



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ
ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μοντελοποίηση και Υπολογιστική Μελέτη
Αντιδραστήρων Χλωρίωσης Βασισμένων σε
Διατάξεις Διπολικών Ηλεκτροδίων

Δήμητρα Καλογεροπούλου

Επιβλέπων
Επικ. Καθ. Αντώνης Καραντώνης

Σεπτέμβριος 2017

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	5
1.1	Χρήση των Αντιδραστήρων Χλωρίωσης στη Ναυτιλία και Βασικές Διατάξεις Αντιδραστήρων Χλωρίωσης	6
1.2	Διπολικό ηλεκτρόδιο	7
2	Ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου	13
2.1	Γενικά	13
2.2	Οξειδωση του νερού	13
2.3	Αναγωγή του νερού	15
2.4	Οξειδωση των ιόντων χλωρίου	16
2.4.1	Παραγωγή υποχλωριώδους νατρίου	17
2.4.2	Παραγωγή υποχλωριώδους οξέος	19
3	Μαθηματική Θεμελίωση του Μοντέλου σε Κυλινδρικό Αντιδραστήρα	20
3.1	Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	20
3.2	Δευτεροταγής κατανομή ρεύματος	21
3.2.1	Κατανομή δυναμικού βάσει του νόμου του Ohm	23
3.2.2	Κατανομή δυναμικού βάσει της εξίσωσης Laplace	23
3.2.3	Εξάρτηση ρεύματος-δυναμικού για απόδοση $a = 1$	25
3.2.4	Εξάρτηση ρεύματος-δυναμικού για απόδοση $a \neq 1$	28
3.3	Τριτοταγής κατανομή ρεύματος	31
3.3.1	Μεταφορά μάζας στο διάλυμα	31
3.3.2	Κατανομή του ρεύματος εντός των διπολικών ηλεκτροδίων	33
3.3.3	Το υδροδυναμικό πρόβλημα	34
4	Πειραματικός Προσδιορισμός Κινητικών Σταθερών	35
4.1	Πειραματική μεθοδολογία	35

4.2	Προσδιορισμός των κινητικών σταθερών	36
5	Δευτεροταγής Κατανομή του Ρεύματος	40
5.1	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 0$	41
5.2	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 1$	43
5.3	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 2$	47
6	Τριτοταγής Κατανομή του Ρεύματος	53
6.1	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 0$	53
6.2	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 1$	55
6.3	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 2$	58
7	Σύγκριση των αποτελεσμάτων και συμπεράσματα	67
7.1	Επίδραση της παρουσίας διπολικών ηλεκτροδίων σε αντιδραστήρα	67
7.2	Σύγκριση της Ανάλυσης Δευτεροταγούς και Τριτοταγούς Κατανομής του Ρεύματος	71
7.3	Συνοπτικά αποτελέσματα	73

Κατάλογος λατινικών συμβόλων

A	Εμβαδόν επιφάνειας
a	Απόδοση ρεύματος
c_{Cl}	Συγκέντρωση ιόντων χλωρίου
c_{Na}	Συγκέντρωση ιόντων νατρίου
c_H	Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου
c_{OH}	Συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου
$c_{Cl,k}$	Συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στην διεπιφάνεια k
c_{Cl}^*	Συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στην είσοδο
c_{Na}^*	Συγκέντρωση ιόντων νατρίου στην είσοδο
D_{Cl}	Συντελεστής διάχυσης ιόντων χλωρίου
D_{Na}	Συντελεστής διάχυσης ιόντων νατρίου
D_H	Συντελεστής διάχυσης ιόντων υδρογόνου
D_{OH}	Συντελεστής διάχυσης ιόντων υδροξυλίου
E_k	Δυναμικό ηλεκτροδίου στην διεπιφάνεια k
$E_{eq,Cl}$	Δυναμικό ισορροπίας της αναγωγής χλωριόντων
$E_{eq,O}$	Δυναμικό ισορροπίας της αναγωγής του οξυγόνου
$E_{eq,H}$	Δυναμικό ισορροπίας της αναγωγής του νερού
F	Σταθερά Faraday
h	Ύψος ηλεκτροδίων
I	Ολικό ρεύμα
i	Ολική πυκνότητα ρεύματος
$i_{Cl,k}$	Πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης χλωριόντων στην διεπιφάνεια k
$i_{O,k}$	Πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης του νερού στην διεπιφάνεια k
$i_{H,k}$	Πυκνότητα ρεύματος αναγωγής του νερού στην διεπιφάνεια k
i_{Cl}^0	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής οξείδωσης χλωριόντων
i_O^0	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής οξείδωσης του νερού
i_H^0	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αναγωγής
j_{Cl}	Ροή μάζας ιόντων χλωρίου
j_{Na}	Ροή μάζας ιόντων νατρίου
j_H	Ροή μάζας ιόντων υδρογόνου
j_{OH}	Ροή μάζας ιόντων υδροξυλίου
k	Αριθμός διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/διαλύματος
M_r	Μοριακό βάρος
N	Πλήθος χωρίων διαλύματος
N_{bp}	Πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων
n	αριθμός ηλεκτρονίων
P	Ηλεκτρική ισχύς
p	Πίεση

Q	Παροχή
q	Ηλεκτρικό φορτίο
R_{Cl}	Ρυθμός παραγωγής χλωρίου
$R_{\Omega,k}$	Αντίσταση χωρίου k
r	Ακτίνα
T	Θερμοκρασία
u	Ευκίνησια
v	Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού
\mathbf{v}	Ταχύτητα ρευστού
\mathbf{v}_{in}	Ταχύτητα ρευστού στην είσοδο
z_{Cl}	Αριθμός φορτίου ιόντων χλωρίου
z_{Na}	Αριθμός φορτίου ιόντων νατρίου
z_H	Αριθμός φορτίου ιόντων υδρογόνου
z_{OH}	Αριθμός φορτίου ιόντων υδροξυλίου

Κατάλογος ελληνικών συμβόλων

β_{Cl}	Ανοδικός συντελεστής Tafel για την οξειδωση χλωριόντων
β_O	Ανοδικός συντελεστής Tafel για την οξειδωση νερού
β_H	Καθοδικός συντελεστής Tafel για την αναγωγή νερού
$\eta_{Cl,k}$	Υπέρταση οξειδωσης χλωριόντων στην διεπιφάνεια k
$\eta_{O,k}$	Υπέρταση οξειδωσης του νερού στην διεπιφάνεια k
$\eta_{H,k}$	Υπέρταση αναγωγής του νερού στην διεπιφάνεια k
ΔE	Εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου
μ	Δυναμικό ιξώδες
ν_{Cl}	Στοιχειομετρικός συντελεστής ιόντων χλωρίου
ν_{Cl_2}	Στοιχειομετρικός συντελεστής χλωρίου
ν_H	Στοιχειομετρικός συντελεστής ιόντων υδρογόνου
ν_{OH}	Στοιχειομετρικός συντελεστής ιόντων υδροξυλίου
ρ	Πυκνότητα
σ	Ειδική αγωγιμότητα διαλύματος
σ_s	Ειδική αγωγιμότητα ηλεκτροδίων
$\Phi_{s,k}$	Δυναμικό στην μεταλλική φάση της διεπιφάνειας k
$\Phi_{l,k}$	Δυναμικό στην υγρή φάση της διεπιφάνειας k
Φ_l	Δυναμικό στο διάλυμα
Φ_s	Δυναμικό στο ηλεκτρόδιο

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Γενική διάταξη αντιδραστήρων ηλεκτρολυτικής χλωρίωσης. Η διάταξη μεταβάλλεται ανάλογα με τις ανάγκες τοποθέτησης και το διαθέσιμο χώρο.	6
1.2	Λειτουργία διπολικού ηλεκτροδίου. Πάνω: κατανομή του δυναμικού στο διάλυμα και στο διπολικό ηλεκτρόδιο. Μέση: Κατανομή του δυναμικού στο διάλυμα (μπλε) και στο ηλεκτρόδιο (κόκκινο) σε μία τομή. Κάτω: Πυκνότητες ρεύματος στο διάλυμα (μπλε) και στο ηλεκτρόδιο (κόκκινο).	8
1.3	Σχηματική αναπαράσταση αντιδράσεων διαχωρισμένου χώρου ηλεκτρόλυσης αλατόνευρου. Αριστερός χώρος: Ανοδικός όπου συμβαίνει παραγωγή χλωρίου. Δεξιός χώρος: Καθοδικός, όπου συμβαίνει παραγωγή υδρογόνου και καυστικού καλίου. Διακεκομμένη γραμμή: Μembrάνη μη-περατή σε υδροξύλια.	9
1.4	Σχηματικό διάγραμμα αντιδραστήρα με άνοδο, κάθοδο και τρία διπολικά ηλεκτρόδια. Η άνω πλευρά των διπολικών ηλεκτροδίων λειτουργεί ως κάθοδος και η κάτω ως άνοδος. Χλώριο παράγεται στην άνοδο και σε όλες (τρεις) τις ανοδικές πλευρές των διπολικών ηλεκτροδίων	10
1.5	Σάρωση ηλεκτροχημικής μικροσκοπίας SECM που παρουσιάζει την ανάπτυξη φυσαλίδων Cl_2 πάνω στην επιφάνεια ηλεκτροδίου DSA.[12]	12
2.1	Σχηματική παράσταση των αντιδράσεων κατά τη χλωρίωση	14
3.1	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας που αποτελείται από ομοαξονικά κυλινδρικά ηλεκτρόδια.	22
3.2	Κατανομή του δυναμικού στο k -οστό χωρίο του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα για δευτεροταγή κατανομή του ρεύματος.	24

3.3	Εξάρτηση του ρεύματος I από το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ΔE για διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων N_{bp} . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πιν. 3.1.	26
3.4	Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής χλωρίου R από την ηλεκτρική ισχύ, P για διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων N_{bp} . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι είναι αυτές που παρουσιάζονται στον Πιν. 3.1.	28
3.5	Εξάρτηση της συγκέντρωσης 'ενεργούς χλωρίνης' C από την ηλεκτρική ισχύ, P (πάνω) και το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE (κάτω) και διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων N_{bp} . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι είναι αυτές που παρουσιάζονται στον Πιν. 3.1.	29
3.6	Αντιδραστήρας με τέσσερα διπολικά ηλεκτρόδια. Πάνω αριστερά: Απόδοση ρεύματος σε κάθε ανοδική διεπιφάνεια σε συνάρτηση με το ρεύμα. Πάνω δεξιά: Μερικά ρεύματα σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Κάτω: Συνολικό και μερικά ρεύματα στην άνοδο.	32
4.1	Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της οξειδωσης του νερού και του χλωρίου σε εκθετικές καμπύλες (πάνω) και γραμμική προσαρμογή των οξειδωσης του νερού (κάτω).	38
4.2	Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της αναγωγής του νερού και σε εκθετικές καμπύλες, με εφαρμογή της μεθόδου Tafel (πάνω) και γραμμική προσαρμογή των αναγωγής του νερού (κάτω).	39
5.1	Δισδιάστατη αξονική αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα με $N_{bp} = 0$ (γεωμετρία A). Άξονας συμμετρίας στη θέση $r = 0$	41
5.2	Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία A (δεξιά) και τιμές της του δυναμικού κατά μήκος της ακτίνας του εξωτερικού ηλεκτροδίου (αριστερά), για εφαρμοζόμενο δυναμικό στα άκρα 15.5 V.	42
5.3	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE . Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξειδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξειδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	43
5.4	Καμπύλη ρυθμού παραγωγής χλωρίου σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο πρόγραμμα δυναμικού ΔE	44
5.5	Δισδιάστατη αξονική απεικόνιση του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα με ένα διπολικό ηλεκτρόδιο (γεωμετρία B) τοποθετημένο ενδιάμεσα της ανόδου και της καθόδου.	44

5.6	Κατανομή μεγέθους του πολύ λεπτού πλέγματος (extra fine) για τη Γεωμετρία Β. Επιλογή τμήματος από κάθοδο μέχρι διπολικό ηλεκτρόδιο για λόγους ευκρίνειας.	45
5.7	Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία Β (δεξιά) και τιμές της του δυναμικού κατά μήκος της ακτίνας του εξωτερικού ηλεκτροδίου (αριστερά), για εφαρμοζόμενο δυναμικό στα άκρα 15.5 V.	45
5.8	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στην άνοδο της γεωμετρίας Β. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	46
5.9	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Β. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	47
5.10	Καμπύλη ρυθμού παραγωγής χλωρίου σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Με μπλε χρώμα απεικονίζεται ο ρυθμός παραγωγής στην άνοδο και με πράσινο στο διπολικό ηλεκτρόδιο.	48
5.11	Δισδιάστατη αξονική απεικόνιση της γεωμετρίας Γ.	49
5.12	Κατανομή μεγέθους του λεπτού πλέγματος (fine) για τη γεωμετρία Β.	49
5.13	Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία Γ για παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής του ρεύματος.	50
5.14	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	50
5.15	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο εξωτερικό διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	51
5.16	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο εσωτερικό διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	52
5.17	Καμπύλες ρυθμού παραγωγής χλωρίου στις ανοδικές επιφάνειες της γεωμετρίας Γ σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό.	52

6.1	Κατανομή μεγέθους κανονικού πλέγματος (normal) για την επίλυση του προβλήματος τριτοταγούς κατανομής.	54
6.2	Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία A με επίλυση του προβλήματος της τριτοταγούς κατανομής του ρεύματος.	54
6.3	Καμπύλη πυκνότητας ρεύματος στην άνοδο της γεωμετρίας A για παραδοχή τριτοταγούς κατανομής ρεύματος.	55
6.4	Κατανομή της ταχύτητας στο εσωτερικό της γεωμετρίας A για ταχύτητα εισόδου 1 m/s και συνθήκη μη ολίσθησης στα τοιχώματα.	56
6.5	Κατανομή της συγκέντρωσης των χλωριόντων (Cl^-) σε δυναμικό 15.5 V και ταχύτητα εισόδου ηλεκτρολύτη 1 m/s.	56
6.6	Κατανομή του pH για τη γεωμετρία A σε δυναμικό 15.5 V και ταχύτητα εισόδου 1 m/s	57
6.7	Κατανομή του μεγέθους του πλέγματος στη γεωμετρία B για την τριτοταγή κατανομή ρεύματος.	57
6.8	Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία B για παραδοχή τριτοταγούς κατανομής με εφαρμοζόμενο δυναμικό στα άκρα 15.5 V.	58
6.9	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στην άνοδο της γεωμετρίας B. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξειδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξειδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, υπό συνθήκη τριτοταγούς κατανομής ρεύματος.	59
6.10	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας B. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξειδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξειδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, υπό συνθήκη τριτοταγούς κατανομής ρεύματος	60
6.11	Κατανομή της ταχύτητας του ρευστού στη γεωμετρία B με ταχύτητα εισόδου 1 m/s.	61
6.12	Κατανομή χλωριόντων στην τριτοταγή κατανομή για εφαρμοζόμενο δυναμικό.	61
6.13	Κατανομή του pH στην τριτοταγή κατανομή για εφαρμοζόμενο δυναμικό.	62
6.14	Κατανομή μεγέθους του κανονικού πλέγματος (normal) για τη γεωμετρία Γ.	62
6.15	Κατανομή δυναμικού στη γεωμετρία Γ για εφαρμοζόμενο δυναμικό 15.5 V για παραδοχή τριτοταγούς κατανομής του ρεύματος	63

6.16	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στην άνοδο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	63
6.17	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο εξωτερικό διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	64
6.18	Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο εσωτερικό διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.	65
6.19	Κατανομή της ταχύτητας για τη γεωμετρία Γ σε m/s και ταχύτητα εισόδου 1 m/s	65
6.20	Κατανομή της συγκέντρωσης των Cl^- σε mol/m ³ στη γεωμετρία Γ σε δυναμικό 15.5 V και ταχύτητα εισόδου 1 m/s	66
6.21	Κατανομή του pH στη γεωμετρία Γ για ταχύτητα εισόδου 1 m/s.	66
7.1	Απόδοση του ρεύματος οξείδωσης των Cl^- και του H_2O στη γεωμετρία Α για παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής	68
7.2	Απόδοση του ρεύματος οξείδωσης των Cl^- και του H_2O στη γεωμετρία Β για παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής	68
7.3	Απόδοση του ρεύματος οξείδωσης των Cl^- και του H_2O στη γεωμετρία Γ για παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής	69
7.4	Παραγωγή χλωρίου σε kg/s συναρτήσει της ισχύος για τη γεωμετρία Α	70
7.5	Παραγωγή χλωρίου σε kg/s συναρτήσει της ισχύος για τη γεωμετρία Β	70
7.6	Παραγωγή χλωρίου σε kg/s συναρτήσει της ισχύος για τη γεωμετρία Γ	71
7.7	Παραγωγή χλωρίου σε ppm συναρτήσει της ισχύος για τις γεωμετρίες Α, Β και Γ.	72

Πρόλογος-Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-17 στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας και ήταν μια προσπάθεια υπολογιστικής προσέγγισης και επίλυσης ενός προβλήματος που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον από σχεδιαστικής και περιβαλλοντικής άποψης και κατά τη διάρκεια της χρονιάς πήρε αρκετές μορφές, μέχρι να καταλήξει στην τελική αυτή εργασία.

Στα πλαίσια εκπόνησης της εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον καθηγητή μου κ. Αντώνη Καραντώνη για την άπλετη υπομονή που έδειξε όλους αυτούς τους μήνες, για τη στήριξη και τις συμβουλές του σε θέματα που αφορούσαν όχι μόνο την εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας, αλλά γενικότερα ακαδημαϊκά και μη θέματα που με είχαν απασχολήσει κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου. Η βοήθεια του αποτελεί σημείο αναφοράς για μένα και θα του είμαι πάντα ευγνώμων που μου έδωσε την ευκαιρία να γίνω μέλος του Εργαστηρίου.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στο φίλο μου Δημήτρη Ζουράρη, ο οποίος με συμβούλευε πάντα ,ενίοτε με έσωζε και με έφερε σε επαφή με το Εργαστήριο και τα μέλη του. Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ξεχωριστά τους πολύ καλούς φίλους και συνεργάτες μου στο εργαστήριο Γιάννη Αντωνόπουλο και Γιώργο Στέφα για τη βοήθεια τους καθ' όλο αυτό το διάστημα για την υπομονή τους και την αμέριστη στήριξή τους.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τον φίλο μου Νίκο Λαμπρινίδη για τη στήριξή του και τα 5 χρόνια των σπουδών μου και τη ψυχραιμία που μου μετέδιδε σε κάθε δύσκολη απόφαση που έπαιρνα. Θα ήταν παράλειψη σε όλα αυτά να μην αναφέρω και τις φίλες Μυρτώ Καλοφώνου, Γεωργία Κουντούρη, Μαιλιανέτα Καφύρα και την κα. Ευαγγελία Γριντάκη για τη συμπαράσταση και τη στήριξή τους προς την επίτευξη του σκοπού μου.

Τέλος θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και στην αδερφή μου, οι οποίοι πάντα ήταν δίπλα μου σε όλες μου τις αποφάσεις, πίστεψαν

στις δυνατότητες μου και χωρίς την συμπαράσταση τους δε θα είχα καταφέρει να φτάσω στο σημείο αυτό.

Θεωρώ ότι αυτά τα 5 χρόνια και τα άτομα που γνώρισα κατά τη διάρκεια τους, διαμόρφωσαν τον χαρακτήρα μου και με έκαναν καλύτερο άνθρωπο. Τελειώνοντας λοιπόν έναν κύκλο με ευτυχισμένες αναμνήσεις και ανοίγοντας έναν νέο, εύχομαι σε κάθε άτομο που θα έχει την τύχη να βρεθεί σε έναν ακαδημαϊκό χώρο να βρει τους κατάλληλους ανθρώπους να πλαισιώσουν το ταξίδι του προς τη γνώση και να το διασκεδάσει όπως το διασκεδάσα εγώ.

Περίληψη

Η μετάδοση βλαβερών μικροβιακών ειδών από ένα οικοσύστημα σε ένα άλλο (χωροκατακτητικά μικροβιακά είδη) μέσω της ερμάτωσης των πλοίων, αποτελεί ένα μείζον πρόβλημα που έχει ήδη αναγνωριστεί από τη Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (IMO) και η μείωση τους ήταν ένας από τους στόχους που εγκρίθηκε από τη Διπλωματική Διάσκεψη IMO στο Λονδίνο, την Παρασκευή 13 Φεβρουαρίου 2004. Τα συμπεράσματα της διάσκεψης αυτής έχουν ενσωματωθεί τόσο στην Ευρωπαϊκή νομοθεσία (κανονισμός ΕΕ 1143/2014, L317/35) όσο και στο εθνικό δίκαιο (Ν.4470/2017, ΦΕΚ 65Α/8-5-17). Σύμφωνα με τα νεότερα επιστημονικά δεδομένα η χλωρίωση των νερών ερμάτωσης αποτελεί ένα από τους αποτελεσματικότερους τρόπους εξάλειψης του φαινομένου. Οι αντιδραστήρες χλωρίωσης που προτείνονται πρέπει να παράγουν επαρκές χλώριο για την απολύμανση, αλλά να καταλαμβάνουν μικρό όγκο και να έχουν χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Στη παρούσα εργασία παρουσιάζεται η υπολογιστική μελέτη αντιδραστήρων χλωρίωσης βασισμένων σε διατάξεις ομοαξονικών κυλινδρικών διπολικών ηλεκτροδίων, οι οποίοι πληρούν τα χαρακτηριστικά αυτά. Τα μοντέλα αντιδραστήρων διαστασιολογήθηκαν με βάση διαστάσεις εμπορικών αντιδραστήρων χλωρίωσης και μελετήθηκαν διατάξεις με μηδέν, ένα και δύο διπολικά ηλεκτρόδια. Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν παραδοχές δύο διαφορετικών τρόπων επίλυσης, μια για δευτεροταγή και μια για τριτοταγή κατανομή του ηλεκτρικού ρεύματος. Στη δευτεροταγή κατανομή εξετάστηκαν μεγέθη όπως η κατανομή του δυναμικού στο εσωτερικό των αντιδραστήρων, το ολικό ρεύμα που τον διαρρέει και ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου. Η επικύρωση των αποτελεσμάτων της δευτεροταγούς κατανομής έγινε με την εξαγωγή αναλυτικών εξισώσεων που περιγράφουν το μοντέλο κυλινδρικού αντιδραστήρα για αυθαίρετο πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων. Αντίστοιχα στην τριτοταγή κατανομή μελετήθηκαν τα ίδια μεγέθη καθώς και η κατανομή της συγκέντρωσης των χλωριόντων και των υδρογονοκατιόντων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η μελέτη αυτή έδωσε πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα και υπέδειξε πιθανά προ-

βλήματα που μπορεί να προκύψουν από την χρήση των αντιδραστήρων αυτών. Με τα αποτελέσματα αυτά εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με την απόδοση των αντιδραστήρων διπολικών ηλεκτροδίων και έγινε αντιστοίχιση της καταναλισκόμενης ισχύος για τη λειτουργία τους σε σχέση με την αποδιδόμενη παραγωγή χλωρίου.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

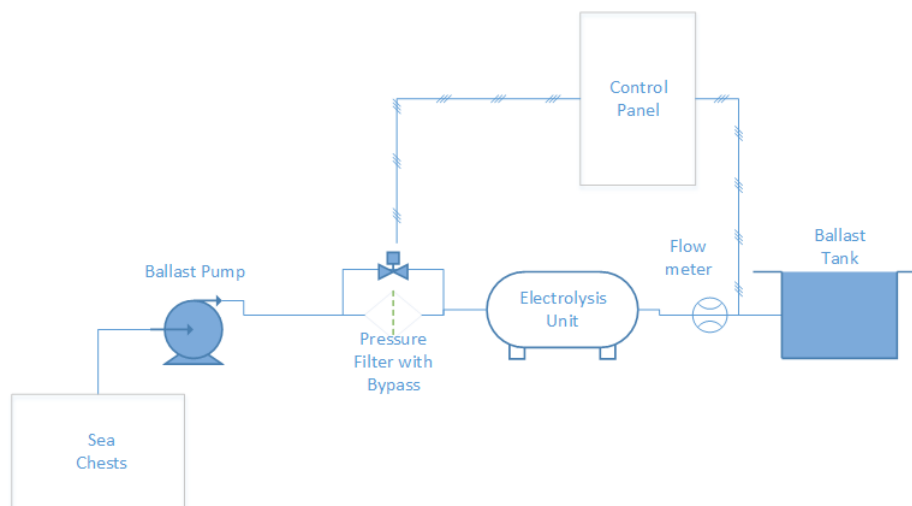
Το νερό αποτελεί το πιο σημαντικό συστατικό για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη. Οι μεγαλύτεροι πολιτισμοί θεμελιώθηκαν πάνω σε μεγάλα ποτάμια με νερό κατάλληλο για ύδρευση και άρδευση και το νερό διαμόρφωσε τον τρόπο ζωής τους. Ιστορικά πολλές μεγάλες πανδημίες που έπληξαν τον ανθρώπινο πολιτισμό διαδόθηκαν μέσω του νερού και έθεσαν το ζήτημα της επεξεργασίας του για να καταστεί ασφαλές προς κατανάλωση. Η πρώτη μορφή επεξεργασίας του νερού που εμφανίσθηκε ήταν η θερμική επεξεργασία (βρασμός) του νερού για την απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών. Η επεξεργασία όμως αυτή αλλοίωνε σημαντικά την ποιότητα του νερού (παραεκτικότητα σε άλατα, οξυγόνο κλπ.) και ήταν οικονομικά ασύμφορη. Αργότερα αναπτύχθηκαν και άλλες μορφές επεξεργασίας ο συνδυασμός των οποίων βελτίωσε οπτικά και ποιοτικά τη σύσταση του νερού. Στις περισσότερες χώρες του κόσμου η επεξεργασία που υφίσταται το νερό είναι ο συνδυασμός των παρακάτω διεργασιών:

- Πρώιμη χλωρίωση, για τη καταστολή των αλγών και τη μείωση του μικροβιακού φορτίου
- Αερισμός, για την ενίσχυση του διαλυμένου οξυγόνου και την απομάκρυνση οξειδίων του σιδήρου και άλλων μετάλλων
- Καθίζηση, για απομάκρυνση των στερεών
- Συσσωμάτωση ή χροκίδωση, για την απομάκρυνση των οργανικών στερεών
- Φιλτράρισμα
- Απολύμανση με τη χρήση χημικών ή φυσικών μεθόδων.

Η χλωρίωση αποτελεί μία μέθοδο απολύμανσης που χρησιμοποιείται τόσο σε πόσιμο νερό όσο και σε απόβλητα [1].

1.1. Χρήση των Αντιδραστήρων Χλωρίωσης στη Ναυτιλία και Βασικές Διατάξεις Αντιδραστήρων Χλωρίωσης

Η ανάγκη διαχείρισης και απολύμανσης του νερού στη ναυτιλία οδήγησε στην ανάπτυξη διάφορων τύπων αντιδραστήρων, που προήλθαν κυρίως από τροποποίηση ήδη υπάρχοντων αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνταν για την απολύμανση του νερού ύδρευσης. Ένας από αυτούς τους τύπους είναι ο αντιδραστήρας ηλεκτρολυτικής χλωρίωσης. Ο αντιδραστήρας αυτός χρησιμοποιεί έναν συνδυασμό θαλάσσιου νερού ή τεχνητά παραγόμενου διαλύματος χλωριούχου νατρίου το οποίο όταν ηλεκτρολυθεί παράγει μείγμα αερίου υδρογόνου, υποχλωριώδους οξέος και υποχλωριώδους νατρίου. Η τεχνική ηλεκτρολυτικής χλωρίωσης χρησιμοποιείται ακόμη και για την παρασκευή υποχλωριώδους νατρίου σε μεγάλη κλίμακα, καθιστώντας την κατάλληλη για βιομηχανικές εφαρμογές. Αυτό είναι ένα κοινό σύστημα επεξεργασίας νερού έρματος για πλοία. Οι περισσότερες διατάξεις αυτών των αντιδραστήρων έπονται συνήθως ενός συστήματος φιλτραρίσματος που απομακρύνει από μεγάλα θαλάσσια είδη μέχρι πρωτόζωα ή βακτήρια μεγέθους μm . Επιπλέον συνοδεύονται από ένα πίνακα ελέγχου, ο οποίος ρυθμίζει την παραγωγή του απαιτούμενου οξειδωτικού παράγοντα, μετρώντας την τιμή που έχει στην έξοδο. Η διάταξη αυτή φαίνεται σχεδιαγραμματικά στο Σχ. 1.1.



Σχήμα 1.1: Γενική διάταξη αντιδραστήρων ηλεκτρολυτικής χλωρίωσης. Η διάταξη μεταβάλλεται ανάλογα με τις ανάγκες τοποθέτησης και το διαθέσιμο χώρο.

1.2. Διπολικό ηλεκτρόδιο

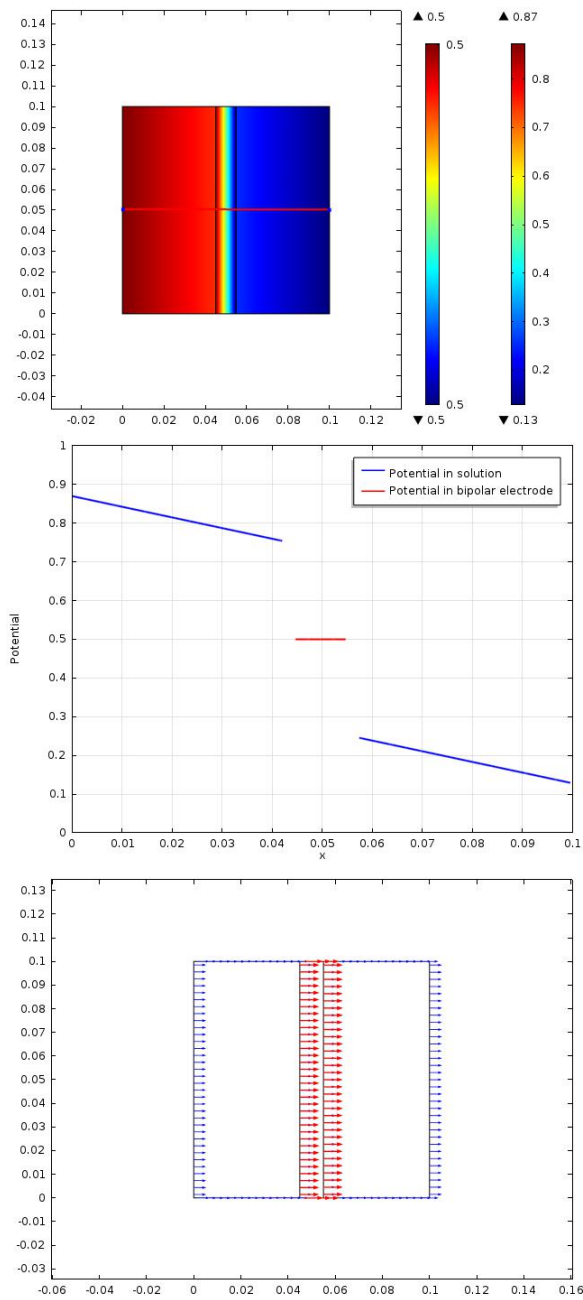
Διπολικό ηλεκτρόδιο ονομάζεται ένας ηλεκτρονιακός αγωγός (αγωγός α' είδους) σε επαφή με ένα ιοντικό διάλυμα (αγωγός β' είδους). Όταν εφαρμοστεί επαρκώς ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο στο ιοντικό διάλυμα, στις διεπιφάνειες του διπολικού ηλεκτροδίου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (φαρανταϊκές δράσεις) παρά το γεγονός ότι το ηλεκτρόδιο δεν βρίσκεται σε απευθείας ηλεκτρική επαφή με την εξωτερική πηγή [2, 3, 4, 5, 6].

Η λειτουργία ενός διπολικού ηλεκτροδίου μπορεί να γίνει κατανοητή αν θεωρηθεί ένα σχετικά απλό παράδειγμα όπου τόσο στο ιοντικό διάλυμα όσο και στον μεταλλικό αγωγό ισχύει, σε ικανοποιητική προσέγγιση, ο νόμος του Ohm. Η περίπτωση αυτή καλείται *δευτεροταγής κατανομή του ρεύματος* και θα αναλυθεί διεξοδικά στην Παρ. 3.2. Έστω, λοιπόν, μία διάταξη που αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια που απέχουν απόσταση 0.1 m, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.2 (πάνω). Το αριστερό και δεξί ηλεκτρόδιο συνδέονται με μία ηλεκτρική πηγή έτσι ώστε το αριστερό να δρα ως άνοδος και το δεξί ως κάθοδος. Η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού είναι 1 V. Το χωρίο που καταλαμβάνει χώρο από τα 0 έως τα 0.045 m περιέχει ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το ίδιο ισχύει και για το χωρίο από τα 0.055 έως τα 0.1 m. Η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος είναι σ . Το χωρίο από τα 0.045 έως τα 0.055 m καταλαμβάνεται από ένα μεταλλικό αγωγό (το διπολικό ηλεκτρόδιο) με ειδική αγωγιμότητα $\sigma_s \gg \sigma$.

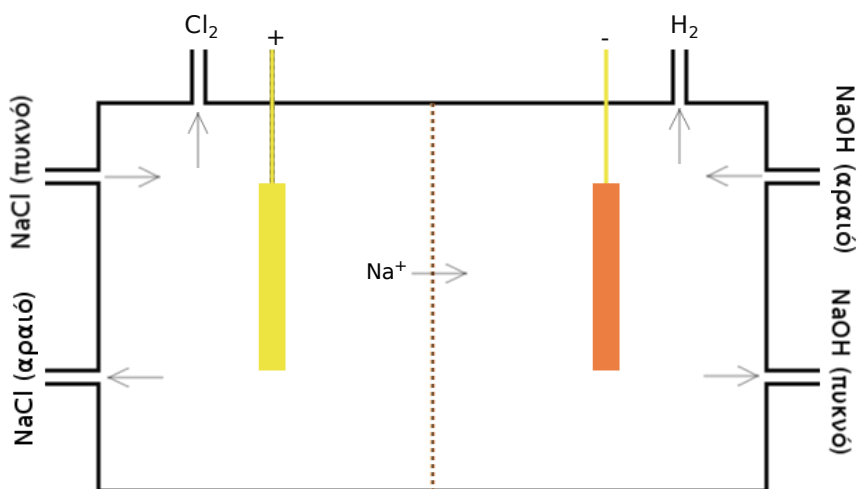
Όπως θα συζητηθεί αναλυτικά στο Κεφ. 2, η ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου συμβαίνει παράλληλα με την παραγωγή οξυγόνου στην άνοδο, ως αποτέλεσμα της οξειδωσης του νερού. Ταυτόχρονα, παράγεται υδρογόνο στην κάθοδο. Η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου στην κάθοδο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH στον καθοδικό χώρο, δηλαδή το σχηματισμό υδροξυλίων. Συνεπώς, εφόσον ο ηλεκτρολύτης είναι το χλωριούχο νάτριο, NaCl, τότε ως προϊόν στην κάθοδο έχουμε και την παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου, NaOH.

Από τα παραπάνω διαπιστώνουμε ότι το pH είναι μία σημαντική παράμετρος που καθορίζει την απόδοση της ηλεκτροχημικής παραγωγής χλωρίου. Εφόσον η αντίδραση έκλυσης χλωρίου γίνεται με μεγάλη απόδοση ρεύματος (δηλαδή αν η έκλυση οξυγόνου αγνοηθεί), ανεξάρτητα του pH το αρχικού διαλύματος ιόντων χλωρίου, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης το pH θα γίνεται διαρκώς μεγαλύτερο (το διάλυμα θα καθίσταται αλκαλικότερο) λόγω της αντίδρασης που συμβαίνει στην κάθοδο.

Για το λόγο αυτό, αν ο στόχος της διεργασίας είναι η παραγωγή χλωρίου τότε η ηλεκτρόλυση πρέπει να γίνει σε *αντιδραστήρα διαχωρισμένου χώρου*. Μία σχηματική αναπαράσταση φαίνεται στο Σχ. 1.3. Ο αριστερός χώρος αποτελεί την περιοχή της ανόδου, όπου συμβαίνει η οξειδωση των ιόντων χλωρίου σε αέριο χλώριο (και η παραγωγή οξυγόνου). Στον χώρο αυτό εισέρχεται πυκνό διάλυμα χλωριούχου νατρίου και εξέρχεται αραιωμένο καθώς μία ποσότητα ιόντων



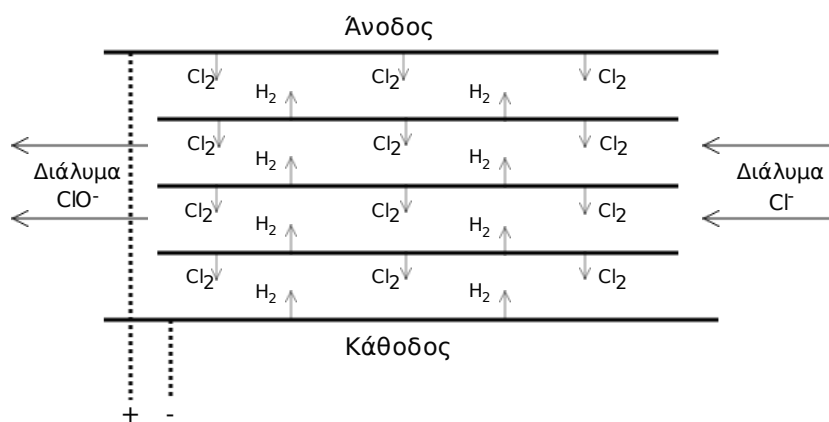
Σχήμα 1.2: Λειτουργία διπολικού ηλεκτροδίου. Πάνω: κατανομή του δυναμικού στο διάλυμα και στο διπολικό ηλεκτρόδιο. Μέση: Κατανομή του δυναμικού στο διάλυμα (μπλε) και στο ηλεκτρόδιο (κόκκινο) σε μία τομή. Κάτω: Πυκνότητες ρεύματος στο διάλυμα (μπλε) και στο ηλεκτρόδιο (κόκκινο).



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση αντιδράσεων διαχωρισμένου χώρου ηλεκτρόλυσης αλατόνερου. Αριστερός χώρος: Ανοδικός όπου συμβαίνει παραγωγή χλωρίου. Δεξιός χώρος: Καθοδικός, όπου συμβαίνει παραγωγή υδρογόνου και καυστικού καλίου. Διακεκομμένη γραμμή: Μembrάνη μη-περατή σε υδροξύλια.

χλωρίου έχει αντιδράσει. Ο δεξιός χώρος αποτελεί την περιοχή της καθόδου, όπου συμβαίνει η αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο. Στην περιοχή αυτή εισέρχεται αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου και εξέρχεται πυκνότερο. Η περίσσεια διαχωρίζεται ώστε να αποτελέσει προϊόν και το υπόλοιπο αραιό διάλυμα εισέρχεται ξανά στον αντιδραστήρα. Η διακεκομμένη γραμμή παριστάνει μία εκλεκτική μεμβράνη που δεν επιτρέπει την διέλευση ανιόντων (υδροξυλίων) από τον καθοδικό στον ανοδικό χώρο.

Όμως, η παραγωγή 'ενεργής χλωρίνης' για την απορρύπανση του νερού ή την παρασκευή διαλυμάτων υποχλωριωδών ιόντων μπορεί να γίνει σε αντιδραστήρα ενός χώρου, με τη χρήση ανόδου, καθόδου και συστοιχιών διπολικών ηλεκτροδίων. Τα διπολικά ηλεκτρόδια είναι ηλεκτρόδια τα οποία είναι εμβαπτισμένα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τοποθετούνται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, χωρίς τα υπάρχει ηλεκτρονιακή αγωγή μεταξύ τους. Με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου τα διπολικά ηλεκτρόδια πολώνονται λόγω της δημιουργίας ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ ανόδου και καθόδου. Έτσι, η μία πλευρά ενός διπολικού ηλεκτροδίου δρα ως άνοδος και η άλλη ως κάθοδος. Συνεπώς, η παραγωγή του προϊόντος (στην περίπτωση που μελετάται, του χλωρίου) δεν περιορίζεται στην επιφάνεια της ανόδου αλλά συμβαίνει και στην ανοδική επιφάνεια όλων των διπολικών ηλεκτροδίων που πα-

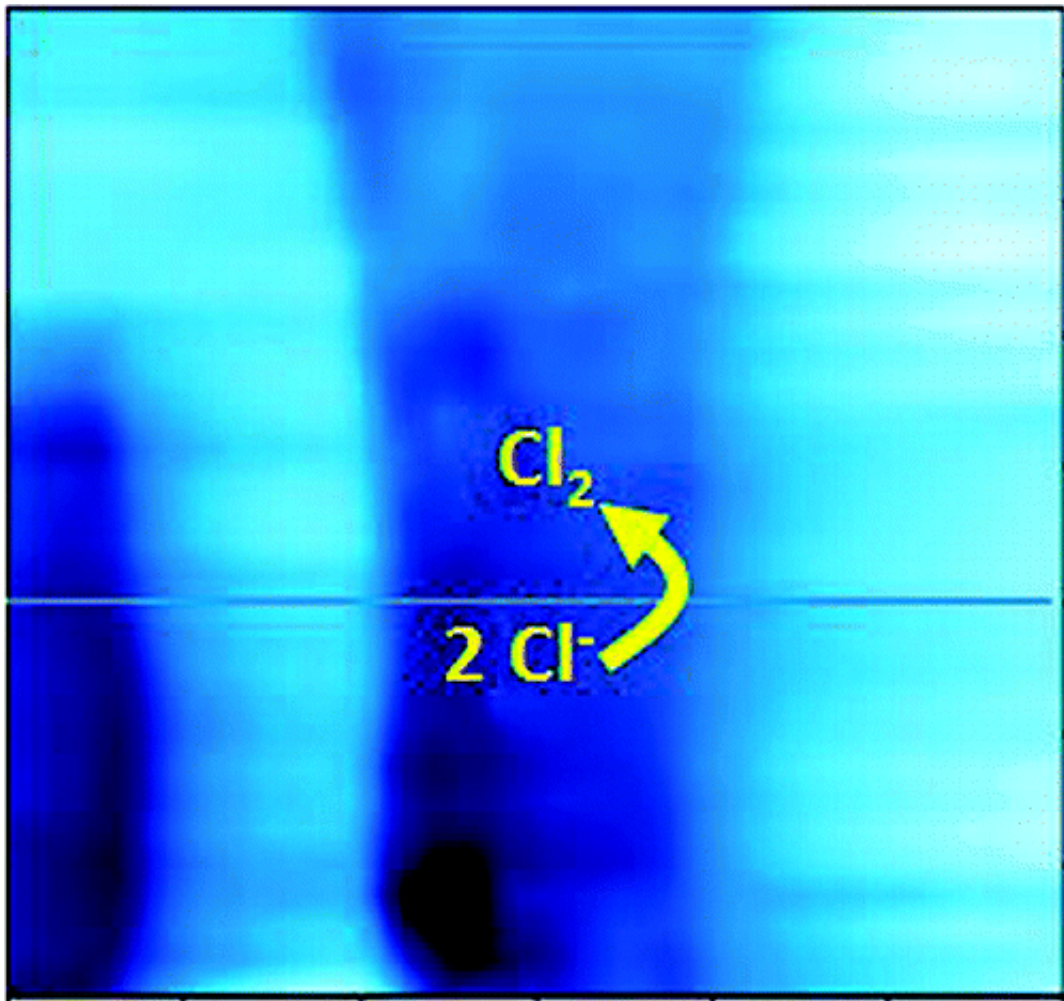


Σχήμα 1.4: Σχηματικό διάγραμμα αντιδραστήρα με άνοδο, κάθοδο και τρία διπολικά ηλεκτρόδια. Η άνω πλευρά των διπολικών ηλεκτροδίων λειτουργεί ως κάθοδος και η κάτω ως άνοδος. Χλωρίο παράγεται στην άνοδο και σε όλες (τρεις) τις ανοδικές πλευρές των διπολικών ηλεκτροδίων

ρεμβάλλονται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Μία σχηματική αναπαράσταση ενός διπολικού αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχ. 1.4.

Ένα βασικό πρόβλημα των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση μορίων ή ιόντων είναι η ηλεκτροδιάλυση της ανόδου. Προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή απόδοση στην παραγωγή του προϊόντος κατά την ανοδική οξείδωση, να παραταθεί ο χρόνος ζωής του αντιδραστήρα και να μην επιμολύνεται το διάλυμα με προϊόντα της διάλυσης των ηλεκτροδίων, η άνοδος θα πρέπει να είναι κατασκευασμένη από υλικό που να είναι ηλεκτροχημικά αδρανές. Παραδοσιακά, οι άνοδοι κατασκευάζονταν από γραφίτη, ο οποίος είναι ένα σχετικά φθηνό υλικό και, ως ένα βαθμό, αδρανές [7]. Δυστυχώς, όμως, η χρήση ηλεκτροδίων γραφίτη ως άνοδοι οδηγεί στην διάλυση τους και συχνά σε χαμηλή απόδοση ρεύματος. Ένα υλικό που μπορεί να αντικαταστήσει τον γραφίτη είναι γνωστό και ως ηλεκτρόδιο μικτών οξειδίων μετάλλων (mixed metal oxide (MMO) electrode) με εμπορική ονομασία dimensionally stable anode, DSA. Το υλικό αυτό αποτελείται από μίγμα οξειδίων, όπως $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{IrO}_2$, $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{IrO}_2$, $\text{Ti}/\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2$, $\text{Ti}/\text{Sb} - \text{SnO}_2$, $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{RuO}_2$ και $\text{Ti}/\text{TiO}_2 - \text{IrO}_2$. Η επιτυχία των ηλεκτροδίων αυτών έχει αναλυθεί διεξοδικά, τόσο για την ανοδική οξείδωση των ιόντων χλωρίου όσο και για άλλες τεχνολογικές εφαρμογές [8, 9, 10, 11]. Στις περισσότερες ηλεκτροχημικές εφαρμογές

τα DSA αποτελούνται από ένα στρώμα καταλύτη, τυπικά RuO_2 αναμεμειγμένο με TiO_2 υποστηριζόμενο από Ti. Το TiO_2 δρα ως μήτρα για τη βελτίωση της μηχανικής και χημικής σταθερότητας της εναπόθεσης. Η υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δράση έχει επιβεβαιωθεί σε πορώδη ηλεκτρόδια που αποτελούνται από μη-στοιχειομετρικά οξειδία, όπου μπορεί να συσσωρευτεί ένα σημαντικό επιφανειακό φορτίο. Εκτός από τις ιδιότητες των υλικών, η κινητική της αντίδρασης μπορεί να εξαρτάται επιπλέον από φαινόμενα μεταφοράς. Για παράδειγμα, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η παραγωγή του Cl_2 αυτο-επιταχύνθηκε λόγω των μεταβολών στη δυναμική μεταφοράς μάζας στις πορώδεις επιστρώσεις της ανόδου (Σχ. 1.5). Η ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του DSA εξακολουθεί να μην είναι πλήρως κατανοητή. Συνήθως, η προσέγγιση σε αυτό το θέμα βασίζεται στη συνδεόμενη μακροκινητική, τη δομή, τη μορφολογία και τη σύνθεση της επιφάνειας που παρατηρούνται με φασματοσκοπικά και / ή μικροσκοπικές τεχνικές. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται συνήθως σε μια λεγόμενη 'καμπύλη ηφαιστείου', η οποία χρησιμοποιείται ως η κύρια προγνωστική βάση στην οποία στηρίζεται η ηλεκτροκατάλυση.



Σχήμα 1.5: Σάρωση ηλεκτροχημικής μικροσκοπίας SECM που παρουσιάζει την ανάπτυξη φυσαλίδων Cl₂ πάνω στην επιφάνεια ηλεκτροδίου DSA.[12]

Κεφάλαιο 2

Ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου

2.1. Γενικά

Σε έναν αντιδραστήρα ηλεκτρολυτικής χλωρίωσης συμβαίνουν τουλάχιστον τρεις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, αυτή της οξείδωσης των ιόντων χλωρίου, της οξείδωσης του νερού και της αναγωγής του νερού, βλ. Σχ. 2.1. Ειδικότερα οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην άνοδο είναι,



ενώ η αντίδραση στην κάθοδο είναι,

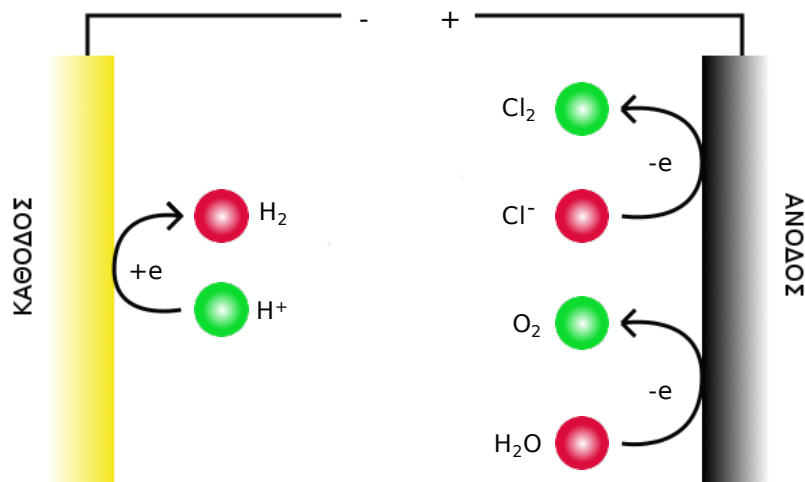


Παρατηρείται ότι κατά την ανοδική οξείδωση ιόντων χλωρίου στην άνοδο παράγονται χλώριο και οξυγόνο, ενώ ταυτόχρονα το διάλυμα καθίσταται όξινο λόγω της παραγωγής υδρογονοκατιόντων. Στην κάθοδο παράγεται υδρογόνο, ενώ ταυτόχρονα το διάλυμα καθίσταται αλκαλικό λόγω της παραγωγής υδροξυλιόντων.

2.2. Οξείδωση του νερού

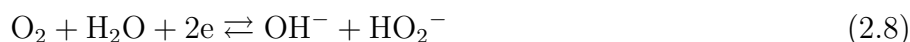
Τα αντιστρεπτά δυναμικά των τριών αντιδράσεων στις οποίες εμπλέκονται το O_2 , το H_2O και το H_2O_2 [13],





Σχήμα 2.1: Σχηματική παράσταση των αντιδράσεων κατά τη χλωρίωση

είναι 1.229, 0.682 και 1.77 V ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Τα δυναμικά αυτά ισχύουν για όξινο διάλυμα ($\text{pH} = 0$), θερμοκρασία 298 K και πίεση οξυγόνου 1 atm. Σε αλκαλικά διαλύματα ($\text{pH} = 14$), τα αντιστρεπτά δυναμικά των αντιδράσεων,



είναι 0.401, -0.427 και 0.942 V. Για κάθε μία από τις παραπάνω αντιδράσεις, το δυναμικό ισορροπίας είναι συνάρτηση που pH , όπως φαίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq},\text{O}} = E_{\text{O}}^0 - 0.059\text{pH} \quad (2.10)$$

Η καταλυτική διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου,

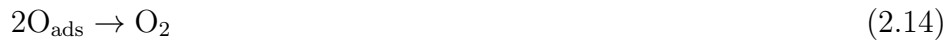


μπορεί να θεωρηθεί να συμβαίνει σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2.5) και (2.6).

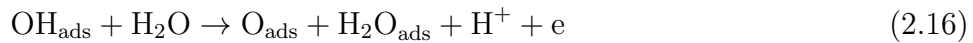
Από όλες τις παραπάνω αντιδράσεις, η πρώτη είναι η σημαντικότερη. Ειδικά σε ενεργειακές εφαρμογές θα ήταν επιθυμητό η αντίδραση αυτή να είναι ταχύτερη και με πολύ μικρή υπέρταση. Αντίθετα, αν η αντίδραση αυτή δεν είναι επιθυμητή (π.χ. κατά την ανοδική οξείδωση των ιόντων χλωρίου προς χλώριο),

τότε απαιτείται η ταχύτητα της να είναι μικρή και με μεγάλη υπέρταση. Η αντίδραση αυτή είναι μη-αντιστρεπτή και έτσι το θεωρητικό αντιστρεπτό δυναμικό δεν παρατηρείται συχνά στην πράξη. Οι υπόλοιπες αντιδράσεις είναι και αυτές σημαντικές, ειδικότερα κατά την καταλυτική αναγωγή του οξυγόνου.

Ο μηχανισμός οξείδωσης του νερού προς οξυγόνο εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων και το υλικό της ανόδου. Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί είναι τουλάχιστον δεκατέσσερις, μεταξύ των οποίων οι πιο συνήθεις είναι ο μηχανισμός οξειδίου,



όπου, μόνον το πρώτο στάδιο είναι ηλεκτροχημικό, και ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός οξειδίου,



όπου τόσο το πρώτο, όσο και το δεύτερο στάδιο είναι ηλεκτροχημικά.

Οι παρατηρούμενοι ανοδικοί συντελεστές Tafel εξαρτώνται από το ποιο από τα τρία στάδια είναι το ελέγχον την ταχύτητα της αντίδρασης. Και για τους δύο παραπάνω μηχανισμούς, αν το πρώτο στάδιο είναι το βραδύτερο, τότε $\beta_{\text{O}} = 0.118 \text{ V}$ ενώ αν είναι το τρίτο, τότε $\beta_{\text{O}} = 0.014 \text{ V}$. Στην περίπτωση του μηχανισμού οξειδίου, και όταν το δεύτερο στάδιο είναι το βραδύτερο, τότε $\beta_{\text{O}} = 0.029 \text{ V}$, ενώ για την περίπτωση του ηλεκτροχημικού μηχανισμού οξειδίου $\beta_{\text{O}} = 0.039 \text{ V}$. Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_{O}^0 , όπως έχει προσδιορισθεί σε διάφορα ηλεκτρόδια, έχει τιμή από $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. έως $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

2.3. Αναγωγή του νερού

Το αντιστρεπτό δυναμικό της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου σε όξινα διαλύματα [14, 15],



είναι 0 V ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Σε αλκαλικά διαλύματα η αντίδραση γράφεται,



με αντιστρεπτό δυναμικό -0.8277 V. Το δυναμικό ισορροπίας είναι συνάρτηση που pH, όπως φαίνεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\text{eq,H}} = -0.059\text{pH} \quad (2.20)$$

Για την έκλυση υδρογόνου στην κάθοδο, έχουν προταθεί κυρίως δύο μηχανισμοί [16, 17]. Ο πρώτος μηχανισμός, γνωστός και ως Volmer-Tafel είναι ο εξής,



σε όξινα διαλύματα, ή



σε ουδέτερα ή αλκαλικά. Παρατηρείται ότι μόνον το πρώτο στάδιο είναι ηλεκτροχημικό.

Ο δεύτερος μηχανισμός είναι γνωστός ως Volmer-Heyrovský,



σε όξινα διαλύματα, ή



σε ουδέτερα ή αλκαλικά. Παρατηρείται ότι και τα δύο στάδια είναι ηλεκτροχημικά.

Στην περίπτωση του μηχανισμού Volmer-Heyrovský και όταν το πρώτο στάδιο είναι βραδύ, ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι $\beta_{\text{H}} = 0.118$ V, ενώ στην περίπτωση του μηχανισμού Volmer-Tafel και όταν το δεύτερο στάδιο είναι βραδύ, ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι $\beta_{\text{H}} = 0.029$ V. Αυτές είναι οι πιο συνήθεις περιπτώσεις που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά. Η μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_{H}^0 παρατηρείται σε ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου και έχει την τιμή 4.5×10^{-4} A/cm².

2.4. Οξείδωση των ιόντων χλωρίου

Το αντιστρεπτό δυναμικό της αντίδρασης έκλυσης χλωρίου,



είναι 1.36 V. Το δυναμικό ισορροπίας είναι συνάρτηση της ενεργότητας των ιόντων χλωρίου, όπως φαίνεται από την εξίσωση Nernst,

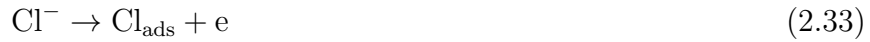
$$E_{\text{eq,Cl}} = 1.36 - 0.025 \ln a_{\text{Cl}} \quad (2.30)$$

Για την έκλυση χλωρίου στην άνοδο, έχουν προταθεί κυρίως τρεις μηχανισμοί [11]. Ο πρώτος μηχανισμός, γνωστός και ως Volmer-Tafel είναι ο εξής,



Παρατηρείται ότι μόνον το πρώτο στάδιο είναι ηλεκτροχημικό.

Ο δεύτερος μηχανισμός είναι γνωστός ως Volmer-Heyrovský,



Παρατηρείται ότι και τα δύο στάδια είναι ηλεκτροχημικά.

Ο τρίτος μηχανισμός είναι γνωστός ως μηχανισμός Krishtalik, και θεωρεί τον σχηματισμό κατιόντος χλωρίου Cl^+ ,



ή, εναλλακτικά,

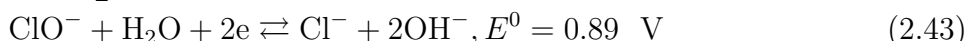
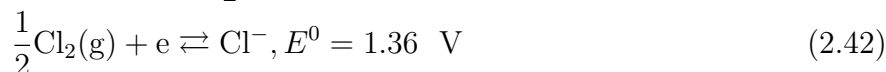
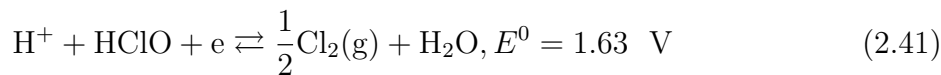


Ανάλογα με τον μηχανισμό και το βραδύτερο στάδιο, παρατηρούνται ανοδικοί συντελεστές Tafel ίσοι $\beta_{\text{Cl}} = 0.029 \text{ V}$ ή $\beta_{\text{Cl}} = 0.039 \text{ V}$ και πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_{Cl}^0 από $2.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ έως και $4 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, ανάλογα με το υλικό της ανόδου.

2.4.1 Παραγωγή υποχλωριώδους νατρίου

Διαλύματα όξο-οξέων του χλωρίου μπορούν να παρασκευαστούν κατά την αντίδραση του ελεύθερου χλωρίου με νερό ή με αλκαλικά υδατικά διαλύματα. Τα παρακάτω όξο-οξέα του χλωρίου είναι γνωστά αλλά μόνο το τελευταίο υπάρχει σε καθαρή μορφή: HClO , HClO_2 , HClO_3 και HClO_4 [18].

Σε ότι αφορά την αντίδραση του χλωρίου με H_2O και OH^- , θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω θερμοδυναμικά δεδομένα:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρείται ότι τα υποχλωριώδη ιόντα, ClO^- , μπορούν να αναχθούν στην κάθοδο, είτε προς αέριο χλώριο αν το διάλυμα είναι όξινο, βλ. Εξ. (2.41), είτε προς ιόντα χλωρίου αν το διάλυμα είναι ουδέτερο ή αλκαλικό, βλ. Εξ. (2.43). Οι αντιδράσεις αυτές θα πρέπει να ληφθούν υπόψη αν η παραγωγή υποχλωριωδών γίνεται σε αντιδραστήρα ενός χώρου, καθώς μέρος των παραγόμενων στην άνοδο ClO^- θα καταναλώνονται στην κάθοδο.

Το χλώριο είναι, σε ένα βαθμό, διαλυτό στο νερό. Όμως, εφόσον το χλώριο έρθει σε επαφή με νερό δημιουργούνται και άλλα χημικά είδη πέρα από τα επιδιαλυτωμένα μόρια χλωρίου. Αυτό συμβαίνει γιατί το διαλυμένο χλώριο υπόκειται σε *ταχύτατη* αντίδραση αυτο-οξειδοαναγωγής,

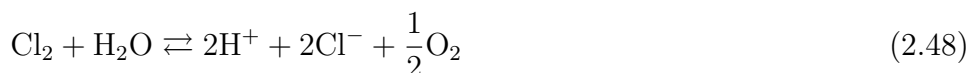


Η πρώτη αντίδραση περιγράφει την ισορροπία μεταξύ χλωρίου στην αέρια κατάσταση, $\text{Cl}_2(\text{g})$, και του χλωρίου στην επιδιαλυτωμένη μορφή τους, $\text{Cl}_2(\text{aq})$. Η δεύτερη αντίδραση είναι η αντίδραση αυτο-οξειδοαναγωγής όπου ένα άτομο από το μόριο του χλωρίου ανάγεται σε ιόν χλωρίου ενώ το άλλο οξειδώνεται σε υποχλωριώδη ιόντα.

Αν ληφθούν υπόψη οι αντιδράσεις,



τότε προκύπτει,



Το δυναμικό της αντίδρασης αυτής είναι $E^0 = 0.13 \text{ V}$.

Από τα παραπάνω δεδομένα, στην ισορροπία ισχύουν τα εξής:

- Συνολική διαλυτότητα του Cl_2 : 0.091 mol/L
- Συγκέντρωση του $\text{Cl}_2(\text{aq})$: 0.061 mol/L
- Συγκεντρώσεις $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{HOCl}]$: 0.030 mol/L

2.4.2 Παραγωγή υποχλωριώδους οξέος

Το υποχλωριώδες οξύ δεν υπάρχει σε καθαρή κατάσταση. Η σταθερά διάστασης της αντίδρασης,



είναι $K_{\text{HClO}} = 3.4 \times 10^{-8}$. Το υποχλωριώδες οξύ μπορεί να παρασκευασθεί διαλύοντας χλώριο σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα,



Για αυτήν την αντίδραση $K = 7.5 \times 10^{15}$. Συνεπώς, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η αντίδραση αυτή βαίνει αποκλειστικά από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Παρόλα αυτά το υποχλωριώδες οξύ υπόκειται κι αυτό σε αυτο-οξειδοαναγωγή,



με $K = 10^{27}$. Συνεπώς, τα προϊόντα που θα προκύψουν από τη διάλυση χλωρίου σε βασικό διάλυμα εξαρτώνται από τον ρυθμό με τον οποίο τα υποχλωριώδη ιόντα που παράγονται στο πρώτο στάδιο θα αυτο-οξειδωθούν. Ο ρυθμός της κάθε αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η αυτο-οξειδωση των ClO^- είναι αργή έως και σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, όταν το χλώριο αντιδρά σε βασικό υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου, προκύπτει διάλυμα χλωριόντων και υποχλωριωδών ιόντων. Σε θερμά διαλύματα, πχ 75°C , η αυτο-οξειδωση γίνεται με αρκετά μεγάλο ρυθμό κι έτσι μπορεί να παραχθεί ClO_3^- με σχετικά υψηλή απόδοση.

Στην εργασία αυτή θα αγνοηθούν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ομογενή φάση και θα θεωρηθεί ότι όλο το παραγόμενο χλώριο υδρολύεται ακαριαία σε υποχλωριώδες οξύ.

Κεφάλαιο 3

Μαθηματική Θεμελίωση του Μοντέλου σε Κυλινδρικό Αντιδραστήρα

3.1. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιασθεί η αναλυτική λύση ενός μοντέλου ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα που αποτελείται από $N_{bp} + 2$ ομοαξονικά κυλινδρικά ηλεκτρόδια (N_{bp} διπολικά ηλεκτρόδια, μία άνοδος και μία κάθοδος). Συνεπώς, ο αριθμός των ηλεκτροχημικών διεπιφανειών στον αντιδραστήρα είναι $N = 2N_{bp} + 2$ (μία για την άνοδο, μία για την κάθοδο και δύο για κάθε διπολικό ηλεκτρόδιο). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από $k = 1, 2, \dots, N/2$ χωρία που περιέχουν το ηλεκτρολυτικό διάλυμα (χωρία ρευστού) και N_{bp} μεταλλικά χωρία που αντιστοιχούν στα διπολικά ηλεκτρόδια (χωρία στερεού). Η αρίθμηση των διεπιφανειών και των χωρίων ξεκινά από το εξωτερικό ηλεκτρόδιο (το οποίο θεωρείται ως άνοδος στην ανάλυση που θα παρουσιασθεί) και τελειώνει στο εσωτερικό ηλεκτρόδιο (το οποίο θεωρείται ως κάθοδος). Οι διεπιφάνειες στο χωρίο k -τη βρίσκονται σε ακτίνα r_{2k-1} και r_{2k} , και έχουν ύψος h , βλ. Σχ. 3.1

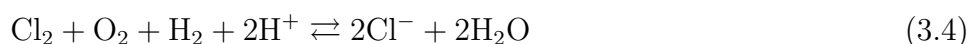
Οι ανοδικές αντιδράσεις (οξειδώσεις) που λαμβάνονται υπόψη στην παρούσα ανάλυση είναι οι παρακάτω,



Επιπλέον, λαμβάνεται υπόψη η καθοδική αντίδραση (αναγωγή),



Συνεπώς, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, τα ηλεκτρόδια θεωρούνται μιστά,,



Οι αντιδράσεις ακολουθούν κινητικές Tafel,

$$i_{\text{Cl},2k-1} = i_{\text{Cl}}^0 \frac{c_{\text{Cl},2k-1}}{c_{\text{Cl}}^*} 10^{\frac{\eta_{\text{Cl},2k-1}}{\beta_{\text{Cl}}}} \quad (3.5)$$

$$i_{\text{O},2k-1} = i_{\text{O}}^0 10^{\frac{\eta_{\text{O},2k-1}}{\beta_{\text{O}}}} \quad (3.6)$$

$$i_{\text{H},2k} = -i_{\text{H}}^0 10^{-\frac{\eta_{\text{H},2k}}{\beta_{\text{H}}}} \quad (3.7)$$

όπου, μόνο η οξειδωση των ιόντων χλωρίου θεωρείται ότι εξαρτάται από την συγκέντρωση τους. Στις παραπάνω εξισώσεις, $c_{\text{Cl},2k-1}$ και c_{Cl}^* είναι οι συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου στις $(2k-1)$ -οστές διεπιφάνειες και στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, αντίστοιχα. Για κάθε αντίδραση, i^0 είναι η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και η η αντίστοιχη υπέρταση που αντιστοιχεί στην k -οστή διεπιφάνεια,

$$\eta_{\text{Cl},2k-1} = E_{2k-1} - E_{\text{eq,Cl}} \quad (3.8)$$

$$\eta_{\text{O},2k-1} = E_{2k-1} - E_{\text{eq,O}} \quad (3.9)$$

$$\eta_{\text{H},2k} = E_{2k} - E_{\text{eq,H}} \quad (3.10)$$

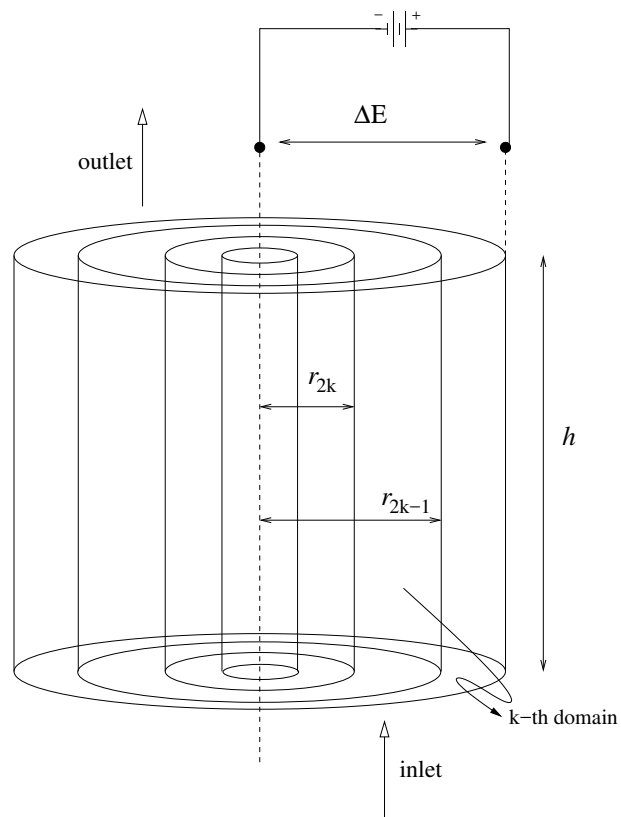
Το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι $E_{2k-1} = \Phi_{\text{s},2k-1} - \Phi_{\text{l},2k-1}$ και $E_{2k} = \Phi_{\text{s},2k} - \Phi_{\text{l},2k}$ όπου οι αντίστοιχες τιμές του ηλεκτρικού δυναμικού είναι αυτές στην μεταλλική πλευρά (s) και στην πλευρά του διαλύματος (l) της $(2k-1)$ -οστής $2k$ -οποστής διεπιφάνειας, αντίστοιχα. Ειδικότερα, για την άνοδο, $\Phi_{\text{s},1} = \Phi_{\text{ap}}$ και για την κάθοδο, $\Phi_{\text{s},N} = 0$. Συνεπώς, το εφαρμοζόμενο δυναμικό στον αντιδραστήρα είναι, $\Delta E = \Phi_{\text{ap}}$.

3.2. Δευτεροταγής κατανομή ρεύματος

Ας θεωρηθεί ότι στο αντιδραστήρα ισχύει η δευτεροταγής κατανομή ρεύματος [19].

1. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι ομογενές. Συνεπώς, τα ιόντα κινούνται αποκλειστικά λόγω ηλεκτρομεταφοράς, η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος σ είναι ανεξάρτητη της θέσης και δεν υπάρχει ροή λόγω διάχυσης.
2. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ακολουθούν κινητικές Tafel.

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από $k = 1, 2, \dots, N/2$ χωρία που περιέχουν το ηλεκτρολυτικό διάλυμα (χωρία ρευστού), N_{bp} χωρία που αντιστοιχούν στις μεταλλικές φάσεις των διπολικών ηλεκτροδίων (χωρία στερεού). Στην ανάλυση που ακολουθεί, τα χωρία στερεού μπορούν να αγνοηθούν δεδομένου ότι η ειδικά αγωγιμότητα των μετάλλων είναι πολύ μεγάλη και η πτώση τάση στα χωρία στερεού είναι μηδενική.



Σχήμα 3.1: Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας που αποτελείται από ομοαξονικά κυλινδρικά ηλεκτρόδια.

3.2.1 Κατανομή δυναμικού βάσει του νόμου του Ohm

Λόγω της απουσίας διάχυσης στα χωρία ρευστού, το ρεύμα σε κάθε τέτοιο χωρίο υπακούει τον νόμο του Ohm. Επιπλέον, λόγω συμμετρίας [20],

$$i(r) = -\sigma \frac{\partial \Phi_1(r)}{\partial r} \quad (3.11)$$

όπου $i(r)$ είναι η πυκνότητα ρεύματος στο διάλυμα στη θέση r και $\Phi(r)$ το ηλεκτρικό δυναμικό στην ίδια θέση. Η πυκνότητα ρεύματος συνδέεται με το συνολικό ρεύμα που διέρχεται από τον αντιδραστήρα με τη σχέση,

$$i(r) = \frac{I}{2\pi hr} \quad (3.12)$$

όπου $A(r) = 2\pi hr$ είναι η επιφάνεια που αντιστοιχεί στη θέση r . Συνεπώς,

$$\frac{I}{2\pi hr} = -\sigma \frac{\partial \Phi_1(r)}{\partial r} \quad (3.13)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση από r_{2k-1} έως r_{2k} προκύπτει,

$$\Phi_1(r_{2k-1}) - \Phi_1(r_{2k}) = -\frac{I}{2\pi\sigma h} \ln \frac{r_{2k-1}}{r_{2k}} \quad (3.14)$$

Προφανώς, $\Delta\Phi_{\text{ohm},k} = \Phi_1(r_{2k-1}) - \Phi_1(r_{2k})$ είναι η ωμική πτώση τάσης στο k -οστό χωρίο. Συνεπώς, η ωμική πτώση τάση στα χωρία ρευστού είναι,

$$R_{\Omega,k} = \frac{\ln(r_{2k-1}/r_{2k})}{2\pi\sigma h} \quad (3.15)$$

για $k = 1, 2, \dots, N/2$.

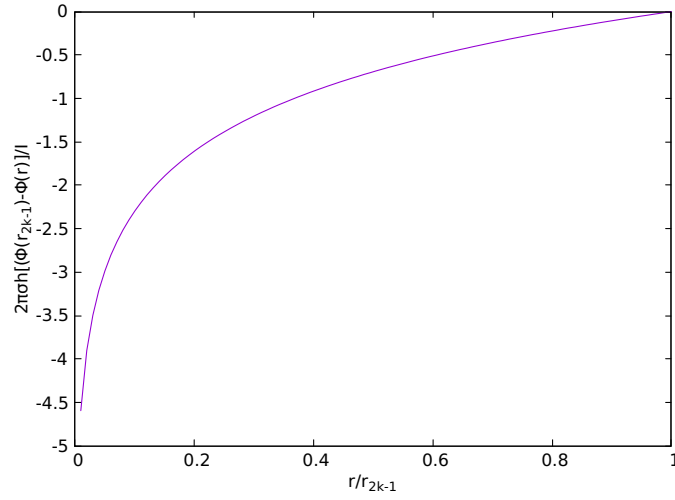
Ολοκληρώνοντας την Εξ. (3.13) προκύπτει,

$$\Phi_1(r_{2k-1}) - \Phi_1(r) = \frac{I}{2\pi\sigma h} \ln \frac{r}{r_{2k-1}} \quad (3.16)$$

Η Εξ. (3.16) είναι η κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού στο k -οστό χωρίο. Η κατανομή του δυναμικού στο k -οστό χωρίο παρουσιάζεται στο Σχ. 3.2.

3.2.2 Κατανομή δυναμικού βάσει της εξίσωσης Laplace

Η κατανομή του δυναμικού μπορεί να βρεθεί επίσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι για την δευτεροταγή κατανομή ρεύματος ισχύει η εξίσωση Laplace. Συνεπώς, απουσία βαθμίδας συγκέντρωσης και λαμβάνοντας υπόψη την κυλινδρική



Σχήμα 3.2: Κατανομή του δυναμικού στο k -οστό χωρίο του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα για δευτεροταγή κατανομή του ρεύματος.

γεωμετρία του αντιδραστήρα, η εξίσωση Laplace γράφεται,

$$r \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial r^2} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} = 0 \quad (3.17)$$

Η εξίσωση αυτή είναι της μορφής.

$$r\Psi' + r'\Psi = 0 \quad (3.18)$$

όπου $\Psi = \partial\Phi_1/\partial r$. Ολοκληρώνοντας και τα δύο μέλη προκύπτει,

$$\int r\Psi' dr + \int r'\Psi dr = c_1 \quad (3.19)$$

Το δεξί μέλος μπορεί να ολοκληρωθεί με ολοκλήρωση κατά μέρη συνεπώς,

$$r \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} = c_1 \quad (3.20)$$

Η εξίσωση αυτή λύνεται με διαχωρισμό των μεταβλητών,

$$\Phi_1(r) = c_1 \ln r + c_2 \quad (3.21)$$

,όπου η ακτίνα του ηλεκτροδίου $r > 0$.

Η οριακή συνθήκη στο εξωτερικό ηλεκτρόδιο είναι,

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i} = -\sigma \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \Big|_{r_0} = -\frac{I}{2\pi h r_0} \quad (3.22)$$

που οδηγεί στον προσδιορισμό της c_1 ,

$$c_1 = \frac{I}{2\pi h\sigma} \quad (3.23)$$

Αν $\Phi_1(r_i)$ είναι το δυναμικό στην επιφάνεια του εσωτερικού ηλεκτροδίου, τότε,

$$c_2 = \Phi_1(r_i) + \frac{I}{2\pi h\sigma} \ln r_i \quad (3.24)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (3.21) προκύπτει,

$$\Phi_1(r) - \Phi_1(r_i) = -\frac{I}{2\pi h\sigma} \ln \frac{r}{r_i} \quad (3.25)$$

3.2.3 Εξάρτηση ρεύματος-δυναμικού για απόδοση $a = 1$

Ας θεωρηθεί μία αντίδραση, Εξ. (3.1) στην $(2k - 1)$ -οστή διεπιφάνεια και μία αντίδραση αυτή της Εξ. (3.3) στην $2k$ -οστή διεπιφάνεια. Η αντίδραση στην $(2k - 1)$ -οστή διεπιφάνεια υπακούει την *ανοδική εξίσωση Tafel*,

$$\eta_{Cl,2k-1} = -\beta_{Cl} \log i_{Cl}^0 + \beta_{Cl} \log \frac{a|I|}{2\pi hr_{2k-1}} \quad (3.26)$$

όπου $i_{2k-1} = -aI/2\pi hr_{2k-1}$ είναι η πυκνότητα ρεύματος, $a = 1$ η απόδοση ρεύματος για την παραγωγή χλωρίου, καθώς επίσης,

$$\eta_{Cl,2k-1} = \Phi_{s,2k-1} - \Phi_1(r_{2k-1}) - E_{eq,Cl} \quad (3.27)$$

η υπέρταση της αντίδρασης.

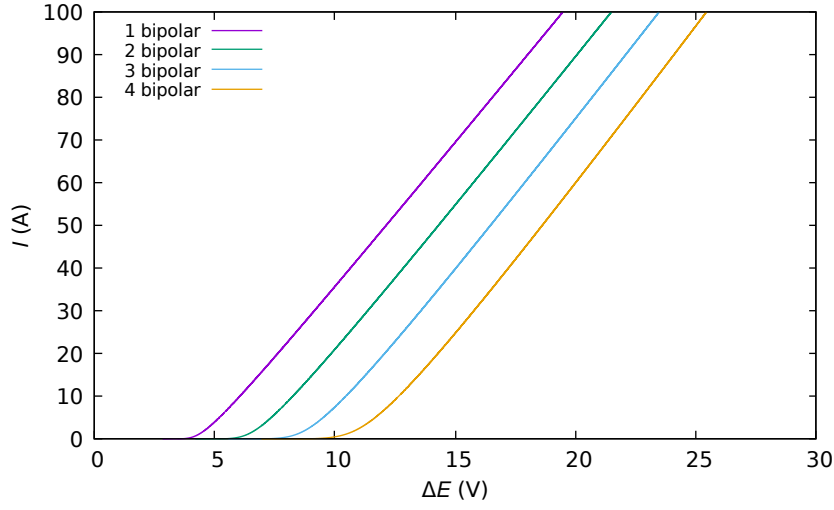
Η αντίδραση στην $2k$ -οστή διεπιφάνεια θα υπακούει την *καθοδική εξίσωση Tafel*,

$$\eta_{H,2k} = \beta_H \log i_H^0 - \beta_H \log \frac{|I|}{2\pi hr_{2k}} \quad (3.28)$$

όπου $i_{2k} = I/2\pi hr_{2k}$ η πυκνότητα ρεύματος σε αυτήν την διεπιφάνεια. Προφανώς,

$$\eta_{H,2k} = \Phi_{s,2k} - \Phi_1(r_{2k}) - E_{eq,H} \quad (3.29)$$

είναι η αρνητική υπέρταση της αντίδρασης αυτής.



Σχήμα 3.3: Εξάρτηση του ρεύματος I από το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ΔE για διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων N_{bp} . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πιν. 3.1.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η πτώση τάσης στον αντιδραστήρα είναι,

$$\Delta E = \sum_{k=1}^{N/2} \eta_{2k-1} + \sum_{k=1}^{N/2} |\eta_{2k}| + \sum_{k=1}^{N/2} \Delta \Phi_{ohm,k} + \frac{N}{2} \Delta E_{eq} \quad (3.30)$$

όπου,

$$\sum_{k=1}^{N/2} \Delta \Phi_{ohm,k} = -\frac{I}{2\pi\sigma h} \ln \prod_{k=1}^{N/2} \frac{r_{2k-1}}{r_{2k}} \quad (3.31)$$

η συνολική πτώση τάσης στα χωρία ρευστού.

Συνεπώς, η σχέση $I - \Delta E$ γράφεται,

$$\begin{aligned} \Delta E = & -\frac{N}{2} \log(i_{Cl}^0)^{\beta_{Cl}} (i_H^0)^{\beta_H} + \frac{N}{2} \log \frac{|I|^{\beta_{Cl}+\beta_H}}{(2\pi h)^{\beta_{Cl}+\beta_H}} \\ & - \log \prod_{k=1}^{N/2} r_{2k-1}^{\beta_{Cl}} r_{2k}^{\beta_H} + \frac{|I|}{2\pi\sigma h} \ln \prod_{k=1}^{N/2} \frac{r_{2k-1}}{r_{2k}} + \frac{N}{2} \Delta E_{eq} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Ένα παράδειγμα της σχέσης $I - \Delta E$ για διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3.

Πίνακας 3.1: Παράμετροι για δευτεροταγή κατανομή ρεύματος

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
i_{Cl}^0	5	mA/cm ²
i_O^0	0.003	mA/cm ²
i_H^0	0.01	mA/cm ²
β_{Cl}	0.04	V
β_O	0.180	V
β_H	0.180	V
σ	4.5	S/m
$E_{eq,Cl}$	1.3751	V
$E_{eq,O}$	0.817	V
$E_{eq,H}$	-0.413	V
Q	0.07	m ³ /s
h	0.55	μ
r_{ext}	0.15	m
r_{int}	0.015	m
dr	0.005	m

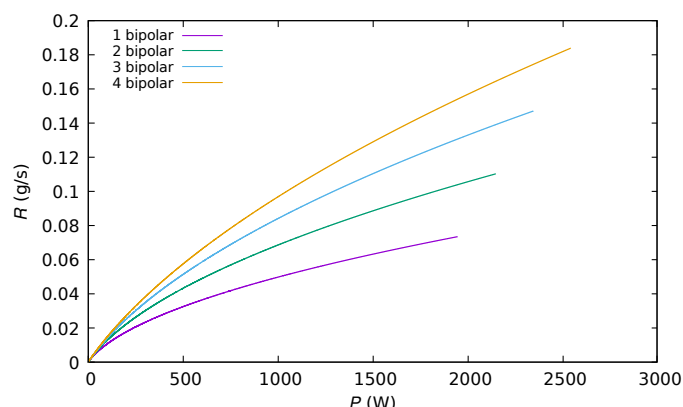
Στο Σχ. 3.3 Παρατηρείται ότι η διάφορα δυναμικού που απαιτείται για τη διέλευση του ίδιου ρεύματος εξαρτάται από το πλήθος των διεπιφανειών, δηλαδή του πλήθους των διπολικών ηλεκτροδίων που βρίσκονται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Προφανώς, όταν το πλήθος των διπολικών ηλεκτροδίων αυξάνεται, η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού αυξάνει λόγω των επιπλέον υπερτάσεων που εμφανίζονται σε κάθε διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Μία σύγκριση μεταξύ αντιδραστήρων με διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων μπορεί να γίνει αν υπολογισθεί ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου σε συνάρτηση με την απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύ. Ο ρυθμός παραγωγής (σε g/s) υπολογίζεται άμεσα από την εξίσωση Faraday,

$$R_{Cl} = \frac{N}{2} \frac{\nu_{Cl_2} I M_{r,Cl_2}}{nF} \quad (3.33)$$

όπου, από την Εξ. (3.1), ο στοιχειομετρικός συντελεστής είναι $\nu_{Cl_2} = 1$, ο αριθμός των ηλεκτρονίων $n = 2$, και $M_{r,Cl_2} = 71$ g/mol το μοριακό βάρος του χλωρίου, και $F = 96500$ C/mol η σταθερά Faraday.

Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 3.4 για την περίπτωση $N_{bp} = 1, 2, 3$ και 4 και παραμέτρους αυτές του Πιν. 3.1. Είναι φανερό ότι ο ρυθμός παραγωγής αυξάνεται καθώς αυξάνεται το πλήθος των διπολικών ηλεκτροδίων, για δεδομένη ισχύ.



Σχήμα 3.4: Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής χλωρίου R από την ηλεκτρική ισχύ, P για διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων N_{bp} . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι είναι αυτές που παρουσιάζονται στον Πιν. 3.1.

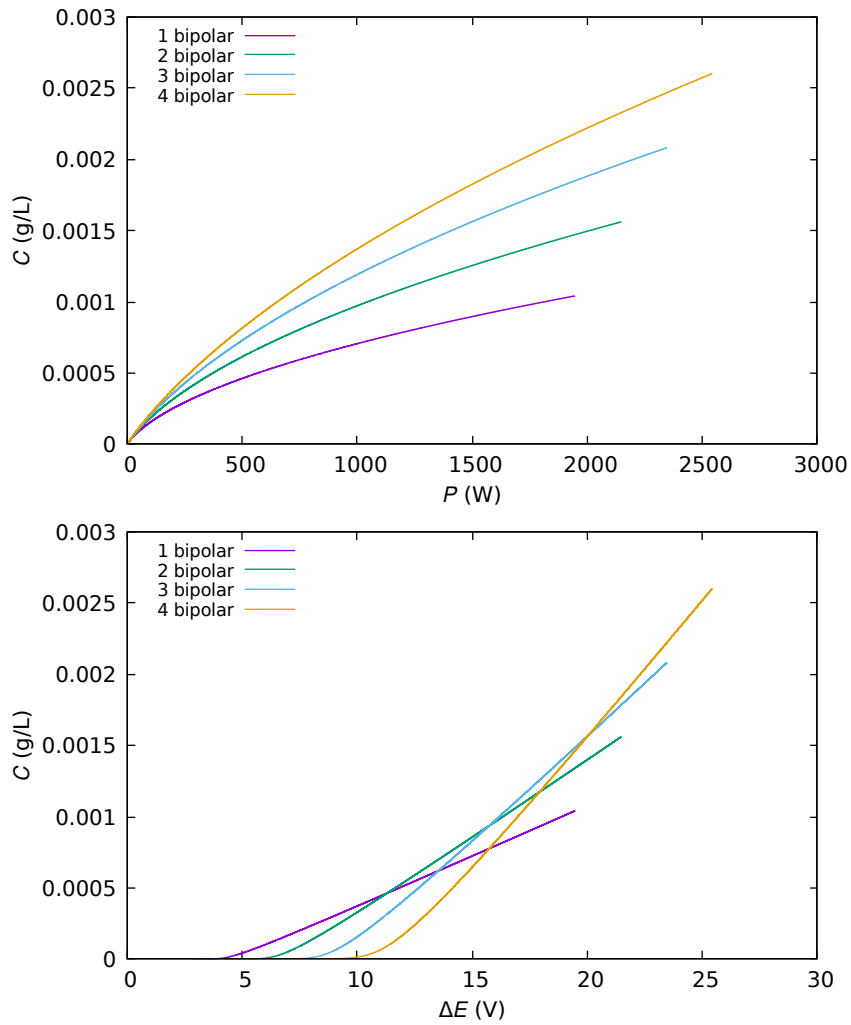
Μία επιπλέον σύγκριση μεταξύ αντιδραστήρων με διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψη την παροχή Q στον αντιδραστήρα, υπολογίζοντας τη συγκέντρωση ‘ενεργού χλωρίνης’. Η συγκέντρωση ‘ενεργού χλωρίνης’ σε g/L , θα είναι,

$$C = \frac{N \nu_{Cl_2} It M_r(Cl_2)}{2 \cdot 2.77nFQ} \quad (3.34)$$

όπου Q σε m^3/h . Η εξάρτηση της C από την ηλεκτρική ισχύ P και το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , για διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων παρουσιάζεται στο Σχ. 3.5. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.5 (πάνω) η αύξηση του πλήθους των διπολικών ηλεκτροδίων έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη συγκέντρωση ‘ενεργούς χλωρίνης’ για δεδομένη ισχύ. Από την άλλη μεριά, στο Σχ. 3.5 (κάτω), παρατηρείται ότι υπάρχει δεδομένη τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού πάνω από την οποία ένας αντιδραστήρας με περισσότερα διπολικά ηλεκτρόδια παράγει περισσότερη ‘ενεργή χλωρίνη’ σε σχέση με άλλον αντιδραστήρα που έχει λιγότερα διπολικά ηλεκτρόδια.

3.2.4 Εξάρτηση ρεύματος-δυναμικού για απόδοση $a \neq 1$

Στην παράγραφο αυτή θα θεωρηθεί η πιο ρεαλιστική περίπτωση όπου δύο παράλληλες αντιδράσεις, Εξ. (3.1) και (3.2) συμβαίνουν στις $(2k-1)$ -οστές διεπιφάνειες. Συνεπώς στις ανοδικές διεπιφάνειες εμφανίζεται όχι μόνο η υπέρταση



Σχήμα 3.5: Εξάρτηση της συγκέντρωσης ‘ενεργούς χλωρίνης’ C από την ηλεκτρική ισχύ, P (πάνω) και το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE (κάτω) και διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων N_{bp} . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι είναι αυτές που παρουσιάζονται στον Πιν. 3.1.

$\eta_{Cl,2k-1}$ αλλά και η υπέρταση $\eta_{O,2k-1}$ η οποία δίνεται από τη σχέση,

$$\eta_{O,2k-1} = \Phi_{s,2k-1} - \Phi_1(r_{2k-1}) - E_{eq,O} \quad (3.35)$$

Η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος για την αντίδραση αυτή είναι,

$$\eta_{O,2k-1} = -\beta_O \log i_O^0 + \beta_O \log \frac{(1-a)|I|}{2\pi hr_{2k-1}} \quad (3.36)$$

όπου $i_{2k-1} = -I/2\pi hr_{2k-1}$ η πυκνότητα ρεύματος στην ανοδική διεπιφάνεια και $a \neq 1$ η απόδοση ρεύματος για την παραγωγή χλωρίου.

Χρησιμοποιώντας τις Εξ. (3.26) και (3.36), η σχέση της απόδοσης της αντίδρασης Εξ. (3.1) και το ρεύματος, για κάθε $2k - 1$ διεπιφάνεια είναι,

$$\frac{(1 - a_{2k-1})^{\beta_O}}{a_{2k-1}^{\beta_{Cl}}} \frac{I^{\beta_O - \beta_{Cl}}}{(2\pi hr_{2k-1})^{\beta_O - \beta_{Cl}}} = \frac{(i_O^0)^{\beta_O}}{(i_{Cl}^0)^{\beta_{Cl}}} 10^{(E_{eq,Cl} - E_{eq,O})} \quad (3.37)$$

όπου $k = 1, 2, \dots, N/2$.

Η Εξ. (7.1) επιτρέπει τον υπολογισμό της απόδοσης a σε κάθε ηλεκτρόδιο, για διαφορετικές τιμές του I ή διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά, για δεδομένες τιμές των κινητικών σταθερών. Επίσης, παρατηρείται ότι,

- Η απόδοση ρεύματος a για την παραγωγή χλωρίου είναι ανεξάρτητη από την αντίδραση στην κάθοδο, δηλαδή τις αντιδράσεις στις διεπιφάνειες $2k$.
- Η απόδοση ρεύματος a για την παραγωγή χλωρίου είναι ανεξάρτητη από τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του διαλύματος, δηλαδή την ειδική αγωγιμότητα.
- Η απόδοση ρεύματος a για την παραγωγή χλωρίου εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα (ακτίνες και ύψη ηλεκτροδίων).
- Η απόδοση ρεύματος a για την παραγωγή χλωρίου εξαρτάται από τις κινητικές σταθερές των αντιδράσεων στις ανόδους, δηλαδή τις $2k - 1$ διεπιφάνειες (συντελεστές Tafel και πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής).

Στην περίπτωση δύο παράλληλων αντιδράσεων στις ανόδους. η Εξ. (3.32) γράφεται,

$$\begin{aligned} \Delta E = & -\frac{N}{2} \log(i_{Cl}^0)^{\beta_{Cl}} (i_H^0)^{\beta_H} + \frac{N}{2} \log \frac{a|I|^{\beta_{Cl}}}{(2\pi h)^{\beta_{Cl}}} \\ & + \frac{N}{2} \log \frac{|I|^{\beta_H}}{(2\pi h)^{\beta_H}} - \log \prod_{k=1}^{N/2} r_{2k-1}^{\beta_{Cl}} r_{2k}^{\beta_H} \\ & + \frac{|I|}{2\pi\sigma h} \ln \prod_{k=1}^{N/2} \frac{r_{2k-1}}{r_{2k}} + \frac{N}{2} \Delta E_{eq} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα του ρεύματος και της απόδοσης σε ένα αντιδραστήρα που αποτελείται από τέσσερα διπολικά ηλεκτρόδια ($N = 10$ διεπιφάνειες) παρουσιάζονται στο Σχ. 3.6. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.6 (πάνω), η απόδοση ρεύματος a για την παραγωγή χλωρίου αυξάνεται καθώς αυξάνεται το ρεύμα. Επιπλέον, για δεδομένη τιμή ρεύματος, η απόδοση ρεύματος είναι μεγαλύτερη σε ηλεκτρόδια που έχουν μικρότερη ακτίνα, r .

Τα μερικά ρεύματα που αντιστοιχούν στην παραγωγή χλωρίου και οξυγόνου στην άνοδο και στις ανοδικές πλευρές των διπολικών ηλεκτροδίων παρουσιάζονται στο Σχ. 3.6 (μέση). Σε συμφωνία με τα παραπάνω συμπεράσματα, το ρεύμα που αντιστοιχεί στην παραγωγή οξυγόνου μειώνεται καθώς μειώνεται η ακτίνα r . Η σχέση μεταξύ του ολικού ρεύματος, του ρεύματος παραγωγής χλωρίου και του ρεύματος παραγωγής οξυγόνου παρουσιάζεται στο Σχ. 3.6 (κάτω). Είναι προφανές ότι για την περίπτωση αυτή, όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE είναι μικρότερο των 10 V, σχεδόν όλο το ρεύμα αντιστοιχεί στην παραγωγή οξυγόνου.

3.3. Τριτοταγής κατανομή ρεύματος

Η τριτοταγής κατανομή ρεύματος λαμβάνει υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθώς και τη συναγωγή, εφόσον λαμβάνει χώρα μακροσκοπική μετακίνηση του διαλύματος [19].

3.3.1 Μεταφορά μάζας στο διάλυμα

Η αρχή διατήρησης της μάζας του συστατικού k στο διάλυμα θα είναι [20],

$$\frac{\partial c_{Cl}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{Cl} \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial c_{H}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{H} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial c_{OH}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{OH} \quad (3.41)$$

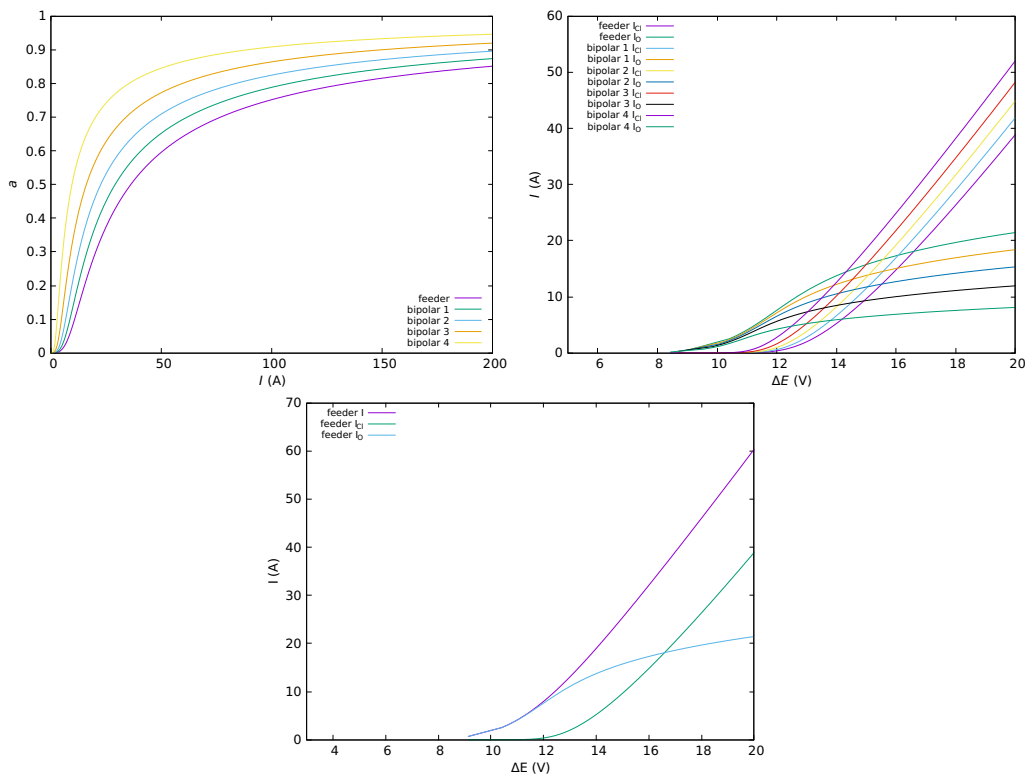
όπου η ροή \mathbf{j} δίνεται από την εξίσωση Nerst-Planck,

$$\mathbf{j}_{Cl} = -D_{Cl}\nabla c_{Cl} - z_{Cl}Fu_{Cl}c_{Cl}\nabla\Phi_1 + c_{Cl}\mathbf{v} \quad (3.42)$$

$$\mathbf{j}_{H} = -D_{H}\nabla c_{H} - z_{H}Fu_{H}c_{H}\nabla\Phi_1 + c_{H}\mathbf{v} \quad (3.43)$$

$$\mathbf{j}_{OH} = -D_{OH}\nabla c_{OH} - z_{OH}Fu_{OH}c_{OH}\nabla\Phi_1 + c_{OH}\mathbf{v} \quad (3.44)$$

Οι όροι στο δεξί σκέλος παριστάνουν την διάχυση, ηλεκτρομεταφορά και συναγωγή, όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης, z ο αριθμός φορτίου, $u = D/RT$ η ευκινησία του κάθε ιόντος και \mathbf{v} η ταχύτητα του ρευστού.



Σχήμα 3.6: Αντιδραστήρας με τέσσερα διπολικά ηλεκτρόδια. Πάνω αριστερά: Απόδοση ρεύματος σε κάθε ανοδική διεπιφάνεια σε συνάρτηση με το ρεύμα. Πάνω δεξιά: Μερικά ρεύματα σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Κάτω: Συνολικό και μερικά ρεύματα στην άνοδο.

Επιπλέον, θεωρείται ότι ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας,

$$z_{\text{Na}}c_{\text{Na}} = -z_{\text{Cl}}c_{\text{Cl}} - z_{\text{H}}c_{\text{H}} - z_{\text{OH}}c_{\text{OH}} \quad (3.45)$$

Οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας θα πρέπει να λυθούν μαζί με την ηλεκτροουδετερότητα με αγνώστους τις συγκεντρώσεις των ιόντων και το ηλεκτρικό δυναμικό. Η κατανομή της ταχύτητας \mathbf{v} θεωρείται γνωστή από τη λύση των Εξ. (3.60) και (3.61) σε μόνιμη κατάσταση (βλ. Παρ. 3.3.3).

Οι οριακές συνθήκες είναι,

- Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων,

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_{\text{Cl}} = \frac{\nu_{\text{Cl}}i_{\text{Cl}}}{n_{\text{Cl}}F} \quad (3.46)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_{\text{H}} = \frac{\nu_{\text{H}}i_{\text{H}}}{n_{\text{H}}F} \quad (3.47)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_{\text{OH}} = \frac{\nu_{\text{OH}}i_{\text{O}}}{n_{\text{O}}F} \quad (3.48)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_{\text{Na}} = 0 \quad (3.49)$$

- Στην έξοδο του αντιδραστήρα,

$$-\mathbf{n} \cdot D_{\text{Cl}}\nabla c_{\text{Cl}} = 0 \quad (3.50)$$

$$-\mathbf{n} \cdot D_{\text{H}}\nabla c_{\text{H}} = 0 \quad (3.51)$$

$$-\mathbf{n} \cdot D_{\text{OH}}\nabla c_{\text{OH}} = 0 \quad (3.52)$$

- Στην είσοδο του αντιδραστήρα,

$$c_{\text{Cl}} = c_{\text{Cl}}^* \quad (3.53)$$

$$c_{\text{Na}} = c_{\text{Cl}}^* \quad (3.54)$$

$$c_{\text{H}} = 0 \quad (3.55)$$

$$c_{\text{OH}} = 0 \quad (3.56)$$

Στις παραπάνω οριακές συνθήκες \mathbf{n} είναι το κάθετο διάλυμα στο όριο με κατεύθυνση προς το χωρίο (το ηλεκτρολυτικό διάλυμα).

3.3.2 Κατανομή του ρεύματος εντός των διπολικών ηλεκτροδίων

Εντός των ηλεκτροδίων (στη στερεή φάση), θεωρείται ότι ισχύει ο νόμος του Ohm μαζί με την εξίσωση συνέχειας,

$$\mathbf{i} = -\sigma_s \nabla \Phi_s \quad (3.57)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (3.58)$$

όπου σ_s η ειδική αγωγιμότητα του μεταλλικού ηλεκτροδίου. Οι Εξ. (3.57) και (3.58) λύνονται για το ηλεκτρικό δυναμικό στη στερεή φάση, Φ_s λαμβάνοντας υπόψη την παρακάτω οριακή συνθήκη,

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i} = i_{Cl} + i_H + i_{OH} \quad (3.59)$$

Στη παραπάνω οριακή συνθήκη \mathbf{n} είναι το κάθετο διάλυμα στο όριο με κατεύθυνση προς το χωρίο (στερεό ηλεκτρόδιο).

3.3.3 Το υδροδυναμικό πρόβλημα

Το υδροδυναμικό πρόβλημα σε κυλινδρικά ηλεκτρόδια έχει αντιμετωπισθεί στο παρελθόν σε ότι αφορά στρωτή και τυρβώδη ροή [21, 22, 23]. Στην παρούσα εργασία θεωρείται στρωτή ροή του ρευστού, το οποίο εισέρχεται στον αντιδραστήρα από την είσοδο με ταχύτητα \mathbf{v}_{in} και εξέρχεται από την έξοδο. Επίσης, θεωρείται μόνιμη κατάσταση και ασυμπίεστο ρευστό.

Υπό αυτές τις παραδοχές, η διατήρηση της ορμής και η εξίσωση της συνέχειας πρέπει να λυθούν για την ταχύτητα \mathbf{v} και την πίεση p , στα χωρία που υπάρχει ρευστό,

$$\rho(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (3.60)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.61)$$

Στην εξίσωση Navier-Stokes, μ είναι το δυναμικό ιξώδες και ρ η πυκνότητα του ρευστού, που θεωρούνται σταθερές, ανεξάρτητα από την ύπαρξη των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια.

Το πρόβλημα μόνιμης κατάστασης, Εξ. (3.60) και (3.61) λύνεται με τις εξής οριακές συνθήκες:

- Στην είσοδο του αντιδραστήρα,

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{in} \quad (3.62)$$

- Στην έξοδο του αντιδραστήρα,

$$p = 0 \quad (3.63)$$

$$\mu[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] = \mathbf{0} \quad (3.64)$$

- Συνθήκη μη ολίσθησης στα τοιχώματα (ηλεκτρόδια και τοιχώματα αντιδραστήρα, αν υπάρχουν),

$$\mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (3.65)$$

Στις παραπάνω οριακές συνθήκες \mathbf{n} είναι το κάθετο διάλυμα στο όριο με κατεύθυνση προς το χωρίο (το ρευστό).

Κεφάλαιο 4

Πειραματικός Προσδιορισμός Κινητικών Σταθερών

4.1. Πειραματική μεθοδολογία

Για την υπολογιστική μελέτη του αντιδραστήρα ομοαξονικών κυλινδρικών διπολικών ηλεκτροδίων, είτε χρησιμοποιηθεί η δευτεροταγής είτε η τριτοταγής κατανομή ρεύματος, απαιτείται η γνώση των κινητικών παραμέτρων για τις αντιδράσεις που συμβαίνουν στις ανόδους και στις καθόδους (ετερογενείς ηλεκτροχημικές αντιδράσεις) καθώς και αυτών που συμβαίνουν στον κύριο όγκο του διαλύματος (ομογενείς αντιδράσεις). Δεδομένου ότι στην εργασία αυτή αγνοούνται χημικές αντιδράσεις που πιθανόν να συμβαίνουν στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, οι κινητικές παράμετροι που πρέπει να είναι γνωστοί για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και ο συντελεστής Tafel. Αυτές οι κινητικές σταθερές εξαρτώνται τόσο από τη φύση (το υλικό) των ηλεκτροδίων όσο και από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (περιεκτικότητα σε ιόντα χλωρίου και pH) και για το λόγο αυτό δεν μπορούν να βρεθούν βιβλιογραφικά. Συνεπώς, απαιτείται ο πειραματικός προσδιορισμός των παραμέτρων αυτών, για δεδομένα ηλεκτρόδια και σύσταση ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Στο πλαίσιο αυτό έγιναν πειράματα προσδιορισμού των κινητικών σταθερών των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Tafel, πάνω σε εμπορικά ηλεκτρόδια τύπου DSA. Η εξίσωση Tafel για τις ανοδικές αντιδράσεις γράφεται ως,

$$E = E_{\text{eq,Cl}} - \beta_{\text{Cl}} \log i_{\text{Cl}}^0 + \beta_{\text{Cl}} \log i \quad (4.1)$$

$$E = E_{\text{eq,O}} - \beta_{\text{O}} \log i_{\text{O}}^0 + \beta_{\text{O}} \log i \quad (4.2)$$

και αντίστοιχα για τις καθοδικές αντιδράσεις,

$$E = E_{\text{eq,H}} + \beta_{\text{H}} \log i_{\text{H}}^0 - \beta_{\text{H}} \log |i| \quad (4.3)$$

όπου i^0 το αντίστοιχο ρεύμα ανταλλαγής, E_{eq} το δυναμικό ισορροπίας της αντίστοιχης αντίδρασης και β_{Cl} , β_{O} και β_{H} οι συντελεστές Tafel. Οι κινητικές σταθερές (συντελεστές Tafel και ρεύμα ανταλλαγής) προσδιορίζονται πειραματικά μεταβάλλοντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου E γραμμικά και με χαμηλό σταθερό ρυθμό είτε ανοδικά, είτε καθοδικά. Για τιμές του δυναμικού πολύ ανοδικότερες ή πολύ καθοδικότερες από τα δυναμικά ισορροπίας, υπάρχει γραμμική εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από το δυναμικό. Από τη κλίση και την αποτέμνουσα της ευθείας που προκύπτει προσδιορίζονται οι κινητικές σταθερές.

4.2. Προσδιορισμός των κινητικών σταθερών

Κατά την ανοδική οξειδωση των ιόντων χλωρίου Cl^- που χρησιμοποιείται στο μοντέλο συμβαίνουν δύο ανοδικές αντιδράσεις. Η μια είναι η οξειδωση των Cl^- προς Cl_2 και η άλλη είναι η οξειδωση του H_2O προς O_2 . Για τον ακριβή προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων, πραγματοποιείται πρώτα πείραμα οξειδωσης του H_2O προς O_2 και λαμβάνονται οι κινητικές σταθερές του. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η αντίδραση οξειδωσης των Cl^- , η οποία είναι το αλγεβρικό άθροισμα των ρευμάτων οξειδωσης ιόντων χλωρίου και νερού. Με αφαίρεση προκύπτει το ρεύμα της οξειδωσης των χλωριόντων. Η διαδικασία αυτή έγινε με ποτενσιοστάτη PAR 263A σε ηλεκτροχημικό κελί K0235 Flat Cell Kit με χρήση ηλεκτροδίου καλομέλανα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, και περιγράφεται αναλυτικά στα παρακάτω βήματα:

1. Παρασκευάζεται διάλυμα 1 M NaClO_4 . Το άλας αυτό είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και δίσταται πλήρως. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη αυτού δεν οξειδώνονται ούτε προσροφόνται σε ηλεκτρόδια τύπου DSA. Συνεπώς, τα μόνα ηλεκτροενεργά είδη στην περίπτωση αυτή είναι τα μόρια του νερού, τα οποία οξειδώνονται στην άνοδο προς οξυγόνο. Το ηλεκτρόδιο τύπου DSA που χρησιμοποιήθηκε είχε εμβαδόν 1 cm^2 και εφαρμόστηκε ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 1 mV/s . Από την καμπύλη του Σχ. 4.2 προκύπτουν οι τιμές $i_{\text{O}}^0 = 0.0025 \text{ mA/cm}^2$ και $\beta_{\text{O}} = 0.209 \text{ V}$. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται τα ίδια αποτελέσματα σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Οι τιμές που προκύπτουν από την παλινδρόμηση στη γραμμική περιοχή είναι $i_{\text{O}}^0 = 0.001 \text{ mA/cm}^2$ και $\beta_{\text{O}} = 0.183 \text{ V}$.
2. Παρασκευάζεται διάλυμα 0.6 M NaCl και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα που καταγράφεται αποτελεί

το αλγεβρικό άθροισμα των ρευμάτων οξείδωσης των ιόντων χλωρίου και του νερού, δηλαδή,

$$i = i_{\text{Cl}}^0 10^{(E-E_{\text{eq,Cl}})/\beta_{\text{Cl}}} + i_{\text{O}}^0 10^{(E-E_{\text{eq,O}})/\beta_{\text{O}}} \quad (4.4)$$

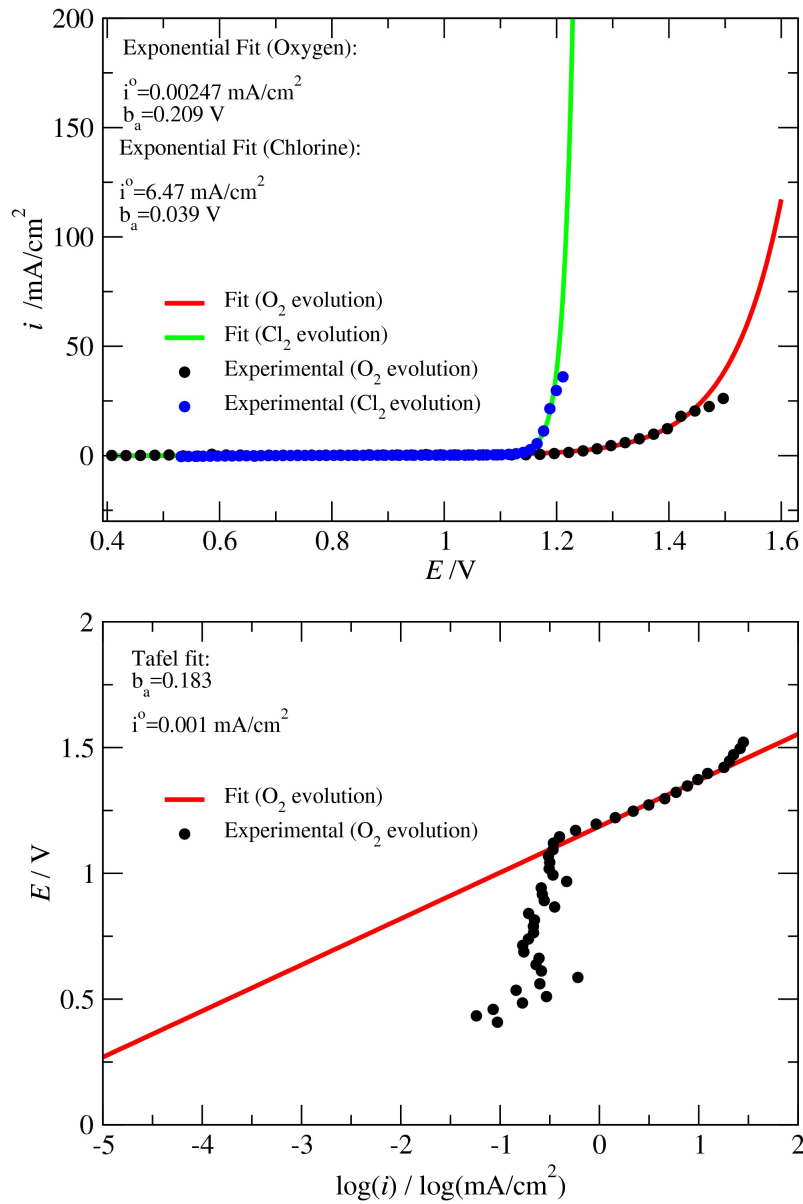
Με γνωστά τα κινητικά δεδομένα της οξείδωσης του νερού, προσδιορίζονται οι κινητικές σταθερές για την οξείδωση των Cl^- μέσω παλινδρόμησης. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής καταγράφεται στο Σχ. 4.2.

3. Για τον προσδιορισμό των κινητικών σταθερών της αναγωγής του νερού στην κάθοδο, μπορεί να εφαρμοσθεί άμεσα η μέθοδος Tafel. Στο Σχ. 4.2 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό της καθόδου σε ένα διάλυμα 0.6 M NaCl. Μετά από παλινδρόμηση των πειραματικών σημείων προκύπτει η εκθετική καμπύλη (μαύρη καμπύλη) για $i_{\text{H}}^0 = 0.0115 \text{ mA/cm}^2$ και $\beta_{\text{H}} = 0.194 \text{ V}$.

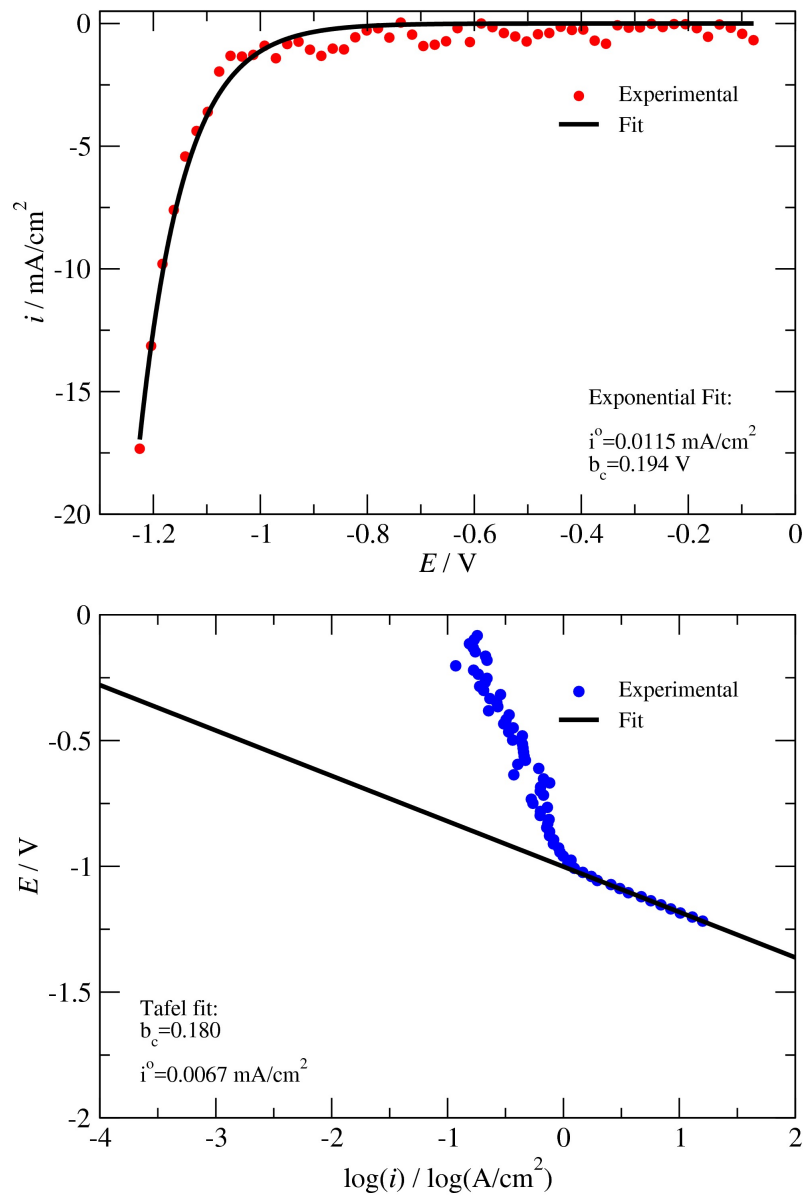
Συνοπτικά οι κινητικές σταθερές Tafel που υπολογίστηκαν και θα χρησιμοποιούνται εφεξής φαίνονται στον Πιν.4.2

Πίνακας 4.1: Κινητικές σταθερές για την οξείδωση των Cl^- , H_2O και την αναγωγή του H_2O

Αντίδραση	i^0 (A/m ²)	β (V)
Οξείδωση Cl^-	64.7	0.039
Οξείδωση H_2O	0.0247	0.209
Αναγωγή H_2O	0.115	0.194



Σχήμα 4.1: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της οξείδωσης του νερού και του χλωρίου σε εκθετικές καμπύλες (πάνω) και γραμμική προσαρμογή των οξείδωσης του νερού (κάτω).



Σχήμα 4.2: Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της αναγωγής του νερού και σε εκθετικές καμπύλες, με εφαρμογή της μεθόδου Tafel (πάνω) και γραμμική προσαρμογή των αναγωγής του νερού (κάτω).

Κεφάλαιο 5

Δευτεροταγής Κατανομή του Ρεύματος

Στο κεφάλαιο αυτό θα ακολουθήσει η μελέτη τριών γεωμετριών ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων με διαφορετικό πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων χρησιμοποιώντας ως παραδοχή τη δευτεροταγή κατανομή ηλεκτρικού ρεύματος. Η μελέτη αυτή έγινε με τη χρήση του προγράμματος Comsol 5.3 . Τα πάχη των ηλεκτροδίων όλων των αντιδραστήρων είναι 0.005 m και οι διαστάσεις τους φαίνονται στον Πιν. 5.1.

Πίνακας 5.1: Διαστάσεις των εξωτερικών ακτίνων των ηλεκτροδίων στους υπό μελέτη αντιδραστήρες A, B και Γ σε m.

Γεωμετρία	Άνοδος	Κάθοδος	Bipolar 1	Bipolar 2
A	0.155	0.015	-	-
B	0.155	0.015	0.085	-
Γ	0.155	0.015	0.060	0.105

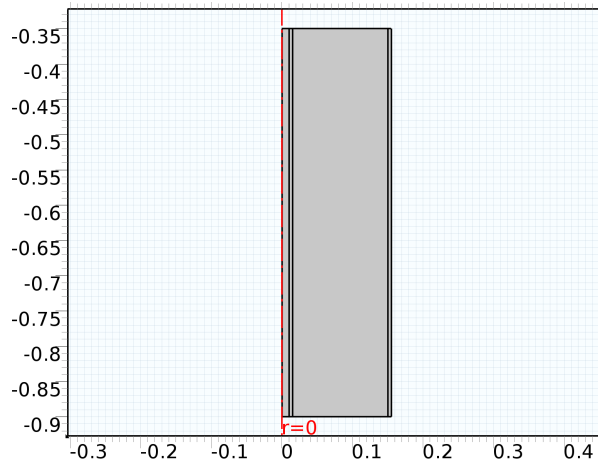
Στις παραπάνω γεωμετρίες έγινε μελέτη της κατανομής του δυναμικού εντός του αντιδραστήρα, της ποσότητας του ρεύματος που τον διαπερνά, της απόδοσης του αντιδραστήρα σε ρεύμα χλωρίου και της συνολικής παραγωγής χλωρίου. Σε όλες τις γεωμετρίες που εξετάστηκαν η συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου NaCl είναι 35 g/L ή 0.618 M και το εφαρμοζόμενο πρόγραμμα δυναμικού ορίζεται από την Εξ. 5.1. Η αγωγιμότητα του διαλύματος μετρήθηκε εργαστηριακά στα 4.605 S/m. Ομοίως και οι κινητικές παράμετροι των εξισώσεων Tafel για τις αντιδράσεις παραγωγής των Cl₂, O₂ και H₂. Με βάση τα παραπάνω και για λόγους ευχέρειας στο κείμενο γίνεται αντιστοίχιση των γεωμετριών που μελετήθηκαν με σύμβολα , όπως φαίνεται στον Πιν. 5.2.

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά μεγέθη των τριών τύπων αντιδραστήρων της υ-πολογιστικής μελέτης.

Γεωμετρία	Πλήθος Διπ. Ηλεκτροδίων N_{bp}	Πλήθος Χωρίων Διαλύματος k
A	0	1
B	1	2
Γ	2	3

5.1. Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 0$

Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 0$ (εφεξής θα αποκαλείται γεωμετρία A) αποτελείται από μια κυλινδρική άνοδο που περικλείει μια κυλινδρική κάθοδο, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.1 . Στον αντιδραστήρα αυτό εφαρμόζεται πρόγραμμα δυναμικού ΔE , το οποίο είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου και περιγράφεται από την Εξ. 5.1.



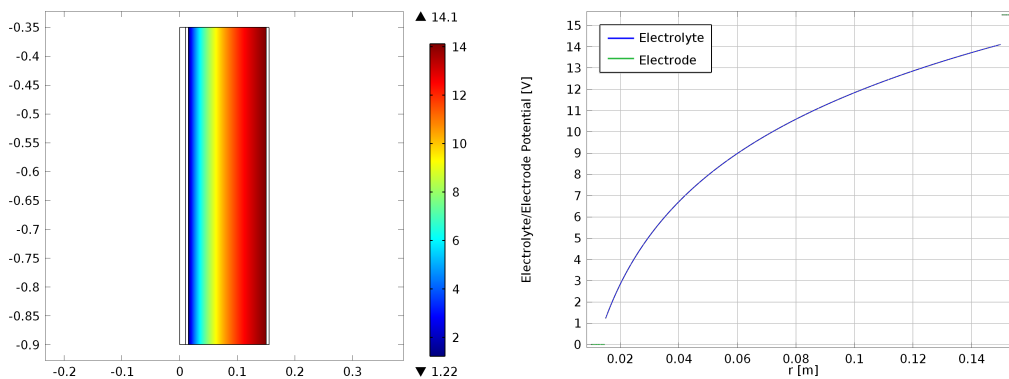
Σχήμα 5.1: Δισδιάστατη αξονική αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα με $N_{bp} = 0$ (γεωμετρία A). Άξονας συμμετρίας στη θέση $r = 0$.

$$\Delta E(t) = vt + 0.5, \quad t \in [0, 1500s] \quad (5.1)$$

όπου $v=10 \text{ mV/s}$ η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού.

Η εφαρμογή του προγράμματος δυναμικού της Εξ. 5.1 στη γεωμετρία A δίνει ως αποτέλεσμα την κατανομή δυναμικού που φαίνεται στο Σχ. 5.2. Από

το σχήμα αυτό γίνεται αντιληπτό, ότι στα χωρία των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου δεν υπάρχουν πτώσεις τάσεις λόγω υψηλής αγωγιμότητας του μεταλλικού υλικού (10^6 S/m), οριζόντιες πράσινες γραμμές. Η επίλυση του Νόμου του Ohm στα χωρία αυτά, επαληθεύει την αρχική παραδοχή περί μηδενικής πτώσης τάσης στα μεταλλικά χωρία κάθε γεωμετρίας. Αντίθετα στο χωρίο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, η πτώση τάσης έχει λογαριθμική κατανομή όπως ορίζεται από την Εξ. 3.16.



Σχήμα 5.2: Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία A (δεξιά) και τιμές της του δυναμικού κατά μήκος της ακτίνας του εξωτερικού ηλεκτροδίου (αριστερά), για εφαρμοζόμενο δυναμικό στα άκρα 15.5 V.

Από την εφαρμογή του δυναμικού Εξ. 5.1 στα άκρα, προκύπτουν το ολικό ρεύμα και τα επιμέρους ρεύματα οξείδωσης στην ανοδική ηλεκτροδιακή επιφάνεια που παρουσιάζονται στο Σχ. 5.3.

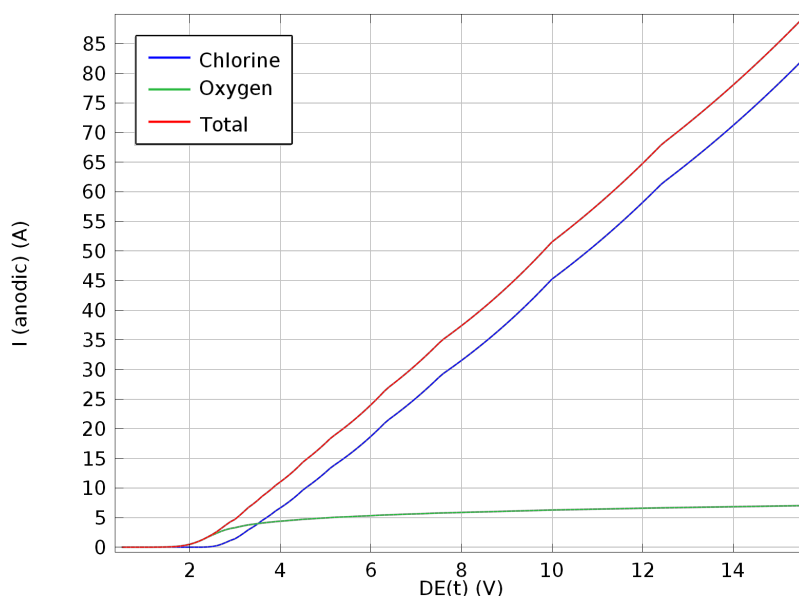
Μέχρι τα 3.7 V παρατηρείται ότι το ρεύμα της αντίδρασης οξείδωσης του νερού είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα της αντίστοιχης οξείδωσης των χλωριόντων. Για όλα τα δυναμικά κάτω από 3.7 V δεν ευνοείται η παραγωγή του Cl_2 , αφού το περισσότερο ρεύμα οξείδωσης αντιστοιχεί στην παραγωγή O_2 . Για τον ακριβή υπολογισμό της παραγόμενης ποσότητας χλωρίου (Cl_2) έγινε χρήση του νόμου του Faraday. Ο νόμος αυτός για μεταβλητό ρεύμα είναι,

$$m_{\text{Cl}} = \frac{q_{\text{Cl}} M_r(\text{Cl})}{nF} \quad (5.2)$$

όπου $n = 2$ και το φορτίο που αντιστοιχεί στην παραγωγή χλωρίου είναι,

$$q_{\text{Cl}} = \int I_{\text{Cl}}(\tau) d\tau \quad (5.3)$$

όπου $I_{\text{Cl}}(\tau)$ η συνάρτηση ρεύματος ως προς το χρόνο.



Σχήμα 5.3: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE . Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.

Για την περίπτωση γνωστού ρεύματος I_{Cl} , μπορεί να προσδιοριστεί ο ρυθμός παραγόμενου χλωρίου συναρτήσει του ρεύματος ή του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Έτσι ο νόμος του Faraday γίνεται:

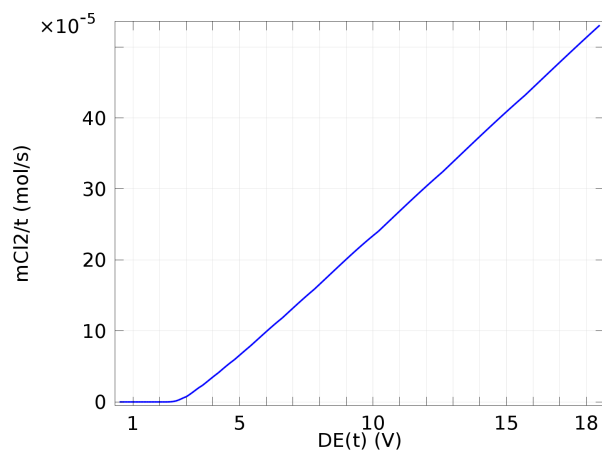
$$\frac{m_{\text{Cl}}}{t} = \frac{i_{\text{Cl}}^0 A_{\text{ext}} M_{\text{r,Cl}}}{nF} \quad (5.4)$$

Ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου m_{Cl}/t που προκύπτει από την Εξ. 5.4 με το δυναμικό φαίνεται στο Σχ. 5.4.

Στο Σχ. 5.4 είναι φανερό ότι μέχρι τα 2.6 V η παραγωγή του χλωρίου είναι μηδενική. Για περαιτέρω αύξηση του δυναμικού ξεπερνάται το φράγμα της υπέρτασης της οξείδωσης των χλωριόντων και επιτυγχάνεται παραγωγή Cl_2 .

5.2. Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{\text{bp}} = 1$

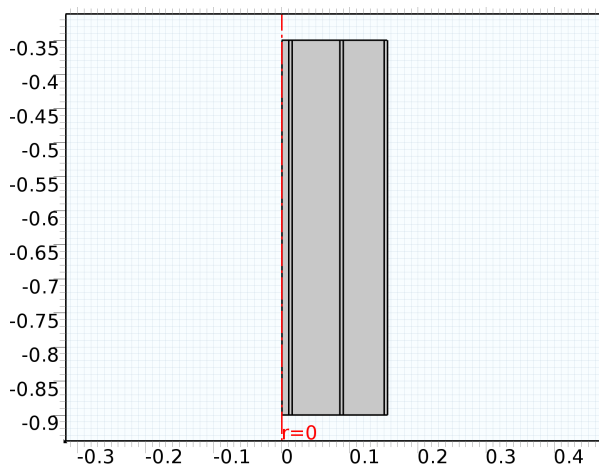
Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{\text{bp}} = 1$ (εφεξής γεωμετρία B) είναι ένας αντιδραστήρας ίδιων διαστάσεων με την γεωμετρία A με μοναδική διαφορά την προσθήκη ενός διπολικού ηλεκτροδίου ενδιάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.5. Οι διαστάσεις των ηλεκτροδίων της γεωμετρίας B φαίνονται στον Πιν. 5.1. Η προσθήκη του διπολικού ηλεκτροδίου



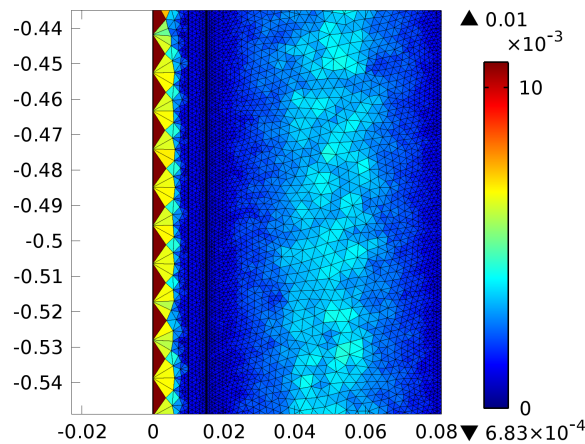
Σχήμα 5.4: Καμπύλη ρυθμού παραγωγής χλωρίου σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο πρόγραμμα δυναμικού ΔE .

έγινε με σκοπό την αύξηση της ανοδικής επιφάνειας (και κατέπεκταση και της καθοδικής), που θα οδηγήσει σε αύξηση της παραγωγής χλωρίου.

Για την υπολογιστική μελέτη της Γεωμετρίας B εφαρμόστηκε πολύ λεπτό πλέγμα (extra fine), που αποτελούταν από 84517 στοιχεία με μέση ποιότητα στοιχείου 0.9186, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.6. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό στην άνοδο και την κάθοδο ΔE δίνεται σαν συνοριακή συνθήκη Dirichlet ενώ στο διπολικό ηλεκτρόδιο υπολογίζεται από το Νόμο του Ohm.

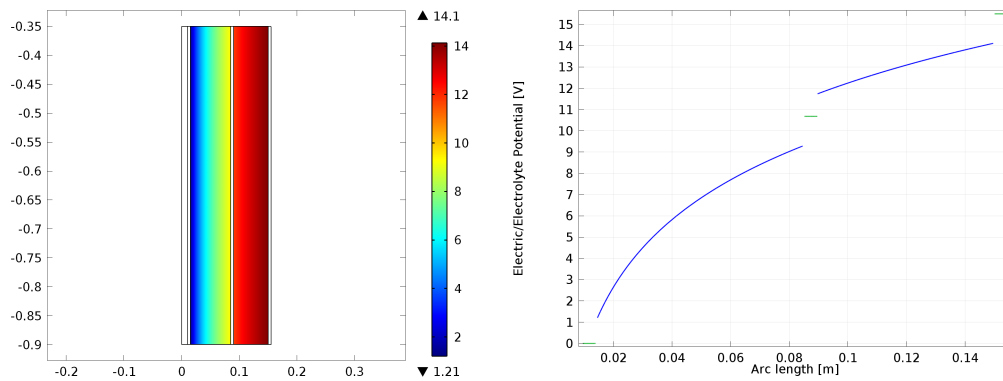


Σχήμα 5.5: Δισδιάστατη αξονική απεικόνιση του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα με ένα διπολικό ηλεκτρόδιο (γεωμετρία B) τοποθετημένο ενδιάμεσα της ανόδου και της καθόδου.



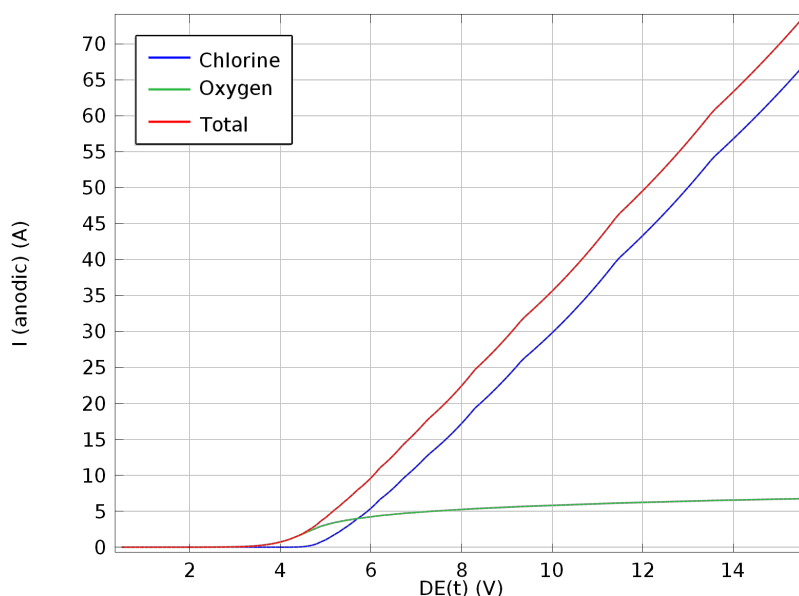
Σχήμα 5.6: Κατανομή μεγέθους του πολύ λεπτού πλέγματος (extra fine) για τη Γεωμετρία Β. Επιλογή τμήματος από κάθοδο μέχρι διπολικό ηλεκτρόδιο για λόγους ευκρίνειας.

Στη γεωμετρία αυτή η εφαρμογή του προγράμματος δυναμικού έδωσε την κατανομή που φαίνεται στο Σχ. 5.7. Όπως και στην περίπτωση της γεωμετρίας Α, η πτώση τάσης στα χωρία των μεταλλικών ηλεκτροδίων είναι μηδενική (πράσινο), ενώ στα χωρία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος παρουσιάζει λογαριθμική πτώση όπως υπαγορεύει η Εξ. 3.21



Σχήμα 5.7: Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία Β (δεξιά) και τιμές της του δυναμικού κατά μήκος της ακτίνας του εξωτερικού ηλεκτροδίου (αριστερά), για εφαρμοζόμενο δυναμικό στα άκρα 15.5 V.

Για το πρόγραμμα δυναμικού της Εξ. 5.1, η συσχέτιση του ρεύματος οξειδωσης στην άνοδο και την ανοδική επιφάνεια του διπολικού ηλεκτροδίου παρουσιάζεται στα Σχ. 5.8 και 5.9.



Σχήμα 5.8: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στην άνοδο της γεωμετρίας B. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.

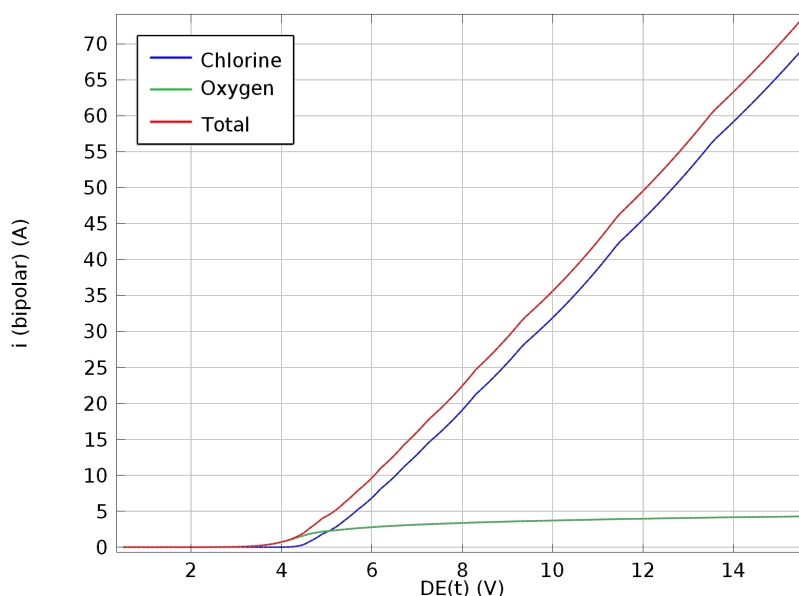
Σε αντίθεση με τη περίπτωση της δευτεροταγούς κατανομής του ρεύματος στη γεωμετρία A, η παραγωγή του Cl_2 ευνοείται για δυναμικά πάνω από 5.7 V στην άνοδο της γεωμετρίας και 5 V στην ανοδική επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπλέον η ύπαρξη διπολικού ηλεκτροδίου δίνει αυξημένη απόδοση στο οξειδωτικό ρεύμα της παραγωγής χλωρίου στην ανοδική επιφάνεια, συνεπώς και σε αυξημένη παραγωγή για ίδιο δυναμικό.

Από το λόγο του ρεύματος οξείδωσης των χλωριόντων προς το ολικό ρεύμα $\frac{I_{Cl}}{I_{tot}}$, προκύπτει η απόδοση της κάθε ανοδικής επιφάνειας όπως φαίνεται στο Σχ. 5.8, που τείνει στη μονάδα για υψηλές τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού.

Με βάση την παραπάνω παρατήρηση και λαμβάνοντας υπόψιν την Εξ. 5.4 υπολογίζονται δύο διαφορετικοί ρυθμοί παραγωγής Cl_2 , ένας για την ανοδική επιφάνεια κι ένας για το διπολικό ηλεκτρόδιο, όπως φαίνεται στο Σχ.5.10

Η τοποθέτηση του διπολικού ηλεκτροδίου οδηγεί σε αύξηση της ρυθμού παραγωγής χλωρίου η οποία θα συζητηθεί περαιτέρω στα αποτελέσματα της εργασίας.

Από το Σχ. 5.10 φαίνεται ότι το δυναμικό για την έναρξη παραγωγής του χλωρίου πρέπει να είναι πάνω από το 4.5 V, έναντι 2.7 V, που αντιστοιχούσε στη γεωμετρία A.

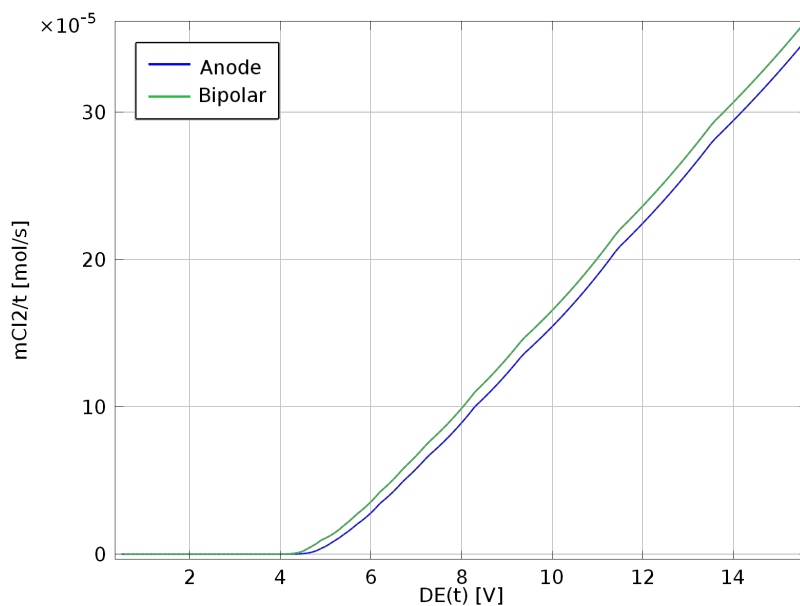


Σχήμα 5.9: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας B. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.

5.3. Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 2$

Στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα με $N_{bp} = 2$ (εφεξής γεωμετρία Γ) οι συνθήκες διατηρήθηκαν ίδιες με τις γεωμετρίες A και B και έγινε προσθήκη ενός επιπλέον ηλεκτροδίου. Οι διαστάσεις του αντιδραστήρα φαίνονται στον Πιν. 5.1 με τα δύο διπολικά ηλεκτρόδια συμμετρικά τοποθετημένα εντός του αντιδραστήρα (Σχ. 5.11). Για την υπολογιστική επίλυση χρησιμοποιήθηκε λεπτό πλέγμα (fine), το οποίο αποτελούνταν από 10630 στοιχεία με μέση ποιότητα στοιχείου 0.8435, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.12.

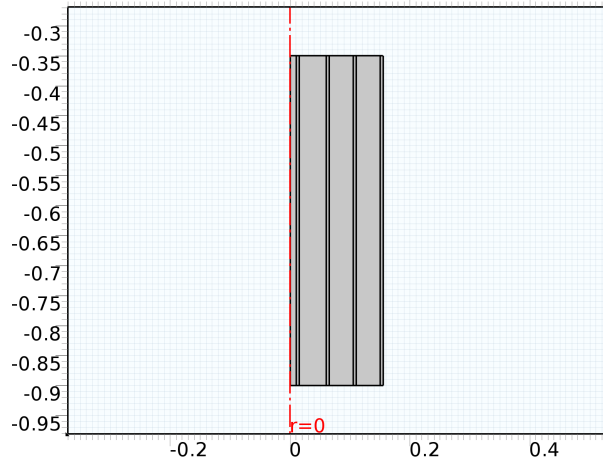
Αντίστοιχα με τις περιπτώσεις των άλλων αντιδραστήρων, για εφαρμογή δυναμικού στα άκρα της γεωμετρίας Γ που ορίζεται από την Εξ. 5.1, η κατανομή δυναμικού που λαμβάνεται φαίνεται στο Σχ. 5.13. Στα χωρία που ανήκουν στα μεταλλικά ηλεκτρόδια η πτώση τάσης που εμφανίζεται είναι αμελητέα και μη παρατηρήσιμη (λόγω μεγάλης αγωγιμότητας του υλικού του ηλεκτροδίου), ενώ στα χωρία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος η πτώση τάσης ακολουθεί την Εξ. 3.16. Η ασυνέχεια δυναμικού που εμφανίζεται μεταξύ των καμπύλων οφείλεται στη δημιουργία υπέρτασης λόγω του πεπερασμένου ρυθμού αντίδρασης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η ανάλυση αυτή φαίνεται στο Σχ. 5.16.



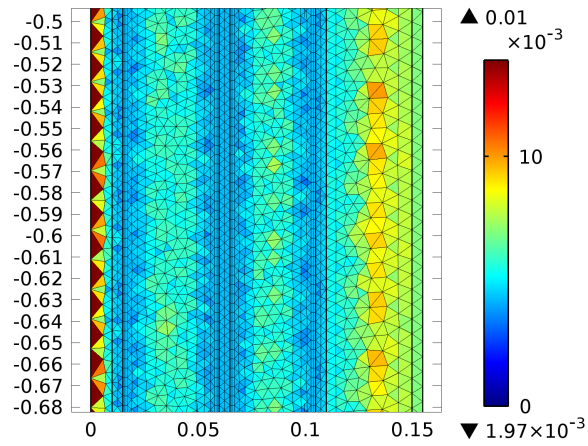
Σχήμα 5.10: Καμπύλη ρυθμού παραγωγής χλωρίου σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Με μπλε χρώμα απεικονίζεται ο ρυθμός παραγωγής στην άνοδο και με πράσινο στο διπολικό ηλεκτρόδιο.

Από την εφαρμογή του δυναμικού αυτού προκύπτουν οι κατανομές ρευμάτων για κάθε ανοδική επιφάνεια που φαίνονται στα Σχ. 5.14 - 5.16.

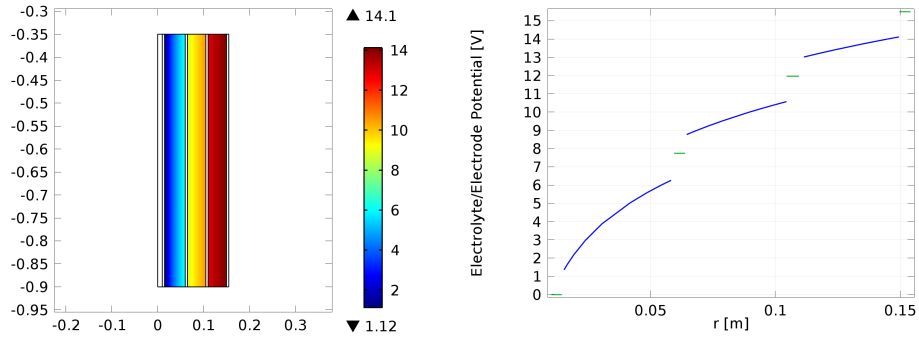
Με την εφαρμογή δυναμικού η παραγωγή χλωρίου σε κάθε ανοδική επιφάνεια διαμορφώνεται ως,



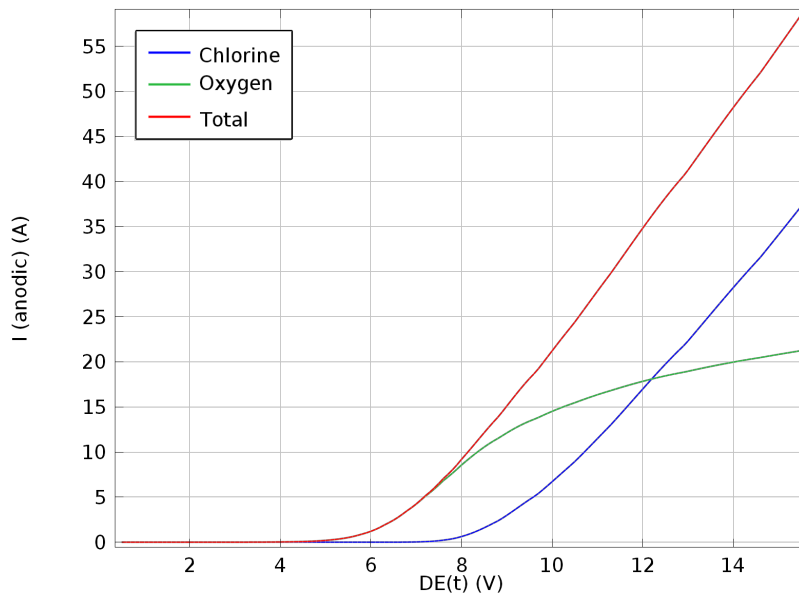
Σχήμα 5.11: Δισδιάστατη αξονική απεικόνιση της γεωμετρίας Γ.



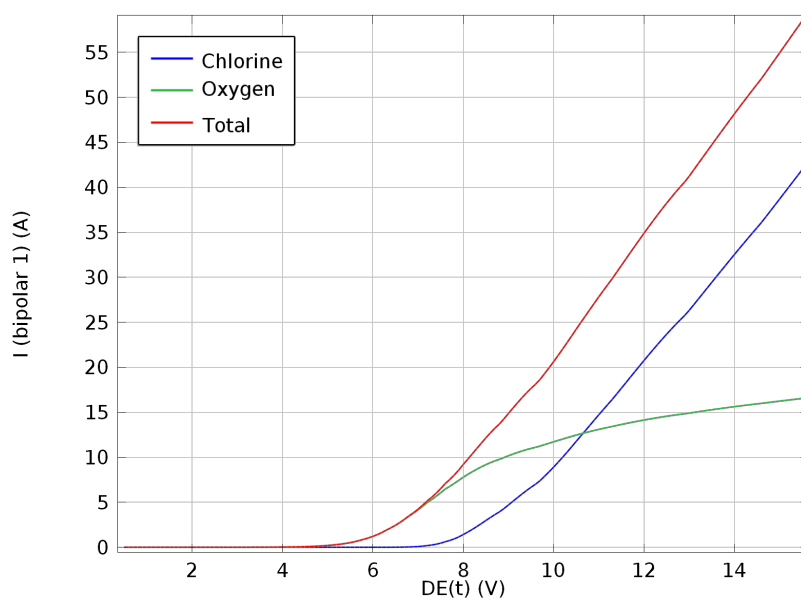
Σχήμα 5.12: Κατανομή μεγέθους του λεπτού πλέγματος (fine) για τη γεωμετρία Β.



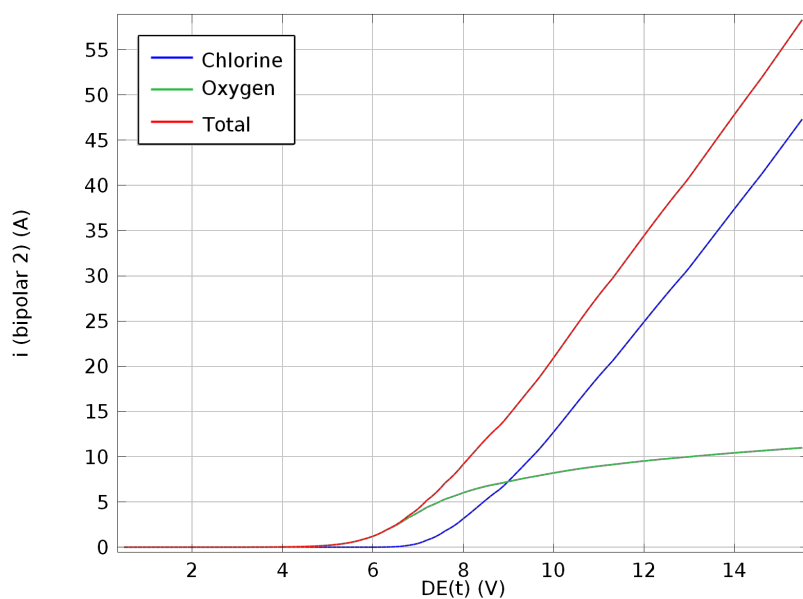
Σχήμα 5.13: Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία Γ για παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής του ρεύματος.



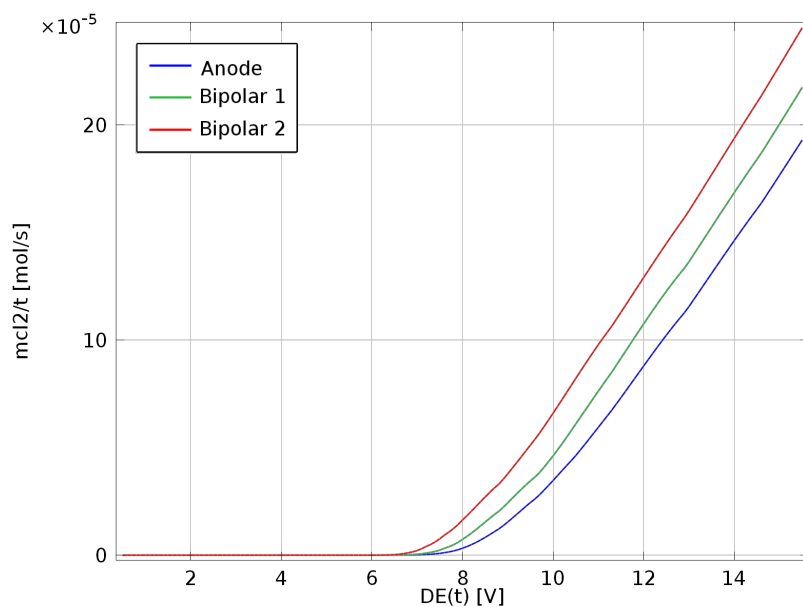
Σχήμα 5.14: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.



Σχήμα 5.15: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο εξωτερικό διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.



Σχήμα 5.16: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο εσωτερικό διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ . Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.



Σχήμα 5.17: Καμπύλες ρυθμού παραγωγής χλωρίου στις ανοδικές επιφάνειες της γεωμετρίας Γ σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

Κεφάλαιο 6

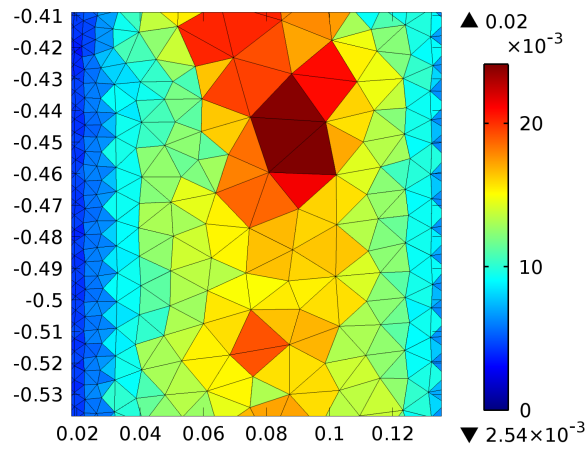
Τριτοταγής Κατανομή του Ρεύματος

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε ανάλυση των αποτελεσμάτων από την επίλυση του προβλήματος δευτεροταγούς κατανομής του ρεύματος σε τρεις διαφορετικές γεωμετρίες αντιδραστήρα. Στη παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιγράφονται ως συνάρτηση του όρου της υπέρτασης με τη βοήθεια των εξισώσεων Tafel. Στο κεφάλαιο αυτό θα ακολουθήσει μελέτη των γεωμετριών A, B και Γ υπό την παραδοχή τριτοταγούς κατανομής ρεύματος. Η μελέτη αυτή έγινε με τη χρήση του προγράμματος Comsol 5.3. Για τη μελέτη αυτή έγινε ανεξάρτητη επίλυση του προβλήματος στρωτής ροής σε σωλήνα με ταχύτητα ροής 1 m/s, βλ. Παρ. 3.3.3. Στη συνέχεια η λύση του προβλήματος στρωτής ροής χρησιμοποιήθηκε για τη λύση της τριτοταγούς κατανομής ρεύματος, στον τελευταίο όρο της εξίσωσης Nernst-Planck, βλ. Παρ. 3.3. Με την ανάλυση αυτή επιτυγχάνεται άμεσος υπολογισμός της συγκέντρωσης των χλωριόντων (και υπολογίζεται εμμέσως και του χλωρίου) και λαμβάνονται πληροφορίες και για τη συμπεριφορά του pH εντός του αντιδραστήρα.

6.1. Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 0$

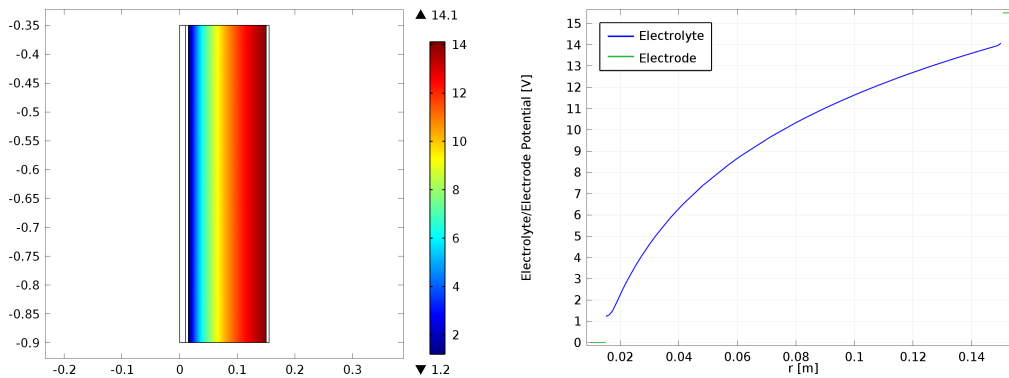
Ομοίως με την παραδοχή της δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος έτσι και στην περίπτωση της τριτοταγούς μελετήθηκε η γεωμετρία A (Σχ. 5.1). Στη γεωμετρία αυτή έγινε εφαρμογή του προγράμματος δυναμικού που ορίζεται από την Εξ. 5.1. Το σύστημα που επιλύθηκε είχε κανονικό πλέγμα που περιλάμβανε 5454 στοιχεία, με μέση ποιότητα στοιχείου 0.8293 (Σχ.6.1).

Από την εφαρμογή του προγράμματος δυναμικού που περιγράφεται στην Εξ. 5.1 προκύπτει η κατανομή δυναμικού του Σχ. 6.2. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της κατανομής του δυναμικού δεν υπάρχει εμφανής διαφορά με τα αντίστοιχα της δευτεροταγούς κατανομής και ακολουθεί ποιοτικά την ίδια



Σχήμα 6.1: Κατανομή μεγέθους κανονικού πλέγματος (normal) για την επίλυση του προβλήματος τριτοταγούς κατανομής.

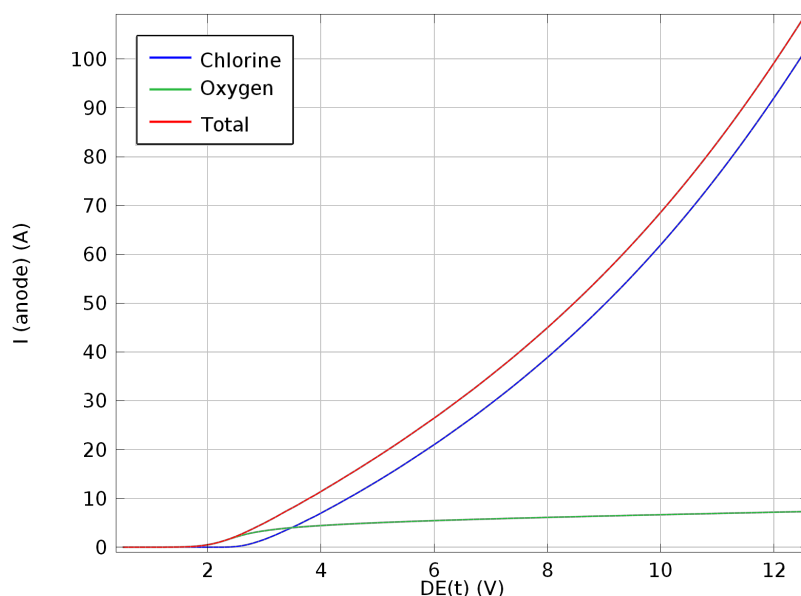
κατανομή δυναμικού που υπαγορεύει η Εξ. 3.21.



Σχήμα 6.2: Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία A με επίλυση του προβλήματος της τριτοταγούς κατανομής του ρεύματος.

Με την εφαρμογή αυτού του δυναμικού η καμπύλη του ρεύματος που προκύπτει παρουσιάζει την μορφή που εμφανίζεται στο Σχ. 6.3. Στην περίπτωση αυτή φαίνεται ότι το ρεύμα οξείδωσης των χλωριόντων I_{Cl} ξεπερνάει σε τιμή το I_0 για δυναμικό μεγαλύτερο από 3.5 V και πάνω από την τιμή αυτή καθίσταται αποδοτική η παραγωγή Cl_2 .

Η διαφοροποίηση της μελέτης της τριτοταγούς κατανομής έγκειται στο γεγονός ότι περιλαμβάνει στοιχεία για τη συγκέντρωση των ηλεκτροχημικών ειδών όπως υπαγορεύουν οι εξισώσεις διατήρησης της μάζας. Η επίλυση των εξισώσεων αυτών απαιτεί όμως την επίλυση του υδροδυναμικού προβλήματος



Σχήμα 6.3: Καμπύλη πυκνότητας ρεύματος στην άνοδο της γεωμετρίας A για παραδοχή τριτοταγούς κατανομής ρεύματος.

εντός του αντιδραστήρα και την εύρεση της κατανομής της ταχύτητας του ρευστού. Για είσοδο του θεωρούμενου ασυμπίεστου ρευστού (ηλεκτρολύτη) στον αντιδραστήρα με ταχύτητα 1 m/s και συνθήκη μη ολίσθησης στα τοιχώματα (ηλεκτρόδια) προκύπτει ότι η κατανομή στο είναι αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 6.4.

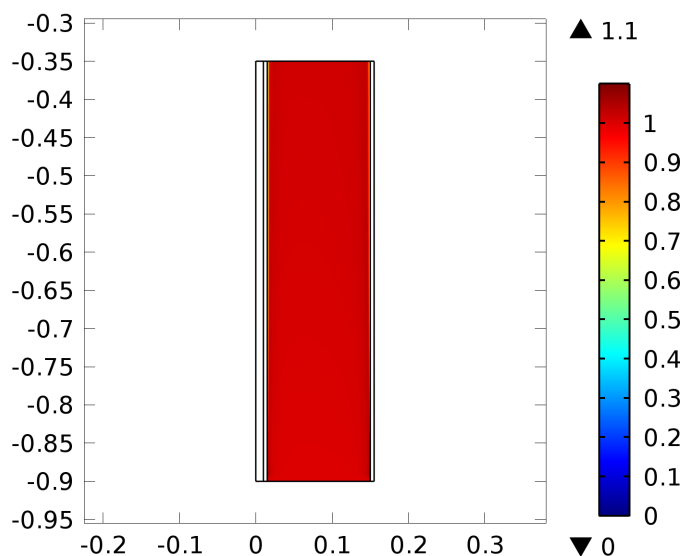
Η κατανομή της ταχύτητας σε συνδυασμό με το πρόβλημα της διάχυσης και της ηλεκτρομεταφοράς (Εξ. Nernst-Planck) δίνει την κατανομή της συγκέντρωσης των Cl^- όπως αυτή φαίνεται στο Σχ. 6.5.

Στον υπολογισμό αυτό θεωρείται ότι κάθε χρονική στιγμή η επιφάνεια είναι ελεύθερη φυσαλίδων Cl_2 και O_2 και δεν λαμβάνεται επιπλέον υπόψιν η διαλυτότητα των στοιχείων αυτών στο νερό.

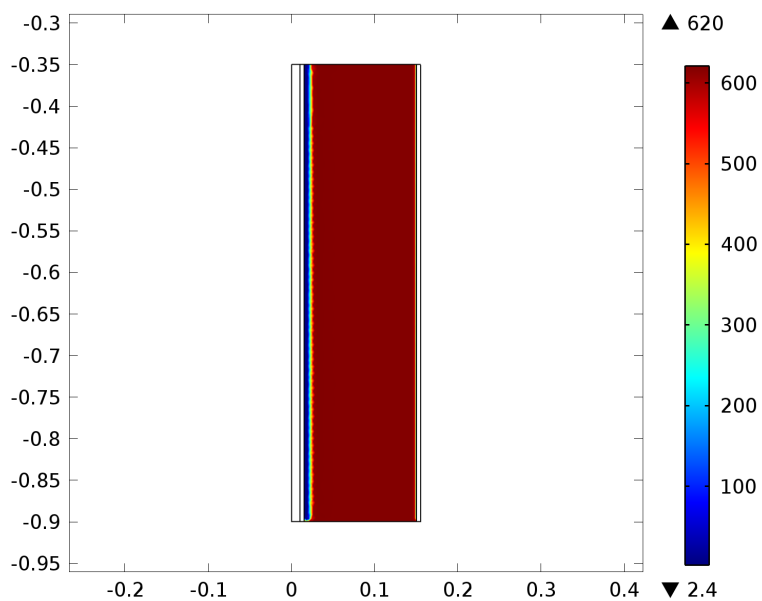
Ένα άλλο πλεονέκτημα που προκύπτει από την παραδοχή της τριτοταγούς κατανομής είναι η δυνατότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων H^+ και κατ' επέκταση ο υπολογισμός της κατανομής του pH στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στο Σχ. 6.6.

6.2. Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 1$

Στην περίπτωση της Γεωμετρίας B η επίλυση του προβλήματος της τριτοταγούς κατανομής ρεύματος έδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα σχετικά με την

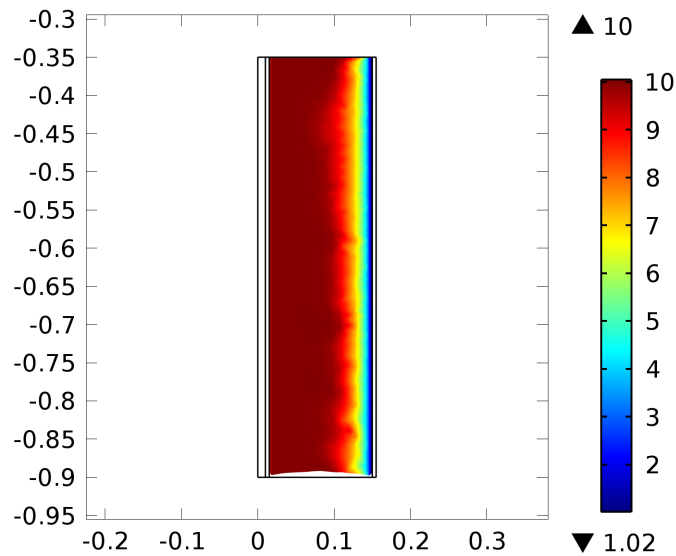


Σχήμα 6.4: Κατανομή της ταχύτητας στο εσωτερικό της γεωμετρίας A για ταχύτητα εισόδου 1 m/s και συνθήκη μη ολίσθησης στα τοιχώματα.



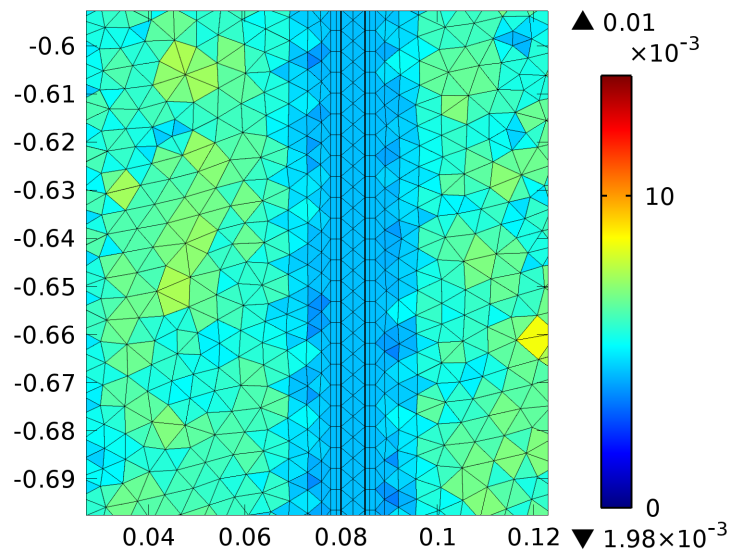
Σχήμα 6.5: Κατανομή της συγκέντρωσης των χλωριόντων (Cl^-) σε δυναμικό 15.5 V. και ταχύτητα εισόδου ηλεκτρολύτη 1 m/s.

κατανομή του δυναμικού, κατανομή ρεύματος και την παραγωγή χλωρίου. Η επίλυση έγινε με λεπτό πλέγμα (fine) που περιλαμβάνει 10732 στοιχεία μέσης



Σχήμα 6.6: Κατανομή του pH για τη γεωμετρία A σε δυναμικό 15.5 V και ταχύτητα εισόδου 1 m/s .

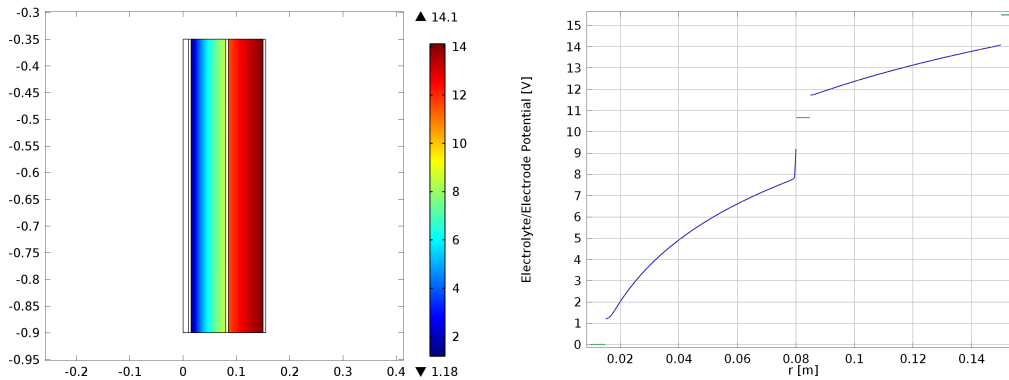
ποιότητας 0.8450 (Σχ. 6.7)



Σχήμα 6.7: Κατανομή του μεγέθους του πλέγματος στη γεωμετρία B για την τριτοταγή κατανομή ρεύματος.

Με εφαρμογή του προγράμματος δυναμικού της Εξ. 5.1 η κατανομή δυναμι-

κού που προέκυψε, φαίνεται να ακολουθεί ποιοτικά την Εξ. 3.21, όπως δίνεται στο Σχ. 6.8.



Σχήμα 6.8: Κατανομή του δυναμικού στη γεωμετρία B για παραδοχή τριτοταγούς κατανομής με εφαρμοζόμενο δυναμικό στα άκρα 15.5 V.

Οι καμπύλες του ηλεκτρικού ρεύματος οξείδωσης παρουσιάζονται στα Σχ. 6.9 και 6.10.

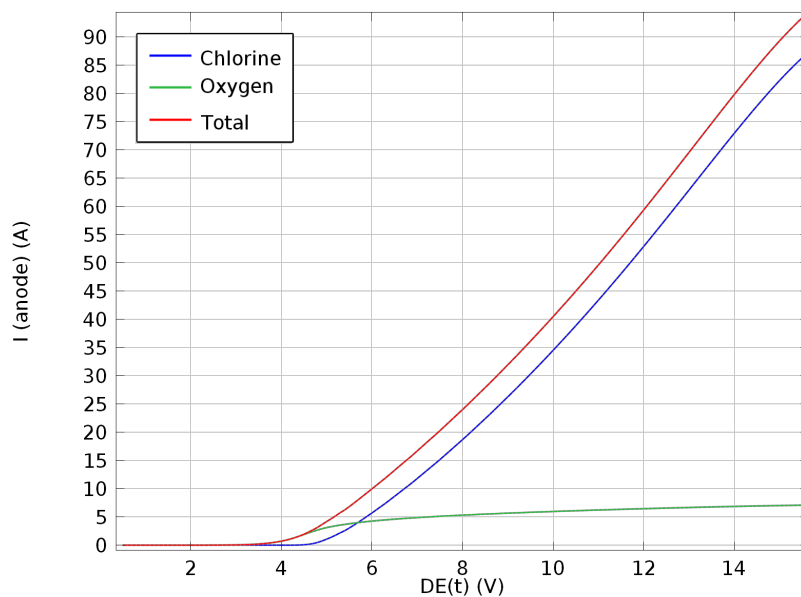
6.3. Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με $N_{bp} = 2$

Στη Γεωμετρία Γ μετά από επίλυση του προβλήματος της τριτοταγούς κατανομής και εφαρμογή δυναμικού που ορίζεται από την Εξ. 5.1 προέκυψαν τα αποτελέσματα που απεικονίζονται. Χρησιμοποιήθηκε κανονικό πλέγμα (normal) με 8.706 στοιχεία μέσης ποιότητας 0.7777, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.12.

Για εφαρμοζόμενο δυναμικό από 0.5 V έως 18.5 V η τελική κατανομή του δυναμικού μέσα στον αντιδραστήρα είναι αυτή που φαίνεται στο Σχ.6.3

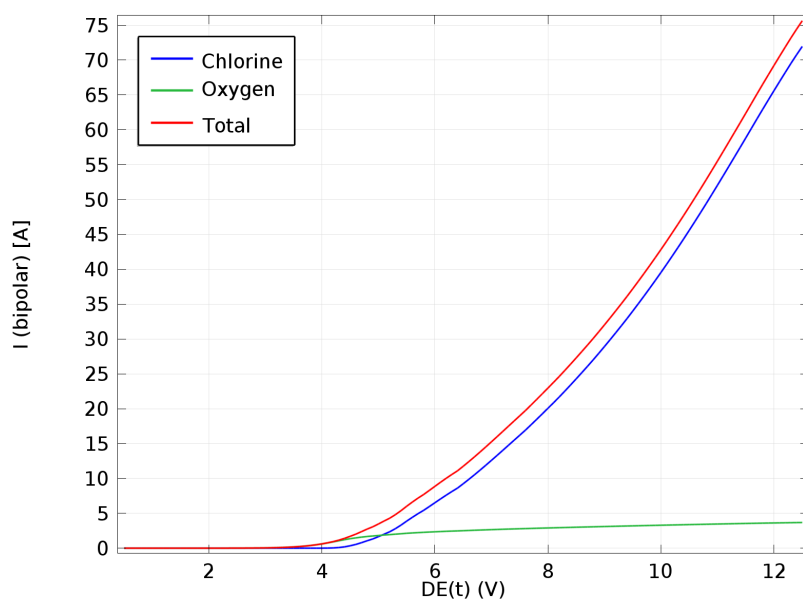
Τα ρεύματα των χημικών ειδών I_{Cl} , I_O και I_H σε κάθε ανοδική επιφάνεια παρουσιάζουν τη μορφή που φαίνεται στα Σχ. 6.16 έως 6.18. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι το ρεύμα οξείδωσης των χλωριόντων μειώνεται κατά μήκος της ακτίνας του αντιδραστήρα. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με την τιμή του ολικού ρεύματος δίνει χαρακτηριστικά σχετικά με την απόδοση των διπολικών ηλεκτροδίων στην παραγωγή χλωρίου.

Για την εύρεση της συγκέντρωσης των ηλεκτροχημικών ειδών απαιτείται η επίλυση του υδροδυναμικού προβλήματος. Με την αντικατάσταση της κατανομής της ταχύτητας (Σχ. 6.3) στην εξίσωση Nernst-Planck προκύπτει η κατανομή των Cl^- όπως φαίνεται στο Σχ. 6.3. Ταυτόχρονα, υπολογίζεται και η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων που παράγονται λαμβάνοντας εικόνα για τις συνθήκες pH που επικρατούν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Σχ. 6.3. Παρατηρείται μάλιστα ότι το pH σε όλες τις ανοδικές επιφάνειες είναι πολύ

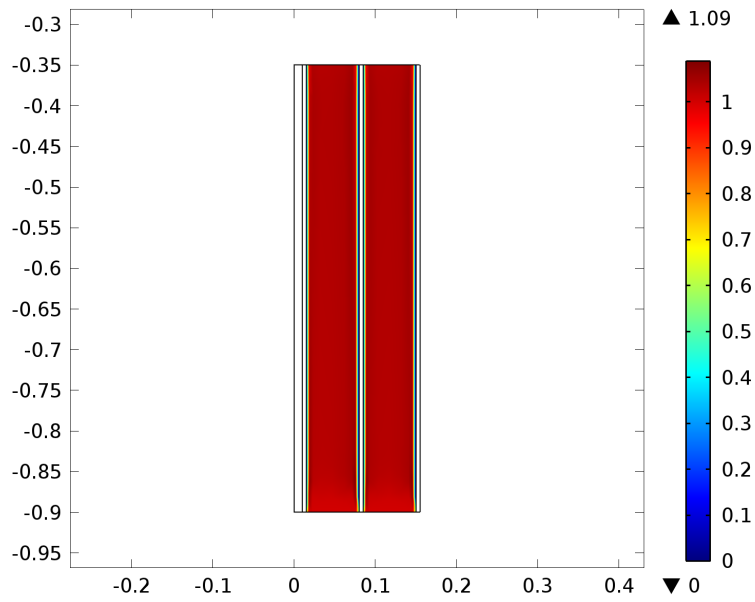


Σχήμα 6.9: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στην άνοδο της γεωμετρίας B. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, υπό συνθήκη τριτοταγούς κατανομής ρεύματος.

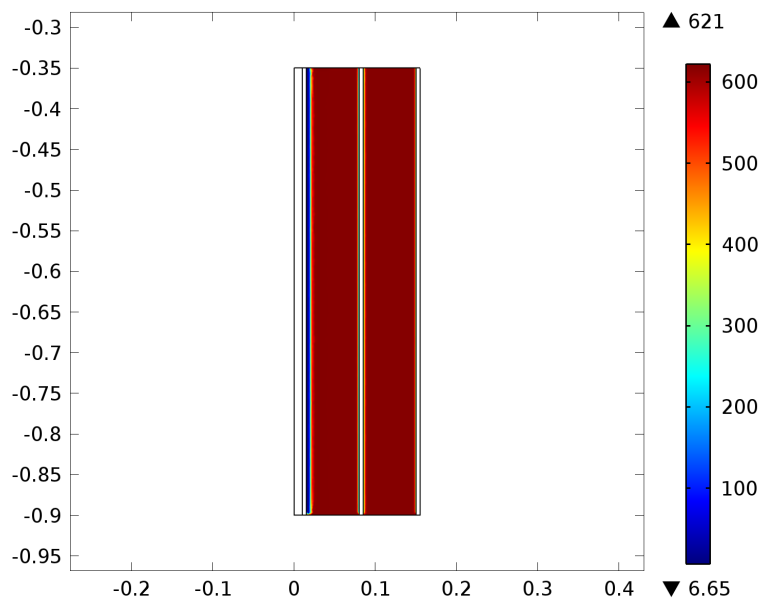
χαμηλό, ενώ αντίθετα στις καθοδικές επιφάνειες υπάρχει αυξημένη παραγωγή OH^- που οδηγούν σε σημαντική αύξηση του.



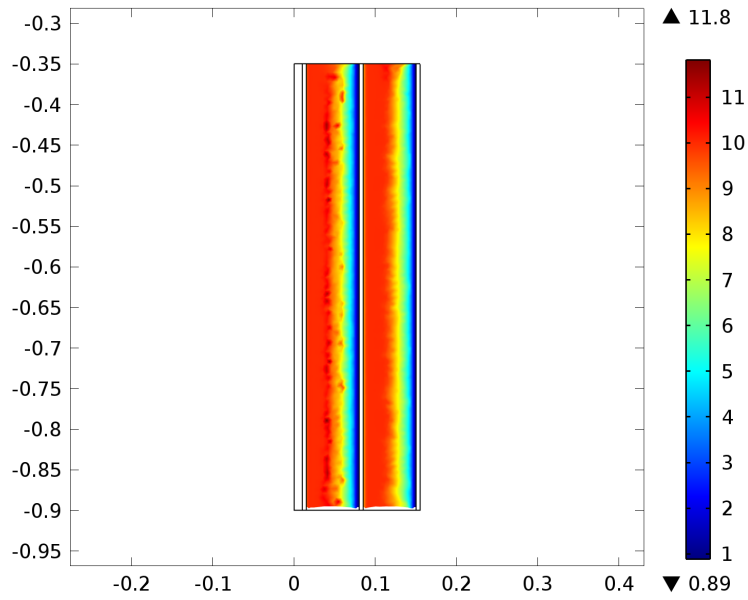
Σχήμα 6.10: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας B. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, υπό συνθήκη τριτοταγούς κατανομής ρεύματος



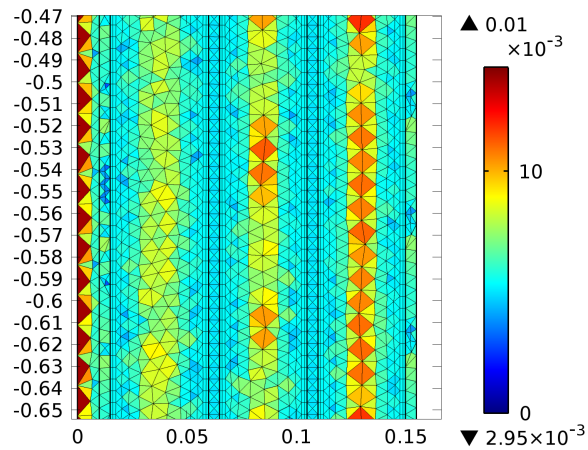
Σχήμα 6.11: Κατανομή της ταχύτητας του ρευστού στη γεωμετρία B με ταχύτητα εισόδου 1 m/s.



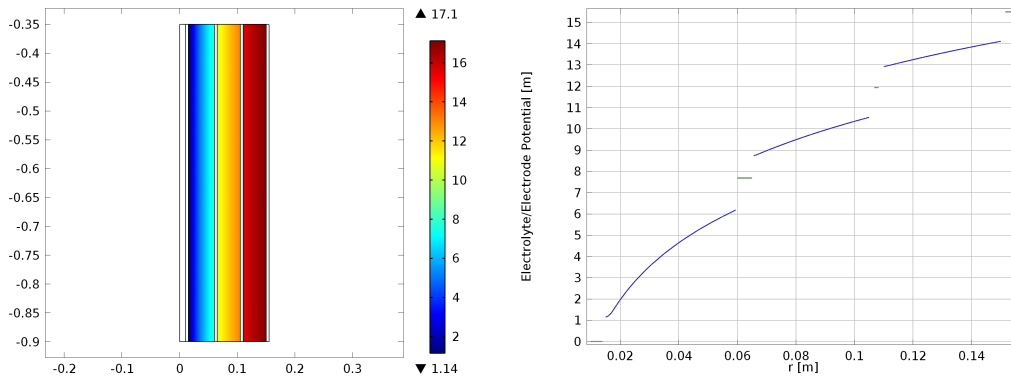
Σχήμα 6.12: Κατανομή χλωριόντων στην τριτοταγή κατανομή για εφαρμοζόμενο δυναμικό.



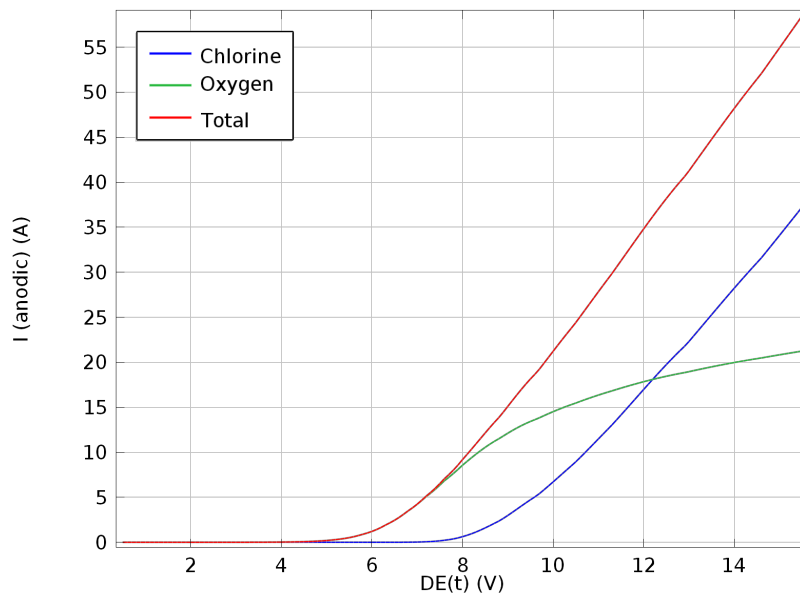
Σχήμα 6.13: Κατανομή του pH στην τριτοταγή κατανομή για εφαρμοζόμενο δυναμικό.



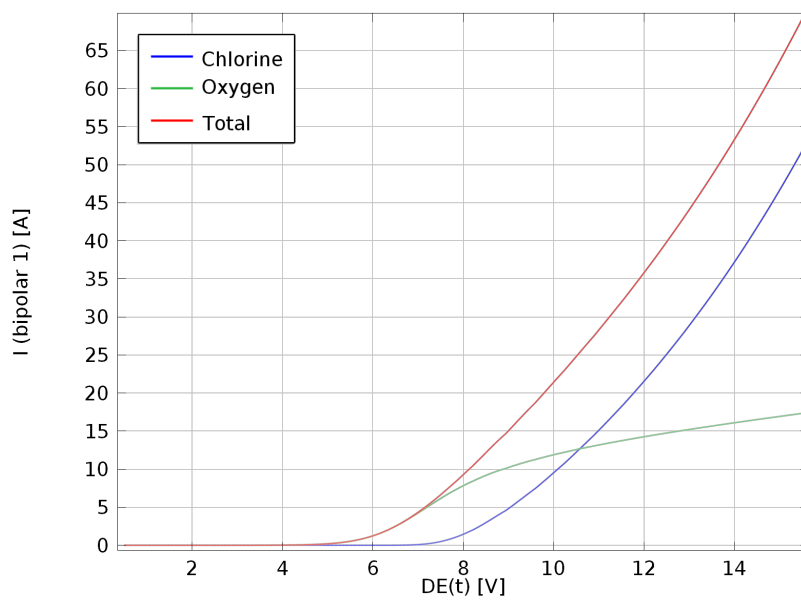
Σχήμα 6.14: Κατανομή μεγέθους του κανονικού πλέγματος (normal) για τη γεωμετρία Γ .



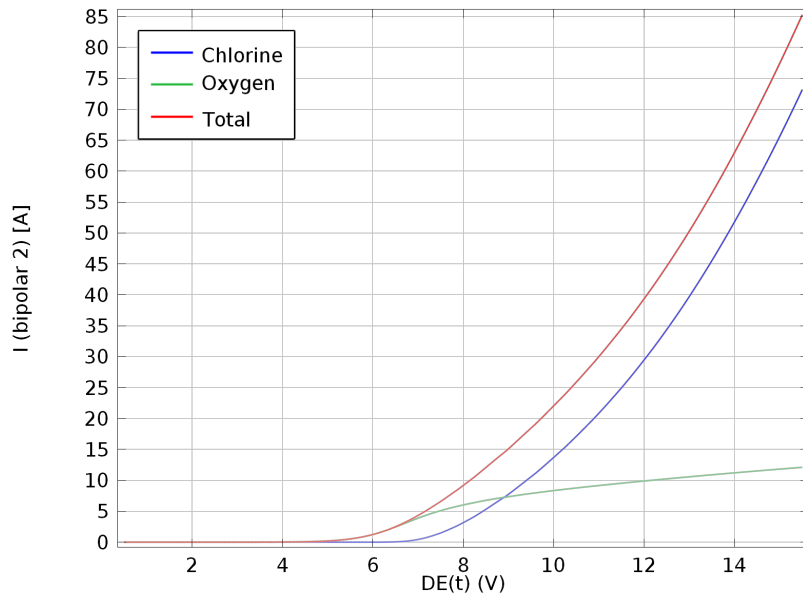
Σχήμα 6.15: Κατανομή δυναμικού στη γεωμετρία Γ για εφαρμοζόμενο δυναμικό 15.5 V για παραδοχή τριτοπαούς κατανομής του ρεύματος



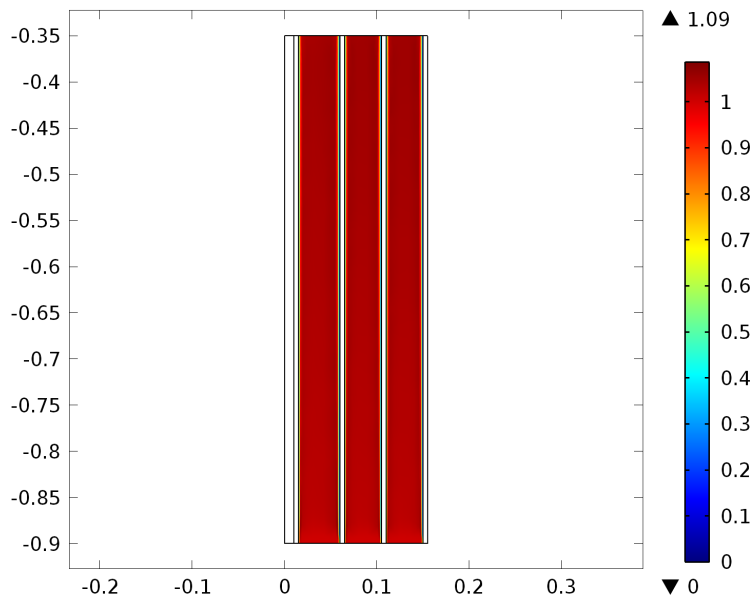
Σχήμα 6.16: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στην άνοδο της γεωμετρίας Γ. Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.



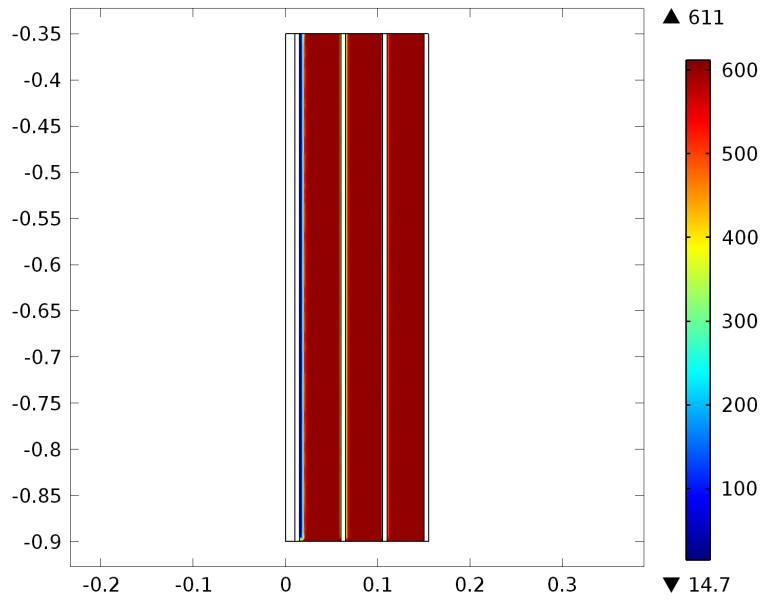
Σχήμα 6.17: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο εξωτερικό διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ . Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.



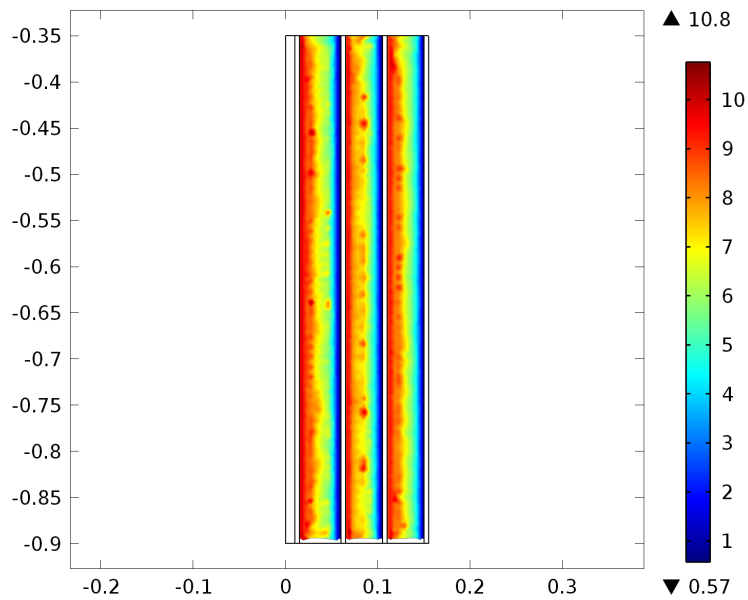
Σχήμα 6.18: Καμπύλη συνάρτησης του ρεύματος σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ΔE , στο εσωτερικό διπολικό ηλεκτρόδιο της γεωμετρίας Γ . Με μπλε απεικονίζεται το ρεύμα οξείδωσης των Cl^- , με πράσινο το ρεύμα οξείδωσης του H_2O και με κόκκινο το ολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα.



Σχήμα 6.19: Κατανομή της ταχύτητας για τη γεωμετρία Γ σε m/s και ταχύτητα εισόδου 1 m/s .



Σχήμα 6.20: Κατανομή της συγκέντρωσης των Cl^- σε mol/m^3 στη γεωμετρία Γ σε δυναμικό 15.5 V και ταχύτητα εισόδου 1 m/s .



Σχήμα 6.21: Κατανομή του pH στη γεωμετρία Γ για ταχύτητα εισόδου 1 m/s.

Κεφάλαιο 7

Σύγκριση των αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

Από την μοντελοποίηση και την υπολογιστική μελέτη αντιδραστήρων χλωρίωσης βασισμένων σε διατάξεις διπολικών ηλεκτροδίων προέκυψαν κάποια σημαντικά στοιχεία που αφορούν τη χρήση των διπολικών ηλεκτροδίων σε διατάξεις ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων και αξίζουν αναφοράς. Επιπλέον η επιλογή του τρόπου μοντελοποίησης ενός αντιδραστήρα μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα και την προσέγγιση του φυσικού φαινομένου. Τα δύο χαρακτηριστικά αυτά θα εξεταστούν παρακάτω ξεχωριστά.

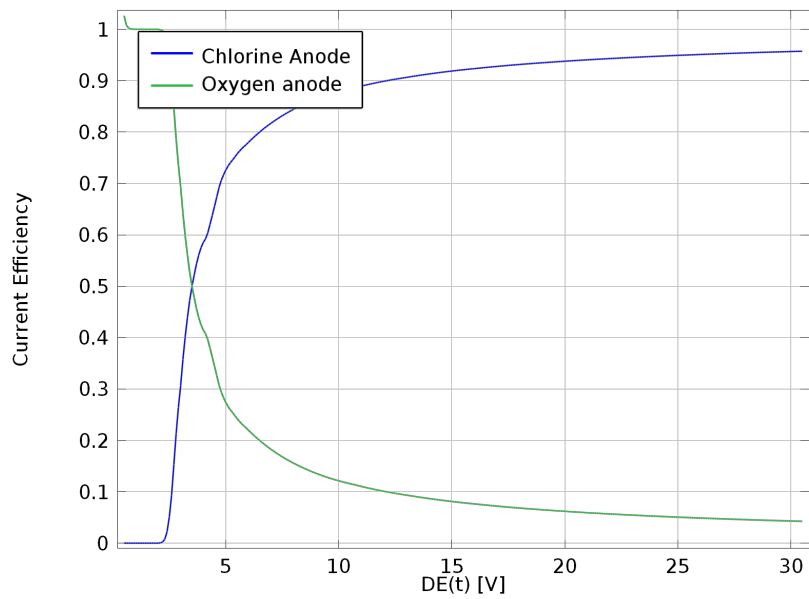
7.1. Επίδραση της παρουσίας διπολικών ηλεκτροδίων σε αντιδραστήρα

Η μελέτη αντιδραστήρων A, B και Γ που πραγματοποιήθηκε στην εργασία αυτή έδωσε σημαντικά στοιχεία σχετικά με τη χρησιμότητα των διπολικών ηλεκτροδίων σε ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες. Όπως παρουσιάστηκε στην ενότητα 3.2.4 η απόδοση της παραγωγής χλωρίου στην παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος για κάθε διεπιφάνεια $2k - 1$ δίνεται από τη σχέση

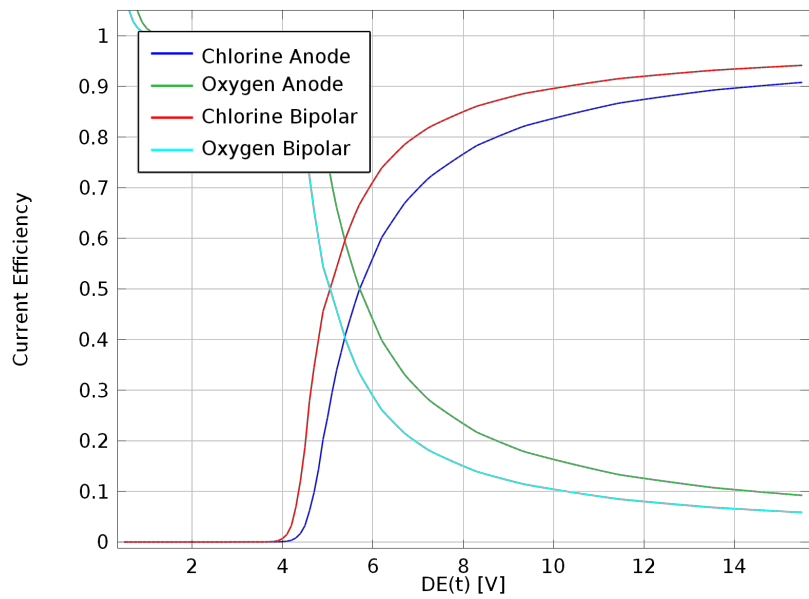
$$\frac{(1 - a_{2k-1})^{\beta_O}}{a_{2k-1}^{\beta_{Cl}}} \frac{I^{\beta_O - \beta_{Cl}}}{(2\pi hr_{2k-1})^{\beta_O - \beta_{Cl}}} = \frac{(i_O^0)^{\beta_O}}{(i_{Cl}^0)^{\beta_{Cl}}} 10^{(E_{eq,Cl} - E_{eq,O})} \quad (7.1)$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι για μείωση της ακτίνας r_{2k-1} , η απόδοση a_{2k-1} που αντιστοιχεί στο ηλεκτρόδιο αυξάνεται. Η διαπίστωση αυτή φαίνεται στα Σχ. 7.1 έως 7.3.

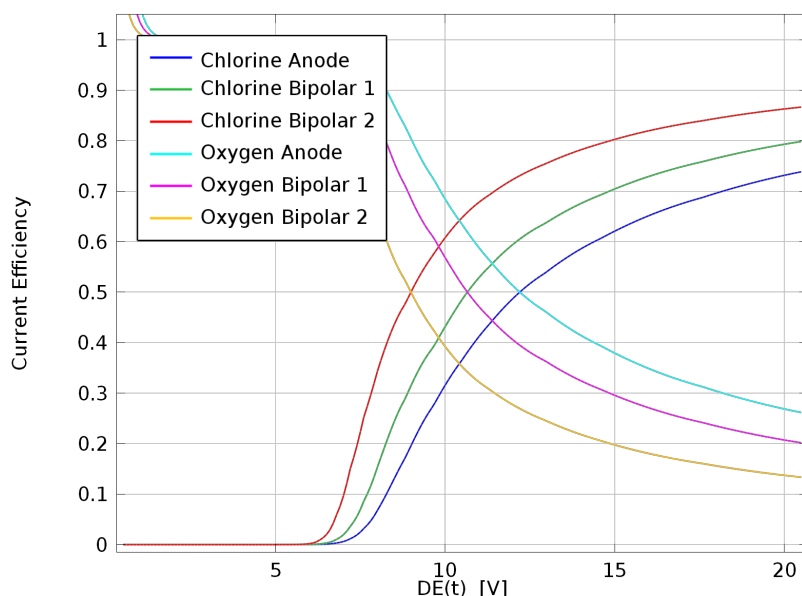
Στα Σχ. 7.1 έως 7.3 η καμπύλη απόδοσης για κάθε διπολικό ηλεκτρόδιο που πλησιάζει τον καθοδικό άξονα φαίνεται ότι παρουσιάζει αύξηση της απόδο-



Σχήμα 7.1: Απόδοση του ρεύματος οξείδωσης των Cl^- και του H_2O στη γεωμετρία Α για παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής



Σχήμα 7.2: Απόδοση του ρεύματος οξείδωσης των Cl^- και του H_2O στη γεωμετρία Β για παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής



Σχήμα 7.3: Απόδοση του ρεύματος οξείδωσης των Cl^- και του H_2O στη γεωμετρία Γ για παραδοχή δευτεροταγούς κατανομής

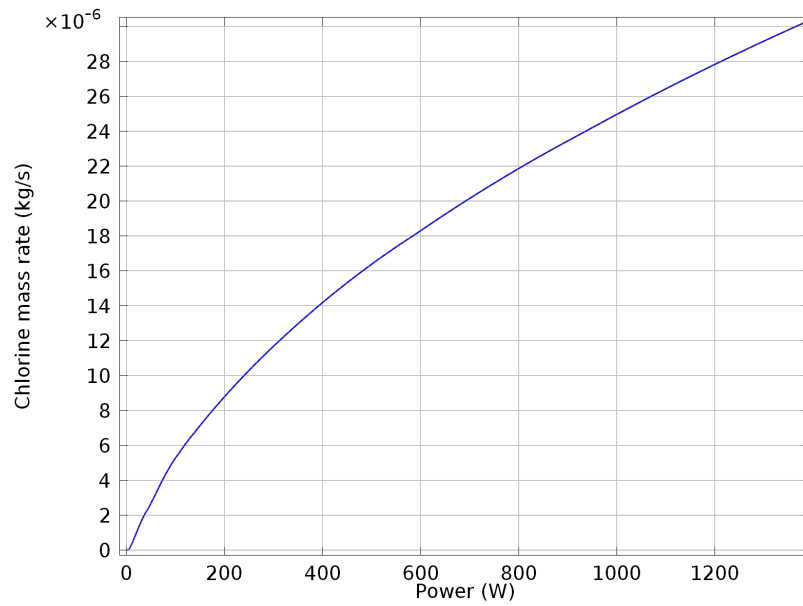
σης του ρεύματος $i_{\text{Cl},k}$ σε χαμηλότερα δυναμικά, καθώς η καμπύλη τείνει πιο γρήγορα στη μονάδα. Αντίστοιχα η καμπύλη απόδοσης του ρεύματος οξείδωσης του νερού ακολουθεί την ανάποδη πορεία αφού για το άθροισμα της ολικής πυκνότητας ρεύματος θα πρέπει να ισχύει

$$i = i_{\text{Cl},k} + i_{\text{O},k} \quad (7.2)$$

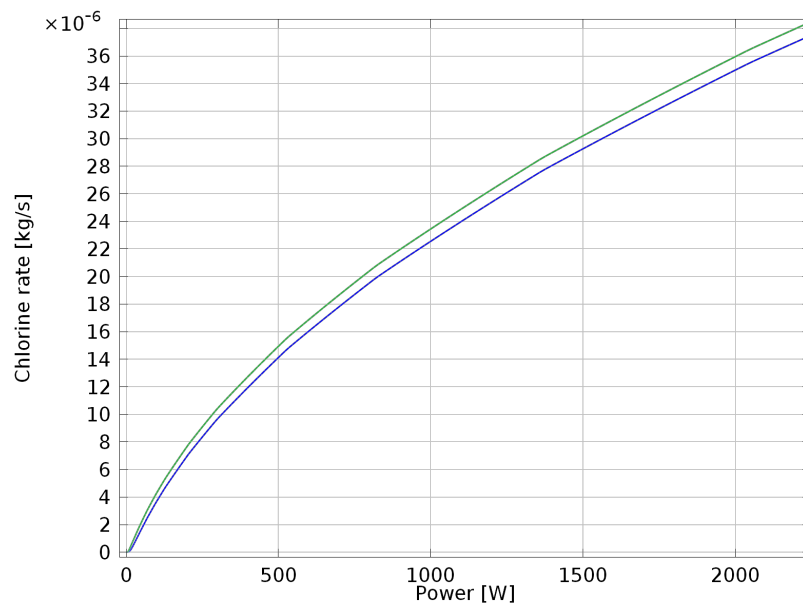
Για λόγους διευκόλυνσης και γρήγορης αναφοράς έγινε συσχέτιση της καταναλισκόμενης ισχύος και του ρυθμού παραγόμενου χλωρίου $\frac{m_{\text{Cl}_2}}{t}$, για κάθε ανοδική επιφάνεια και στις τρεις γεωμετρίες Α, Β και Γ. Οι συσχετίσεις αυτές παρουσιάζονται στα Σχ. 7.4-7.6.

Οι καμπύλες ρυθμού παραγωγής χλωρίου προς το δυναμικό οδηγούν σε αύξηση του συνολικού παραγόμενου χλωρίου στον αντιδραστήρα. Η διαπίστωση αυτή ενισχύεται και από την παρατήρηση της συνολικής συγκέντρωσης εξόδου χλωρίου Cl_2 . Για τις τρεις γεωμετρίες προκύπτει η συγκέντρωση έξοδου που φαίνεται στο Σχ. 7.7.

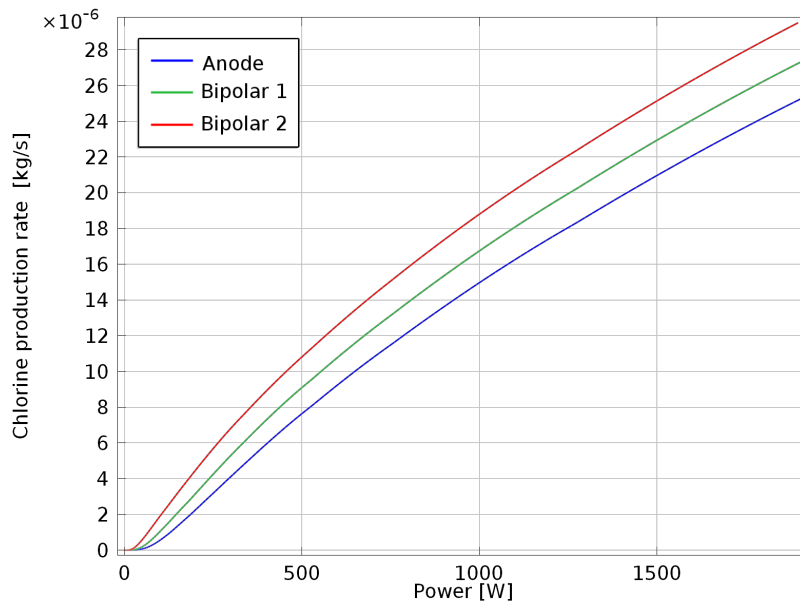
Από το σχήμα προκύπτει ότι η τοποθέτηση διπολικών ηλεκτροδίων σε αντιδραστήρα της ίδιας διάστασης μπορεί να αυξήσει την παραγωγή χλωρίου για την ίδια καταναλισκόμενη ισχύ. Η συνθήκη αυτή όμως δεν ισχύει για πολύ χαμηλά δυναμικά (χαμηλή ισχύς), αφού υπάρχει απαίτηση να ξεπεραστεί κάθε φορά η μη προτιμητέα θερμοδυναμικά αντίδραση των χλωριόντων στην επιφάνεια.



Σχήμα 7.4: Παραγωγή χλωρίου σε kg/s συναρτήσει της ισχύος για τη γεωμετρία A



Σχήμα 7.5: Παραγωγή χλωρίου σε kg/s συναρτήσει της ισχύος για τη γεωμετρία B

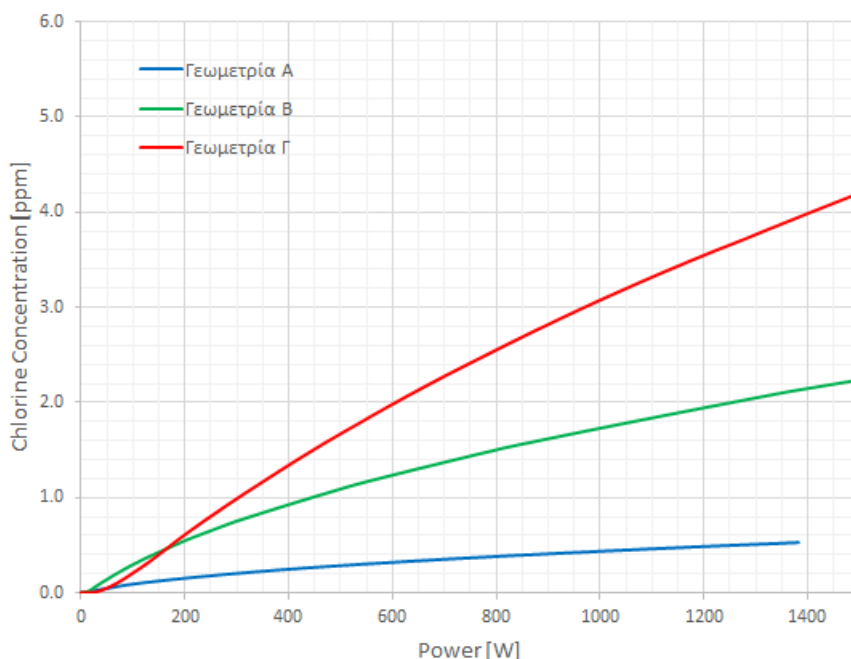


Σχήμα 7.6: Παραγωγή χλωρίου σε kg/s συναρτήσει της ισχύος για τη γεωμετρία Γ

7.2. Σύγκριση της Ανάλυσης Δευτεροταγούς και Τριτοταγούς Κατανομής του Ρεύματος

Στη παρούσα εργασία εκτός από σύγκριση διαφορετικών γεωμετριών αντιδραστήρων έγινε και σύγκριση διαφορετικών τρόπων επίλυσης του ίδιου αντιδραστήρα. Η επιλογή δευτεροταγούς κατανομής για την επίλυση δεν λαμβάνει υπόψιν χαρακτηριστικά όπως η συναγωγή του ρευστού, αλλά είναι σαφώς ταχύτερη για γρήγορους υπολογισμούς και άμεσα αποτελέσματα. Αντίθετα η τριτοταγής κατανομή περιγράφει καλύτερα το φυσικό πρόβλημα, αφού με την εξίσωση Nernst-Planck συμπεριλαμβάνεται ο όρος της συναγωγής λόγω της κίνησης του ρευστού και η διάχυση.

Όσον αφορά την κατανομή του δυναμικού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και οι δύο τρόποι επίλυσης δίνουν παρόμοιες κατανομές δυναμικού όσον αφορά τις οριακές τιμές αλλά και τιμές εσωτερικά του χωρίου του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η επίλυση του προβλήματος τριτοταγούς κατανομής δίνει επιπλέον πληροφορίες για την κατανομή του δυναμικού πλησίον των χωρίων των μεταλλικών ηλεκτροδίων, η οποία συμπεριλαμβάνει και τον όρο της ταχύτητας του ρευστού κοντά στα τοιχώματα. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στα Σχ. 6.8 και 6.3. Παρόλα αυτά ο υπολογισμός του ολικού ρεύματος (για μελέτη της ισχύος) και ο υπολογισμός του ρεύματος οξείδωσης των Cl^- (αντιπροσωπευτικό της παραγωγής Cl_2) διαφέρει για τον ίδιο αντιδραστήρα για τιμές έως 10 A, ανάλο-



Σχήμα 7.7: Παραγωγή χλωρίου σε ppm συναρτήσει της ισχύος για τις γεωμετρίες Α, Β και Γ.

για την περίπτωση. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την επίλυση με τριτοταγή κατανομή ρεύματος, λαμβάνεται υπόψη η κίνηση και η ταχύτητα του ρευστού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και υπάρχει συνέχεια καινούργιος ηλεκτρολύτης που τροφοδοτείται στις ηλεκτροδιακές επιφάνειες. Αντίθετα η δευτεροταγή κατανομή δε λαμβάνει υπόψη την κίνηση ρευστού στο εσωτερικό και μπορεί μόνο να προσεγγίσει επαρκώς το φυσικό πρόβλημα για πολύ χαμηλές ταχύτητες και συνεπώς χαμηλούς όρους συναγωγής.

Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα όμως της τριτοταγούς κατανομής είναι ο υπολογισμός της κατανομής των χλωριόντων και του pH όπως φαίνεται στα Σχ. 6.6, 6.13 και 6.3. Με τον υπολογισμό των μεγεθών αυτών μπορεί να γίνει πρόβλεψη καταβυθίσεων ή αστοχίας του υλικού και να ληφθούν προληπτικά μέτρα σχεδιασμού και αντιμετώπισης. Πιο συγκεκριμένα οι περιοχές υψηλού pH υποδεικνύουν τις περιοχές με μεγαλύτερη πιθανότητα καταβυθίσεων.

Θα πρέπει να συμπληρωθεί σε όλα τα παραπάνω ότι η πληρέστερη μελέτη των αντιδραστήρων Α, Β και Γ θα πρέπει να περιλαμβάνει και άλλους παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του αντιδραστήρα και αποτελούν αντικείμενα μελλοντικής μελέτης, όπως :

- Επίδραση του είδους της ροής (στρωτή ή τυρβώδης).

- Επίδραση του pH (καταβυθίσεις στις καθόδους).
- Επίδραση των φυσαλίδων μέσω “παθητικοποίησης” του ηλεκτροδίου και “φυσικής” συναγωγής (ανάδευση λόγω της έκλυσης φυσαλίδων).
- Επίδραση των αντιδράσεων στην ομογενή φάση.
- Επίδραση της αναγωγής των υποχλωριωδών στην κάθοδο (Εξ. 2.43).

7.3. Συνοπτικά αποτελέσματα

Τα συνοπτικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι τα εξής:

- Η προσομοίωση ενός αντιδραστήρα χλωρίωσης μπορεί να επιτευχθεί, με πολύ λίγες παραδοχές και να παρουσιάσει ένα ρεαλιστικό αποτέλεσμα.
- Η κυλινδρική γεωμετρία του αντιδραστήρα και των ηλεκτροδίων δίνει πολλαπλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συμβατικούς αντιδραστήρες παράλληλων ηλεκτροδίων, λόγω ομαλότερης ροής στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και εξάλειψης του φαινομένου των διαφυγόντων ρευμάτων.
- Η ανταγωνιστική αντίδραση της χλωρίωσης, που είναι η οξειδωση του νερού προς παραγωγή οξυγόνου, μπορεί να περιοριστεί για επαρκώς ανοδικές τιμές δυναμικού και να ευνοηθεί η παραγωγή χλωρίου, που είναι χρήσιμο για την ομογενή αντίδραση.
- Η επίλυση του υπολογιστικού προβλήματος με τη χρήση της παραδοχής δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος αποτελεί μια πολύ καλή προσέγγιση της κατανομής του δυναμικού και έχει πολύ χαμηλό υπολογιστικό κόστος. Επιπλέον με την παραδοχή αυτή, μπορεί να υπάρξει και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από τη σύγκριση τους με τις αναλυτικές εξισώσεις που έχουν παρουσιαστεί στην εργασία.
- Η χρήση της τριτοταγούς κατανομής ρεύματος αποτελεί μια καλή επιλογή για την επίλυση του μοντέλου, αφού δίνει πληροφορίες τόσο για το δυναμικό, την κατανομή του ρεύματος, την απόδοση και την κατανομή των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών στον αντιδραστήρα, επιτρέποντας έτσι την εξαγωγή περισσότερων συμπερασμάτων.
- Η προτεινόμενη γεωμετρία για αύξηση της τιμής της καταναλισκόμενης ισχύος μπορεί να δώσει πολύ υψηλές τιμές απόδοσης σε Cl_2 .

Βιβλιογραφία

- [1] Black & Veatch Corporation, *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, Wiley, New Jersey, 2010.
- [2] F. Mavr , R.K. Anand, D.R. Laws, K.-F. Chow, B.-Y. Chang, J.A. Crooks and R.M. Crooks, Bipolar electrodes: a useful tool for concentration, separation, and detection of analytes in microelectrochemical systems, *Analytical Chemistry*, 82:8766–8774, 2010.
- [3] S.E. Fosdick, K.N. Knust, K. Scida and R.M. Crooks, Bipolar electrochemistry, *Angewandte Chemie*, 52:10438–10456, 2013.
- [4] P. Byrne, E. Fontes, O. Parhammar and G. Lindbergh, A simulation of the tertiary current distribution from a chlorate cell: I. Mathematical model, *Journal of the Electrochemical Society*, 148:D125–D132, 2001.
- [5] F.L. Souza, C. Sa z, M.R.V. Lanza, P. Canizares and M.A. Rodrigo, Is it worth the use of bipolar electrodes in electrolytic wastewater treatment processes?, *Chemical Engineering Journal*, 264:310–315, 2015.
- [6] S. Abderrahmane, A. Humour and L. Ponsonnet, Inactivation of *E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa* by electrochlorination under bipolar pulsed polarization, *Materials Science and Engineering C*, 28:901–905, 2008.
- [7] J. Saha and S.K. Gupta, A novel electro-chlorinator using low cost graphite electrode for drinking water disinfection, *Ionics*, 23:1903–1913, 2017.
- [8] M. Shestakova and M. Sillanp , Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 16:223–238, 2017.
- [9] M.E. Bergmann, T. Iourtchouk, W. Schmidt, J. Hartmann, M. Fischer, G. N sske and B. Gerngross, Laboratory- and technical-scale comparison of chlorate and perchlorate formation during drinking water electrolysis: a field study, *Journal of Applied Electrochemistry*, 45:765–778, 2015.
- [10] S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA, *Electrochimica Acta*, 45:2377–2385, 2000.
- [11] D.M. Novak, B.V. Tilak and B.E. Conway, Fundamental and applied aspects of anodic chlorine production, in J.O'M. Bockris, B.E. Conway

- and R.E. White (eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 14, pp. 195–318, Plenum Press, New York, 1982.
- [12] Aleksandar.R. Zeradjanin, Thorsten Schilling, Sabine Seisel, Michael Bron and Wolfgang Schuhmannää, Visualization of Chlorine Evolution at Dimensionally Stable Anodes by means of Scanning Electrochemical Microscopy, *Analytical Chemistry*, 83:223–238, 2011.
- [13] A. Damjanovic, Mechanistic analysis of oxygen electrode reactions, in J.O'M. Bockris and B.E. Conway (eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 5, pp. 369–483, Plenum Press, London, 1969.
- [14] J. Koryta, J. Dvořák and L.Kavan, *Principles of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1993.
- [15] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy and M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*, Kluwer Academic, New York, 2000.
- [16] L.I. Krishtalik, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, in P. Delehay (ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, chap. Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena, Part III, Effect of the adsorption energy of hydrogen on overvoltage and the mechanism of the cathodic process, pp. 283–339, John Wiley, New York, 1970.
- [17] L.I. Krishtalik, The mechanism of the elementary act of proton transfer in homogeneous electrode reactions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 100:547–561, 1979.
- [18] F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1972.
- [19] U. Landau, Current distribution in electrochemical cells: Analytical and numerical modeling, in M. Schlesinger, R.E. White and C.G. Vayenas (eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 44, pp. 451–501, Springer, New York, 2009.
- [20] J. Newman and K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, Wiley Interscience, New Jersey, 2004.
- [21] T.K. Ross and A.A. Wragg, Electrochemical mass transfer studies in annuli, *Electrochimica Acta*, 10:1093–1106, 1965.

- [22] W.L. Friend and A.B. Metzner, Turbulent heat transfer inside tubes and the analogy among heat, mass and momentum transfer, *A.I.Ch.E. Journal*, 4:393–402, 1958.
- [23] P. Van Shaw, L.P.H. Ress and T.J. Hanratty, Rates of turbulent transfer to a pipe wall in the mass transfer entry region, *A.I.Ch.E. Journal*, 9:362–364, 1963.