δράσης, το ρεύμα εξαρτάται αποκλειστικά από το δυναμικό μιας και το στάδιο μεταφοράς ηλεκτρονίων, ως πολύ βραδύτερο στις τιμές αυτές δυναμικού από το στάδιο μεταφοράς μάζας, είναι το στάδιο το καθορίζον την ταχύτητα της δράσης-rate determining step, rds (κινητικός έλεγχος, «ποδαράκι» του κύματος I-E). Αντίθετα, σε αρνητικά δυναμικά αρκούντως ακραία η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι πλέον ταχύτερη, η μεταφορά μάζας γίνεται το rds και το ρεύμα αποκτά οριστική τιμή ανεξάρτητη του δυναμικού (έλεγχος μεταφοράς μάζας, «πλατώ» του κύματος I-E):

$$I_L = nFk_m C_b A_\Gamma \quad (3)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων της δράσης (εδώ της αναγωγής), $F=96500$ C/mol η σταθερά Faraday, C_b η συγκέντρωση της ηλεκτροενεργής ουσίας (εδώ του μεταλλοϊόντος) στο ομογενές (bulk) διάλυμα, A_Γ η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου και k_m ο συντελεστής μεταφοράς μάζας της ουσίας προς το ηλεκτρόδιο. Σε ενδιάμεσα δυναμικά επικρατεί μικτός έλεγχος ρεύματος (σιγμοειδές ανερχόμενο τμήμα της καμπύλης), ενώ σε πολύ ακραία αρνητικά δυναμικά η περαιτέρω αύξηση του καθοδικού ρεύματος, τόσο στο διάλυμα του μεταλλοϊόντος όσο και στη βασική γραμμή του διαλύματος που δεν το περιέχει, οφείλεται στην έναρξη της ηλεκτρόλυσης του νερού δηλαδή της αναγωγής των πρωτονίων προς εκλυόμενο H_2 :



Απλή θεώρηση του Σχήματος 1 οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Κατ' αρχήν, μιας και η συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων στα λύματα (ακόμη και τα σχετικά πυκνά) είναι μάλλον μικρή, επιδιώκεται να λάβει χώρα η διεργασία στην περιοχή δυναμικών του ελέγχου μεταφοράς μάζας όπου το ρεύμα (άρα και ο ρυθμός της δράσης) λαμβάνει τη μέγιστη-οριστική τιμή του. Επειδή όμως το φορτίο που απαιτείται για την απόθεση-απομάκρυνση μικρών ποσοτήτων ιόντων είναι μικρό, η λειτουργία της κυψέλης σε σχετικά μεγάλα δυναμικά δεν συνεπάγεται απαγορευτική κατανάλωση ενέργειας.
- Για την περαιτέρω αύξηση της τιμής του οριστικού ρεύματος επιδιώκεται αύξηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας, k_m (με κίνηση του ηλεκτροδίου, ροή του διαλύματος ή

ανάδευση) όπως επίσης και η αύξηση της γεωμετρικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου της καθόδου, A_c (με χρήση πολλαπλών ηλεκτροδίων ή τριδιάστατων ηλεκτροδίων μεγάλης επιφάνειας κατ'όγκο).

- Η έκλυση υδρογόνου, που είναι δράση παράλληλη προς αυτήν της αναγωγής των μεταλλοϊόντων του λύματος και άρα μειώνει την αποδοτικότητα ρεύματος αφού απορροφά μέρος αυτού, πρέπει να συμβαίνει σε δυναμικά απομακρυσμένα από το δυναμικό διεξαγωγής της διεργασίας. Επειδή το τελευταίο επιλέγεται συνήθως στην περιοχή ορισμένου ρεύματος, αυτό σημαίνει πως το δυναμικό έκλυσης υδρογόνου πρέπει να είναι αρκετά πιο αρνητικό από αυτό της εμφάνισης του ορισμένου ρεύματος αναγωγής του μεταλλοκατιόντος, δηλαδή η έκλυση υδρογόνου να «παρεμποδίζεται» και αντίθετα η αναγωγή του μεταλλοκατιόντος να «καταλύεται». Αυτό σημαίνει κατ'αρχήν πως το διάλυμα δεν πρέπει να είναι πολύ όξινο ($pH > 2-3$, ώστε η συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων να μην είναι πολύ μεγάλη) και επίσης δεν πρέπει να υπάρχουν ισχυροί συμπλοκοποιητές του μεταλλοϊόντος που να επιβραδύνουν την απόθεση του ως καθαρού μετάλλου. Κατά δεύτερο και πιο σημαντικό λόγο, σημαίνει πως το ηλεκτρόδιο της καθόδου πρέπει να είναι κακός καταλύτης της έκλυσης υδρογόνου και γι'αυτό ηλεκτρόδια C, Pb and Zn χρησιμοποιούνται στην πράξη.

Ένας μεγάλος αριθμός κατιόντων τοξικών και βαρέων μετάλλων έχουν δυναμικό απόθεσης λιγότερο αρνητικό από αυτό της έκλυσης υδρογόνου και μπορούν να απομακρυνθούν με ηλεκτροχημική αναγωγή τους: Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh, Cu, Ni, Hg, Cd, Pb, Bi, Zn, Ni, Co, As, Sb, Te. Η παρουσία διαλυτού οξυγόνου ή και άλλων ουσιών που ανάγονται εύκολα, δηλαδή σε δυναμικά παρόμοια με την απόθεση των μετάλλων, μειώνει την αποδοτικότητα ρεύματος αν αυτά δεν απομακρυνθούν, αλλά και σε αντίθετη περίπτωση η κατανάλωση ρεύματος εξακολουθεί να είναι μάλλον μικρή για τις χαμηλές συγκεντρώσεις της επεξεργασίας (τυπικά < 100 ppm). Επίσης, ρυθμίζοντας τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης (διάλυμα και, κυρίως, δυναμικό) μπορούμε να ανακτήσουμε εκλεκτικά συγκεκριμένα μέταλλα., ενώ για ορισμένες περιπτώσεις λυμάτων ο καθαρισμός τους από μεταλλοϊόντα με απόθεση τους στην κάθοδο της ηλεκτροχημικής κυψέλης μπορεί να συνδυαστεί με την ανοδική οξείδωση και καταστροφή ενός άλλου ρύπου του λύματος (π.χ. κυανιούχων ή οργανικών ουσιών) στην άνοδο της ίδιας ηλεκτροχημικής κυψέλης.

Ο ρυθμός απομάκρυνσης των μεταλλοϊόντων από ένα λύμα εκφράζεται ποσοτικά με τη μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο της διεργασίας. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή αυτή εξαρτώνται από το είδος του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα. Έτσι, για ασυνεχή

αντιδραστήρα (batch reactor) όπου το λύμα απλά εισάγεται στον αντιδραστήρα και απομακρύνεται μετά το πέρας του καθαρισμού, η μεταβολή της συγκέντρωσης, C_t , του μεταλλοϊόντος κάτω από συνθήκες μεταφοράς μάζας δίνεται από:

$$C_t = C_0 e^{-\frac{k_m A_\Gamma}{V_R} t} \quad (5)$$

όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος, k_m ο συντελεστής μεταφοράς μάζας, A_Γ η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου και V_R ο όγκος της κυψέλης. Για συνεχή αντιδραστήρα εμβολικής ροής (plug flow reactor), όπου το λύμα ρέει συνεχώς με σχετικά μεγάλη ταχύτητα μέσα από μικρής σχετικά διατομής αντιδραστήρα ανοικτού τύπου, η μεταβολή της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στην έξοδο, C_{OUT} , κάτω από συνθήκες ελέγχου μεταφοράς μάζας, δίνεται από:

$$C_{OUT} = C_{IN} e^{-\frac{k_m A_\Gamma}{Q}} \quad (6)$$

όπου C_{IN} η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στην είσοδο του αντιδραστήρα και Q η ογκομετρική ροή του διαλύματος. Τέλος, στην πολύ συνηθισμένη περίπτωση ασυνεχούς αντιδραστήρα με ανακύκλωση (batch recirculation mode) όπου το λύμα εισάγεται αρχικά σε δεξαμενή και από εκεί ρέει προς τον μικρότερον διαστάσεων ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στην είσοδο του αντιδραστήρα C_{IN} δίνεται από:

$$C_{IN}(t) = C_{IN}(0) e^{-\frac{t}{\tau}} e^{-\frac{k_m A_\Gamma}{Q}} \quad (7)$$

όπου $1/\tau$ ο αριθμός των ανακυκλώσεων-διελεύσεων του λύματος από την ηλεκτροχημική κυψέλη. Όπως προκύπτει από τις σχέσεις (5)-(7), το ποσοστό απομάκρυνσης του μεταλλοϊόντος από το λύμα (C_t/C_0 , C_{OUT}/C_{IN} , $C_{IN}(t)/C_{IN}(0)$) για ίδιες τις υπόλοιπες συνθήκες, αυξάνεται με την αύξηση του γινομένου $k_m A_\Gamma$. Αυτό σημαίνει ότι ηλεκτροχημικές κυψέλες καθοδικής επεξεργασίας λυμάτων μεταλλοϊόντων πρέπει να έχουν αυξημένες συνθήκες-συντελεστή μεταφοράς μάζας ή/και αύξηση της γεωμετρικής επιφάνειας της καθόδου.

Η αύξηση της μεταφοράς μάζας επιτυγχάνεται συνήθως με:

- Έντονη μηχανική ανάδευση στους batch reactors
- Κίνηση (π.χ. περιστροφή) της καθόδου στους batch reactors
- Εισαγωγή ενισχυτών τυρβώδους ροής (turbulence promoters, π.χ. πλαστικά δίκτυα, ίνες ή σωματίδια) σε αντιδραστήρες plug flow και batch recycle. (Ας σημειωθεί ότι αύξηση της ογκομετρικής ροής δεν είναι πάντα επιθυμητή γιατί αυτή εμφανίζεται στον παρονομαστή

των εκθετών των (6) και (7) και λόγω και της πολύπλοκης εξάρτησης της k_m από την Q , η επίδραση της τελευταίας στην μεταβολή της συγκέντρωσης δεν είναι ξεκάθαρη).

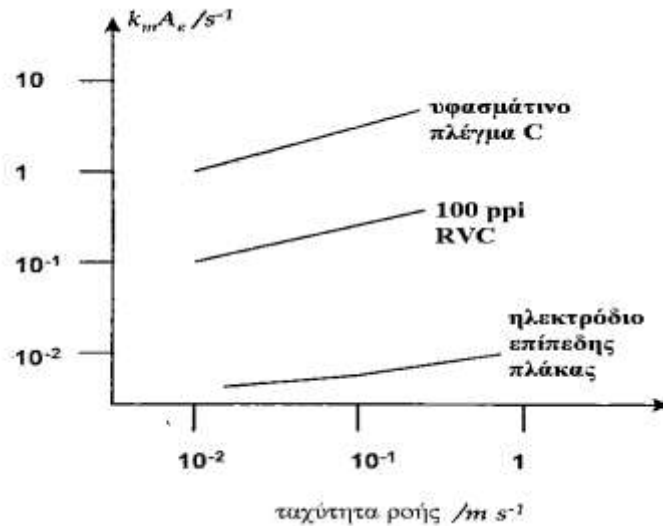
Η αύξηση της γεωμετρικής επιφάνειας της καθόδου επιτυγχάνεται με τη χρήση πολλαπλών ή τριδιάστατων ηλεκτροδίων. Τα τελευταία είναι:

- *Πορώδη ηλεκτρόδια C*: πορώδης υαλώδης άνθρακας (reticulated vitreous carbon, RVC) ή υφασμάτινο πλέγμα-τσόχα άνθρακα (carbon felt).
- *Μεταλλικά σωματίδια Cu, Zn, Pb*: σε ανακινούμενες κυψέλες ή ρευσταιωρούμενες κλίνες.
- *Κοκκώδεις C*: είτε σε σταθερές κλίνες (packed bed electrodes), είτε σε ρευσταιωρούμενες κλίνες (fluidised bed electrodes).

Μια παράμετρος πολύ σημαντική για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας των τριδιάστατων ηλεκτροδίων είναι η *ειδική κατ' (ηλεκτροδιακό) όγκο (V_e) επιφάνεια* τους, A_s (specific electrode area per unit volume), σε m^2/m^3 (m^{-1}) ή cm^2/cm^3 (cm^{-1}):

$$A_s = \frac{A_\Gamma}{V_e} \quad (8)$$

Για παράδειγμα, ηλεκτρόδιο RVC με πορώδες 60 πόρων-ανά-ίντσα (60 ppi) έχει ειδική επιφάνεια $38 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ και με 100 ppi $66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Τέλος, θα πρέπει να τονισθεί ότι τα τριδιάστατα ηλεκτρόδια δεν αυξάνουν μόνον τον όρο A_Γ του γινομένου $k_m A_\Gamma$ αλλά και τον συντελεστή μεταφοράς μάζας μέσω της σημαντικής αύξησης του τυρβώδους της ροής κατά τη διέλευση του λύματος μέσα από τους πόρους των τριδιάστατων ηλεκτροδίων. Το Σχήμα 2 παρέχει ενδεικτικά τη σύγκριση των γινομένων $k_m A_e$ (A_e είναι ένα άλλο σύμβολο της γεωμετρικής ηλεκτροδιακής επιφάνειας A_Γ) για διάφορες ταχύτητες ροής του λύματος σε δύο τύπους ηλεκτροδίων διαφορετικού πορώδους και σε επίπεδο ηλεκτρόδιο πλάκας απ' όπου προκύπτει ότι ο παράγοντας αυτός (άρα και η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού) μπορεί να αυξηθεί από 100 έως 1000 φορές χρησιμοποιώντας κατάλληλα τριδιάστατα ηλεκτρόδια και συνθήκες ροής.



Σχήμα 2: Μεταβολή του γινομένου $k_m A_e$ με την ταχύτητα ροής του λύματος πάνω από τριδιάστατα (υφασμάτινο πλέγμα C, RVC) και επίπεδα ηλεκτρόδια.

2.β Κυψέλες άμεσης ηλεκτροχημικής επεξεργασίας λυμάτων που περιέχουν μεταλλοϊόντα

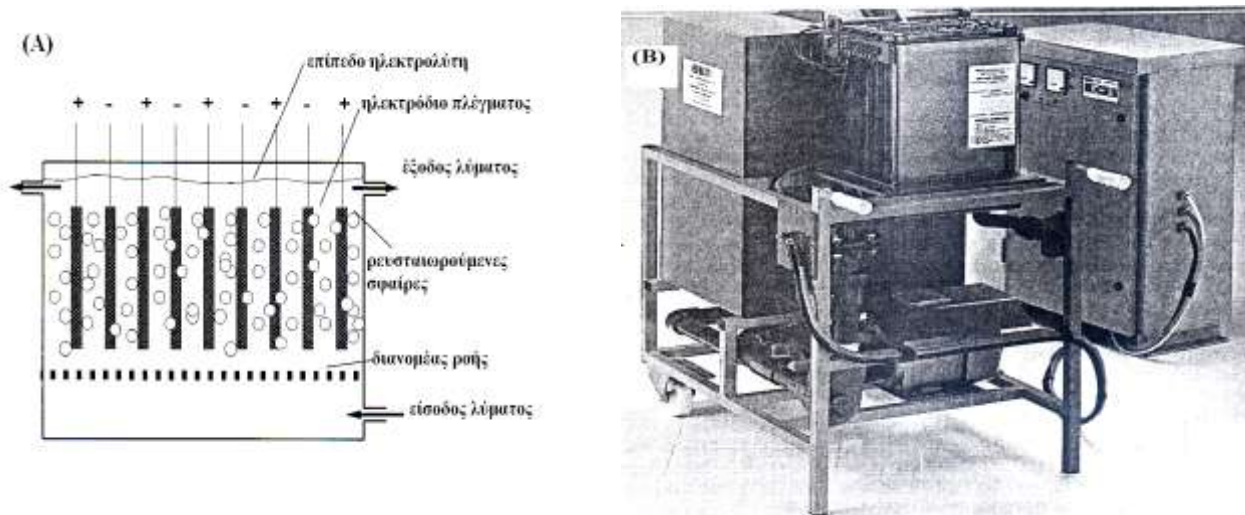
Η χρήση ενός ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα για τον καθαρισμό τοξικών και βαρέων μετάλλων μπορεί να συναγωνισθεί τις παραδοσιακές μεθόδους καθαρισμού μόνο αν αποτελεί μια υψηλά αποδοτική και σχετικά οικονομική μέθοδο επεξεργασίας. Αυτό εξαρτάται καίρια από το σχεδιασμό της ηλεκτροχημικής κυψέλης η οποία και πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: (1) Ηλεκτρόδια μεγάλης επιφάνειας, για την απομάκρυνση υψηλού ποσοστού του μετάλλου σε μικρό χρονικό διάστημα ή με μικρό αριθμό διελεύσεων ή ανακυκλώσεων του λύματος. (2) Εύκολη είσοδο και έξοδο του λύματος από την κυψέλη χωρίς νεκρές ζώνες, που να επιτρέπει τη χρήση υψηλών ταχυτήτων ροής. (3) Υψηλό λόγο ηλεκτροδιακής επιφάνειας /ηλεκτροδιακού όγκου, δηλαδή ειδικής κατ'όγκον επιφάνειας (Σχέση (8)). (4) Όσο το δυνατόν μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Με βάση τις απαιτήσεις για υψηλή ειδική επιφάνεια της καθόδου και υψηλές τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας, οι ηλεκτροχημικές κυψέλες επεξεργασίας λυμάτων μεταλλοϊόντων μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες:

- i. Κυψέλες όπου οι συνθήκες μεταφοράς μάζας αυξάνονται με τη χρήση ενισχυτών τυρβώδους ροής ή με την κίνηση του ηλεκτροδίου (π.χ. οι κυψέλες Chemelec, Ecocell, συγκρουόμενων σωματιδίων-“impact particle” κ.α.).
- ii. Κυψέλες πολλαπλών ηλεκτροδίων, υψηλής συνολικά ηλεκτροδιακής επιφάνειας (π.χ. κυψέλη πολλαπλής καθόδου-multicathode cell, κυψέλη Swiss-roll κ.α.).

- iii. Κυψέλες όπου τόσο η επιφάνεια όσο και η μεταφορά μάζας είναι υψηλές λόγω χρήσης τριδιάστατων ηλεκτροδίων (π.χ. οι κυψέλες Retec, Envirocell, ρευσταιωρούμενης κλίνης, Porocell, διέλευσης πάνω από πορώδες ηλεκτρόδιο-flow-by κ.α.).

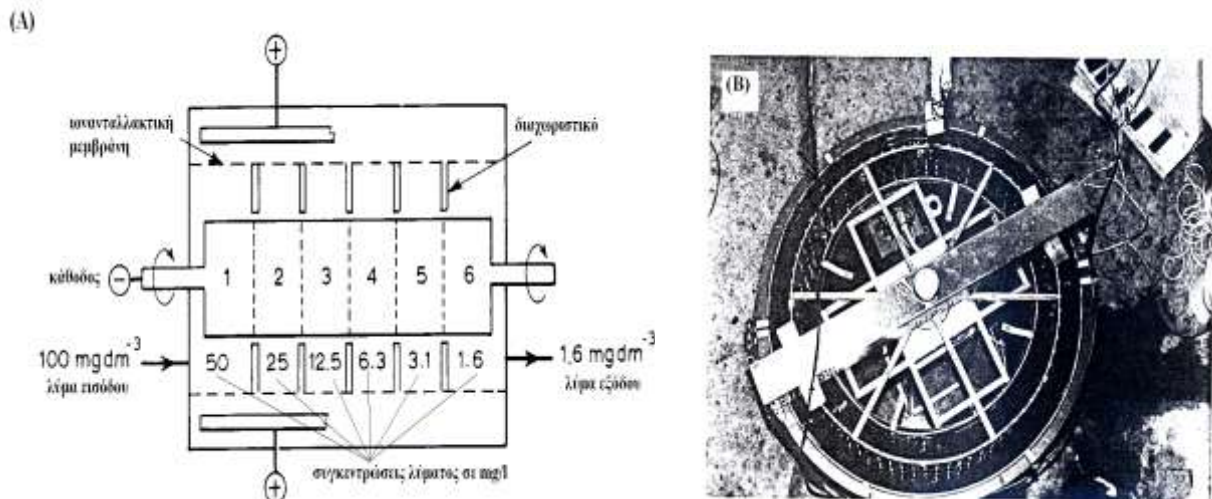
Η **κυψέλη Chemelec**, η οποία εικονίζεται στο Σχήμα 3, χρησιμοποιεί ρευσταιωρούμενες γυάλινες σφαίρες ως ενισχυτές τυρβώδους ροής για να εντατικοποιηθούν οι συνθήκες μεταφοράς μάζας προς τις καθόδους, που αποτελούνται από μεταλλικά πλέγματα (mesh). Η μεταφορά μάζας ενισχύεται τόσο όσο μειώνεται το μέγεθος των σφαιρών αλλά, μιας και η ροή του λύματος πρέπει να είναι μεγάλη για να διατηρούνται αυτές ρευσταιωρούμενες, το λύμα έχει μικρό χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα. Μια τυπική κυψέλη αυτού του τύπου έχει διαστάσεις 0.5 x 0.6 x 0.7 m, με συνολική καθοδική επιφάνεια 3.3 m² για 6 καθόδους και μπορεί να ανακτά μέταλλο σε ρυθμούς 70-400 g/h δουλεύοντας σε πυκνότητα ρεύματος 5-30 mA cm². Το κατώτερο όριο απομάκρυνσης μεταλλοϊόντων είναι της τάξης των 50 mg/l. Χρησιμοποιείται στην ανακύκλωση απόβλητων επιμεταλλωτηρίων για απομάκρυνση Cu, Ni, Ni/Fe, Zn, Cd, Co, Au και Ag.



Σχήμα 3: (A) Σχηματική αναπαράσταση της κυψέλης Chemelec και (B) φωτογραφία κυψέλης Chemelec “P” για ανάκτηση αργύρου από φωτογραφικά υγρά.

Η **κυψέλη EcoCell**, που παριστάνεται στο Σχήμα 4(A), επιτυγχάνει έντονες συνθήκες μεταφοράς μάζας χρησιμοποιώντας κάθοδο περιστρεφόμενου κυλίνδρου που περιβάλλεται από ιονανταλλακτική διαπερατή μεμβράνη, και πέραν αυτής, από ομόκεντρη κυλινδρική άνοδο. Το λύμα ρέει παράλληλα προς τον άξονα των κυλίνδρων και η συγκέντρωση μειώνεται κατά τη

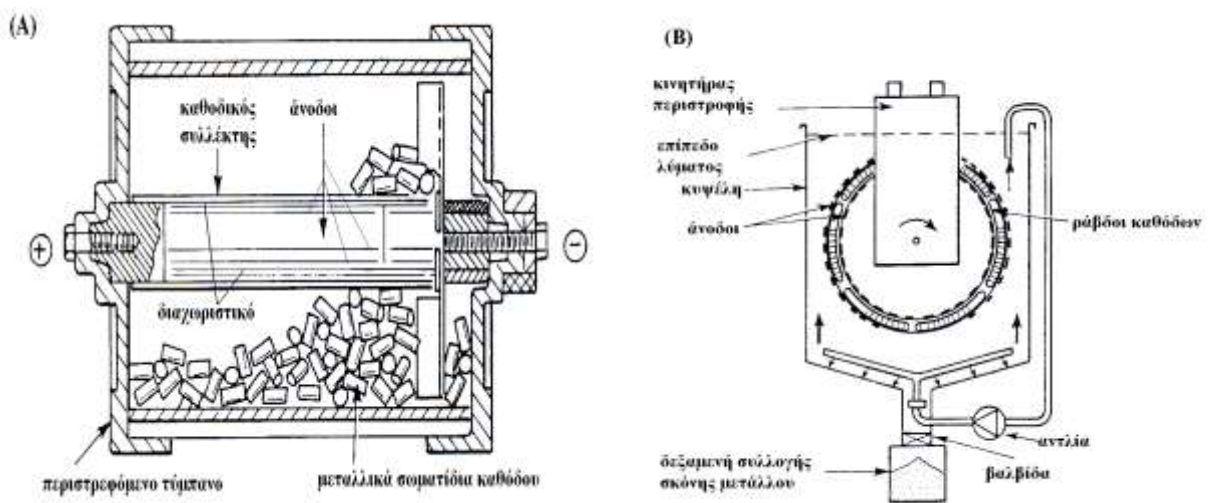
διεύθυνση αυτή. Το μέταλλο αποτίθεται με τη μορφή τραχέως επιστρώματος ή σκόνης στο ηλεκτρόδιο και είτε αποξύνεται από αυτό είτε πέφτει στον πυθμένα οπότε και συλλέγεται στο τέλος της διεργασίας. Ο αντιδραστήρας χωρίζεται σε διαμερίσματα με τη βοήθεια διαχωριστικών, αυξάνοντας το χρόνο παραμονής του λύματος και το τυρβώδες και αποτρέποντας την ανάμιξη των πυκνών διαλυμάτων εισόδου με τα αραιότερα προς την έξοδο του αντιδραστήρα δηλ. μετά την επεξεργασία. Τυπικές συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου για τον καθαρισμό Cu^{++} είναι 100 ppm και 2 ppm αντίστοιχα με ικανότητα επεξεργασίας $8\text{m}^3/\text{h}$. Ρεύματα της τάξης των 1000 A με αποδοτικότητα ρεύματος 0.65 χρησιμοποιούνται ενώ η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι 1.5 kWh/m^3 για την ηλεκτροαπόθεση, συν 1.5 kWh/m^3 για την περιστροφή του ηλεκτροδίου. Μια παραλλαγή του παραπάνω αντιδραστήρα αποτελεί κυψέλη-τύμπανο σταθερής καθόδου και περιστρεφόμενης ομόκεντρης ανόδου αποτελούμενης από ράβδους C στηριζόμενες σε περιστρεφόμενο κυλινδρικό πλαίσιο (Σχήμα 4(B)).



Σχήμα 4: (A) Σχηματική αναπαράσταση της κυψέλης Ecocell και (B) φωτογραφία κυψέλης-τύμπανου με περιστρεφόμενη άνοδο ράβδων C.

Η **κυψέλη συγκρουόμενων σωματιδίων (impact particle cell)**, που παριστάνεται στο Σχήμα 5(A), χρησιμοποιεί μεγάλα σχετικά μεταλλικά σωματίδια (π.χ. Cu) ως καθόδικά ηλεκτρόδια που έρχονται σε τυχαία επαφή με έναν κεντρικό σωλήνα καθόδου, μέσω της ανατάραξης που προκαλεί η περιστροφή της κυψέλης-τύμπανου. Η άνοδος είναι σειρά ράβδων ή συρμάτων τοποθετημένων ομόκεντρα στο εσωτερικό του κυλίνδρου της καθόδου και διαχωριζόμενων από αυτή με τη βοήθεια μεμβράνης ή μονωτικού πλέγματος.

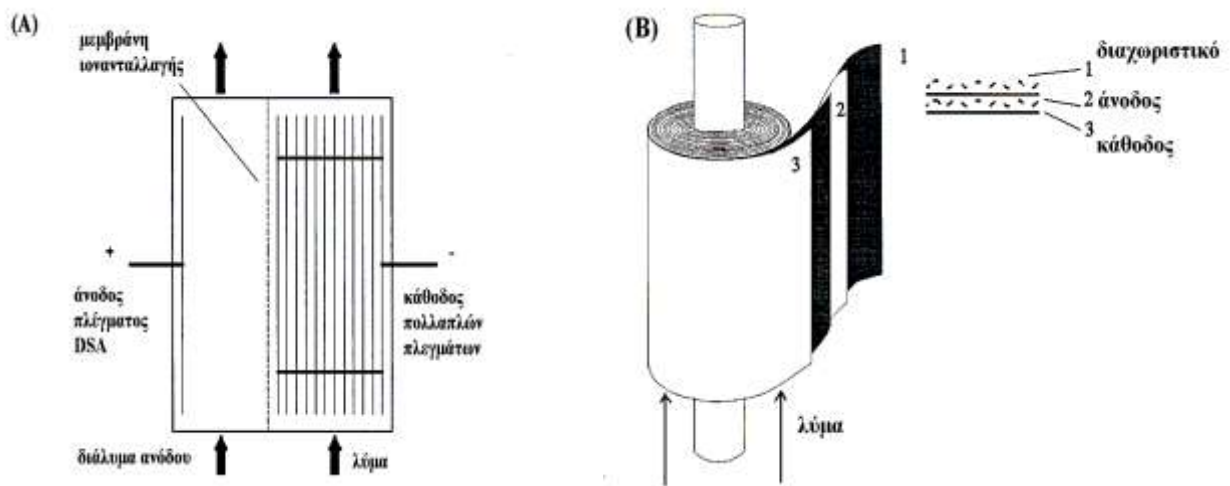
Σε παρόμοια αρχή βασίζεται και η *κυψέλη συγκρουόμενων ράβδων (beat rod cell)*, που παριστάνεται στο Σχήμα 5(B). Η κάθοδος αποτελείται από οριζόντιες ράβδους οι οποίες κινούνται ελεύθερα μέσα σε περιστρεφόμενο κυλινδρικό δακτύλιο όπου βρίσκεται και ο καθοδικός συλλέκτης ρεύματος ενώ οι άνοδοι βρίσκονται περιμέτρικα του δακτυλίου των καθοδικών ράβδων. Με την περιστροφή του δακτυλίου και τη σύγκρουση των ράβδων επιτυγχάνεται αφενός μεν η ηλεκτρονική επαφή των ράβδων μεταξύ τους και με τον συλλέκτη ρεύματος, αφετέρου η ενίσχυση των συνθηκών μεταφοράς μάζας. Με τη σύγκρουση αποκολλάται επίσης το μεταλλικό απόθεμα και συλλέγεται ως μεταλλική σκόνη στον πυθμένα της κυψέλης.



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης συγκρουόμενων σωματιδίων (A) και συγκρουόμενων ράβδων(B).

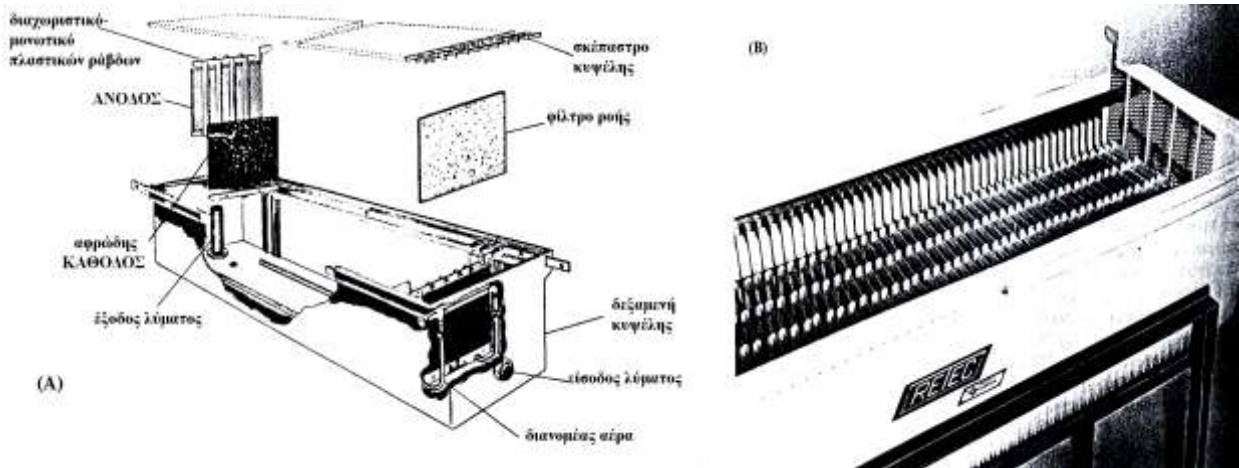
Η *κυψέλη πολλαπλής καθόδου (multicathode cell)* που παριστάνεται σχηματικά στο Σχήμα 6(A) επιδιώκει να επιτύχει μεγάλη ηλεκτροδιακή επιφάνεια ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας μεγάλο αριθμό μεταλλικών πλεγμάτων ως κάθοδο. Παρ'όλα αυτά, αν η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος (άρα και το ρεύμα αναγωγής του) είναι υψηλά, τότε υπάρχουν υψηλές ωμικές απώλειες (απώλειες IR) ανάμεσα στην άνοδο και τις καθόδους οι οποίες αυξάνονται καθώς απομακρύνεται κανείς από την πλησιέστερη προς την πιο απομακρυσμένη από την άνοδο κάθοδο (ανομοιογενής κατανομή ρεύματος). Αυτό σημαίνει πως είναι δυνατόν η ηλεκτροχημική δράση (αναγωγή του μετάλλου) να συμβαίνει μόνον στις καθόδους τις πλησιέστερες προς την άνοδο ενώ οι άλλες να παραμένουν ανενεργές.

Η *κυψέλη τύπου ρολού (Swiss-roll cell)* που δίνεται στο Σχήμα 6(B), αποτελείται από φύλλα ή πλέγματα μετάλλων τα οποία διαχωρίζονται με υλικό διαπερατό στον ηλεκτρολύτη (π.χ. πορώδες πλαστικό πάχους 0.2-2 mm) το οποίο και συμπιέζουν σε μία διάταξη τύπου sandwich. Τα μεταλλικά φύλλα ή πλέγματα αποτελούν την κάθοδο και άνοδο της κυψέλης εναλλάξ και περιτυλίγονται μαζί με το μεταξύ τους διαχωριστικό (που αποτρέπει το βραχυκύκλωμα τους) γύρω από ένα άξονα, σχηματίζοντας έτσι ένα ρολό που μπορεί να αντικαθίσταται στην κυψέλη ως ανταλλακτικό (cartridge) και η τελευταία να αποτελεί στεγανοποιημένη μονάδα. Το λύμα διέρχεται παράλληλα προς τον άξονα περιτύλιξης και η διεργασία χαρακτηρίζεται από μεγάλη απόδοση μιας και η ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι μεγάλη και οι ωμικές απώλειες μικρές (το διηλεκτροδιακό πάχος καθορίζεται από το λεπτό διαχωριστικό).



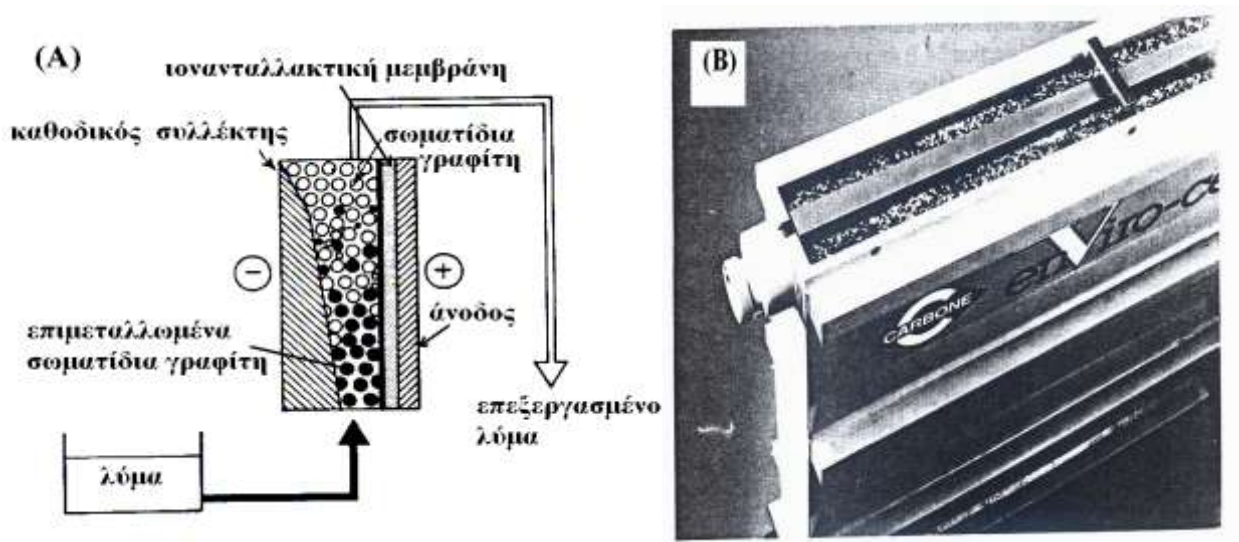
Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση κυψελών μεγάλης ηλεκτροδιακής επιφάνειας: κυψέλη πολλαπλής καθόδου-multicathode cell (A) και τύπου ρολού-Swiss-roll cell (B).

Η *κυψέλη RETEC*, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7, είναι η απλούστερη αυτών με τριδιάστατα ηλεκτρόδια και αποτελείται από πορώδεις καθοδικές πλάκες (reticulated porous cathodes) οι οποίες τοποθετούνται εναλλάξ με ανοδικές πλάκες (και διαχωριστικά) μέσα σε κυψέλη-δεξαμενή απ' όπου διέρχεται το λύμα. Οι πορώδεις κάθοδοι είναι αφροί (foams): Cu (συνήθως για απλή απομάκρυνση μεταλλοϊόντων), Ni (για ειδικές περιπτώσεις) και C (συνήθως για ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων μιας και το αδρανές ηλεκτρόδιο επιτρέπει μετέπειτα επεξεργασία χωρίς τον κίνδυνο μόλυνσης από μέταλλο του ηλεκτροδίου). Οι άνοδοι είναι συνήθως άνοδοι σταθερών διαστάσεων (Dimensional Stable Anodes, DSA) αποτελούμενοι από πλέγματα Ti με επίστρωση καταλύτη IrO_2 για έκλυση O_2 .



Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση (Α) και φωτογραφία (Β) κυψέλης RETEC με αφρόδεις τριδιάστατες καθόδους.

Η κυψέλη Envirocell (Σχήμα 8) είναι η πιο συνηθισμένη **κυψέλη καθόδου σταθερής κλίνης (packed bed electrode)** αποτελούμενη από σωματίδια γραφίτη. Η άνοδος είναι μια πλάκα επίσης από γραφίτη η οποία διαχωρίζεται από την κλίνη της καθόδου με ιονανταλλακτική μεμβράνη. Το λύμα εισάγεται από τη βάση και εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα.



Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση (Α) και φωτογραφία (Β) κυψέλης Envirocell με κάθοδο σταθερής κλίνης σωματιδίων γραφίτη.

Το πιο χαρακτηριστικό στοιχείο σχεδιασμού της κυψέλης αυτής είναι οτι το εύρος της κλίνης-ηλεκτροδίου αυξάνεται από την είσοδο προς την έξοδο ενώ το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συνολική επιφάνεια του ηλεκτροδίου να αυξάνεται ενώ η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος μειώνεται καθώς το λύμα διέρχεται από τον αντιδραστήρα

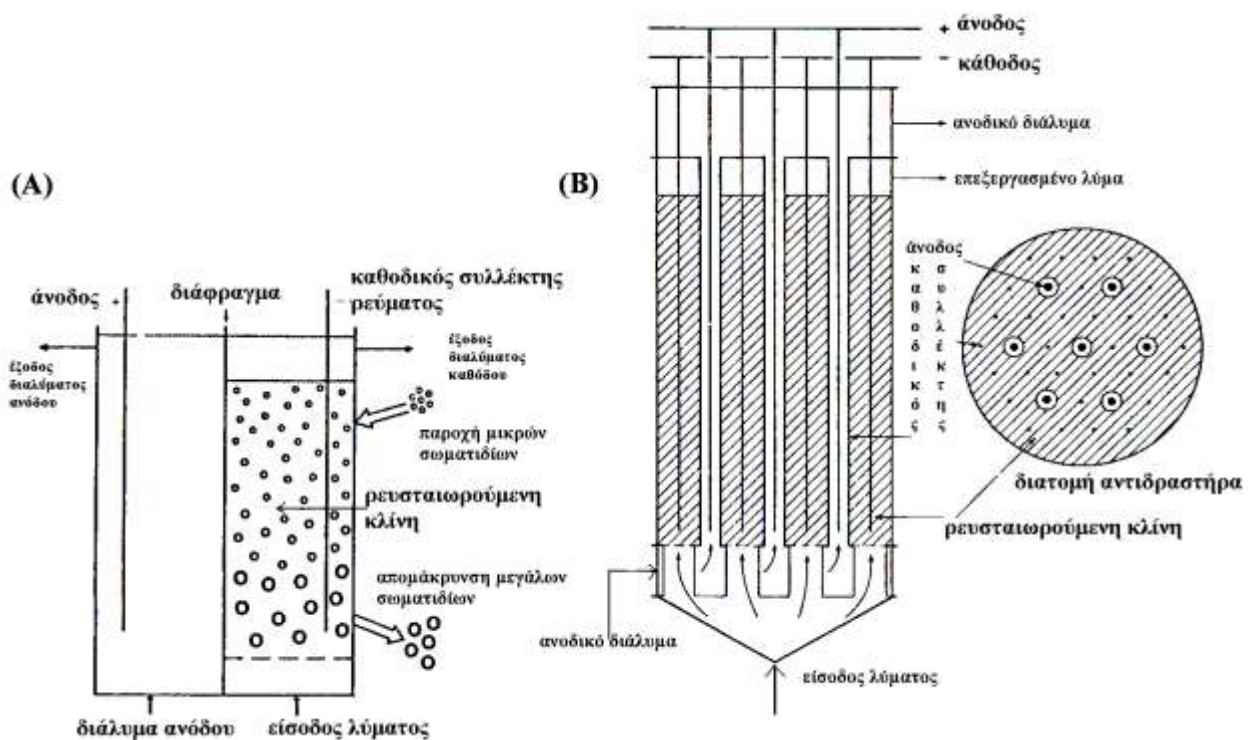
ροής. Έτσι, το ορικό ρεύμα σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα παραμένει περίπου σταθερό αφού η μείωση της συγκέντρωσης του ιόντος κατά μήκος της κυψέλης αντισταθμίζεται από την αύξηση της ηλεκτροδιακής επιφάνειας (βλ. Σχέση (3)). Μετά από πολλές χρήσεις της κυψέλης και όταν τα σωματίδια γραφίτη έχουν επιμεταλλωθεί σε μεγάλο βαθμό αποσύρονται και αναγεννώνται σε άλλη κυψέλη με ανοδική επαναδιάλυση του μετάλλου. Ο Πίνακας 2 που ακολουθεί παρέχει τις εφαρμογές της ευρύτατα διαδεδομένης κυψέλης Envirocell και ορισμένα χαρακτηριστικά λειτουργίας της.

Πίνακας 2: Εφαρμογές και γενικά χαρακτηριστικά κυψελών καθόδου σταθερής κλίνης Envirocell.

| Εφαρμογή | Μέταλλο | Ροή λύματος/ m^3h^{-1} | Συγκέντρωση εισόδου / ppm | Συγκέντρωση εξόδου / ppm | Κατανάλωση ενέργειας / $kWhm^{-3}$ |
|-----------------------------------|---------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| Όργανα μετρήσεων | Hg | 0.3 | 300 | 0.05 | 1.2 |
| Επεξεργασία φίλμ | Ag | 0.2 | 15 | 1 | 0.15 |
| Παραγωγή άλατος | Pb | 0.5 | 2 | 0.1 | 0.07 |
| Επιμεταλλώσεις | Cd | 0.2 | 20 | 0.1 | 0.18 |
| Παραγωγή μπαταριών | Hg/Cd | 0.08 | 500 | 0.01 | 1.7 |
| Παραγωγή οξικής κελλουλόζης | Cu | 20 | 20 | 1.9 | 0.08 |
| Παραγωγή χρωμάτων | Cu | 6 | 400 | 2.0 | 4.0 |
| -//- | Hg | 2 | 4 | 0.05 | 2.5 |

Η κυψέλη **AKZO** που παρουσιάζεται στο Σχήμα 9(A) είναι το χαρακτηριστικότερο παράδειγμα **ηλεκτροδίου ρευστοποιούμενης κλίνης (fluidised bed electrode)** όπου η ροή του λύματος

διατηρεί τα σωματίδια χαλκού ή άνθρακα σε αιώρημα και η τυχαία σύγκρουση αυτών μεταξύ τους και με τον καθοδικό συλλέκτη ρεύματος επιτυγχάνει την ηλεκτρονική επαφή μεταξύ των σωματιδίων της καθόδου. Έτσι η ρευστοποιούμενη κλίνη αποτελεί μια κάθοδο πολύ μεγάλης επιφάνειας και, λόγω της ροής του διαλύματος γύρω από τα σωματίδια, έντονων συνθηκών τυρβώδους ροής. Πλεονέκτημα της κυψέλης AKZO αποτελεί επίσης το γεγονός ότι συνήθως αποτελείται από συστοιχίες πολλών καθοδικών κλινών και ανόδων που διατάσσονται εναλλάξ σε μια δομή παρόμοια μ' αυτήν κελύφους/σωλήνα των εναλλακτών θερμότητας (tube-and-shell, ολόγηση της διάταξης).



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση μεμονωμένης κυψέλης AKZO ρευστοποιούμενης κλίνης (A) και συστοιχίας κυψελών διευθετημένων σε διάταξη κελύφους/σωλήνα (shell-and-tube) (B).

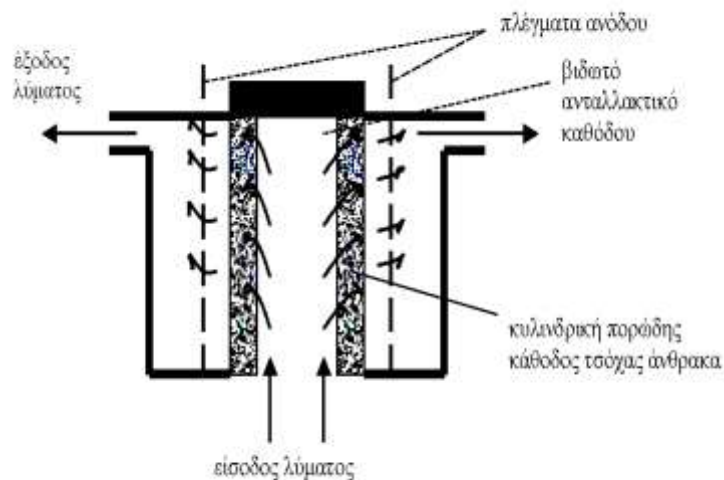
Η **κυψέλη Porocell**, που φαίνεται στο Σχήμα 10, είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα **κυψέλης ροής διαμέσω του ηλεκτροδίου (flow-through cell)**. Στηρίζεται στη δομή κυψέλης σωλήνα-ανταλλακτικού (pipe-cartridge) όπου η κάθοδος αποτελείται από ύφασμα-τσόχα άνθρακα (carbon felt) τυλιγμένου πάνω σε κύλινδρο πορώδους πολυμερούς κλειστού στο ένα άκρο. Το λύμα εισέρχεται στο εσωτερικό του σωλήνα της καθόδου από το ανοικτό του άκρο και, σταματώντας στο απέναντι κλειστό άκρο, αναγκάζεται να διέλθει μέσα από τους πόρους της

κάθόδου και να συλλεχθεί μετά την επεξεργασία του στην έξοδο του εξωτερικού κυλίνδρου-σώματος της κυψέλης. Το τελευταίο είναι φτιαγμένο από πολυπροπυλένιο και έχει τυπικά διάμετρο 180 mm και μήκος 0.5 ή 1 m. Η έξοδος και είσοδος της κυψέλης έχουν στέγαστρα που ανοίγουν εύκολα ώστε να μπορεί να αντικαθίσταται με ευκολία και ταχύτητα η κάθοδος όταν έχει κορεσθεί με αποτεθέν μέταλλο. Ως άνοδος χρησιμοποιείται πλέγμα Ti με καταλυτική επικάλυψη που ευνοεί την έκλυση οξυγόνου. Τα συστήματα Porocell έχουν ήδη βρει πολλές και διάφορες εφαρμογές μιας και είναι ιδιαίτερα εύχρηστα και αποδοτικά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν:

- Η βιομηχανία σκωτσέζικου ούισκι όπου η απόσταξη γίνεται σε αποστακτήρες χαλκού με αποτέλεσμα να υπάρχουν στα απόνερα ιόντα Cu(II). Για παράδειγμα, η Invergordon Distillers (Whyte and Mackay Groups) παράγει 7m³/h λύμα που περιέχει 10-30 ppm Cu(II) και το οποίο, μετά από κατεργασία σε 5 κυψέλες Porocell σε σειρά, αποβάλλεται ως απόνερα με επίπεδα Cu <1 ppm. Η μονάδα ηλεκτροχημικής κατεργασίας δουλεύει συνέχεια απομακρύνοντας περίπου 2 kg Cu ημερησίως και οι κάθοδοι αλλάζονται κάθε 30 ημέρες, έχοντας μαζέψει συνολικά 20-30 kg μεταλλικού Cu.
- Η επιμετάλλωση με Cd όπου τα λύματα περιέχουν σημαντικές ποσότητες Cd(II). Για παράδειγμα μια βρετανική εταιρεία, η Stainless Plating, χρησιμοποιεί κυψέλες Porocell για προκατεργασία του λύματος πριν το τελικό στάδιο καθαρισμού με ιονανταλλαγή (μιας και οι ιονανταλλακτικές μεμβράνες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολύ πυκνά διαλύματα μεταλλοϊόντων). Έτσι, τα επιμεταλλωμένα αντικείμενα πλένονται σε τρεις διαδοχικά δεξαμενές πλύσης και, αν δεν υπάρξει καθαρισμός, η συγκέντρωση του Cd(II) στην πρώτη δεξαμενή μπορεί να φθάσει τα 1300 ppm μετά από 20 ημέρες λειτουργίας της μονάδας επιμετάλλωσης και η συγκέντρωση λόγω μεταφοράς του αντικειμένου να αυξάνεται σε μη ανεκτά επίπεδα και στις άλλες δεξαμενές. Η κυψέλη Porocell χρησιμοποιείται για να διατηρεί τα επίπεδα Cd στην πρώτη δεξαμενή σε 50 ppm περίπου (παρουσία και 2g/l NaOH που χρησιμεύει ως φέροντας ηλεκτρολύτης) έτσι ώστε και η συγκέντρωση της τρίτης δεξαμενής να κυμαίνεται στα 10 ppm και να είναι δυνατή η χρήση ιονανταλλαγής για την πλήρη απομάκρυνση του καδμίου από το αραιωμένο πλέον λύμα. Η κάθοδος C με το Cd που έχει αποτεθεί σ' αυτήν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως άνοδος στην κύρια διεργασία της επιμετάλλωσης που διεξάγεται στη μονάδα.

- Κατεργασία απόνερων Ag(I) (μείωση από 3800 ppm σε 13 ppm) και αποβλήτων με Pt, Pd, Ir και Ag (από 15-40 ppm σε <1ppm).

Η αναγέννηση της καθόδου μπορεί να γίνει είτε με ανοδική επαναδιάλυση του μετάλλου ενώ η ανάκτηση του τελευταίου με καύση της τσόχας C σε χαμηλές θερμοκρασίες (300-400° C).

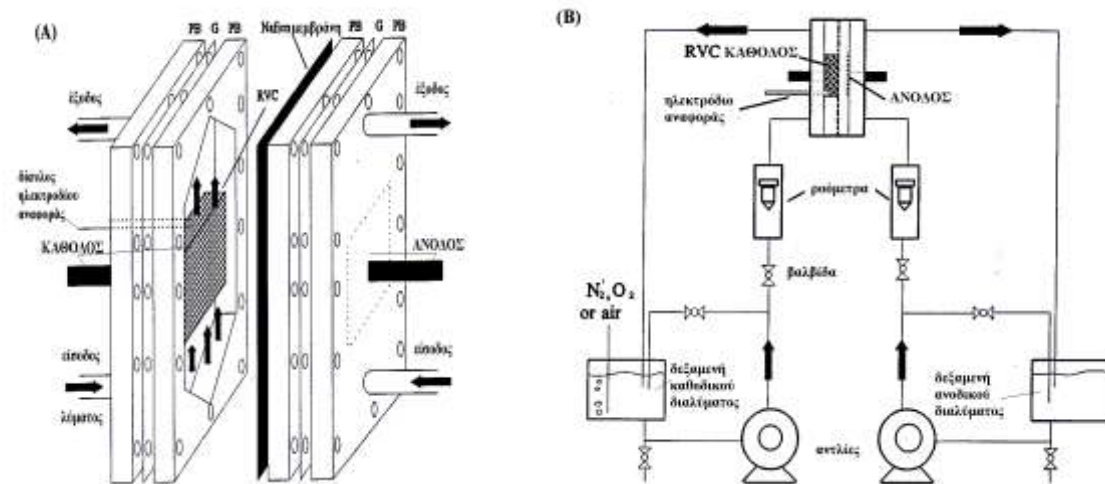


Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης Porocell πορώδους καθόδου τσόχας C.

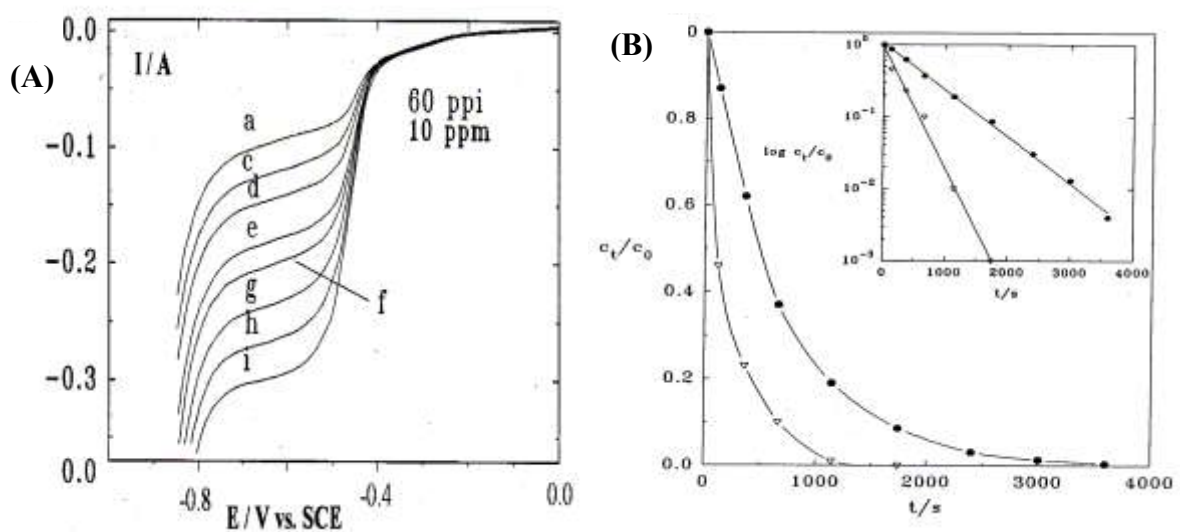
Ένας άλλος τύπος κυψέλης τριδιάστατης καθόδου είναι αυτός **τύπου ροής-πάνω-από-ηλεκτρόδιο (flow-by electrode)** όπου η κυψέλη έχει διευθέτηση πλάκας-παλαισίου (**plate-and-frame cell**, Σχήμα 11 (A)). Στην περίπτωση αυτή η κάθοδος είναι πορώδης υαλώδης άνθρακας (RVC), η άνοδος πλάκα μολύβδου και τα καθοδικά και ανοδικά διαμερίσματα ορίζονται από κοίλα ορθογώνια πλαίσια (όπου κυκλοφορεί το διάλυμα) και χωρίζονται μεταξύ τους με ιονανταλλακτική μεμβράνη. Ένας συνηθισμένος τρόπος λειτουργίας τέτοιου αντιδραστήρα είναι αυτός της **ασυνεχούς λειτουργίας με επαναροή (batch recirculation mode)**, το υδραυλικό διάγραμμα του οποίου δίνεται στο Σχήμα 11(B).

Το Σχήμα 12(A) παρέχει ενδεικτικές καμπύλες ρεύματος-δυναμικού που λαμβάνονται για την αναγωγή διαλύματος 10 ppm Cu(II) σε αντιδραστήρα του παραπάνω τύπου, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο RVC διαστάσεων 5x5x1.2 cm και πορώδους 60 ppi (pores per inch-πόρων ανά ίντσα) για διάφορες ταχύτητες ροής του διαλύματος. Παρατηρούμε ότι λαμβάνονται καλοσηματισμένες καμπύλες της μορφής του Σχήματος 1, με εμφανή περιοχή ορικού ρεύματος

το οποίο και αυξάνει με την αύξηση της ροής (που συνεπάγεται αύξηση των συνθηκών και του συντελεστή μεταφοράς μάζας). Το Σχήμα 12(B) παρέχει τη μεταβολή της συγκέντρωσης 2 l λυμάτων Cu(II) 7 και 9 ppm (σε θερμοκρασίες 25 και 40°C αντίστοιχα) με το χρόνο της κατεργασίας μέσω της παραπάνω κυψέλης και σε δυναμικό του ηλεκτροδίου RVC που αντιστοιχεί στην περιοχή οριστικού ρεύματος του Σχήματος 12(A). Παρατηρούμε ότι 75% του χαλκού απομακρύνεται σε 1000 ή 375 s (ανάλογα με τη θερμοκρασία η οποία αυξάνει το συντελεστή διάχυσης των ιόντων χαλκού).



Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης τύπου πλάκας-πλαισιού (plate-and-frame cell) με πορώδες RVC ηλεκτρόδιο (A) και πλήρες υδραυλικό κύκλωμα επεξεργασίας λύματος μεταλλοκατιόντων με την κυψέλη (B).

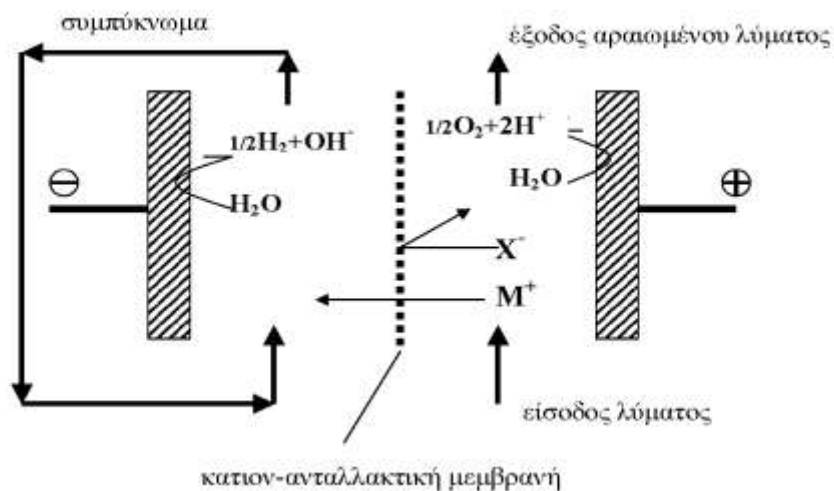


Σχήμα 12: (A) Καμπύλες ρεύματος-δυναμικού για αναγωγή 10 ppm Cu(II) από διάλυμα 0.5 M Na₂SO₄, pH=2 σε κάθοδο RVC (60 ppm) με ταχύτητες ροής a:0.016, b:0.023, c:0.031, d:0.045, e:0.069, f:0.08, g:0.13, h:0.17, i:0.21 m/s (T=25°C)
(B) Μεταβολή των συγκεντρώσεων λυμάτων 7 ppm (σφαίρες) και 9 ppm (τρίγωνα), σε T=25 και 40 °C αντίστοιχα, στην κυψέλη του (A) με ταχύτητα ροής 0.21 m/s και σε δυναμικό -0.5 V vs. SCE.

3. Παραδείγματα άλλων ηλεκτροχημικών μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων μεταλλοϊόντων

3.α. Ηλεκτροδιάλυση

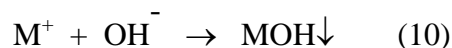
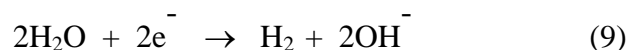
Η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης έχει αναπτυχθεί ήδη στην ενότητα «Βασικές αρχές της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων» ως μέθοδος αφαλάτωσης του νερού ή ανακύκλωσης μεταλλοϊόντων που χρησιμοποιούνται σε διάφορες διεργασίες (π.χ. επιμεταλλώσεις). Η μέθοδος βασίζεται στη διαφορετική διαπερατότητα ιονανταλλακτικών μεμβρανών σε ιόντα που κινούνται με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και στις αναβαθμισμένες μορφές της χρησιμοποιεί κατιον-ανταλλακτικές και ανιον-ανταλλακτικές μεμβράνες εναλλάξ. Στην απλούστερη διάταξη που παρουσιάζεται εδώ, χρησιμοποιείται μία κατιον-ανταλλακτική μεμβράνη διαπερατή στα μεταλλοκατιόντα που πρόκειται να απομακρυνθούν και το λύμα διοχετεύεται στο διαμέρισμα της ανόδου της κυψέλης (Σχήμα 13). Λόγω μετακίνησης του μεταλλοϊόντος υπό την επίδραση του πεδίου από το ανοδικό προς το καθοδικό διαμέρισμα διαμέσω της μεμβράνης, το λύμα εξέρχεται αραιωμένο από το ανοδικό διαμέρισμα και συμπυκνώνεται στο καθοδικό απ'όπου και μπορεί να ανακυκλωθεί. Στα δύο ηλεκτρόδια λαμβάνουν χώρα έκλυση οξυγόνου (άνοδος) και υδρογόνου (κάθοδος). Η τελευταία συνοδεύεται από αύξηση του pH οπότε οδηγεί μερικές φορές και σε καταβύθιση του μετάλλου προς υδροξείδιο στο καθοδικό διαμέρισμα (βλ. και 3.β παρακάτω).



Σχήμα 13: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καθαρισμού μεταλλοϊόντος M^+ (με τη μορφή άλατος MX) με ηλεκτροδιάλυση.

3.β Ηλεκτροκαταβύθιση

Διάφορες ηλεκτροχημικές διεργασίες βασίζονται στην καταβύθιση μεταλλοϊόντων ως υδροξειδίων από τα υδροξυλιόντα που παράγονται στην κάθοδο κατά την έκλυση υδρογόνου σε μια κυψέλη ηλεκτρόλυσης:

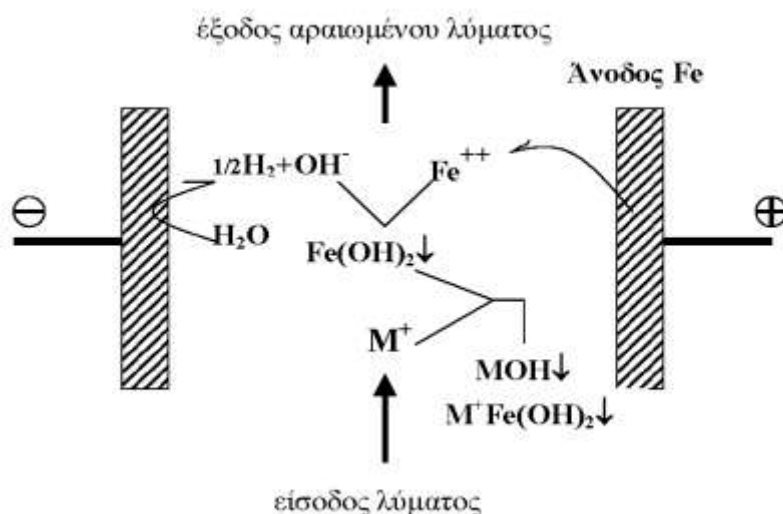


Η μέθοδος *Ionsep*TM βασίζεται σε κυψέλη δύο διαμερισμάτων και κατιον-ανταλλακτική μεμβράνη εντελώς όμοια μ' αυτήν της ηλεκτροδιάλυσης που δίνεται στο Σχήμα 13. Το λύμα εισέρχεται στο ανοδικό διαμέρισμα, το μεταλλοϊόν μεταναστεύει στο καθοδικό διαμέρισμα μέσω της μεμβράνης και εκεί καταβυθίζεται ως υδροξείδιο και απομακρύνεται ως ίζημα. Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ιόντων Cu(II) , Cd(II) , Fe(II) , Ni(II) , Al(III) και Cr(III) .

Η μέθοδος *Andco* βασίζεται σε ενιαία κυψέλη χωρίς διαχωριστικά όπου η άνοδος είναι από σίδηρο και η κάθοδος ένας καλός καταλύτης έκλυσης υδρογόνου (π.χ. Ni ή ατσάλι). Κατά τη λειτουργία της, ιόντα Fe(II) παράγονται από την ηλεκτροδιαλυόμενη-οξειδούμενη άνοδο και

OH^- παράγονται στην κάθοδο (βλ. Σχήμα 14). Η ανάμιξη των προϊόντων αυτών της ανοδικής και καθοδικής δράσης στο ομογενές (bulk) διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση σημαντικών ποσοτήτων υδροξειδίου του Fe οι οποίες συμπαρασύρουν-συγκαταβυθίζουν και τα περισσότερα μεταλλοϊόντα του λύματος. Ο μηχανισμός συγκαταβύθισης συμπεριλαμβάνει καταβύθιση υδροξειδίου/οξειδίου του μεταλλοϊόντος ή συμπλοκοποίηση του τελευταίου με την επιφάνεια του υδροξειδίου του σιδήρου, προσρόφηση του ή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του με την επιφάνεια του ιζήματος. Συχνά, προστίθενται στην κυψέλη και μικροποσότητες πολυμερούς για να βοηθήσει τόσο την συγκαταβύθιση όσο και την αποτελεσματική διήθηση-απομάκρυνση του ιζήματος. Μεγάλες ποσότητες μεταλλοϊόντων μπορούν να απομακρυνθούν με σχετικά μικρά ρεύματα και φορτία. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση As σε λύμα μονάδας παραγωγής ημιαγωγικού GaAs μειώνεται από 5.2 ppm σε 45 ppb με την ηλεκτρολυτική παραγωγή 50 ppm Fe(II) από την ηλεκτροδιαλυση της ανόδου. Έχει αναφερθεί ότι η μέθοδος μπορεί να απομακρύνει πάρα πολλά ιόντα: Be, F, Mg, Al, P, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Po, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, W, Pt, Au, Hg, Tl, Pb και Bi.

Η μέθοδος της ηλεκτροκαταβύθισης πλεονεκτεί στο ότι μπορεί να καθαρίσει αποτελεσματικά πολύ μικρές ποσότητες μεταλλοϊόντων, επιτυγχάνοντας συγκεντρώσεις κάτω από τα επιτρεπτά όρια και στη σχετικά απλή και φθηνή κατασκευή και λειτουργία της κυψέλης. Μειονεκτήματα της αποτελεί το γεγονός ότι δεν έχει σχεδόν καθόλου εκλεκτικότητα (τα περισσότερα βαρέα και τοξικά μέταλλα καταβυθίζονται στο αλκαλικό pH της διεργασίας) και το μέταλλο απομακρύνεται στην λιγότερο εκμεταλλεύσιμη μορφή του, αυτήν του υδροξειδίου του.



Σχήμα 14: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης ηλεκτροκαταβύθισης Andco.