



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ  
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

***Διπλωματική Εργασία:***

**Ανάπτυξη και μελέτη ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα,  
βασισμένου σε διπολικά ηλεκτρόδια, για την παραγωγή  
υποχλωριώδους νατρίου.**

**Κουρτέση Γεωργία**

***Επιβλέπων:***

**Επίκουρος Καθηγητής Αντώνης Καραντώνης**

Φεβρουάριος 2018

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ .....</b>	<b>3</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>5</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....</b>	<b>9</b>
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....</b>	<b>11</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>12</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>14</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>15</b>
1. Αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής στην άνοδο και την κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου.....	15
2. Δράσεις που έπονται της οξειδωσης των ανιόντων χλωρίου .....	19
3. Διπολικά ηλεκτρόδια DSA.....	21
4. Εφαρμογές χλωρίου και ενεργού χλωρίου.....	22
5. Κατιονικές μεμβράνες.....	22
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ.....</b>	<b>30</b>
1. Γραμμική βολταμετρία σάρωσης (Μέθοδος Tafel).....	30
2. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.....	30
3. Ηλεκτρόλυση.....	31
4. Διαδικασία τιτλοδότησης για την εύρεση της συγκέντρωσης υποχλωριώδους νατρίου μετά από την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl με ηλεκτρόδια DSA .....	32
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ .....</b>	<b>35</b>
1. Προσομοίωση της δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος σε αντιδραστήρα διπολικού επιπέδου .....	35
2. Μελέτη της κινητικής κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου με τη μέθοδο της γραμμικής βολταμετρίας .....	43
3. Μελέτη της προσρόφησης από τα ηλεκτρόδια DSA με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης .....	50
4. Μελέτη της μεταβολής της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων κατά την ηλεκτρόλυση λόγω της μεταβολής του pH .....	55
5. Μελέτη της ηλεκτρολυτικής παραγωγής χλωρίνης υπό σταθερή απόσταση των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου .....	58
6. Μελέτη της μεταβολής της ισχύος κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίνης .....	62
7. Μελέτη της χρησιμότητας κατιονικών μεμβρανών σε διαχωρισμένο κελί κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίνης .....	75

8. Μελέτη της μεταφοράς αερίου χλωρίου κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίνης .....	83
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>86</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>88</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

<b>A</b>	Εμβαδόν επιφάνειας
<b><math>\alpha</math></b>	Απόδοση ρεύματος
<b><math>C_{Cl}</math></b>	Συγκέντρωση ιόντων χλωρίου
<b><math>C_H</math></b>	Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου
<b><math>E_k</math></b>	Δυναμικό ηλεκτροδίου στη διεπιφάνεια k
<b><math>E_{eq,Cl}</math></b>	Δυναμικό ισορροπίας της αναγωγής χλωριόντων
<b><math>E_{eq,O}</math></b>	Δυναμικό ισορροπίας της αναγωγής του οξυγόνου
<b><math>E_{eq,H}</math></b>	Δυναμικό ισορροπίας της αναγωγής χλωριόντων
<b>F</b>	Σταθερά Faraday
<b>I</b>	Ολικό ρεύμα
<b>i</b>	Ολική πυκνότητα ρεύματος
<b><math>i_{Cl,k}</math></b>	Πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης χλωριόντων στη διεπιφάνεια k
<b><math>i_{O,k}</math></b>	Πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης του νερού στη διεπιφάνεια k
<b><math>i_{H,k}</math></b>	Πυκνότητα ρεύματος αναγωγής του νερού στη διεπιφάνεια k
<b><math>i_{Cl}^0</math></b>	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής οξείδωσης χλωριόντων
<b><math>i_O^0</math></b>	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής οξείδωσης του νερού
<b><math>i_H^0</math></b>	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αναγωγής του νερού
<b>k</b>	Αριθμός διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/διαλύματος
<b>Mr</b>	Μοριακό βάρος
<b>N</b>	Πλήθος χωρίων διαλύματος
<b><math>N_{bp}</math></b>	Πλήθος διπολικών ηλεκτροδίων

$n$	Αριθμός ηλεκτρονίων
$P$	Ηλεκτρική ισχύς
$q$	Ηλεκτρικό φορτίο
$R_{\Omega,k}$	Αντίσταση χωρίου k
$\beta_{Cl}$	Ανοδικός συντελεστής Tafel για την οξείδωση χλωριόντων
$\beta_o$	Ανοδικός συντελεστής Tafel για την οξείδωση του νερού
$\beta_H$	Καθοδικός συντελεστής Tafel για την αναγωγή του νερού
$\eta_{Cl,k}$	Υπέρταση οξείδωσης χλωριόντων στη διεπιφάνεια k
$\eta_{o,k}$	Υπέρταση οξείδωσης του νερού στη διεπιφάνεια k
$\eta_{H,k}$	Υπέρταση αναγωγής του νερού στη διεπιφάνεια k
$\Delta E$	Εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου
$\nu_{Cl}$	Στοιχειομετρικός συντελεστής ιόντων χλωρίου
$\nu_{Cl2}$	Στοιχειομετρικός συντελεστής χλωρίου
$\nu_H$	Στοιχειομετρικός συντελεστής ιόντων υδρογόνου
$\nu_{OH}$	Στοιχειομετρικός συντελεστής ιόντων υδροξυλίου
$\rho$	Πυκνότητα
$\sigma$	Ειδική αγωγιμότητα διαλύματος
$\Phi_{s,k}$	Δυναμικό στη μεταλλική φάση της διεπιφάνειας k
$\Phi_{x,k}$	Δυναμικό στην υγρή φάση της διεπιφάνειας k
$\Phi_x$	Δυναμικό στο διάλυμα
$\Phi_s$	Δυναμικό στο ηλεκτρόδιο

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- 1.1. Εξάρτηση των συγκεντρώσεων των προϊόντων ηλεκτρόλυσης ενός διαλύματος NaCl από την τιμή του pH του διαλύματος.
- 1.2. Κατιονική μεμβράνη ανάμεσα σε ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο.
- 1.3. Σχηματικό διάγραμμα μιας κατιονικής μεμβράνης, όπου εμφανίζεται η πολυμερική μήτρα με τα καθορισμένα αρνητικά φορτία και τα κινητά αντισταθμιστικά ιόντα. Η πυκνότητα των καθορισμένων αρνητικών φορτίων είναι επαρκής ώστε να αποτρέψει τη διέλευση των ανιόντων.
- 2.1. Ηλεκτρολυτική διάταξη διαλύματος χλωριούχου νατρίου, NaCl.
  - 3.1. Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας αποτελείται από N επίπεδα ηλεκτρόδια και N/2 διαμερίσματα. Τα ηλεκτρόδια κυανού χρώματος είναι τα διπολικά και τα ηλεκτρόδια πράσινου και ερυθρού χρώματος είναι το ανοδικό και το καθοδικό.
  - 3.2. Εξάρτηση της έντασης ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση, ΔΕ, για διαφορετικό αριθμό των διπολικών ηλεκτροδίων,  $N_{bp}$ . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι παρατίθενται στον Πίνακα 1.
  - 3.3. Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής χλωρίου, R, από την ηλεκτρική ισχύ, P, για διαφορετικό αριθμό διπολικών ηλεκτροδίων,  $N_{bp}$ . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι εμφανίζονται στον Πίνακα 3.1.
  - 3.4. Μία αντίδραση με 4 διπολικά ηλεκτρόδια. Επάνω: απόδοση έντασης ρεύματος κάθε ανοδικής διεπιφάνειας ως συνάρτηση της έντασης ρεύματος. Κάτω: Επιμέρους εντάσεις ρευμάτων συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.
  - 3.5. Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, pH 2.92 με ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s σε άνοδο DSA. Το (ανοδικό) ρεύμα που εμφανίζεται, του οποίου η εξάρτηση εμφανίζεται με σημεία κυανού χρώματος και καμπύλη προσαρμογής χρώματος ροζ, αντιστοιχεί στην ταυτόχρονη οξείδωση των ιόντων χλωρίου και νερού προς χλώριο και οξυγόνο, αντίστοιχα. Οι καμπύλες δεξιά αντιστοιχούν στην επιμέρους έκλυση αέριου οξυγόνου και αριστερά αυτής στην επιμέρους έκλυση αέριου χλωρίου.
  - 3.6. Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος  $\text{NaClO}_4$ , pH 2.92 και αντίστοιχη καμπύλη Tafel, σε άνοδο DSA. Ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s. Το (ανοδικό) ρεύμα αντιστοιχεί στην οξείδωση του νερού προς οξυγόνο.
  - 3.7. Καμπύλη της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού συναρτήσει του λογαρίθμου της πυκνότητας της έντασης ρεύματος, κατά την οξείδωση διαλύματος  $\text{NaClO}_4$  σε pH 2.92, αντίστοιχη της έκλυσης αέριου οξυγόνου.

- 3.8. Καμπύλη της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης, η οποία οφείλεται αποκλειστικά στην έκλυση χλωρίου,  $\text{Cl}_2$ , δηλαδή στην οξειδωση των ανιόντων χλωρίου που περιέχονται στο υδατικό διάλυμα  $\text{NaCl}$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 2.92.
- 3.9. Καμπύλη Tafel κατά την αναγωγή ιόντων υδρογόνου σε κάθοδο DSA. Ταχύτητα σάρωσης 1mV/s, pH 2.92. Με ερυθρό χρώμα παρουσιάζεται και η προσαρμογή της καμπύλης.
- 3.10. Καμπύλη της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού συναρτήσει του λογαρίθμου της πυκνότητας της έντασης ρεύματος, κατά την αναγωγή διαλύματος  $\text{NaCl}$ , pH 2.92. Με ερυθρό χρώμα παρουσιάζεται και η προσαρμογή της καμπύλης.
- 3.11. Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα 3,5%w/v  $\text{NaCl}$  ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 7 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.
- 3.12. Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα 3,5%w/v  $\text{NaCl}$  ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 2.92 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.
- 3.13. Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα 0.1%w/v  $\text{NaCl}$  και  $\text{NaClO}_4$  ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 7 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.
- 3.14. Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα 0.1%w/v  $\text{NaCl}$  και  $\text{NaClO}_4$  ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 2.92 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.
- 3.15. Καμπύλες της μεταβολής της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L συναρτήσει του χρόνου και για διαφορετικές τιμές pH, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος  $\text{NaCl}$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w.
- 3.16. Καμπύλες της μεταβολής της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε M συναρτήσει του χρόνου και για διαφορετικές τιμές pH, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος  $\text{NaCl}$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w.
- 3.17. Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης σε μονάδες M των υποχλωριώδων ιόντων σε διάλυμα  $\text{NaCl}$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w και pH 6.8, για διαφορετικές τιμές της διερχόμενης έντασης ρεύματος. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου είναι σταθερή, στα 2.5cm. Η καμπύλη με ερυθρό χρώμα αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος,  $I=5.39\text{A}$ , ενώ η καμπύλη με κυανό χρώμα αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος,  $I=5.22\text{A}$ .
- 3.18. Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης σε μονάδες g/L των υποχλωριώδων ιόντων σε διάλυμα  $\text{NaCl}$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w και pH 6.8, για διαφορετικές τιμές της διερχόμενης έντασης ρεύματος. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου είναι σταθερή, στα 2.5cm. Η καμπύλη με ερυθρό χρώμα αντιστοιχεί σε

ένταση ρεύματος,  $I=5.39A$ , ενώ η καμπύλη με κυανό χρώμα αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος,  $I=5.22A$ .

- 3.19. Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης των υποχλωριώδων ιόντων σε μονάδες M σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και pH 6.8, για διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού διπολικού ηλεκτροδίου. Η καμπύλη με κυανό χρώμα αντιστοιχεί σε απόσταση 2.5cm μεταξύ των ηλεκτροδίων, ενώ η καμπύλη με ερυθρό χρώμα σε απόσταση 4.7cm.
- 3.20. Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης των υποχλωριώδων ιόντων σε μονάδες g/L σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και pH 6.8, για διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού διπολικού ηλεκτροδίου. Η καμπύλη με κυανό χρώμα αντιστοιχεί σε απόσταση 2.5cm μεταξύ των ηλεκτροδίων, ενώ η καμπύλη με ερυθρό χρώμα σε απόσταση 4.7cm.
- 3.21. Καμπύλη της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5%w/w και σε pH 6.8, χωρίς τη χρήση ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.
- 3.22. Καμπύλη της έντασης ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5%w/w και σε pH 6.8, με χρήση δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.
- 3.23. Καμπύλες της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης κατά την ηλεκτρόλυση δ/τος NaCl 3.5%w/w και σε pH 6.8, με απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (κυανό χρώμα) και δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (ερυθρό χρώμα).
- 3.24. Καμπύλες της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση δ/τος NaCl 3.5%w/w και σε pH 6.8, με απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (κυανό χρώμα) και δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (ερυθρό χρώμα).
- 3.25. Μεταβολή της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα (κυανό χρώμα) και 1 λεπτό (ερυθρό χρώμα) για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-διερχόμενου ρεύματος.
- 3.26. Μεταβολή της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα (κυανό χρώμα) και 1 λεπτό (ερυθρό χρώμα) για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-διερχόμενου ρεύματος.
- 3.27. Μεταβολή της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, παρουσία δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα (κυανό χρώμα) και 1 λεπτό (ερυθρό χρώμα) για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-διερχόμενου ρεύματος.



- 3.28. Μεταβολή της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, παρουσία δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα (κυανό χρώμα) και 1 λεπτό (ερυθρό χρώμα) για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-διερχόμενου ρεύματος.
- 3.29. Σύγκριση της μεταβολής της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, για την περίπτωση απουσίας (μαύρο χρώμα) και την περίπτωση παρουσίας δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (ερυθρό χρώμα), με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-διερχόμενου ρεύματος.
- 3.30. Σύγκριση μεταβολής της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, για την περίπτωση απουσίας (μαύρο χρώμα) και την περίπτωση παρουσίας δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (ερυθρό χρώμα), με χρόνο παραμονής 1 λεπτό για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-διερχόμενου ρεύματος.
- 3.31. Καμπύλη της μεταβολής της συγκέντρωσης των υποχλωριώδων ιόντων σε M συναρτήσει της ισχύος σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.
- 3.32. Καμπύλη μεταβολής της συγκέντρωσης των υποχλωριώδων ιόντων σε g/L συναρτήσει της ισχύος σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.
- 3.33. Καμπύλη της έντασης του ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης για το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, σε pH 6 με τη χρήση κατιονικής μεμβράνης.
- 3.34. Καμπύλη της πυκνότητας της έντασης ρεύματος ανά ηλεκτρόδιο DSA συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης για το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος NaCl περιεκτικότητας 3.5% w/w σε pH 6, με τη χρήση κατιονικής μεμβράνης.
- 3.35. Καμπύλη της μεταβολής της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, με ρύθμιση του pH του ανοδικού διαμερίσματος της ηλεκτρολυτικής διάταξης στο 10.7 και χρήση κατιονικής μεμβράνης.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- 3.1. Παράμετροι για τη δευτεροταγή διανομή έντασης ρεύματος.
- 3.2. Αποτελέσματα πειραμάτων φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης διαλυμάτων 3.5%w/v NaCl ιοντικής ισχύος 0.122 και 0.1%w/v NaCl και NaClO<sub>4</sub> ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 2.92 και 7 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.
- 3.3. Μετρήσεις των χρονικών διαστημάτων, της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L και M και της διερχόμενης έντασης ρεύματος, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w , σε pH 0.9.
- 3.4. Μετρήσεις των χρονικών διαστημάτων, της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L και M και της διερχόμενης έντασης ρεύματος, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w , σε pH 1.97.
- 3.5. Μετρήσεις των χρονικών διαστημάτων, της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L και M και της διερχόμενης έντασης ρεύματος, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w , σε pH 6.8.
- 3.6. Μετρήσεις των χρονικών διαστημάτων, της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L και M και της διερχόμενης έντασης ρεύματος, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w , σε pH 12.
- 3.7. Πειραματικά στοιχεία χρόνου, συγκέντρωσης, έντασης ρεύματος και απόστασης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.
- 3.8. Πειραματικά στοιχεία χρόνου, συγκέντρωσης, έντασης ρεύματος και απόστασης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.
- 3.9. Πειραματικά στοιχεία χρόνου, συγκέντρωσης, έντασης ρεύματος και απόστασης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.
- 3.10. Πειραματικά στοιχεία χρόνου, συγκέντρωσης, έντασης ρεύματος και απόστασης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.
- 3.11. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος χωρίς χρήση ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.
- 3.12. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος με χρήση δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.

- 3.13. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, διερχόμενης έντασης ρεύματος και ισχύος για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, απουσία ενδιάμεσων ηλεκτροδίων με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα σε κάθε εφαρμογή.
- 3.14. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, διερχόμενης έντασης ρεύματος και ισχύος για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, απουσία ενδιάμεσων ηλεκτροδίων με χρόνο παραμονής 1 λεπτό σε κάθε εφαρμογή.
- 3.15. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, διερχόμενης έντασης ρεύματος και ισχύος για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, παρουσία δύο ενδιάμεσων ηλεκτροδίων με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα σε κάθε εφαρμογή.
- 3.16. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, διερχόμενης έντασης ρεύματος και ισχύος για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, παρουσία δύο ενδιάμεσων ηλεκτροδίων με χρόνο παραμονής 1 λεπτό σε κάθε εφαρμογή.
- 3.17. Μετρήσεις της εφαρμοζόμενης τάσης, της διερχόμενης έντασης του ρεύματος, της υπολογισμένων τιμών ισχύος και των συγκεντρώσεων των υποχλωριώδων ιόντων σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.
- 3.18. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, έντασης ρεύματος και χρόνου ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl 3.5%w/w σε pH 6.
- 3.19. Πίνακας τιμών εφαρμοζόμενης τάσης και έντασης ρεύματος για το πείραμα ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl 3.5% w/w με pH 6.
- 3.20. Πίνακας τιμών εφαρμοζόμενης τάσης, πυκνότητας έντασης ρεύματος και επιφάνειας ηλεκτροδίων DSA για το πείραμα ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w με pH 6.
- 3.21. Πίνακας τιμών εφαρμοζόμενης τάσης, πυκνότητας έντασης ρεύματος και καταμέτρησης χρόνου για το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος NaCl περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία που παρουσιάζεται στη συνέχεια ξεκίνησε από το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017 στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα, πρωτίστως, να ευχαριστήσω τον επιβέποντα καθηγητή κύριο Αντώνη Καραντώνη, καθώς η παρούσα εργασία εκπονήθηκε με τη διαρκή βοήθεια και συμβολή του σε όποιο θέμα με απασχόλησε όλη αυτήν την περίοδο.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, και ιδιαίτερα τους: Γιάννη Αντωνόπουλο, Δημήτρη Ζουράρη και Γιώργο Στέφα, αφού ήταν παρόντες κάθε φορά που χρειάστηκα τη βοήθεια τους.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου, οι οποίοι ήταν δίπλα μου σε όλη αυτή τη διαδικασία, όπως και σε καθετί σημαντικό, και τους φίλους μου, εντός αλλά και εκτός της Σχολής, που με στήριξαν τα τελευταία χρόνια κατά τη φοίτησή μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε η προσπάθεια για την ανάπτυξη ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, βασισμένου σε διπολικά ηλεκτρόδια DSA, με σκοπό την αποδοτική παραγωγή υδατικού διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου, από την ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριώχου νατρίου 3.5% w/v, για τεχνολογίες απολύμανσης. Αρχικά, μελετήθηκε η κινητική των αντιδράσεων, οι οποίες και λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση ενός διαλύματος χλωριούχου νατρίου μέσω της τεχνικής της γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης. Η διαδικασία είχε ως σκοπό τον προσδιορισμό των συντελεστών Tafel για την παραγωγή οξυγόνου και χλωρίου στην άνοδο και την παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο, καθώς και της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής για κάθε αντίδραση. Έπειτα, μελετήθηκαν τα διπολικά ηλεκτρόδια DSA του εμπορίου, ώστε να διαπιστωθεί, εάν συντελείται προσρόφηση από αυτά, των ιόντων χλωρίου του διαλύματος, μέσω της τεχνικής της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Με το πέρας των διεργασιών αυτών, ξεκίνησαν τα πειράματα ηλεκτρόλυσης με τη χρήση διαφόρων διατάξεων (αυτοσχέδιων αντιδραστήρων) και εξαρτημάτων. Πρώτον, σε κυλινδρική διάταξη χωρητικότητας ενός λίτρου με τη χρήση ενός ανοδικού και ενός καθοδικού ηλεκτροδίου DSA, όπως και μιας πηγής έντασης ρεύματος, εξετάστηκε η επίδραση του pH του αρχικού διαλύματος στην παραγωγή υποχλωριώδων ανιόντων. Στα διαλύματα χλωριούχου νατρίου προς ηλεκτρόλυση ρυθμίστηκαν διαδοχικά τέσσερις διαφορετικές τιμές pH και διαπιστώθηκε πως η μέγιστη συγκέντρωση που επιτυγχάνεται με την ηλεκτρόλυση είναι κοινή περίπου στα 7g/L, ενώ μεταβάλλεται ο ρυθμός παραγωγής των υποχλωριώδων ανιόντων. Δεύτερον, σε παρόμοια κυλινδρική διάταξη με την προηγούμενη, χωρητικότητας 250ml, μελετήθηκε η παραγωγή υποχλωριώδων ανιόντων υπό την επίδραση της απόστασης του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου. Διαπιστώθηκε μέσω της μεταβολής της απόστασης αυτής και με τη διατήρηση των υπόλοιπων συνθηκών κοινών, πως όσο μειώνεται η απόσταση τόσο αυξάνεται η παραγωγή υποχλωριώδων ανιόντων. Παρ' όλα αυτά όμως, ο ρυθμός παραγωγής τους παραμένει ο ίδιος. Τρίτον, εξετάστηκε για το σύστημα, η επίδραση της εφαρμοζόμενης ισχύος στο ρυθμό παραγωγής, για τις περιπτώσεις αρχικά της χρήσης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου DSA στη διάταξη των 250ml και στη συνέχεια της χρήσης δύο επιπρόσθετων ηλεκτροδίων DSA ενδιάμεσα των προηγούμενων. Με τη διαρκή αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης και συνεπώς της διερχόμενης έντασης ρεύματος, προέκυψε μικρότερη αύξηση του ρυθμού παραγωγής υποχλωριωδών συναρτήσει της ισχύος, για την περίπτωση παρουσίας των δύο ενδιάμεσων ηλεκτροδίων. Επειδή το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίφαση με το αποτέλεσμα που προέκυψε από τη θεωρητική και προσομοιωτική προσέγγιση, την οποία προαναφέραμε, επαναλήφθηκε η συγκεκριμένη πειραματική σειρά. Επιλέχθηκε να τεθεί χρόνος αναμονής μεταξύ των εφαρμοζόμενων τάσεων 30 δευτερολέπτων και ενός λεπτού. Και το αναμενόμενο αποτέλεσμα, δηλαδή η μεγαλύτερη αύξηση του ρυθμού παραγωγής λόγω αύξησης της ισχύος με τη χρήση δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, προέκυψε για χρόνο αναμονής ενός λεπτού και για τιμές ισχύος άνω των 50 Watt. Τέταρτον, πραγματοποιήθηκε μία πειραματική σειρά σε ηλεκτρολυτικό κελί διαχωρισμένο με μία κατιονική μεμβράνη, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης αυτής στην απόδοση της παραγωγής υποχλωριώδων ανιόντων στο διάλυμα. Από τα πειράματα που διεξήχθησαν προέκυψε πως η χρήση της κατιονικής μεμβράνης έχει ως αποτέλεσμα τουλάχιστον την τριπλάσια απόδοση σε σχέση με την ηλεκτρόλυση κατά την απουσία της.

Τέλος, το ανοδικό διαμέρισμα του μεμβρανικού ηλεκτρολυτικού κελιού συνδέθηκε μέσω ενός σωλήνα με ένα δοχείο διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου. Σκοπός ήταν η μεταφορά στο δοχείο του παραγόμενου αέριου χλωρίου στην άνοδο της διάταξης, το οποίο δεν είχε υδρολυθεί στο ανοδικό διαμέρισμα. Η μεταφορά και η υδρόλυση επιτεύχθηκαν και η συγκέντρωση υποχλωριώδων ανιόντων, στο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, προέκυψε περίπου στα 4.8g/L.

## ABSTRACT

In the course of this diploma thesis, an attempt was made to develop an electrochemical reactor, based on bipolar DSA electrodes, so as to produce, with maximum efficiency, sodium hypochlorite solution, by electrolyzing 3.5% w/v sodium chloride solution for decontamination technologies. The kinetics of the reaction was studied initially, which take place during the electrolysis of a sodium chloride solution, using the technique of linear scanning voltammetry. The purpose of this process was to determine the Tafel coefficients for the production of oxygen and chlorine (anodic electrode) and the production of hydrogen (cathode), as well as the exchange current density for each of these reactions. Thereafter, the commercial bipolar electrodes (DSA) were studied to determine whether there was detected adsorption of the chloride ion, using the technique of the electrochemical impedance spectroscopy. After the completion of the processes mentioned above, electrolysis experiments were initiated, using various devices (improvised reactors) and components. Firstly, in a one liter cylindrical device, with an anodic and a cathodic electrode as well as a current source, was examined the effect of the pH of the initial solution on the production of hypochlorite anions. In the sodium chloride solutions, four different pH values were examined and it was found that the maximum concentration, achieved by the electrolytic process, is common at about 7g/L, while the rate of the production of hypochlorite anions changes. Secondly, in a similar cylindrical configuration (capacity 250ml), was studied the production of hypochlorite anions under the influence of the distance between the anodic and the cathodic electrode. Changing the distance while keeping steady the conditions of the experiment, it was found that as the distance decreases, the hypochlorite anion production increases. Nevertheless, the production rate seems to remain the same. Thirdly, the effect of the applied power on the production rate was examined, in two different cases. First, using the anodic and the cathodic DSA electrodes during the electrolysis, and then, using two additional DSA electrodes in-between. With the constant increase of the applied voltage and as a consequence, of the current, a smaller increase in the hypochlorite production rate as a function of the power occurred, in the case of the presence of the two intermediate electrodes. This result is in contradiction to the outcome of the theoretical and simulatory approach, so the experimental series was repeated. Two different waiting times of thirty seconds and one minute were set between the applied voltages. And the expected result was given for the one minute waiting time and for power values above 50 Watt. This result was the higher increase of the production rate due to the increase in power, in the case of the two intermediate electrodes. Fourthly, a series of experiments were performed in an electrolytic cell, separated by a cation membrane, in order to study its effect on the output of the hypochlorite anion production in the solution. From the experiments which were carried out, it was shown that the use of the cation membrane results in at least a threefold output compared to the output in its absence. Finally, the anodic compartment of the membrane electrolytic cell was connected via a tube to a sodium hydroxide solution vessel. The purpose was to transfer the chlorine gas produced at the anode, which had not been hydrolysed, to the vessel. The transfer and hydrolysis were achieved and the concentration of hypochlorite anions in the sodium hydroxide solution was about 4.8g/L.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλεκτροχημική παραγωγή χλωρίνης μέσω της ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού (3.5%w/v NaCl) είναι μια από τις σημαντικότερες διεργασίες στη χημική βιομηχανία και ανήκει στις πρώτες κινήσεις προς εμπορική εκμετάλλευση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε μεγάλη κλίμακα.

Η πρόσφατη ανάπτυξη των λεγόμενων διπολικών ηλεκτροδίων DSA (που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία «chloralkali») έχει κινητοποιήσει το ενδιαφέρον για την κατανόηση της κινητικής για την παραγωγή χλωρίνης, όπως και για την ανάπτυξη άλλων «μη μεταλλικών επιφανειών» για διάφορα είδη αντιδράσεων που εκτελούνται με ηλεκτρόδια.

Από την πλευρά της θεμελιώδους ηλεκτροχημείας, η αντίδραση παραγωγής Cl<sub>2</sub> (στην άνοδο) έχει κάποια ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά:

- από στοιχειομετρικής πλευράς, είναι μια από τις απλούστερες αντιδράσεις παραγωγής αερίων όπως η παραγωγή υδρογόνου H<sub>2</sub> στην κάθοδο με απαιτούμενη αποφόρτιση δύο ανιόντων χλωρίου που οδηγεί στο σχηματισμό ενός διατομικού μορίου μετά από μια χημική/ηλεκτροχημική αντίδραση ανασυνδυασμού.
- διεξάγεται με αποδόσεις φορτίου Coulomb περίπου 96%, εκτός από τα αραιωμένα διαλύματα ανιόντων χλωρίου (Cl<sup>-</sup>) όπου μπορεί να παραχθεί κάποια ποσότητα αερίου οξυγόνου (O<sub>2</sub>) και οξειδίων χλωρίου.
- είναι μια ανοδική αντίδραση με παρόμοια μηχανικά χαρακτηριστικά με εκείνα της καθοδικής αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου (H<sub>2</sub>), για την οποία και υπάρχουν πολλές πληροφορίες περί θεμελιώδους κινητικής και ηλεκτροκατάλυσης.
- όπως και στην αντίδραση παραγωγής αερίου υδρογόνου (H<sub>2</sub>), η κινητική της εν λόγω αντίδρασης είναι ευαίσθητη στις ηλεκτροκαταλυτικές και προσροφητικές ιδιότητες του υλικού του ανοδικού ηλεκτροδίου. Επηρεάζει και το αντιδραστήριο ανιόν χλωρίου, Cl<sup>-</sup>, όπως και το ενδιάμεσο Cl<sup>·</sup>.
- καθώς είναι μια ανοδική αντίδραση, διεξάγεται όπως αναμένεται σε υδατικό διάλυμα επάνω σε επιφάνειες ηλεκτροδίων που είναι κατά κάποιο τρόπο επικαλυμμένες ή μερικώς επικαλυμμένες με ηλεκτρολυτικά σχηματισμένο φιλμ οξειδίου, ή σε μερικές περιπτώσεις ένα ειδικά σχηματισμένο (για παράδειγμα θερμικά) φιλμ οξειδίου, όπως συμβαίνει και με τα διπολικά ηλεκτρόδια DSA.

#### **1. Αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στην άνοδο και την κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου**

Σε έναν αντιδραστήρα ηλεκτρόλυσης διαλύματος χλωριούχου νατρίου λαμβάνουν χώρα τρεις αντιδράσεις στο ανοδικό και το καθοδικό ηλεκτρόδιο.

Στην άνοδο επιτελούνται η οξείδωση των ανιόντων χλωρίου και η οξείδωση του νερού (διαλύτης) ως εξής:





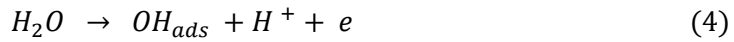
Στη δε κάθοδο επιτελείται η αναγωγή του νερού (διαλύτης):



### Μηχανισμός οξείδωσης του νερού

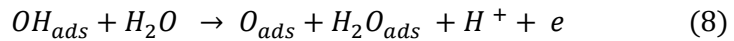
Όσον αφορά στην οξείδωση του νερού προς οξυγόνο που λαμβάνει χώρα στην άνοδο του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, οι συνηθέστεροι από τους προτεινόμενους μηχανισμούς είναι οι δύο ακόλουθοι.

- i. Ο μηχανισμός οξειδίου που αποτελείται από τρία στάδια:



Εκ των οποίων αποκλειστικά το πρώτο στάδιο είναι ηλεκτροχημικό.

- ii. Ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός οξειδίου που αποτελείται επίσης από τρία στάδια:



Εκ των οποίων το πρώτο και το δεύτερο στάδιο είναι ηλεκτροχημικά.

Όσον αφορά στους ανοδικούς συντελεστές Tafel για το οξυγόνο, αυτοί μεταβάλλονται σύμφωνα με το ελέγχον, το βραδύτερο δηλαδή, στάδιο του εκάστοτε μηχανισμού. Επομένως, για τον πρώτο μηχανισμό οξειδίου οι δοθείσες τιμές είναι  $\beta_0 = 0.118V$ ,  $\beta_0 = 0.029V$  ή  $\beta_0 = 0.114V$ , εάν το ελέγχον στάδιο είναι το πρώτο, το δεύτερο ή το τρίτο αντίστοιχα. Και για το δεύτερο, ηλεκτροχημικό μηχανισμό οξειδίου οι τιμές είναι  $\beta_0 = 0.118V$ ,  $\beta_0 = 0.039V$  ή  $\beta_0 = 0.114V$ , εάν το ελέγχον στάδιο είναι το πρώτο, το δεύτερο ή το τρίτο αντίστοιχα. Ακόμη, οι τιμές για την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής,  $i_0^0$ , κυμαίνονται σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές πηγές από  $1 \times 10^{-9} A/cm^2$  έως  $3 \times 10^{-5} A/cm^2$ .

### Μηχανισμός αναγωγής του νερού

Όσον αφορά στην αναγωγή του νερού προς υδρογόνο που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα είναι ευρέως γνωστοί δύο μηχανισμοί.

- i. Ο μηχανισμός Volmer-Tafel

Σε όξινα διαλύματα:



Και σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα:



Εκ των οποίων το πρώτο στάδιο είναι ηλεκτροχημικό.

ii. Ο μηχανισμός Volmer-Heyrovský

Σε όξινα διαλύματα:



Και σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα:



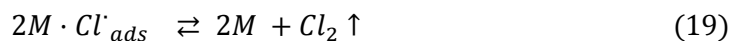
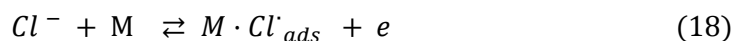
Και τα δύο στάδια του μηχανισμού αυτού είναι ηλεκτροχημικά.

Όσον αφορά στους καθοδικούς συντελεστές Tafel για το υδρογόνο, για το μηχανισμό Volmer-Tafel η τιμή είναι  $\beta_H = 0.029V$ , όπου βάσει πειραμάτων το δεύτερο στάδιο είναι βραδύ και ελέγχον. Ενώ για το μηχανισμό Volmer-Heyrovský η τιμή είναι  $\beta_H = 0.118V$  όπου βάσει πειραμάτων το πρώτο στάδιο είναι βραδύ και ελέγχον. Ακόμη, η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής,  $i_0^0$ , εμφανίζει μέγιστη τιμή  $i_H^0 = 4.5 \times 10^{-4} A/cm^2$  σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου.

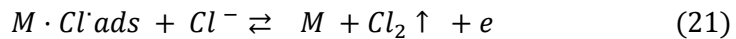
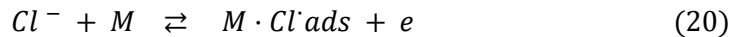
### Μηχανισμός οξειδωσης των ιόντων χλωρίου

Τα στάδια της ανοδικής παραγωγής χλωρίου είναι ανάλογα με εκείνα της καθοδικής παραγωγής υδρογόνου, εκτός από το γεγονός ότι τα στάδια αποφόρτισης ιόντων είναι ανοδικά και όχι καθοδικά. Ακόμη, το αντιδρών ιόν,  $Cl^-$ , μπορεί να χημειοροφείται πιο ισχυρά από το  $H_3O^+$  υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Στη συνέχεια παρατίθενται πιθανά στάδια και μηχανισμοί σε επιφάνειες μετάλλων ή μεταλλικών οξειδίων.

i. Μηχανισμός I



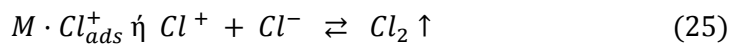
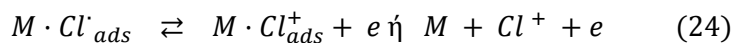
ii. Μηχανισμός II (όπου το 2ο στάδιο είναι ταχύτερο από το 1ο στάδιο του μηχανισμού I)



Αυτά τα στάδια είναι αντίστοιχα των μηχανισμών Volmer-Tafel και Volmer-Heyrovský για την παραγωγή υδρογόνου.

Ένας τρίτος τύπος μηχανισμού προτάθηκε από τους Krishtalik et al. βασισμένος στην πιθανότητα σχηματισμού του ιόντος  $Cl^+$ .

iii. Μηχανισμός III



Πρέπει βέβαια να ελεγχθεί και η ικανότητα προσαρμογής αυτών των μηχανισμών στην κινητική συμπεριφορά της ανοδικής παραγωγής χλωρίου.

Σε σύγκριση με το εύρος της δημοσιευμένης δουλειάς που υφίσταται για την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου, υπάρχει λιγότερο δημοσιευμένο υλικό για τους μηχανισμούς της αντίδρασης παραγωγής χλωρίου. Παρά το γεγονός αυτό όμως, τα τελευταία χρόνια έχουν εμφανιστεί αρκετές σημαντικές δημοσιεύσεις για την ανοδική παραγωγή χλωρίου σε ηλεκτρόδια διαφόρων υλικών, με έμφαση στην ανάλυση των μηχανισμών της. Σχετική έρευνα έχει επίσης δημοσιευθεί για τη συζευγμένη αντίδραση κατανάλωσης  $Cl_2$ , που παρουσιάζει ενδιαφέρον όχι μόνο μηχανικά αλλά και πρακτικά σε θέματα όπως η τεχνολογία κυψελών καυσίμων  $H_2-Cl_2$  και δευτερεύοντα συστήματα μπαταριών μετάλλων- $Cl_2$ .

Επίσης, η ερμηνεία των πειραματικών κινητικών δεδομένων είναι περισσότερο περίπλοκη από την αντίστοιχη για την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου για τους ακόλουθους λόγους:

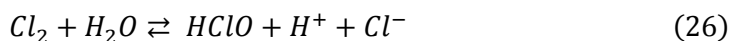
- Η παρουσία φιλμ οξειδίων.
- Η μεταβολή των καταλυτικών ιδιοτήτων τους σε συνάρτηση με το δυναμικό και το χρόνο.
- Η προσρόφηση των χλωριόντων και η πιθανή ενσωμάτωσή τους στα υπό ανάπτυξη φιλμ οξειδίων.
- Η μερική διάλυση του φιλμ οξειδίων ή/και του μεταλλικού υποστρώματος.

Έτσι, όσον αφορά στους ανοδικούς συντελεστές Tafel για το χλώριο, οι τιμές αυτών που εμφανίζονται συννηθέστερα είναι  $\beta_{Cl} = 0.029V$  ή  $\beta_{Cl} = 0.039V$ . Ακόμη, οι τιμές για την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, οι οποίες μεταβάλλονται βάσει του υλικού της χρησιμοποιούμενης ανόδου, κυμαίνονται από  $i_{Cl}^0 = 2.5 \times 10^{-4} A/cm^2$  έως  $i_{Cl}^0 = 4 \times 10^{-2} A/cm^2$ .

Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως έχει πραγματοποιηθεί θεωρητική μελέτη για την επίδραση του pH στην κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα με την υδρόλυση του χλωρίου, η οποία παρατίθεται αμέσως μετά.

## 2. Δράσεις που έπονται της οξείδωσης των ανιόντων χλωρίου

Οι δύο αντιδράσεις που μελετώνται είναι οι εξής:



Όπου  $K_1 = 4.2 \times 10^{-4}$ .



Όπου  $K_2 = 3.4 \times 10^{-8}$ .

Οι εκφράσεις των σταθερών ισορροπίας διατυπώνονται ως εξής:

$$K_1 = \frac{[HClO][H^+][Cl^-]}{[Cl_2]} \quad (28)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HClO]} \quad (29)$$

Επομένως,

$$K_1 K_2 = \frac{[OCl^-][H^+]^2[Cl^-]}{[Cl_2]} \quad (30)$$

Ακόμη, η αρχική, συνολική ποσότητα του χλωρίου είναι:

$$[Cl_2]^0 = [Cl_2] + [HClO] + [OCl^-] \quad (31)$$

ενώ τα ποσοστά των συγκεντρώσεων του δεξιού μέλους είναι:

I.

$$\begin{aligned} \frac{[Cl_2]}{[Cl_2]^0} &= \frac{[Cl_2]}{[Cl_2] + [HClO] + [OCl^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[HClO]}{[Cl_2]} + \frac{[OCl^-]}{[Cl_2]}} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+][Cl^-]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2[Cl^-]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{10^{-pH}[Cl^-]} + \frac{K_1 K_2}{10^{-2pH}[Cl^-]}} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{K_1 10^{pH}}{[Cl^-]} + \frac{K_1 K_2 10^{2pH}}{[Cl^-]}} \end{aligned} \quad (32)$$

II.

$$\begin{aligned}\frac{[HClO]}{[Cl_2]^0} &= \frac{[HClO]}{[Cl_2] + [HClO] + [OCl^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[Cl_2]}{[HClO]} + \frac{[OCl^-]}{[HClO]}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[H^+][Cl^-]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} = \frac{1}{1 + \frac{[Cl^-]}{K_1 10^{pH}} + K_2 10^{pH}}\end{aligned}\quad (33)$$

$$\begin{aligned}\frac{[OCl^-]}{[Cl_2]^0} &= \frac{[OCl^-]}{[Cl_2] + [HClO] + [OCl^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[Cl_2]}{[OCl^-]} + \frac{[HClO]}{[OCl^-]}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2[Cl^-]}{K_1 K_2}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{10^{pH} K_2} + \frac{[Cl^-]}{10^{2pH} K_1 K_2}}\end{aligned}\quad (34)$$

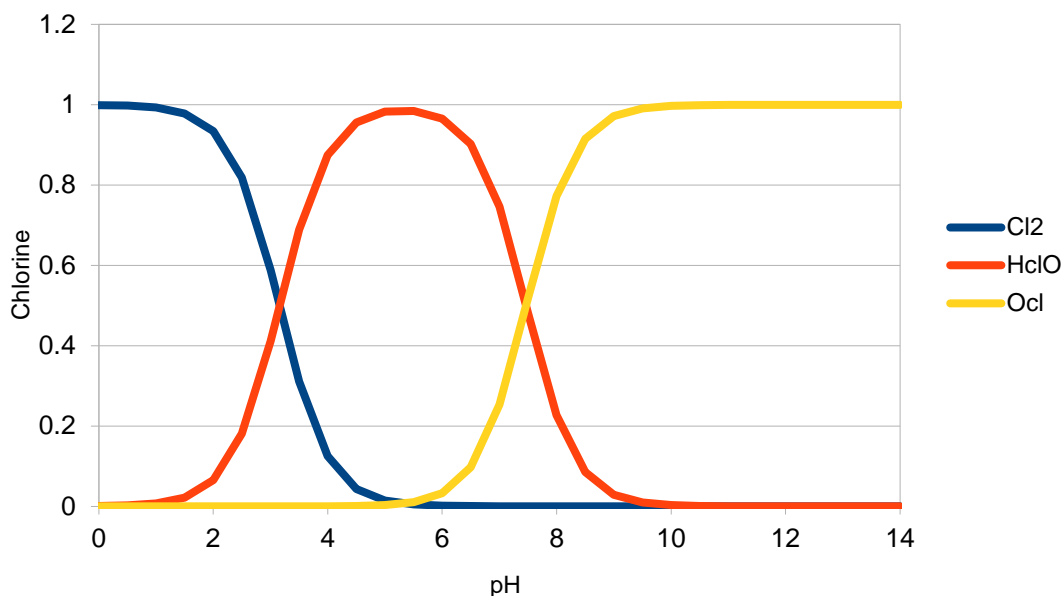
Συνοψίζουμε λοιπόν τις τελικές σχέσεις που προέκυψαν από τους υπολογισμούς:

$$\frac{[Cl_2]}{[Cl_2]^0} = \frac{1}{1 + \frac{K_1 10^{pH}}{[Cl^-]} + \frac{K_1 K_2 10^{2pH}}{[Cl^-]}}\quad (35)$$

$$\frac{[HClO]}{[Cl_2]^0} = \frac{1}{1 + \frac{[Cl^-]}{K_1 10^{pH}} + K_2 10^{pH}}\quad (36)$$

$$\frac{[OCl^-]}{[Cl_2]^0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{10^{pH} K_2} + \frac{[Cl^-]}{10^{2pH} K_1 K_2}}\quad (37)$$

Βάσει λοιπόν των εξισώσεων (35), (36) και (37) και για δεδομένη συγκέντρωση ανιόντων χλωρίου,  $[Cl^-]$ , προκύπτει το διάγραμμα του Σχ.1.1.



**Σχήμα 1.1.** Εξάρτηση των συγκεντρώσεων των προϊόντων ηλεκτρόλυσης ενός διαλύματος NaCl από την τιμή του pH του διαλύματος.

### 3. Διπολικά ηλεκτρόδια DSA

Τα ηλεκτρόδια DSA, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική πηγή Bockris (1982), αποτελούνται από υπόστρωμα τιτανίου επικαλυμμένο με μίγμα οξειδίου του τιτανίου και οξειδίου του ρουθινίου ( $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2$ ), που περιέχει έως και 50mol% οξειδίου πολύτιμων μετάλλων, με το φορτίο αυτών να ποικίλλει από 5 έως 20  $\text{g/m}^2$ . Η ακριβής σύνθεση της επικάλυψης των εμπορικών ηλεκτροδίων DSA παραμένει μυστική και αυτά τα καλύμματα παρασκευάζονται συνήθως με την τεχνική θερμικής αποσύνθεσης.

Η προαναφερθείσα τεχνική, την οποία αρχικά περιέγραψε ο Beer στο άρθρο του South African Patent No. 680,834, ξεκινά με την επεξεργασία του υποστρώματος τιτανίου σε θερμό υδατικό οξαλικό οξύ, την οποία ακολουθεί καθαρισμός με υπερήχους σε νερό. Αφού το ηλεκτρόδιο στεγνώσει, ένα διάλυμα που περιέχει 6,2ml βουτυλικής αλκοόλης, 0,4ml από 36% υδροχλωρικό οξύ και 1g  $\text{RuCl}_3$  χρησιμοποιείται ώστε να βουτηχτεί η καθαρή πλάκα τιτανίου και να θερμανθεί σε αέρα σε θερμοκρασία 300-500°C σε 1-5 λεπτά. Το προκύπτον ηλεκτρόδιο έχει σύνθεση 70 mol% οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) και 30 mol% οξειδίου του ρουθινίου ( $\text{RuO}_2$ ) στο φιλμ.

Τα ηλεκτρόδια DSA παρουσιάζουν γενικά μεγάλο χρόνο ζωής στα εμπορικά κελιά της βιομηχανίας «chloralkali». Παρόλα αυτά, έχει επίσης αναπτυχθεί μια διαδικασία ανανέωσης, ώστε οι άνοδοι να επαναχρησιμοποιηθούν και επιτυγχάνεται:

1. με καθαρισμό σε τήγμα  $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$  (λόγος 2:1 σε 450°C),
2. με επανεπικάλυψη ή αφαίρεση του «χαλαρού» μέρους του υλικού και χάραξη σε υδροχλωρικό οξύ 20% για 5 λεπτά σε 100°C, ή
3. με επανεπικάλυψη με διαλύματα που περιέχουν ρουθίνιο, Ru.

Επικαλύψεις με βάση το οξείδιο του ρουθινίου,  $\text{RuO}_2$ , οι οποίες παρασκευάζονται με την τεχνική θερμικής αποσύνθεσης, έχουν εξεταστεί εκτενώς υπό διάφορες οπτικές γωνίες.

Οι επικαλύψεις με βάση το οξείδιο του ρουθινίου και το οξείδιο του τιτανίου ( $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$ ) είναι πολυκρυσταλλικές και δομικά πολύπλοκες. Το καταλυτικό στρώμα αποτελείται ουσιαστικά από ένα μίγμα  $\text{TiO}_2+\text{RuO}_2$ . Το οξείδιο του ρουθινίου και το οξείδιο του τιτανίου υπάρχουν ως στερεά διαλύματα στο καταλυτικό στρώμα, εφόσον αποτελούν μεταλλικές δομές με πανομοιότυπα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά ακολουθώντας τους νόμους "Ruthery".

Η εξέταση του συστήματος  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Cl}$  με περίθλαση ακτίνων X και φασματοσκοπία μικροακτίνων, δείχνει ότι συνυπάρχει με ανατασικής μορφής στερεά διαλύματα στην πλευρά του οξειδίου του τιτανίου και με καθαρό οξείδιο του ρουθινίου από πλευράς  $\text{RuO}_2$ , όπου οι φάσεις παρουσιάζουν ελαττωματική δομή και μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας.

Οι επικαλύψεις εμφανίζουν κρυσταλλική πλευρά 100-500Å σε θερμοκρασιακό εύρος καύσης 300-700°C και οι μετρήσεις ηλετροχημικής επιφάνειας και BET υποδεικνύουν μεγάλη πραγματική επιφάνεια, δηλαδή περίπου 200 τετραγωνικά εκατοστά ανά φαινόμενο τετραγωνικό εκατοστό, όπου η ακριβής τιμή δίνεται ως συνάρτηση της θερμικής επεξεργασίας και της σύνθεσης του επικαλύμματος.

Οι μελέτες φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X των φιλμ ηλεκτροδίων οξειδίων του ρουθινίου και των φιλμ οξειδίων του ρουθινίου και τιτανίου, πριν και μετά την ανοδική πόλωση σε υδατικό διάλυμα  $\text{NaCl}$  (4M), αποκαλύπτουν μια ελαττωματική δομή δύο διαφορετικών ειδών, ανιόντων χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ) και προσροφημένα άτομα χλωρίου στις επιφάνειες.

Μελέτες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείχνουν μια μικροκρυσταλλική επιφάνεια που αποτελείται από διακριτά μέρη και η οποία επίσης προκύπτει ως αποτέλεσμα των παραγόντων που λαμβάνουν μέρος κατά την παρασκευή τους. Αυτή η δομή πιθανότατα σχηματίζεται από τη συρρίκνωση του όγκου λόγω διαφορών στους συντελεστές θερμικής διαστολής και οδηγεί στη μεγάλη επιφάνεια και τη μικροκρυσταλλικότητα των επικαλυμμάτων.

Το καθαρό οξείδιο του ρουθινίου είναι μεταλλικός αγωγός με αγωγιμότητα  $2-3 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ το οξείδιο του τιτανίου είναι ένας μονωτής με αγωγιμότητα  $10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Παρ'όλα αυτά τα μίγματα οξειδίου ρουθινίου και τιτανίου εμφανίζουν ποικιλία ως προς τα χαρακτηριστικά αγωγιμότητας από τα μέταλλα έως τους ημιαγωγούς τύπου-n. Αυτή η ευρεία ποικιλία φαίνεται να προέρχεται από την έλλειψη σαφών πειραματικών δεδομένων. Πρόσθετες μελέτες απαιτούνται για την εξακρίβωση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των επικαλυμμάτων  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  που σχηματίζονται στα υποστρώματα τιτανίου.

#### **4. Εφαρμογές χλωρίου και ενεργού χλωρίου**

Το καθαρό χλώριο βρίσκεται ως αέριο ( $\text{Cl}_2$ ) στην ατμόσφαιρα.

Η ενεργός χλωρίνη ή το ενεργό χλώριο αναφέρεται στο σύνολο του χλωρίου που βρίσκεται σε ένα διάλυμα, είτε ως μοριακό χλώριο ( $\text{Cl}_2$ ), είτε ως υποχλωριώδες οξύ ( $\text{HOCl}$ ), είτε τέλος ως υποχλωριώδη ιόντα ( $\text{OCl}^-$ ). Ακόμη, η ενεργός χλωρίνη ή το ενεργό χλώριο καλούνται και ως «χλώριο», όταν πρόκειται για διαλύματα.

Το ενεργό χλώριο και συνεπώς τα εν λόγω χλωροπαράγωγα εμφανίζουν πολλαπλές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση της υγιεινής και καθίστανται απαραίτητα για την επεξεργασία των υδάτων, όπως για την απολύμανση των βιομηχανικών υπολειμμάτων και τον καθαρισμό της πισίνας. Ακόμη, λόγω των αποχρωματιστικών ιδιοτήτων του, εφαρμόζεται για τη λεύκανση σε βαμβάκι, λευκά είδη, χαρτοπολλτό και άλλα είδη. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανική παραγωγή οργανικών ενώσεων, όπως είναι ο τετραχλωράνθρακας, το χλωροβενζόλιο, η συνθετική γλυκερίνη και άλλες.

Τώρα θα αναλυθεί η απολυμαντική του δράση όσον αφορά στις ακόλουθες κατηγορίες βάσει της βιβλιογραφικής πηγής Black (2010):

#### 1. Χρήση ενεργού χλωρίου ως βιοκτόνου

Τα ισχυρά οξειδωτικά χαρακτηριστικά του ενεργού χλωρίου το καθιστούν εξαιρετικό βιοκτόνο, ικανό να καταστρέφει τις μεμβράνες βακτηριακών κυττάρων και οξειδώνει ένζυμα και πρωτεΐνες. Το ενεργό χλώριο, το οποίο αποτελείται από χλώριο,  $Cl_2$ , υποχλωριώδες οξύ,  $HOCl$ , και υποχλωριώδη ιόντα,  $OCl^-$ .

Παρόλο που το χλώριο είναι πολύ αποτελεσματικό βακτηριοκτόνο, ο ρυθμός και η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης καθορίζονται ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών και του υδάτινου περιβάλλοντός τους. Η αποτελεσματικότητα του χλωρίου ως βιοκτόνου αποδείχθηκε στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα μέσω της απολύμανσης του νερού με χλώριο. Αυτή η ενέργεια μείωσε δραστικά τα ποσοστά τυφοειδούς πυρετού και χολέρας.

#### 2. Χρήση ενεργού χλωρίου για την αδρανοποίηση πρωτοζώων

Το χλώριο είναι ένα αποτελεσματικό απολυμαντικό για ορισμένες κύστες πρωτοζώων, αλλά δεν έχουν επίδραση σε άλλα. Παραδείγματος χάριν, έχει σημαντική αποτελεσματικότητα στα παθογενή πρωτόζωα *Giardia*, ενώ απαιτείται 200 φορές μεγαλύτερο ποσοστό ώστε να είναι αποτελεσματικό έναντι των παθογόνων πρωτοζώων *Cryptosporidium parvum* oocysts.

#### 3. Χρήση ενεργού χλωρίου ως ιοκτόνου

Όλα τα επιφανειακά ύδατα ενδέχεται να περιέχουν διάφορους ανθρώπινους εντεροϊούς. Όπως και στην περίπτωση των πρωτοζώων, το ενεργό χλώριο δύναται να αδρανοποιήσει αποτελεσματικά τους εντεροϊούς.

#### 4. Απολύμανση του πόσιμου νερού με ενεργό χλώριο

Η απολύμανση του πόσιμου νερού με τη χρήση χλωρίου έχει μεγάλο αντίκτυπο στη δημόσια υγεία, λόγω της ελαχιστοποίησης των υδατογενών ασθενειών. Τα προτερήματα της χρήσης χλωρίου στο νερό είναι αρκετά. Επιτυγχάνεται ο έλεγχος της ανάπτυξης των άλγεων, αποφράσσονται τα φίλτρα και εμποδίζεται η κροκίδωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα της πρόληψη της σηψαιμίας στις λεκάνες καθίζησης και τον έλεγχο του χρωμάτων στο νερό από την οργανική ύλη. Επιπροσθέτως, ανακαλύφθηκε πως η χρήση χλωρίου στο νερό ελέγχει τα επίπεδα μαγγανίου. Πιο συγκεκριμένα, η συνεχής τροφοδότηση χλωρίου στο φίλτρο οδηγεί στην απομάκρυνση του μαγγανίου.



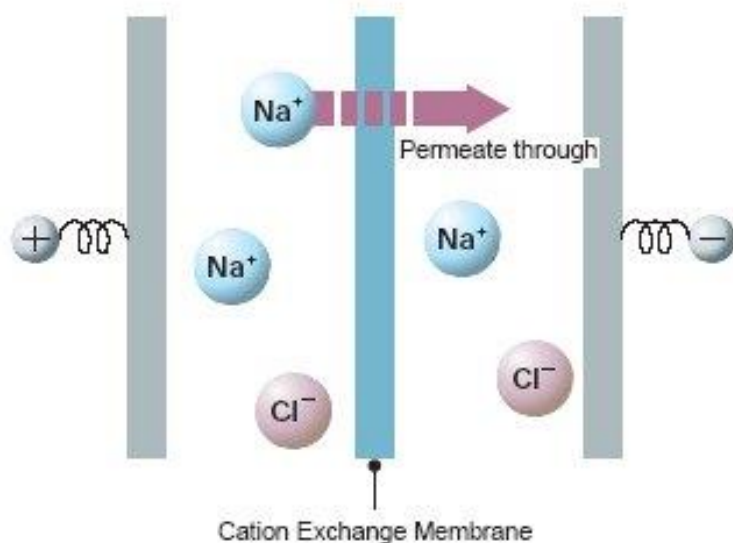
Το χλώριο λοιπόν εφαρμόζεται τόσο για πρωτοταγή όσο και για δευτεροταγή απολύμανση. Κατά την πρωτοταγή απολύμανση, εφαρμόζεται χλώριο σε φιλτραρισμένο νερό για τον απαραίτητο χρόνο. Η δευτεροταγής μέθοδος απολύμανσης αντιστοιχεί στη μεταφορά απολυμαντικού, είτε ενεργού χλωρίου είτε συνδυασμένης χλωρίνης, στο σύστημα διανομής. Και τα δύο δύναται να μεταφερθούν σε ακριβείς δόσεις προκειμένου να επιτευχθεί η απολύμανση.

## 5. Κατιονικές μεμβράνες

Όσον αφορά στην ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου και χλωρίνης στο βιομηχανικό χώρο, εντοπίζεται πολύ συχνά η χρήση μεμβρανών ιοντοεναλλαγής, η οποία και αποσκοπεί στη αύξηση της απόδοσης της παραγωγικής διαδικασίας.

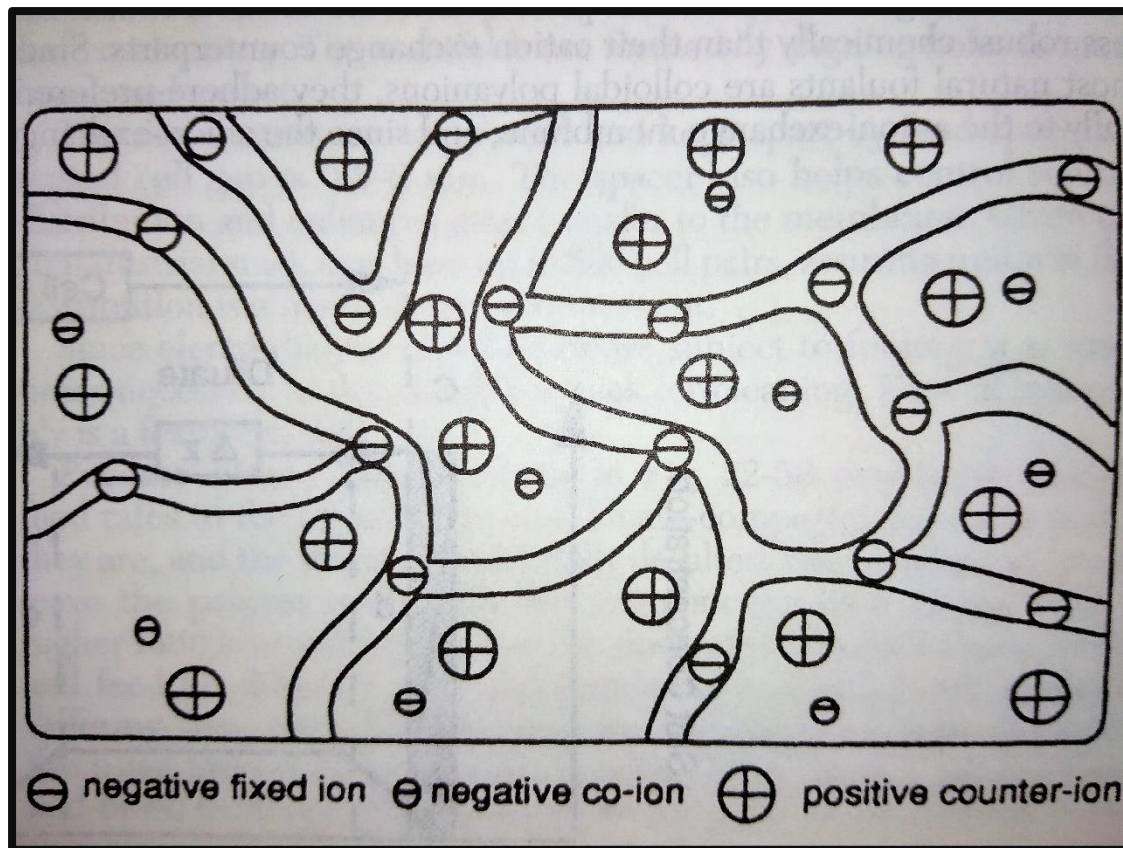
### Χαρακτηριστικά γνωρίσματα των μεμβρανών ιοντοεναλλαγής

Οι μεμβράνες ιοντοεναλλαγής, όπως αναφέρεται από τον Perry (1997), είναι εξαιρετικά διογκωμένες γέλες που περιέχουν πολυμερή με καθορισμένο ιονικό φορτίο. Στα διάκενα του πολυμερούς βρίσκονται κινητά αντισταθμιστικά ιόντα. Στο Σχ.1.2, το οποίο έπεται στη συνέχεια παρουσιάζεται μία κατιονική μεμβράνη.



**Σχήμα 1.2. Κατιονική μεμβράνη ανάμεσα σε ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο.**

Στο Σχ.1.3 εμφανίζεται το εσωτερικό μίας κατιονικής μεμβράνης. Οι παράλληλες, καμπύλες γραμμές αντιπροσωπεύουν την πολυμερική μήτρα συντιθέμενη από ένα ιονικό διασταυρούμενο πολυμερές. Στην πολυμερική μήτρα βρίσκονται τα καθορισμένα αρνητικά φορτία επάνω στο πολυμερές, συνηθέστερα προερχόμενα από σουλφονικές ομάδες. Τα διαστήματα που παρουσιάζονται στην πολυμερική μήτρα αποτελούν τα διογκωμένα, λόγω του νερού, διάκενα. Τα θετικά ιόντα κινούνται στη φάση αυτή, αλλά τα αρνητικά ιόντα απωθούνται λόγω της αρνητικής φόρτισης των καθορισμένων φορτίων στο πολυμερές.



**Σχήμα 1.3.** Σχηματικό διάγραμμα μιας κατιονικής μεμβράνης, όπου εμφανίζεται η πολυμερική μήτρα με τα καθορισμένα αρνητικά φορτία και τα κινητά αντισταθμιστικά ιόντα. Η πυκνότητα των καθορισμένων αρνητικών φορτίων είναι επαρκής ώστε να αποτρέψει τη διέλευση των ανιόντων.

Επιπλέον της υψηλής περατοεκλεκτικότητας, οι μεμβράνες πρέπει να εμφανίζουν και χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση. Αυτό σημαίνει πως είναι αγωγίμη ως προς τα αντισταθμιστικά ιόντα περιορίζει τη διέλευσή τους. Απαιτούνται επίσης φυσική και χημική σταθερότητα. Οι μεμβράνες πρέπει να διαθέτουν μεγάλη μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα, δεν πρέπει να διογκώνονται ή να συρρικνώνονται αισθητά λόγω των μεταβολών της ιονικής αντοχής και δε θα πρέπει να ζαρώνουν ή να παραμορφώνονται με θερμική καταπόνηση. Σε περιπτώσεις συνήθους χρήσης, μπορεί να χρειαστεί να ληφθεί υπόψη και η κλίμακα του pH, επομένως οι μεμβράνες θα πρέπει να είναι σταθερές σε όλο το εύρος:  $0 < \text{pH} < 14$  και υπό την παρουσία οξειδωτικών.

Η βελτιστοποίηση μιας μεμβράνης ιοντοεναλλαγής περιλαμβάνει σημαντικές αντισταθμίσεις. Οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώνονται μέσω πυκνότητας διασύνδεσης, όπως και η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση. Η υψηλή συγκέντρωση των καθορισμένων φορτίων ευνοεί τη χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση και την υψηλή εκλεκτικότητα, αλλά οδηγεί σε μεγάλο βαθμό διογκωσης και συνεπώς σε μηχανική αστάθεια. Οι ειδικοί για την ανάπτυξη μεμβρανών προσπαθούν να συνδυάσουν τους σταθερούς πολυμερικούς σκελετούς στήριξης με τις σταθερές, ιονικές, δραστικές ομάδες. Τα πολυμερή είναι συνήθως υδρόφοβα και αδιάλυτα. Το πολυστυρένιο είναι το πολυμερές που χρησιμοποιείται ευρέως, ενώ περιορισμένη εφαρμογή βρίσκουν το πολυαιθυλένιο και τα πολυσουλφονικά.

Οι περισσότερες μεμβράνες ιοντοεναλλαγής είναι ομογενείς, παράγονται είτε με τη διαδικασία του πολυμερισμού των δραστικών μονομερών και των αντιδραστηρίων

διασύνδεσης, είτε με τη χημική τροποποίηση των πολυμερών. Πολλές ετερογενείς μεμβράνες έχουν παρασκευαστεί είτε με την τήξη και τη συμπίεση ιοντοεναλλακτικής ρητίνης και μη δραστικού πολυμερούς, είτε με τη διάλυση ή τη διασκόρπιση τόσο δραστικών ρητινών όσο και ρητινών στήριξης σε κάποιον διαλύτη και έπειτα χύτευση σε μεμβράνη. Η τελευταία κατηγορία, οι μικροετερογενείς μεμβράνες, παρασκευάζονται μέσω πολυμερισμού κατά συστάδες ή πολυμερισμού με εμβολιασμό.

Όσον αφορά αποκλειστικά τις *κατιονικές μεμβράνες*, το βασικό συστατικό τους είναι το πολυστυρένιο, συμπολυμερισμένο με διβινυλοβενζόλιο και έπειτα σουλφονιωμένο. Αυτές οι μεμβράνες εμφανίζουν ικανοποιητική σταθερότητα και προσαρμοστικότητα και είναι υψηλά ιονισμένα για το μεγαλύτερο εύρος των τιμών pH. Άλλες βιβλιογραφικές πηγές περιλαμβάνουν μεμβράνες καρβοξυλικών οξέων βασισμένες σε ακρυλικό οξύ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_3^{2-}$  και  $\text{SeO}_3^-$ .

Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί πως ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η απόδοση της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, η περατοεκλεκτικότητα μίας μεμβράνης ιοντοεναλλαγής είναι ο λόγος της μεταφοράς του ηλεκτρικού φορτίου μέσω της μεμβράνης από συγκεκριμένα, προς τη συνολική μεταφορά ηλεκτρονίων. Οι μεμβράνες δεν είναι πάντα απολύτως ημιπερατές.

#### **Αιτίες επιλογής του διαχωρισμού με μεμβράνες κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης**

Ο ιδανικός διαχωριστής σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης NaCl (βιομηχανία «choralkali») θα είχε τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Θα επέτρεπε να διέλθουν τα ιόντα του νατρίου (αλλά όχι τα πρωτόνια) από τον ανολύτη προς τον καθολύτη, χωρίς τη συµμεταφορά χλωριούχων ιόντων (καθώς οδηγεί σε επιμόλυνση του υδροξειδίου του νατρίου, NaOH) και χωρίς τη μεταφορά ιόντων υδροξυλίου από τον καθολύτη στον ανολύτη (καθώς προκαλεί την απώλεια υδροξειδίου του νατρίου, NaOH και η επιμόλυνση του χλωρίου,  $\text{Cl}_2$ , με οξυγόνο,  $\text{O}_2$ ).
2. Να εμφανίζει μικρή τιμή αντίστασης.
3. Να εμφανίζει σταθερότητα στο υγρό χλώριο και σε περιεκτικότητα 50% υδροξειδίου του νατρίου για το πέρασμα μεγάλου χρονικού διαστήματος.

Επιπροσθέτως, οι ιδιότητες αυτές πρέπει να διατηρούνται όταν ο καθολύτης έχει περιεκτικότητα 50% σε υδροξείδιο του νατρίου.

Ένα διάφραγμα είναι πορώδες και δε δύναται να κάνει διαχωρισμό μεταξύ των ειδών. Όταν υπάρχει διαφορά συγκέντρωσης, κάθε είδος θα διαχυθεί. Επομένως, ισοδύναμες ποσότητες ιόντων νατρίου και χλωρίου διαχέονται διαμέσου του διαφράγματος από τον ανολύτη στον καθολύτη σε ένα διαφραγματικό κελί και το καυστικό νάτριο που παράγεται θα επιμολύνεται σημαντικά με χλωριούχα ιόντα. Επίσης ο καθολύτης εξερχόμενος από το κελί δεν μπορεί να περιέχει περισσότερο από 10% υδροξείδιο του νατρίου, αφού σε αντίθετη περίπτωση η διάχυση των ιόντων υδροξυλίου στην άνοδο γίνεται σημαντική και αυξάνονται τόσο οι ποσότητες του οξυγόνου όσο και του χλωρίου.

Αυτά τα προβλήματα έρχονται να λύσουν τα μεμβρανικά κελιά. Οι μεμβράνες μεταφοράς κατιόντων έχουν πλησιάσει τις απαιτούμενες και επιθυμητές ιδιότητες τα τελευταία 20 χρόνια και διατίθενται στην αγορά και έχουν αποτελέσει τη βάση για την ανάπτυξη στην τεχνολογία των μεμβρανικών κελιών.

Η χημική σταθερότητα επιτυγχάνεται με την κατασκευή των μεμβρανών από υπερφθοριωμένα πολυμερή, ενώ η ιοντική αγωγιμότητα προκύπτει από τη χρήση μονομερών με πλευρικές αλυσίδες με τερματικές όξινες ομάδες. Τα πολυμερή φαίνεται να έχουν μια δομή υδρογονανθρακοειδών ζώνων και οι όξινες ομάδες συγκεντρώνονται ώστε να σχηματίσουν κανάλια μέσω των οποίων δύναται να διέλθουν τα κατιόντα. Η εκλεκτικότητα των κατιόντων μπορεί να προκύψει από το μέγεθος των καναλιών.

Βάσει της βιβλιογραφικής πηγής Pletcher (1990), είναι γνωστό πως αναπτύχθηκαν δύο βασικοί τύποι μεμβρανών, βασισμένοι σε λειτουργίες ισχυρών και ασθενών οξέων αντίστοιχα. Από πολλές απόψεις, οι μεμβράνες ισχυρών οξέων εμφανίζουν ανώτερες ιδιότητες. Το σημαντικό όμως μειονέκτημά τους είναι η ανικανότητά τους να επιτρέψουν την παραγωγή υψηλών συγκεντρώσεων καυστικής σόδας, NaOH, συγκεκριμένα μεγαλύτερες του 15%. Αυτό προκύπτει από την αντίστροφη διάχυση του υδροξειδίου του νατρίου από τον καθολύτη προς τον ανολύτη, διαμέσου της μεμβράνης, όταν ο καθολύτης έχει υψηλή συγκέντρωση NaOH, γεγονός οφειλόμενο στην υψηλή περιεκτικότητα σε νερό του εν λόγω υδρόφιλου πολυμερούς. Σε αντιδιαστολή, η μεμβράνη ασθενούς οξέος επιτρέπει την άμεση παραγωγή 30-40% καυστικού νατρίου χωρίς τη σημαντική απώλεια απόδοσης της έντασης του ρεύματος. Αλλά οι εν λόγω μεμβράνες εμφανίζουν υψηλές τιμές αντίστασης, ιδιαιτέρως εάν έρχονται σε επαφή με όξινα διαλύματα, ώστε να πρωτονιώνονται οι καρβοξυλικές ομάδες. Επομένως, δεν είναι πιθανό να χρησιμοποιηθεί οξιμιμένος ανολύτης σε μεμβράνες ασθενούς οξέος, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής οξυγόνου (δηλαδή την επιμόλυνση χλωρίου με οξυγόνο), όπως και στη μείωση του χρόνου ζωής των ανοδικών επικαλυμμάτων. Σαφώς, με οποιοδήποτε είδος πολυμερούς η ηλεκτρική αντίσταση ελαχιστοποιείται κατασκευάζοντας τη μεμβράνη ως ένα πολύ λεπτό φύλλο (πάχους περίπου 1mm) και ενισχύοντάς τες με λεπτό πλαστικό δίχτυ, ώστε να προσδοθεί σε αυτές περαιτέρω ισχύς.

Αρχικά, τόσο οι μεμβράνες ασθενών οξέων όσο και οι μεμβράνες ισχυρών οξέων δεν εμφάνιζαν τις επιθυμητές από τη βιομηχανία ιδιότητες. Για το λόγο αυτό, διεξήχθη εκτεταμένη ερευνητική εργασία με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών. Εισήχθησαν λοιπόν στη βιομηχανία οι μεμβράνες δύο στρώσεων.

### **Η ανάπτυξη των μεμβρανικών ηλεκτρολυτικών κελιών**

Η ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογίας μεμβρανικών κελιών χρονολογείται από το 1970 όταν έγινε γνωστό ότι οι υπερφθοριωμένες μεμβράνες έχουν τις απαραίτητες ιδιότητες για τη χημεία των κελιών ηλεκτρόλυσης χλωριούχου νατρίου (βιομηχανία «chloralkali»).

Εξαιτίας της ικανότητας της μεμβράνης να διαχωρίζει τα κατιόντα από τα ανιόντα και σε μικρότερο βαθμό, να διαχωρίζει τα ιόντα νατρίου από τα πρωτόνια, το κελί δύναται να παράγει απευθείας 50% υδροξείδιο του νατρίου ελεύθερο από ιόντα χλωριδίου. Στην πραγματικότητα, οι μεμβράνες που διατίθεντο έως το 1984 δε διέθεταν την απαιτούμενη αντίσταση στη μεταφορά ιόντων υδροξυλίου και το γεγονός αυτό περιορίζει τη συγκέντρωση υδροξειδίου του νατρίου, η παραγωγή του οποίου μπορεί να είναι μικρότερη του 40% σε πρώτη φάση, επομένως χρειάζεται ένα στάδιο εξάτμισης. Η ενέργεια που καταναλώνεται κατά την εξάτμιση ώστε να παραχθεί διάλυμα NaOH 50%, είναι παρ' όλα αυτά αρκετά μικρότερη από εκείνη που απαιτείται στο διαφραγματικό κελί.

Επιπροσθέτως, εφ' όσον η μεμβράνη έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να μην επιτρέπει τη μεταφορά των ιόντων χλωρίου ή των ιόντων υδροξυλίου, η επιμόλυνση του υδροξειδίου του νατρίου με ιόντα χλωρίου είναι πολύ χαμηλή και το περιεχόμενο οξυγόνο στο χλώριο αναμένεται να είναι αρκετά μειωμένο σε σύγκριση με το διαφραγματικό κελί.

Το μεμβρανικό ηλεκτρολυτικό κελί μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος, με τη βέλτιστη τιμή να βρίσκεται στο εύρος 0.25-0.40 A/cm<sup>2</sup>.

Η ανάπτυξη στην τεχνολογία των μεμβρανικών κελιών συνέπεσε με τη ραγδαία αύξηση του ενεργειακού κόστους και συνεπώς στη σχετική σημαντικότητα της ενεργειακής κατανάλωσης. Είναι θετικό πως υπάρχουν καλοί καταλύτες είναι διαθέσιμοι και για τις δύο ηλεκτροδιακές αντιδράσεις. Επειδή η αντίσταση της μεμβράνης είναι επίσης σε χαμηλά επίπεδα, η έρευνα για περαιτέρω εξοικονόμηση ενέργειας έχει επικεντρωθεί στην ελαχιστοποίηση του διαηλεκτροδιακού χάσματος. Αυτό έχει οδηγήσει στα επονομαζόμενα «μηδενικού χάσματος» κελιά, όπου δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται σε επαφή με αντίθετες πλευρές της μεμβράνης. Η δεδομένη μορφή λειτουργίας απαιτεί περαιτέρω τροποποίηση της επιφάνειας της μεμβράνης, συχνά με ένα πορώδες ανόργανο επικάλυμμα για τη διασφάλιση της απελευθέρωσης των αέριων φυσαλίδων.

Περισσότερες από δώδεκα εταιρείες παγκοσμίως προσφέρουν την τεχνολογία μεμβρανικών κελιών. Η πλειονότητα των μεμβρανικών κελιών βασίζονται σε ένα φίλτρο πίεσης, το οποίο περιλαμβάνει μια σειρά από πλάκες και πλαίσια. Χρησιμοποιούνται τόσο η μονοπολική όσο και η διπολική ηλεκτρική σύνδεση. Τα ηλεκτρόδια είναι κατακόρυφα και κατασκευασμένα με κινητές γρίλιες ή από εκτεταμένο μέταλλο, ώστε τα αέρια που σχηματίζονται στα ηλεκτρόδια να κατευθύνονται στο πίσω μέρος των ηλεκτροδίων και να μην παραμένουν στο διαηλεκτροδιακό κενό, με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης στο κελί. Τα ανοδικά και τα καθοδικά τμήματα τροφοδοτούνται με 25% θαλασσινό νερό και αραιό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου αντίστοιχα και η κύρια ροή ηλεκτρολύτη είναι πίσω από τα ηλεκτρόδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ηλεκτρόλυση να λαμβάνει χώρα, κατά κύριο λόγο, στην τριμερή διεπιφάνεια ανάμεσα στη μεμβράνη το ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη.

Οι χημικές βιομηχανίες Imperial (ICI) με έδρα στην Αγγλία είχαν αναπτύξει μια διαφορετική προσέγγιση όσον αφορά τη τεχνολογία μεμβρανικών κελιών «μηδενικού χάσματος», όπου η στεγανοποίηση λαμβάνει το ρόλο της κυψελίδας (κελιού). Τα σημαντικά μέρη είναι τα ηλεκτρόδια τα οποία κατασκευάζονται από συμπιεσμένο φύλλο μετάλλου σε μία δομή με δύο ομάδες δακτύλων. Το στεγανοποιητικό παρέμβυσμα (φλάτζα) εφάπτεται σε αυτήν την ηλεκτροδιακή δομή για καλή σφράγιση και η μεμβράνη κείται επίπεδη στο ηλεκτρόδιο και το στεγανοποιητικό παρέμβυσμα (φλάτζα). Το κελί πρέπει να λειτουργεί με μονοπολικές συνδέσεις και είναι κοντό αλλά πλατύ (επιφάνεια 0.21m<sup>2</sup>), έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι πτώσεις τάσης (iR) στις ηλεκτροδιακές δομές.

Μία ολοκληρωμένη στοίβα μεμβρανικών κελιών με φίλτρα πίεσης περιλαμβάνει 50 με 100 κελιά και θα δύναται να παραγάγει έως 10.000 τόνους χλωρίου το χρόνο.

### **Τα μεμβρανικά ηλεκτρολυτικά κελιά ως βέλτιστη επιλογή**

Η επιλογή μεταξύ των διαφορετικών τεχνολογιών όσον αφορά στα ηλεκτρολυτικά κελιά δε βασίζεται μόνο στην οικονομική τους ανάλυση. Τα κελιά υδραργύρου ανέκαθεν παρουσίαζαν σημαντικά πλεονεκτήματα, υπήρχε όμως η ανάγκη για την αντικατάστασή τους εξαιτίας της ρύπανσης υδραργύρου.

Λύση στο πρόβλημα αυτό αποτελούν τα μεμβρανικά ηλεκτρολυτικά κελιά , η τεχνολογία των οποίων παρουσιάζει ανάπτυξη ήδη από το 1980 και ακμάζει συνεχώς ακόμη και σήμερα. Το ποιοτικό επίπεδο των προϊόντων είναι εφάμιλλο των ηλεκτρολυτικών κελιών υδραργύρου και η λειτουργία είναι συμφέρουσα όσον αφορά στην ενεργειακή κατανάλωση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

#### 1. Γραμμική βολταμετρία σάρωσης (Μέθοδος Tafel)

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν τριών ηλεκτροδίων και το κελί ήταν το «EG&G PARC flat cell». Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν ένα εμπορικό ηλεκτρόδιο DSA με φαινόμενη επιφάνεια  $1\text{cm}^2$ . Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (KCl saturated) και το αντίθετο ηλεκτρόδιο ήταν ένα πλέγμα λευκοχρύσου. Ο ποτενσιοστάτης, με τη βοήθεια του οποίου ελήφθησαν οι καμπύλες έντασης ρεύματος ( $I$ ) – εφαρμοζόμενης τάσης ( $E$ ), ήταν «PAR 263A».

Κατά τη διεξαγωγή της γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης, ο ποτενσιοστάτης και η διάταξη των τριών ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται με σκοπό να μεταφερθούν οι εφαρμοζόμενες διαφορές δυναμικού στο περιεχόμενο διάλυμα μέσω του ηλεκτροδίου εργασίας. Η κλίση του διαγράμματος της εφαρμοζόμενης τάσης συναρτήσει του χρόνου ονομάζεται ρυθμός σάρωσης και στη συγκεκριμένη περίπτωση ορίστηκε από τη χρήση στην τιμή του  $1\text{mV}$ . Το ρεύμα που διέρχεται είναι ένα άμεσο μέτρο του ρυθμού με τον οποίο ανταλλάσσονται ηλεκτρόνια μέσω της διεπαφής ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη.

#### 2. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Η τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης αφορά στη μέτρηση της εμπέδησης ηλεκτροχημικών συστημάτων και πιο συγκεκριμένα στην εξάρτηση αυτής από τη συχνότητα. Η μέθοδος συνίσταται στη μελέτη της απόκρισης ενός ηλεκτροχημικού συστήματος υπό την επίδραση περιοδικού σήματος, είτε ηλεκτρικού ρεύματος είτε δυναμικού, μικρής έντασης. Η ανάλυση αυτή προσφέρει πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια, τη δομή αυτής και τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτή.

Εάν θεωρηθεί ένα ηλεκτροχημικό σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται κάποια τιμή ηλεκτρικού δυναμικού εξαρτώμενη από το χρόνο,  $E(t)$ , τότε εμπέδηση,  $Z(s)$  ονομάζεται το κλάσμα του μετασχηματισμού Laplace του ηλεκτρικού δυναμικού ως προς το μετασχηματισμό Laplace του ηλεκτρικού ρεύματος,

$$Z(s) = \frac{L(E(t))}{L(i(t))} \quad (1)$$

όπου η παράμετρος  $s$  είναι ένας μιγαδικός αριθμός  $s = \nu + j\omega$  και το σύμβολο  $L(\cdot)$  παριστά το μετασχηματισμό Laplace,

$$L(E(t)) \equiv \bar{E}(s) = \int_0^{\infty} E(t) e^{-st} dt \quad (2)$$

$$L(i(t)) \equiv \bar{i}(s) = \int_0^{\infty} i(t) e^{-st} dt \quad (3)$$

Θέτοντας ως  $s=j\omega$ , τότε η εμπέδηση μπορεί να οριστεί τελικά ως το κλάσμα του μετασχηματισμού Fourier του δυναμικού ως προς το μετασχηματισμό Fourier του ρεύματος:

$$Z(j\omega) = \frac{\int_0^{\infty} E(t)e^{j\omega t} dt}{\int_0^{\infty} i(t)e^{-j\omega t} dt} \equiv \frac{FFT(E(t))}{FFT(i(t))} \quad (4)$$

Η εμπέδηση  $Z(s)$  εκφράζει τη δυσκολία της διέλευσης του εναλλασσόμενου ρεύματος συχνότητας  $\omega$ , επομένως έχει μονάδες αντίστασης ( $\Omega$ ). Ενώ, το αντίστροφο μέγεθος της εμπέδησης ονομάζεται μιγαδική ή σύνθετη αγωγιμότητα,

$$Y(s) = Z(s)^{-1} \quad (5)$$

Καθώς, η εμπέδηση και η αγωγιμότητα είναι μιγαδικές συναρτήσεις παριστάνται ως εξής:

$$Z(j\omega) = R(Z) + jJ(Z) \quad (6)$$

με  $R(Z)$  το πραγματικό μέρος της μιγαδικής συνάρτησης και  $J(Z)$  το φανταστικό μέρος της. Συνεπώς, το μέτρο και η φάση της εμπέδησης δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$|Z| = \sqrt{R(Z)^2 + J(Z)^2} \quad (7)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{J(Z)}{R(Z)}\right) \quad (8)$$

Πρέπει να σημειωθεί ακόμη πως οι μετρήσεις εμπέδησης στα πειράματα που έπονται στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή «SOLATRON Impedance/Gain-Phase analyzer 1260».

### 3. Ηλεκτρόλυση

Πειράματα ηλεκτρολυτικής παραγωγής χλωρίνης έγιναν σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων DSA διάστασης 4.5cm x 11cm. Η πηγή που χρησιμοποιήθηκε για την επιβολή έντασης ρεύματος, ήταν «Lambda Gen60-25».

Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, σύμφωνα με τον Bard (2001), αποτελεί μία τεχνική κατά την οποία εφαρμόζεται μία σταθερή τιμή έντασης ρεύματος ή μία συνεχής διαφορά δυναμικού σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, έτσι ώστε να αλλάξει η οξειδωτική κατάσταση των εκάστοτε χημικών ειδών. Το μέγεθος του φορτίου που διέρχεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δύναται να υπολογιστεί μέσω της ολοκλήρωσης της έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο.

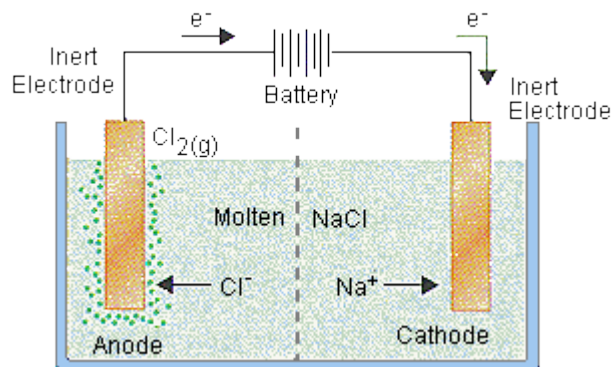
Στο Σχ.2.1 παρουσιάζεται η διάταξη της ηλεκτρόλυσης του διαλύματος χλωριούχου νατρίου, NaCl. Μία πηγή ρεύματος συνδέεται με ένα ζεύγος ηλεκτροδίων εμβαιπισμένων στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Τα κατιόντα νατρίου κατευθύνονται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, την κάθοδο, ενώ τα ανιόντα χλωρίου κατευθύνονται προς το θετικό ηλεκτρόδιο, την άνοδο.



Όταν τα κατιόντα νατρίου,  $\text{Na}^+$ , φθάσουν στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, ενώνονται με τα ανιόντα υδροξυλίου και δύναται να σχηματίσουν υδροξείδιο του νατρίου.

Τα ανιόντα χλωρίου που φθάνουν στο θετικό ηλεκτρόδιο οξειδώνονται σε αέριο χλώριο,  $\text{Cl}_2$ , με ταυτόχρονη εμφάνιση φυσαλίδων.

**Άνοδος:**  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$



Σχήμα 2.1. Ηλεκτρολυτική διάταξη διαλύματος χλωριούχου νατρίου,  $\text{NaCl}$ .

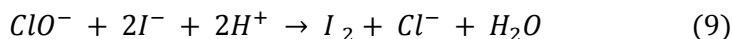
#### 4. Διαδικασία τιτλοδότησης για την εύρεση της συγκέντρωσης υποχλωριώδους νατρίου μετά από την ηλεκτρόλυση διαλύματος $\text{NaCl}$ με ηλεκτρόδια DSA



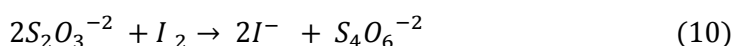
Εικόνα 2.1. Δείγματα διαλύματος υποχλωριώδων ιόντων προς τιτλοδότηση, από διαδοχικές λήψεις κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και με αυξανόμενη συγκέντρωση των υποχλωριώδων από την αριστερότερη προς τα δεξιότερη φιάλη.

Σύμφωνα με τον Walding (χ.χ.), ο καθορισμός του ενεργού χλωρίου στο παραγόμενο διάλυμα χλωρίου-αλκάλεως είναι δυνατός με την τεχνική της οξειδοαναγωγικής τιτλοδότησης. Η πιο κοινή και επιτυχής μέθοδος συμπεριλαμβάνει τη λήψη δείγματος από διάλυμα, τη μετατροπή του υποχλωριώδους ιόντος ( $\text{ClO}^-$ ) σε ιώδιο ( $\text{I}_2$ ) με την προσθήκη ιωδιούχου καλίου, και έπειτα την τιτλοδότηση του ιωδίου με πρότυπο διάλυμα ένυδρου θειοθειικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί πως το διάλυμα ενεργού χλωρίου δε δύναται να τιτλοδοτηθεί απευθείας με το πρότυπο διάλυμα θειοθειϊκού νατρίου, καθώς το τελικό σημείο της τιτλοδότησης δεν είναι ευδιάκριτο. Για το λόγο αυτό, προσθέτουμε στο διάλυμα ενεργού χλωρίου, περίσσεια οξινομένου διαλύματος ιωδιούχου καλίου, το οποίο μετατρέπουμε όλα τα υποχλωριώδη ιόντα σε ιώδιο:



Με αυτόν τον τρόπο είμαστε σε θέση να εντοπίσουμε το τελικό σημείο μέσω της τιτλοδότησης του ιωδίου με το διάλυμα θειοθειϊκού νατρίου. Για να διευκολυνθεί η διαδικασία μόλις το καφετί χρώμα του ιωδίου γίνει υποκίτρινο προσθέτουμε αιώρημα αμύλου, το οποίο σχηματίζει μπλε σύμπλεγμα με το ιώδιο και καθιστά το τελικό σημείο ακόμη πιο ευδιάκριτο.



### Τα βήματα της διαδικασίας έχουν ως εξής:

#### Βήμα 1: Προετοιμασία διαλύματος περίπου 0.2M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ζυγίζουμε περίπου 12.5g ένυδρου θειοθειϊκού νατρίου (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 5H<sub>2</sub>O) σε ογκομετρική φιάλη των 250ml και προσθέτουμε περίπου 0.025g ανθρακικού νατρίου. Γεμίζουμε έως τη χαραγή με απιονισμένο νερό.

#### **Σημείωση 1. Ακριβής υπολογισμός της συγκέντρωσης του παρασκευασμένου διαλύματος Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :**

Έστω ότι ζυγίζουμε m=12.6g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τότε τα moles που εμπεριέχονται στο διάλυμα θα είναι:

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{12.6g}{248.21g/moles} = 0.0507moles Na_2S_2O_3$$

Επομένως η αντίστοιχη συγκέντρωση θα είναι:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0.0507moles}{0.25L} = 0.2022M$$

#### Βήμα 2: Προετοιμασία οξινομένου διαλύματος ιωδιούχου καλίου KI

Προετοιμάζουμε ένα οξινομένο διάλυμα ιωδιούχου καλίου. Ζυγίζουμε 14.0g KI και 40ml παγόμορφου οξικού οξέος. Τα προσθέτουμε σε μια ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου και γεμίζουμε έως τη χαραγή με απιονισμένο.

#### Βήμα 3: Προετοιμασία αιωρήματος αμύλου 1%

Ζυγίζουμε 1g αμύλου πατάτας (starch), το προσθέτουμε σε μια κωνική φιάλη και γεμίζουμε με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή των 100ml. Θερμαίνουμε το αιώρημα στους 70-80°C και ταυτόχρονα το αναδεύουμε για περίπου 5 λεπτά.

#### Βήμα 4: Τιτλοδότηση του διαλύματος ενεργού χλωρίου

Μεταφέρουμε μία ποσότητα από το ηλεκτρολυμένο διάλυμα σε μια κωνική φιάλη, με τη βοήθεια μιας πιπέτας των 25ml.

Μετρούμε 50ml από το οξινομένο διάλυμα ιωδιούχου καλίου σε ένα ογκομετρικό κύλινδρο και το προσθέτουμε στο διάλυμα χλωρίου. Αυτό θα πρέπει να πάρει καφέ χρώμα.

Γεμίζουμε την προχοΐδα με το πρότυπο διάλυμα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  που παρασκευάστηκε προηγουμένως και τιτλοδοτούμε, έως ότου το χρώμα μεταβληθεί από καφετί σε υποκίτρινο. Προσθέτουμε μερικές σταγόνες από τον δείκτη αμύλου και θα πρέπει να σχηματιστεί ένα μπλε σύμπλοκο αμύλου-ιωδίου.

Συνεχίζουμε να τιτλοδοτούμε με το διάλυμα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , έως ότου το μπλε χρώμα εξαφανιστεί.

**Σημείωση 2. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης υποχλωριώδους νατρίου μέσω της τεχνικής τιτλοδότησης:**

Έστω ότι ο όγκος του διαλύματος ενεργού χλωρίου προς τιτλοδότηση είναι  $V(\text{υποχλωριώδων}) = 10\text{ml}$  και ο όγκος διαλύματος θειοθειϊκού νατρίου,  $V(\text{θειοθειϊκού})$ , που απαιτείται για την τιτλοδότησή του είναι  $4\text{ml}$ . Τότε η συγκέντρωση του υποχλωριώδους νατρίου, ή ακριβέστερα των υποχλωριώδων ιόντων στο πρώτο διάλυμα θα δίνεται από τον τύπο:

$$C(\text{υποχλωριώδων}) = \frac{C(\text{θειοθειϊκού}) \times V(\text{θειοθειϊκού})}{2 \times V(\text{υποχλωριώδων})}$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ

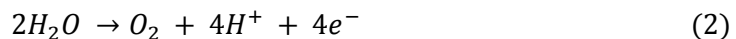
Αρχικά διεξήχθη αναλυτικά η προσομοίωση της δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος σε αντιδραστήρα διπολικού ηλεκτροδίου και στη συνέχεια επαληθεύτηκε σε περιβάλλον Comsol Multiphysics. Η διαδικασία αυτή είχε ως σκοπό να δώσει μία πρώτη γενική εικόνα, όσον αφορά στα αποτελέσματα που θα προέκυπταν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

#### 1. Προσομοίωση της δευτεροταγούς κατανομής ρεύματος σε αντιδραστήρα διπολικού επιπέδου

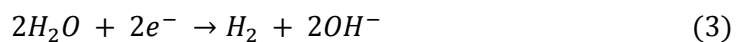
##### Ηλεκτροδιακές αντιδράσεις

Πραγματοποιείται μια αναλυτική προσέγγιση για τη μοντελοποίηση ενός ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα που αποτελείται από  $N_{bp} + 2$ , παράλληλων επιπέδων, ηλεκτρόδια (όπου  $N_{bp}$ = διπολικά ηλεκτρόδια συν ένα ανοδικό και ένα καθοδικό). Συνεπώς, ο αριθμός των ηλεκτροχημικών διεπιφανειών είναι  $N = 2N_{bp} + 2$  (μία για το ανοδικό ηλεκτρόδιο, μία για το καθοδικό και δύο για κάθε διπολικό ηλεκτρόδιο ενδιάμεσα). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από  $k = 1, 2, \dots, N/2$  διαμερίσματα τροφοδοτημένα με ηλεκτρολύτη (περιοχές υγρού) και  $N_{bp}$  μεταλλικά διαμερίσματα που αντιστοιχούν στα διπολικά ηλεκτρόδια (στερεές περιοχές). Οι διεπιφάνειες του  $k$  διαμερίσματος βρίσκονται στις θέσεις  $x_{2k-1}$  και  $x_{2k}$ , με ύψος  $h$  και πλάτος  $w$ . Η απόσταση ανάμεσα στο ανοδικό και το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι  $D$ , όπως φαίνεται στο Σχ.3.1.

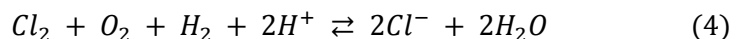
Οι αντιδράσεις στην άνοδο (οξειδωτικές) είναι:



Επιπροσθέτως, θεωρείται η πραγματοποίηση της ακόλουθης καθοδικής αντίδρασης (αναγωγικής):



Συνεπώς, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, θεωρούμε την ανάμειξη αυτών:



Οι αντιδράσεις ακολουθούν την κινητική Tafel:

$$i_{Cl,2k-1} = i_{Cl}^0 \frac{C_{Cl,2k-1}}{C_{Cl}^*} 10^{\frac{\eta_{Cl,2k-1}}{\beta_{Cl}}} \quad (5)$$

$$i_{O,2k-1} = i_O^0 10^{\frac{\eta_{O,2k-1}}{\beta_O}} \quad (6)$$

$$i_{H,2k} = -i_H^0 10^{-\frac{\eta_{H,2k}}{\beta_H}} \quad (7)$$

Όπου, μόνο η οξείδωση των ιόντων χλωρίου θεωρείται ότι εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Στις παραπάνω εξισώσεις  $C_{Cl,2k-1}$  και  $C_{Cl}^*$  είναι οι συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια της (2k-1) διεπιφάνειας και η συνολική, αντίστοιχα. Για κάθε αντίδραση,  $i^0$  είναι η μεταφορά της πυκνότητας της έντασης του ρεύματος και η αντίστοιχη υπέρταση στη διεπιφάνεια k.

$$\eta_{Cl,2k-1} = E_{2k-1} - E_{eq,Cl} \quad (8)$$

$$\eta_{O,2k-1} = E_{2k-1} - E_{eq,O} \quad (9)$$

$$\eta_{H,2k} = E_{2k} - E_{eq,H} \quad (10)$$

Το ηλεκτροδιακό δυναμικό είναι  $E_{2k-1} = \Phi_s, 2k-1 - \Phi_1, 2k-1$  και  $E_{2k} = \Phi_s, 2k - \Phi_1, 2k$ , όπου οι αντίστοιχες τιμές του δυναμικού είναι εκείνες στη μεταλλική πλευρά (s) και στην πλευρά υγρού(l) των ορίων ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου, 2k-1 και 2k αντίστοιχα. Συγκεκριμένα για το ανοδικό ηλεκτρόδιο ισχύει  $\Phi_{s,1} = \Phi_{ap}$  και για το καθοδικό ηλεκτρόδιο  $\Phi_{s,N} = 0$ . Συνεπώς, η εφαρμοζόμενη τάση στον αντιδραστήρα είναι  $\Delta E = \Phi_{ap}$ .

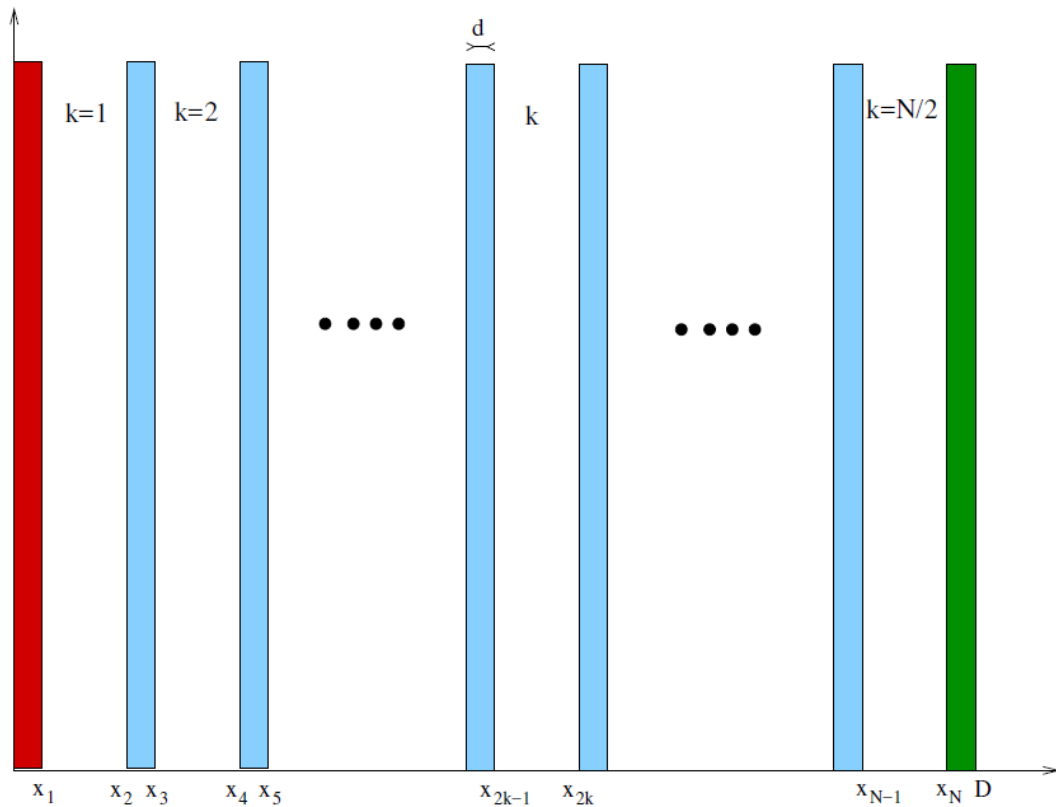
### Δευτεροταγής κατανομή της έντασης του ρεύματος

#### Αναλυτικά αποτελέσματα

Ας υποθέσουμε πως στον αντιδραστήρα λαμβάνει χώρα δευτεροταγής κατανομή της έντασης του ρεύματος.

1. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι ομογενές. Συνεπώς, τα ιόντα κινούνται αποκλειστικά λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου, η ειδική αγωγιμότητα,  $\sigma$ , του διαλύματος είναι ανεξάρτητη της θέσης και δεν υπάρχει διάχυση.
2. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ακολουθούν την κινητική Tafel.
3. Τυχόν παρασιτικά ρεύματα αγνοούνται.

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από  $k=1, 2, \dots, N/2$  διαμερίσματα γεμάτα με ηλεκτρολυτικό διάλυμα (περιοχές υγρού) και  $N_{bp}$  διαμερίσματα που αντιστοιχούν στη μεταλλική φάση των διπολικών ηλεκτροδίων (στερεές περιοχές). Στην ανάλυση που παρουσιάζεται στη συνέχεια, οι στερεές περιοχές έχουν αμεληθεί, αφού λόγω της πολύ υψηλής τιμής της ειδικής αγωγιμότητας στις μεταλλικές φάσεις, η ωμική πτώση στις φάσεις αυτές μπορεί να θεωρηθεί μηδενική.



**Σχήμα 3.1.** Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας αποτελείται από  $N$  επίπεδα ηλεκτρόδια και  $N/2$  διαμερίσματα. Τα ηλεκτρόδια κυανού χρώματος είναι τα διπολικά και τα ηλεκτρόδια πράσινου και ερυθρού χρώματος είναι το ανοδικό και το καθοδικό.

Εξαιτίας της απουσίας της διάχυσης στις υγρές φάσεις, η ένταση του ρεύματος σε κάθε διαμέρισμα ακολουθεί την εξίσωση του Ohm,

$$i(x) = -\sigma \frac{d\Phi(x)}{dr} \quad (11)$$

όπου  $i(x)$  είναι η πυκνότητα της έντασης ρεύματος στο διάλυμα στη θέση  $x$  και  $\Phi(x)$  είναι το ηλεκτρικό δυναμικό στην ίδια θέση. Η πυκνότητα της έντασης ρεύματος σχετίζεται με τη συνολική ένταση ρεύματος που διαρρέει τον αντιδραστήρα, μέσω της εξίσωσης:

$$i(x) = \frac{I}{hw} \quad (12)$$

όπου  $A(x) = hw$  είναι η επιφάνεια, η οποία και αντιστοιχεί στην εκάστοτε θέση  $x$ . Συνεπώς,

$$\frac{I}{A} = -\sigma \frac{d\Phi(x)}{dx} \quad (13)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση από τη θέση  $x_{2k-1}$  ως τη θέση  $x_{2k}$  προκύπτει:

$$\Phi_{(x_{2k})} - \Phi_{(x_{2k-1})} = -\frac{I}{\sigma A}(x_{2k} - x_{2k-1}) \quad (14)$$

Προφανώς,  $\Delta\Phi_{ohm,k} = \Phi(x_{2k}) - \Phi(x_{2k-1})$  είναι η ωμική πτώση στο διαμέρισμα k. Συνεπώς, η ωμική αντίσταση των περιοχών υγρού είναι:

$$R_{\Omega,k} = \frac{(x_{2k} - x_{2k-1})}{\sigma A} \quad (15)$$

με  $k= 1, 2, \dots, N/2$ .

Ολοκληρώνοντας την Εξ. (13) λαμβάνουμε:

$$\Phi_{(x)} - \Phi_{(x_{2k-1})} = -\frac{I}{\sigma A}(x - x_{2k-1}) \quad (16)$$

Η Εξίσωση (16) αποτελεί τη διανομή του δυναμικού στο διάλυμα στο διαμέρισμα υγρού k. Η διανομή του δυναμικού είναι γραμμική.

Τώρα, ας υποθέσουμε μία μονόδρομη αντίδραση, Εξ. (1) στη διεπιφάνεια (2k-1) και μία μονόδρομη αντίδραση, Εξ. (3) στη διεπιφάνεια 2k. Η αντίδραση στη διεπιφάνεια 2k-1 θα υπακούει στην ανοδική εξίσωση Tafel,

$$n_{Cl,2k-1} = -\beta_{Cl} \log i_{Cl}^0 + \beta_{Cl} \log \frac{aI}{A} \quad (17)$$

όπου  $i_{2k-1} = aI/A$  είναι η (θετική, εφόσον η ένταση ρεύματος είναι θετική) πυκνότητα έντασης ρεύματος,  $\alpha=1$  είναι η απόδοση της έντασης ρεύματος για την παραγωγή χλωρίου και,

$$n_{Cl,2k-1} = \Phi_{s,2k-1} - \Phi_{(x_{2k-1})} - E_{eq,Cl} \quad (18)$$

είναι η υπέρταση της αντίδρασης.

Η αντίδραση στη διεπιφάνεια 2k θα υπακούει στη καθοδική εξίσωση Tafel:

$$n_{H,2k} = \beta_H \log i_H^0 - \beta_H \log \frac{|I|}{A} \quad (19)$$

όπου  $i_{2k} = -I/A$  είναι η (αρνητική, εφόσον η ένταση ρεύματος είναι θετική) πυκνότητα της έντασης ρεύματος στη διεπιφάνεια. Προφανώς,

$$n_{H,2k} = \Phi_{s,2k} - \Phi_{(x_{2k})} - E_{eq,H} \quad (20)$$

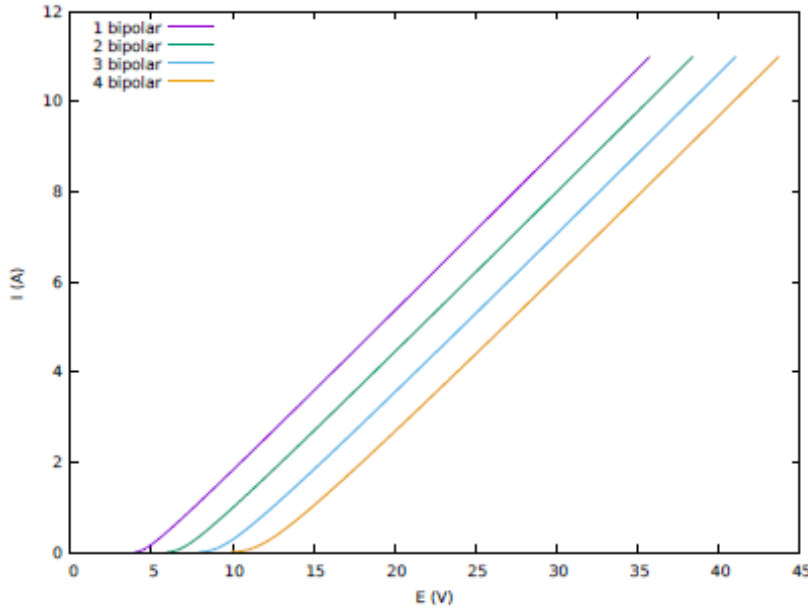
Σύμφωνα με την προηγούμενη σημείωση, η πτώση τάσης στον αντιδραστήρα είναι,

$$\Delta E = \sum_{k=1}^{N/2} n_{2k-1} + \sum_{k=1}^{N/2} |n_{2k}| + \sum_{k=1}^{N/2} \Delta\Phi_{ohm,k} + \frac{N}{2} \Delta E_{eq} \quad (21)$$

όπου,

$$\sum_{k=1}^{N/2} \Delta\Phi_{ohm,k} = -\frac{I}{\sigma A} \sum_{k=1}^{N/2} (x_{2k-1} - x_{2k}) \quad (22)$$

είναι η συνολική ωμική πτώση στα διαμερίσματα υγρού.



**Σχήμα 3.2.** Εξάρτηση της έντασης ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση,  $\Delta E$ , για διαφορετικό αριθμό των διπολικών ηλεκτροδίων,  $N_{bp}$ . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι παρατίθενται στον Πίνακα 1.

Συνεπώς, η εξάρτηση έντασης ρεύματος και διαφοράς δυναμικού ( $I-\Delta E$ ) εκφράζεται,

$$\Delta E = -\frac{N}{2} \log(i_{Cl}^0)^{\beta_{Cl}} (i_H^0)^{\beta_H} + \frac{N}{2} \log \frac{I^{\beta_{Cl}+\beta_H}}{A^{\beta_{Cl}+\beta_H}} + \frac{I}{\sigma A} \sum_{k=1}^{N/2} (x_{2k} - x_{2k-1}) + \frac{N}{2} \Delta E_{eq} \quad (23)$$

Εάν το μήκος κάθε διαμερίσματος είναι το ίδιο, ίσο με  $\Delta x = D/(N_{bp} + 1)$ , τότε η προηγούμενη εξίσωση γράφεται ως,

$$\Delta E = -\frac{N}{2} \log(i_{Cl}^0)^{\beta_{Cl}} (i_H^0)^{\beta_H} + \frac{N}{2} \log \frac{I^{\beta_{Cl}+\beta_H}}{A^{\beta_{Cl}+\beta_H}} + \frac{NI}{2\sigma A} \Delta x + \frac{N}{2} \Delta E_{eq} \quad (24)$$



όπου  $\Delta E_{eq} = E_{eq,Cl} - E_{eq,H}$ . Ένα παράδειγμα της καμπύλης έντασης ρεύματος συναρτήσει της διαφοράς δυναμικού εμφανίζεται στο Σχ.2, για διαφορετικό αριθμό διπολικών ηλεκτροδίων.

Από το Σχ.3.2 παρατηρούμε πως η διαφορά δυναμικού, η οποία απαιτείται για τη διέλευση ίσου ύψους της έντασης ρεύματος, εξαρτάται από τον αριθμό των διεπιφανειών, δηλαδή από τον αριθμό των διπολικών ηλεκτροδίων που βρίσκονται ανάμεσα στο ανοδικό και το καθοδικό ηλεκτρόδιο.

Προφανώς, όταν ο αριθμός των διπολικών ηλεκτροδίων αυξάνεται, η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού επίσης αυξάνεται, εξαιτίας της πρόσθετης υπέρτασης που αντιστοιχεί σε κάθε ηλεκτροδιακή/ηλεκτρολυτική διεπιφάνεια.

**Πίνακας 3.1. Παράμετροι για τη δευτεροταγή διανομή έντασης ρεύματος.**

Parameter	Value	Unit
$i_{Cl}^0$	5	mA/cm <sup>2</sup>
$i_{O}^0$	0.003	mA/cm <sup>2</sup>
$i_{H}^0$	0.01	mA/cm <sup>2</sup>
$\beta_{Cl}$	0.04	V
$\beta_{O}$	0.180	V
$\beta_{H}$	0.180	V
$c_{Cl}^*$	0.6	mol/l
$c_{Na}^*$	0.6	mol/l
$c_{H}^*$	0	mol/l
$c_{OH}^*$	0	mol/l
$E_{eq,Cl}$	$1.36 - 0.025 \ln(c_{Cl}^*)$	V
$E_{eq,O}$	$1.23 - 0.059pH$	V
$E_{eq,H}$	$-0.059pH$	V
pH	7	
$D$	5	cm
$h$	10	cm
$w$	4	cm

Μία σύγκριση μεταξύ των αντιδραστήρων διαφορετικών διπολικών ηλεκτροδίων δύναται να επιτευχθεί, εάν ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου υπολογιστεί ως συνάρτηση της ηλεκτρικής ισχύος. Ο ρυθμός παραγωγής, σε γραμμάρια ανά δευτερόλεπτο (g/s), δίνεται απευθείας από το νόμο Faraday:

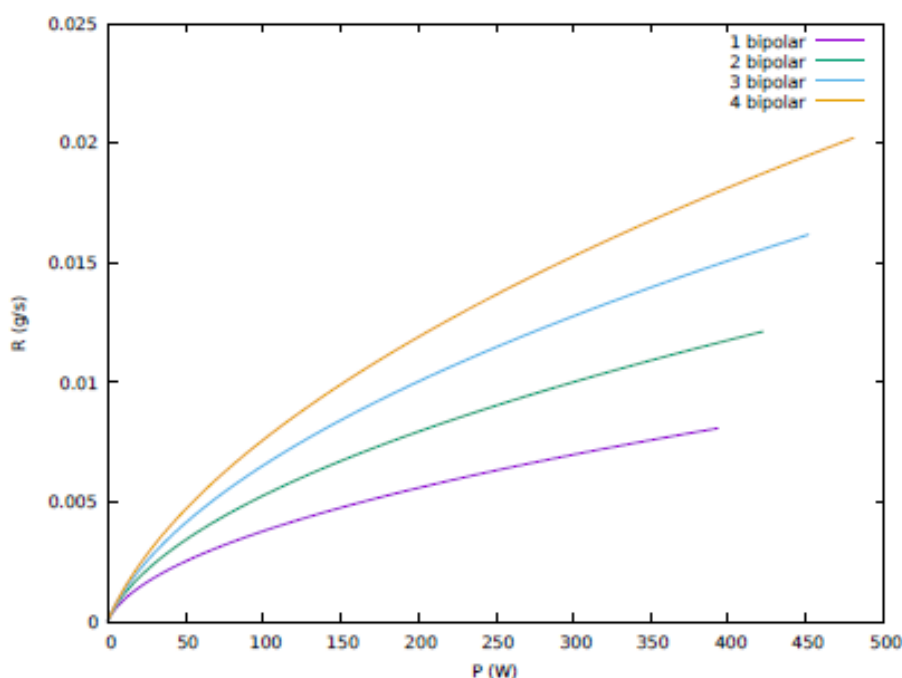
$$R = \frac{N \nu_{Cl_2} I Mr(Cl_2)}{2 nF} \quad (25)$$

όπου, από την Εξ. (1), με στοιχειομετρικό συντελεστή  $\nu_{Cl_2} = 1$ , αριθμό ηλεκτρονίων  $n = 2$ , μοριακό βάρος  $Mr(Cl_2) = 71g/mol$  και σταθερά Faraday  $F = 96500C/mol$ .

Δίνεται ένα παράδειγμα στο Σχ.3.3 για τις περιπτώσεις  $N_{bp}= 1, 2, 3$  και 4 και ο Πίνακας 3.1, όπου περιέχονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων. Είναι εμφανές πως ο ρυθμός παραγωγής αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των διπολικών ηλεκτροδίων.

Τώρα, ας υποθέσουμε πως δύο παράλληλες αντιδράσεις, Εξ. (1) και Εξ. (2), λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες  $2k-1$ . Τότε, εμφανίζεται στις ανόδους, εκτός της υπέρτασης  $\eta_{cl,2k-1}$ , και η υπέρταση  $\eta_{o,2k-1}$  η οποία εκφράζεται ως,

$$\eta_{o,2k-1} = \Phi_{s,2k-1} - \Phi_{(x_{2k-1})} - E_{eq,0} \quad (26)$$



**Σχήμα 3.3.** Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής χλωρίου,  $R$ , από την ηλεκτρική ισχύ,  $P$ , για διαφορετικό αριθμό διπολικών ηλεκτροδίων,  $N_{bp}$ . Οι κινητικές και γεωμετρικές παράμετροι εμφανίζονται στον Πίνακα 3.1.

Η συνυπολογιζόμενη πυκνότητα έντασης ρεύματος για την αντίδραση αυτή είναι,

$$\eta_{o,2k-1} = -\beta_o \log i_o^0 + \beta_o \log \frac{(1-\alpha) |I|}{A} \quad (37)$$

όπου  $i_{2k-1} = I/A$  είναι η (θετική, εφόσον η ένταση ρεύματος είναι θετική) πυκνότητα έντασης ρεύματος στην ανοδική διεπιφάνεια και  $\alpha \neq 1$  είναι η απόδοση της έντασης ρεύματος για την παραγωγή χλωρίου.

Με τη χρήση των Εξ. (17) και (27), η σχέση της απόδοσης της αντίδρασης, Εξ. (1), και της έντασης ρεύματος, για κάθε διεπιφάνεια  $2k-1$  δίνεται από:

$$\frac{(1-\alpha)^{\beta_o} I^{\beta_o - \beta_{cl}}}{\alpha^{\beta_{cl}} A^{\beta_o - \beta_{cl}}} = \frac{(i_o^0)^{\beta_o}}{(i_{cl}^0)^{\beta_{cl}}} 10^{(E_{eq,cl} - E_{eq,o})} \quad (38)$$

με  $k=1, 2, \dots, N/2$ . Η Εξίσωση (28) επιτρέπει τον υπολογισμό της απόδοσης  $\alpha$  σε οποιοδήποτε ηλεκτρόδιο, για διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος ή διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά, υπό την προϋπόθεση ότι οι κινητικές παράμετροι είναι γνωστές.

Σημειώνεται ότι,

- Η απόδοση της έντασης ρεύματος  $\alpha$  για την παραγωγή χλωρίου είναι ανεξάρτητη της αντίδρασης στις καθόδους, δηλαδή στις διεπιφάνειες  $2k$ .
- Η απόδοση της έντασης ρεύματος  $\alpha$  για την παραγωγή χλωρίου είναι ανεξάρτητη των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του διαλύματος, δηλαδή της ειδικής αγωγιμότητας.
- Η απόδοση της έντασης ρεύματος  $\alpha$  για την παραγωγή χλωρίου εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα (ηλεκτροδιακή περιοχή).
- Η απόδοση της έντασης ρεύματος  $\alpha$  για την παραγωγή χλωρίου εξαρτάται από τις κινητικές σταθερές των αντιδράσεων στην άνοδο, δηλαδή στις διεπιφάνειες  $2k-1$  (συντελεστές Tafel και πυκνότητα ρευμάτων εναλλαγής).

Για την περίπτωση δύο παράλληλων αντιδράσεων στις ανόδους, διατυπώνεται η Εξ. (23),

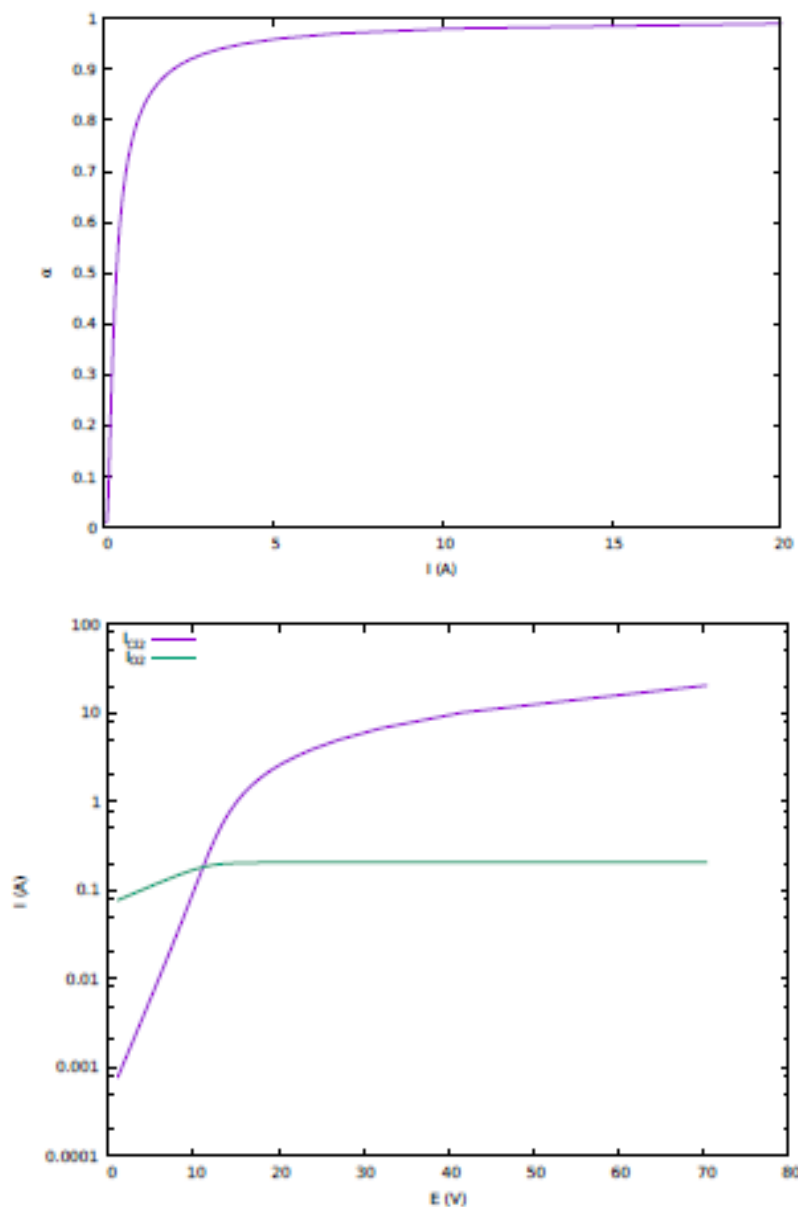
$$\Delta E = -\frac{N}{2} \log(i_{Cl}^0)^{\beta_{Cl}} (i_H^0)^{\beta_H} + \frac{N}{2} \log \frac{aI^{\beta_{Cl}}}{A\beta_{Cl}} + \frac{N}{2} \log \frac{I^{\beta_H}}{A\beta_H} + \frac{I}{\sigma A} \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} (x_{2k} - x_{2k-1}) + \frac{N}{2} \Delta E_{eq} \quad (39)$$

ή στην περίπτωση ίσου μήκους διαμερισμάτων,

$$\Delta E = -\frac{N}{2} \log(i_{Cl}^0)^{\beta_{Cl}} (i_H^0)^{\beta_H} + \frac{N}{2} \log \frac{aI^{\beta_{Cl}}}{A\beta_{Cl}} + \frac{N}{2} \log \frac{I^{\beta_H}}{A\beta_H} + \frac{NI}{2\sigma A} \Delta x + \frac{N}{2} \Delta E_{eq} \quad (40)$$

Τυπικά παραδείγματα διέλευσης έντασης ρεύματος και απόδοσης για έναν αντιδραστήρα, ο οποίος περιλαμβάνει 4 διπολικά ηλεκτρόδια ( $N=10$  διεπιφάνειες) εμφανίζονται στο Σχ.3.4. Όπως παρατηρείται στο Σχ.3.4 (επάνω), η απόδοση έντασης ρεύματος  $\alpha$  για την παραγωγή χλωρίου αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του ρεύματος.

Τα επιμέρους ρεύματα που αντιστοιχούν στην έκλυση χλωρίου και στην έκλυση οξυγόνου, στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και τα ανοδικά μέρη των διπολικών ηλεκτροδίων, παρουσιάζονται στο Σχ.3.4 (κάτω), με την ένταση ρεύματος που αντιστοιχεί στο οξυγόνο να μειώνεται με τη μείωση του  $r$ . Είναι εμφανές πως στη δεδομένη περίπτωση, με διαφορά δυναμικού ( $\Delta E$ ) μικρότερη των 10V, σχεδόν όλα τα ρεύματα αντιστοιχούν στην έκλυση οξυγόνου.



**Σχήμα 3.4.** Μία αντίδραση με 4 διπολικά ηλεκτρόδια. Επάνω: απόδοση έντασης ρεύματος κάθε ανοδικής διεπιφάνειας ως συνάρτηση της έντασης ρεύματος. Κάτω: Επιμέρους εντάσεις ρευμάτων συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

## 2. Μελέτη της κινητικής κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου με τη μέθοδο της γραμμικής βολταμετρίας.

Η ταχύτητα των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής ελέγχονται από την τιμή του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο επί του οποίου συμβαίνουν, αλλά καθορίζονται από τις τιμές των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων. Για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, αυτοί οι κινητικοί παράγοντες είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και ο ανοδικός ή καθοδικός συντελεστής Tafel, για οξειδώσεις ή αναγωγές, αντίστοιχα. Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής είναι ανάλογος της πρότυπης σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης, αλλά εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος και τη φύση του μεταλλικού ηλεκτροδίου. Προφανώς, μεγάλη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής υποδηλώνει ταχεία αντίδραση. Οι συντελεστές Tafel καθορίζονται από το μηχανισμό της οξειδωσης ή αναγωγής, ο οποίος

μπορεί να εξαρτάται τόσο από τη σύσταση του διαλύματος όσο και από τη φύση του ηλεκτροδίου. Μικρός συντελεστής Tafel δηλώνει έντονη εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από το δυναμικό του ηλεκτροδίου ενώ μεγάλος συντελεστής Tafel δηλώνει μικρή εξάρτηση του ρυθμού από το δυναμικό του ηλεκτροδίου.

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι σε ότι αφορά την αντίδραση που οδηγεί στο επιθυμητό προϊόν θα επιθυμούσαμε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής και μικρές τιμές συντελεστή Tafel ενώ για τις αντιδράσεις που οδηγούν σε παραπροϊόντα και μειώνουν την απόδοση θα επιθυμούσαμε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής και μεγάλο συντελεστή Tafel.

Τα ακόλουθα πειράματα αποσκοπούσαν στην εύρεση των κινητικών σταθερών για τις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ενός διαλύματος χλωριούχου νατρίου, δηλαδή την παραγωγή χλωρίου και οξυγόνου στην άνοδο (οξείδωση των ιόντων χλωρίου και του νερού) και παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο (αναγωγή των ιόντων υδρογόνου).

Οι διαδικασίες ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρολυτικό κελί, EG&G PARC flat cell, χωρητικότητας  $V=250\text{ml}$  και χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια DSA (Ti,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ) ως ηλεκτρόδια εργασίας. Επίσης, το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (KCl saturated), ενώ το αντίθετο ηλεκτρόδιο ήταν ένα πλέγμα λευκοχρύσου.

#### **I. Εύρεση σταθερών των αντιδράσεων οξειδωσης.**

Ένα από τα προβλήματα προσδιορισμού των κινητικών σταθερών στο προς μελέτη σύστημα, είναι η ταυτόχρονη οξείδωση δύο χημικών ειδών στην άνοδο, των ιόντων χλωρίου και του νερού. Για το λόγο αυτό, και προκειμένου να διαχωριστούν οι ανοδικές δράσεις, καταστρώθηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία.

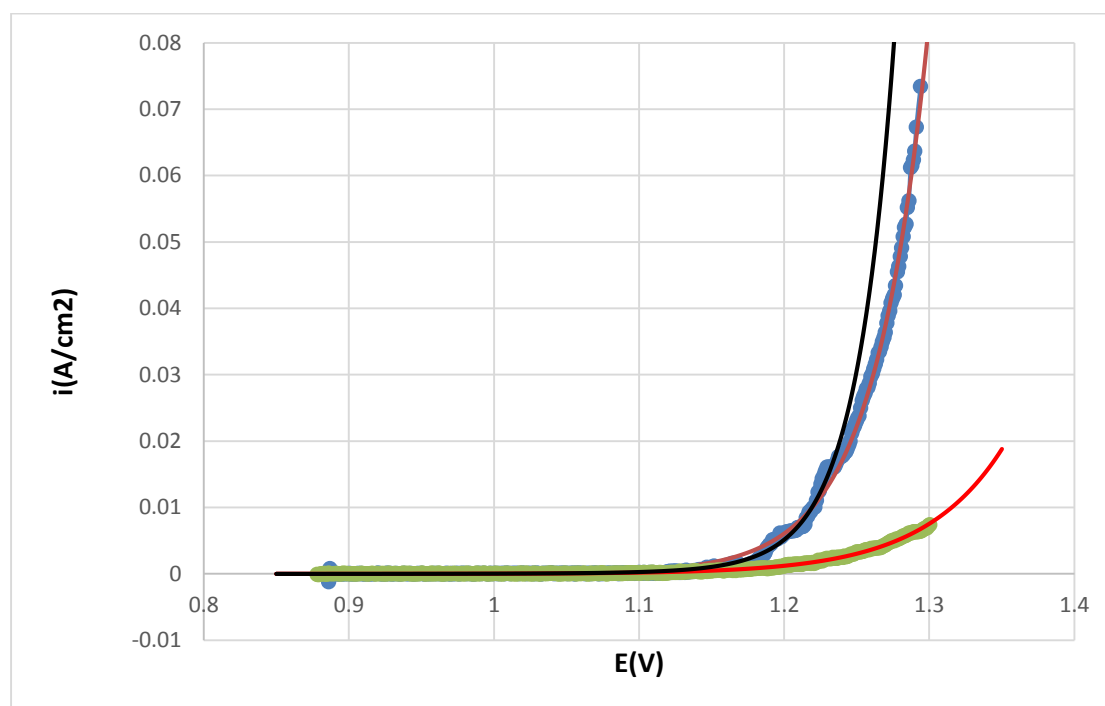
Για το πρώτο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα χλωριούχου νατρίου ( $\text{NaCl}$ ) συγκέντρωσης  $0.6\text{M}$  ή  $3.5\%w/w$ , το οποίο οξινίστηκε με υπερχλωρικό οξύ έως ότου το pH του διαμορφώθηκε στην τιμή 2.92. Στο σύστημα αυτό, κατά την ανοδική οξείδωση στην άνοδο DSA συμβαίνει τόσο η οξείδωση των ιόντων χλωρίου προς αέριο χλώριο, όσο και η οξείδωση του νερού προς αέριο οξυγόνο.

Για το δεύτερο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υπερχλωρικού νατρίου,  $\text{NaClO}_4$ , ίδιας ιοντικής ισχύος με το διάλυμα  $\text{NaCl}$ , το οποίο επίσης οξινίστηκε με υπερχλωρικό οξύ, έως ότου το pH διαμορφώθηκε στην τιμή 2.92. Στο σύστημα αυτό, κατά την ανοδική οξείδωση στην άνοδο DSA συμβαίνει μόνο η οξείδωση του νερού προς αέριο οξυγόνο.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι έγινε η επιλογή των υπερχλωρικών ανιόντων, διότι είναι γνωστό ότι τα ιόντα αυτά αφενός δεν οξειδοανόγονται στις ηλεκτροδιακές επιφάνειες ούτε προσροφόνται σε αυτές. Επίσης, η τιμή αυτή του pH επιλέχθηκε, καθώς σε τέτοια επίπεδα ευνοείται η παραγωγή αερίου χλωρίου κατά την ηλεκτρόλυση, και όχι η υδρόλυση του και η μετατροπή του σε υποχλωριώδες οξύ.

Όσον αφορά και στα δύο πειράματα, έγινε οξείδωση με εφαρμογή ανοδικής τάσης έως  $1.3\text{V}$  με τη μέθοδο της γραμμικής βολταμετρίας, ώστε να γίνει η καταγραφή της διερχόμενης έντασης ρεύματος,  $I(\text{A})$ , σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση,  $E(\text{V})$ , με ταχύτητα σάρωσης  $1\text{mV/s}$ . Η εξάρτηση της ανοδικής έντασης ρεύματος από την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού, αντιστοιχεί στην παραγωγή αερίου χλωρίου,  $\text{Cl}_2$ , και αερίου οξυγόνου,  $\text{O}_2$ , για το διάλυμα  $\text{NaCl}$ , ενώ για το διάλυμα  $\text{NaClO}_4$  αντιστοιχεί στην παραγωγή οξυγόνου,  $\text{O}_2$ , αποκλειστικά.

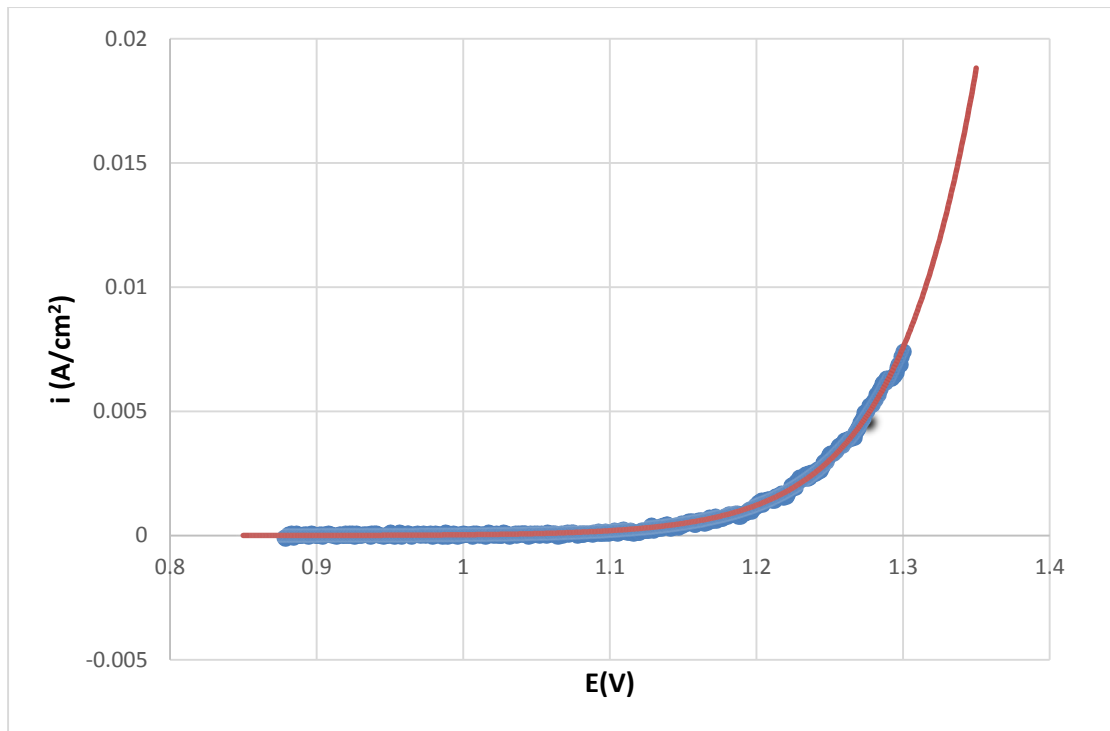
Στο Σχ. 3.5 παρουσιάζεται η εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό κατά την οξείδωση διαλύματος NaCl, pH 2.92. Η πυκνότητα ρεύματος εκφράζει το άθροισμα του ρυθμού παραγωγής χλωρίου και οξυγόνου για κάθε τιμή δυναμικού.



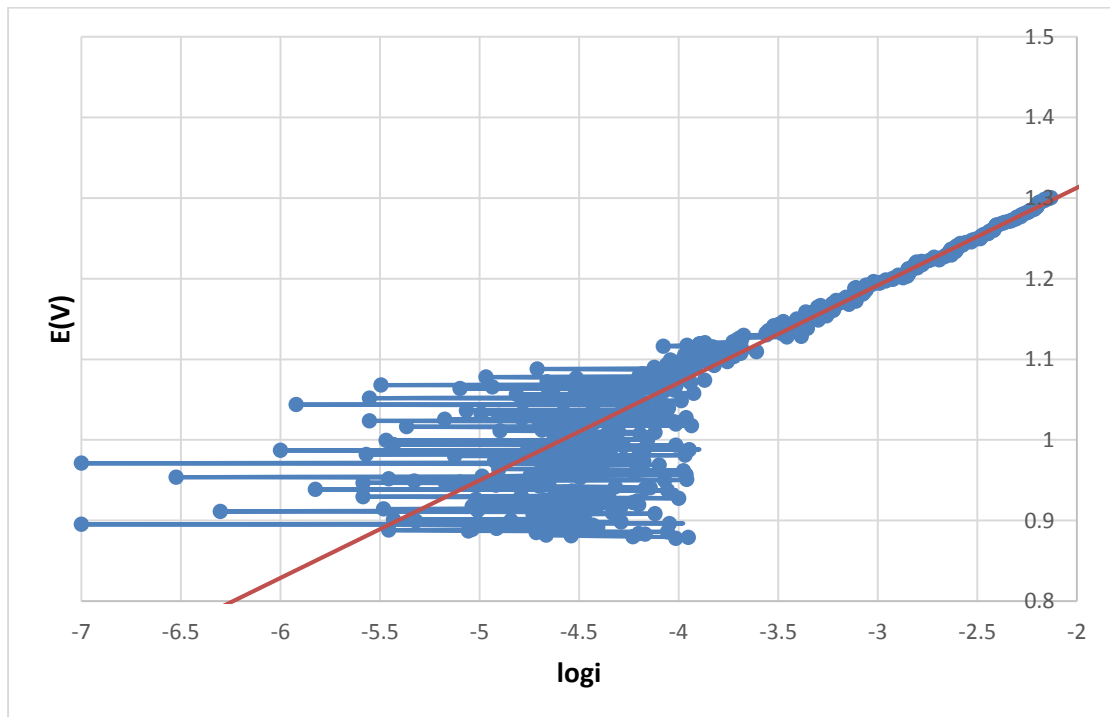
**Σχήμα 3.5.** Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, pH 2.92 με ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s σε άνοδο DSA. Το (ανοδικό) ρεύμα που εμφανίζεται, του οποίου η εξάρτηση εμφανίζεται με σημεία κυανού χρώματος και καμπύλη προσαρμογής χρώματος ροζ, αντιστοιχεί στην ταυτόχρονη οξείδωση των ιόντων χλωρίου και νερού προς χλώριο και οξυγόνο, αντίστοιχα. Οι καμπύλες δεξιά αντιστοιχούν στην επιμέρους έκλυση αέριου οξυγόνου και αριστερά αυτής στην επιμέρους έκλυση αέριου χλωρίου.

Το Σχ. 3.6 παρουσιάζεται η εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό κατά την οξείδωση διαλύματος NaClO<sub>4</sub>, pH 2.92. Η πυκνότητα ρεύματος εκφράζει αποκλειστικά το ρυθμό παραγωγής O<sub>2</sub>.

Στο δε Σχ. 3.7 παρουσιάζεται η ίδια εξάρτηση για την παραγωγή αέριου οξυγόνου σε ημιλογαριθμικές συντεταγμένες (ανοδική καμπύλη Tafel).



**Σχήμα 3.6.** Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος  $\text{NaClO}_4$ , pH 2.92 και αντίστοιχη καμπύλη Tafel, σε άνοδο DSA. Ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s. Το (ανοδικό) ρεύμα αντιστοιχεί στην οξείδωση του νερού προς οξυγόνο.



**Σχήμα 3.7.** Καμπύλη της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού συναρτήσει του λογαρίθμου της πυκνότητας της έντασης ρεύματος, κατά την οξείδωση διαλύματος  $\text{NaClO}_4$  σε pH 2.92, αντίστοιχη της έκλυσης αέριου οξυγόνου.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας ως βάση τα δεδομένα διαφοράς δυναμικού και έντασης ρεύματος του πρώτου και του δεύτερου διαγράμματος, κατασκευάστηκε το διάγραμμα του

Σχ. 3.8, το οποίο και αντιστοιχεί αποκλειστικά στην παραγωγή αερίου χλωρίου, εφ' όσον από το διάγραμμα για το διάλυμα χλωριούχου νατρίου έχει αφαιρεθεί η καμπύλη έκλυσης του αερίου οξυγόνου.

Πιο συγκεκριμένα κατασκευάστηκε με τα εξής βήματα:

- Αρχικά υπολογίστηκε το δυναμικό ισορροπίας της έκλυσης οξυγόνου με χρήση της εξίσωσης Nernst, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική πηγή Καραντώνης (2015),

$$E_{eq} = 1.02 - 0.059pH = 0.861V \text{ (ως προς Ag/AgCl (KCl sat.))}$$

Στη συνέχεια έγινε προσαρμογή της πειραματικής καμπύλης σύμφωνα με την ανοδική εξίσωση Tafel

$$i_o = i_o^0 10^{\frac{E-E(eq)}{b_{a,o}}}$$

Από την προσαρμογή αυτή προέκυψε πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_o^0 = 2.53 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  και ανοδικός συντελεστής Tafel  $b_{a,o} = 0.126V$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σχεδόν ίδιες τιμές βρέθηκαν με γραμμική προσαρμογή της ημιλογαριθμικής εξίσωσης Tafel ειδικότερα,  $i_o^0 = 1.99 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  και  $b_{a,o} = 0.121V$ . Η εξάρτηση αυτή παρουσιάζεται στο ημιλογαριθμικό διάγραμμα του Σχήματος 3.7.

- Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το δυναμικό ισορροπίας για την οξείδωση των ανιόντων χλωρίου,

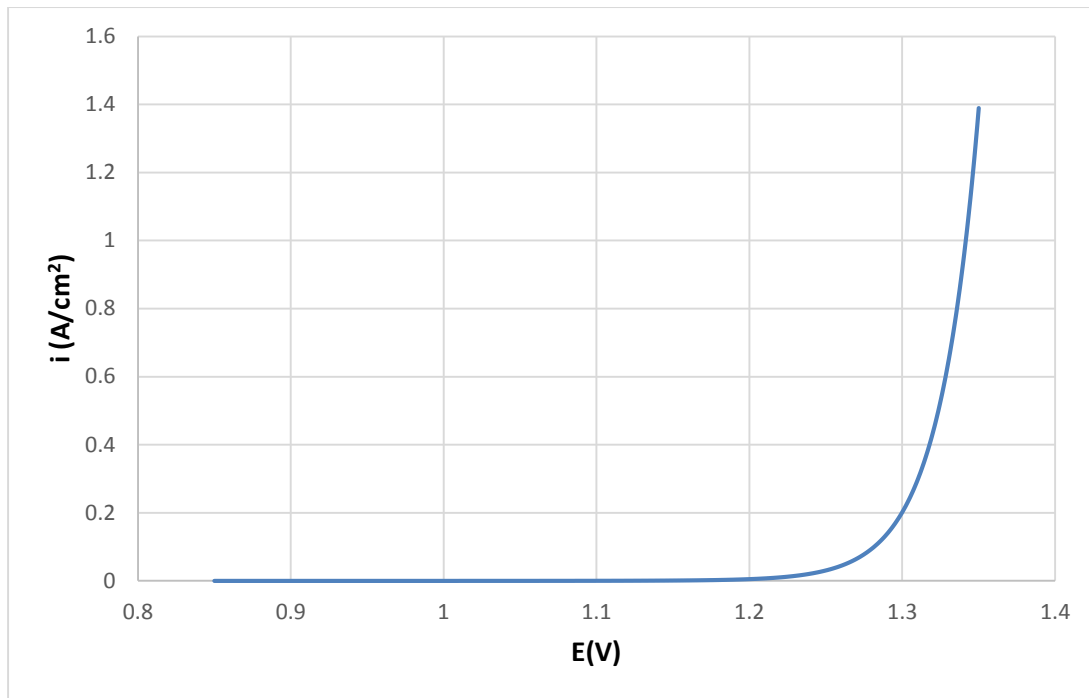
$$E_{eq} = 1.16 - 0.025 \times \ln[Cl^-] = 1.17V \text{ (ως προς Ag/AgCl (KCl sat.))}$$

Η προσαρμογή της πειραματικής καμπύλης έγινε θεωρώντας πως το συνολικό ρεύμα αποτελείται από το ρεύμα έκλυσης χλωρίου και οξυγόνου, δηλαδή,

$$i = i_{Cl}^0 10^{\frac{E-E(eq)}{b_{a,Cl}}} + i_o$$

όπου το  $i_o$  είναι γνωστό από την προηγούμενη επεξεργασία. Από την προσαρμογή που προέκυψε, λαμβάνουμε  $i_{Cl}^0 = 0.00136 \text{ A/cm}^2$  και  $b_{a,Cl} = 0.059V$ .

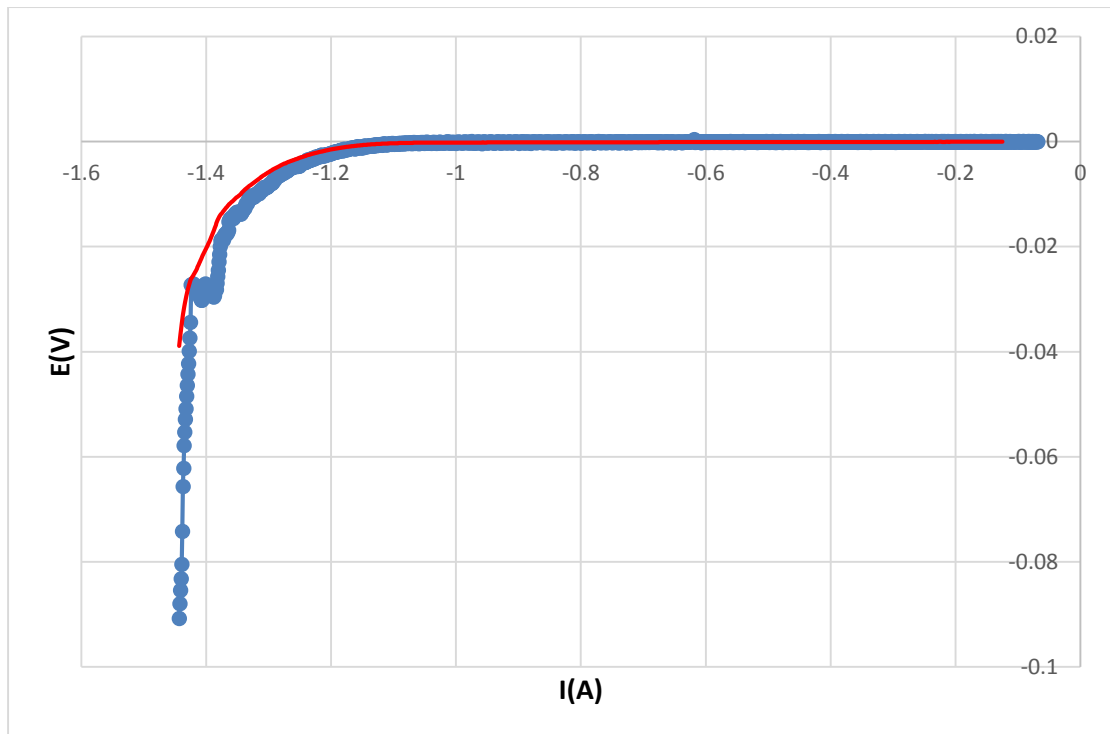




**Σχήμα 3.8.** Καμπύλη της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης, η οποία οφείλεται αποκλειστικά στην έκλυση χλωρίου,  $Cl_2$ , δηλαδή στην οξείδωση των ανιόντων χλωρίου που περιέχονται στο υδατικό διάλυμα  $NaCl$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 2.92.

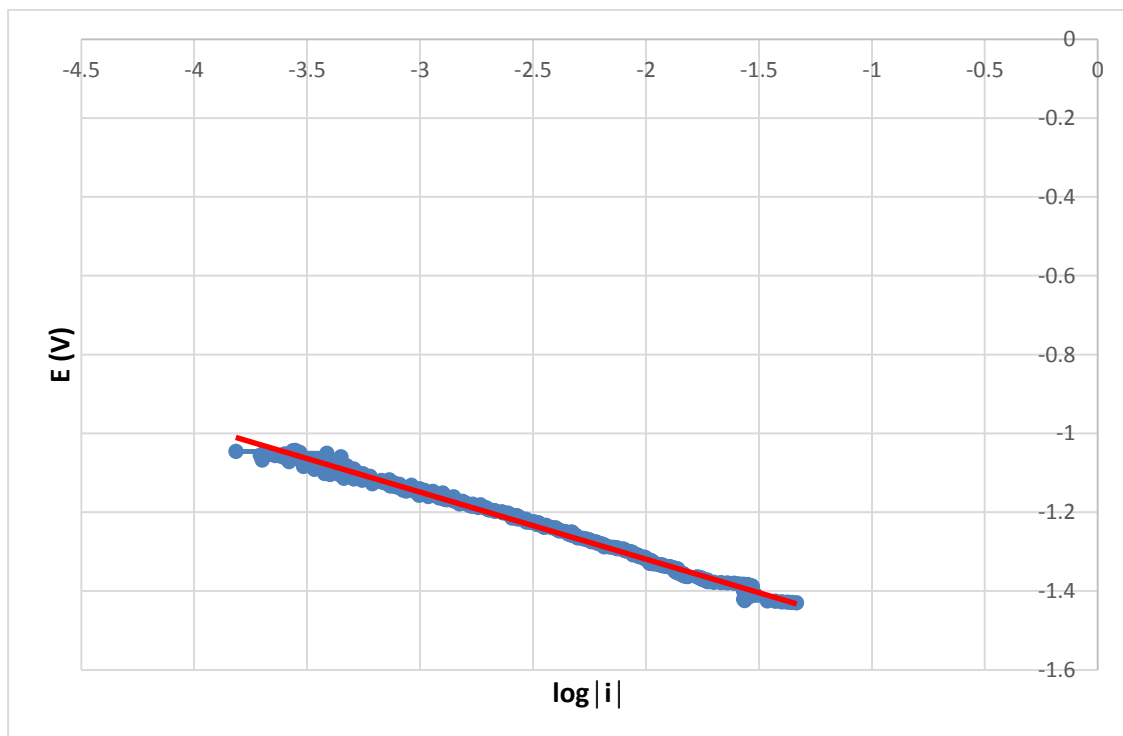
## II. Εύρεση σταθερών των αντιδράσεων αναγωγής.

Στον αντιδραστήρα παραγωγής χλωρίου συμβαίνει η έκλυση χλωρίου και οξυγόνου στην άνοδο και η έκλυση υδρογόνου στην κάθοδο. Η έκλυση υδρογόνου στην κάθοδο οφείλεται στην αναγωγή των ιόντων υδρογόνου. Οι κινητικές σταθερές της αναγωγής αυτής προσδιορίστηκαν με πειράματα γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης, όμως αυτή τη φορά με επιβολή δυναμικού αρνητικότερου του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, με σκοπό να μελετηθεί και η έκλυση του αέριου υδρογόνου στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου,  $NaCl$ . Στο Σχ. 3.9 παρουσιάζεται η εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος – δυναμικού με ηλεκτρόδιο DSA ως κάθοδο. Η πυκνότητα ρεύματος που καταγράφεται είναι ανάλογη του ρυθμού αναγωγής των ιόντων υδρογόνου προς αέριο υδρογόνο.



**Σχήμα 3.9.** Καμπύλη Tafel κατά την αναγωγή ιόντων υδρογόνου σε κάθοδο DSA. Ταχύτητα σάρωσης 1mV/s, pH 2.92. Με ερυθρό χρώμα παρουσιάζεται και η προσαρμογή της καμπύλης.

Στο Σχ. 3.10 εμφανίζεται η καμπύλη εξάρτησης της εφαρμοζόμενης τάσης από το λογάριθμο της πυκνότητας της έντασης του ρεύματος (καμπύλη Tafel).



**Σχήμα 3.10.** Καμπύλη της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού συναρτήσει του λογαρίθμου της πυκνότητας της έντασης ρεύματος, κατά την αναγωγή διαλύματος NaCl, pH 2.92. Με ερυθρό χρώμα παρουσιάζεται και η προσαρμογή της καμπύλης.

Για το αέριο υδρογόνο προκύπτουν οι σταθερές, ομοίως με την επεξεργασία των αντιδράσεων οξειδωσης, με τη χρήση της εξίσωσης Tafel:

$$i_H = -i_H^0 10^{-\frac{E-E(eq)}{b_{c,H}}}$$

και με δυναμικό ισορροπίας του υδρογόνου:

$$E_{eq} = -0.059 \times pH - 0.222 = -0.39428V \text{ (ως προς Ag/AgCl (KCl sat.))}$$

Οι τιμές για τον καθοδικό συντελεστή που προέκυψαν από την εκθετική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (Σχ. 3.5) ήταν:

$$i_H^0 = 1.6 \times 10^{-4} mA/cm^2 \text{ και } b_{c,H} = 0.194V.$$

Και από την προσαρμογή του ημιλογαριθμικού διαγράμματος, οι τιμές ήταν παρεμφερείς:

$$i_H^0 = 3.6 \times 10^{-5} mA/cm^2 \text{ και } b_{c,H} = 0.1701V.$$

### **3. Μελέτη της προσρόφησης από τα ηλεκτρόδια DSA με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.**

Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί παραγωγής χλωρίου από διαλύματα χλωριούχου νατρίου διαφέρουν, ανάλογα αν τα ιόντα χλωρίου προσροφούνται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια προκειμένου να αντιδράσουν ή όχι. Στην πρώτη περίπτωση, η καλυπτικότητα του ηλεκτροδίου πρέπει να ληφθεί υπόψη για την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων και τον προσδιορισμό των κινητικών σταθερών. Προκειμένου, λοιπόν, να εξαχθούν συμπεράσματα για το μηχανισμό ανοδικής οξειδωσης των χλωριόντων σε ηλεκτρόδιο DSA, διεξήχθησαν πειράματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης αρχικά για διάλυμα περιεκτικότητας 3.5% w/v σε NaCl και στη συνέχεια για διάλυμα 0.1% w/v σε NaCl και 7.12% σε NaClO<sub>4</sub> ώστε τα δύο διαλύματα να έχουν την ίδια ιοντική ισχύ.

Κάθε διάλυμα μετρήθηκε για pH 7 και pH 2.92 με σκοπό να συγκριθούν οι αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου (οι οποίες αποτελούν μέτρο του ρυθμού της αντίδρασης στο δεδομένο δυναμικό) των δύο διαλυμάτων για διαφορετικές τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού και να ελεγχθεί αν επιβεβαιώνεται ότι σε αυξημένη περιεκτικότητα NaCl και κατ' επέκταση χλωριόντων, η αντίσταση μειώνεται αισθητά σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Οι τιμές των αντιστάσεων και των χωρητικότητων προέκυψαν μέσω ισοδυνάμων κυκλωμάτων και χρήση του προγράμματος Zview.

Ειδικά για τη χωρητικότητα, έγινε χρήση ενός στοιχείου σταθερής φάσης (αντί του ιδανικού πυκνωτή) της μορφής  $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^n Y_0]$ , όπου  $\omega$  η συχνότητα και  $n$  ένας εκθέτης με τιμή πλησίον της μονάδας.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

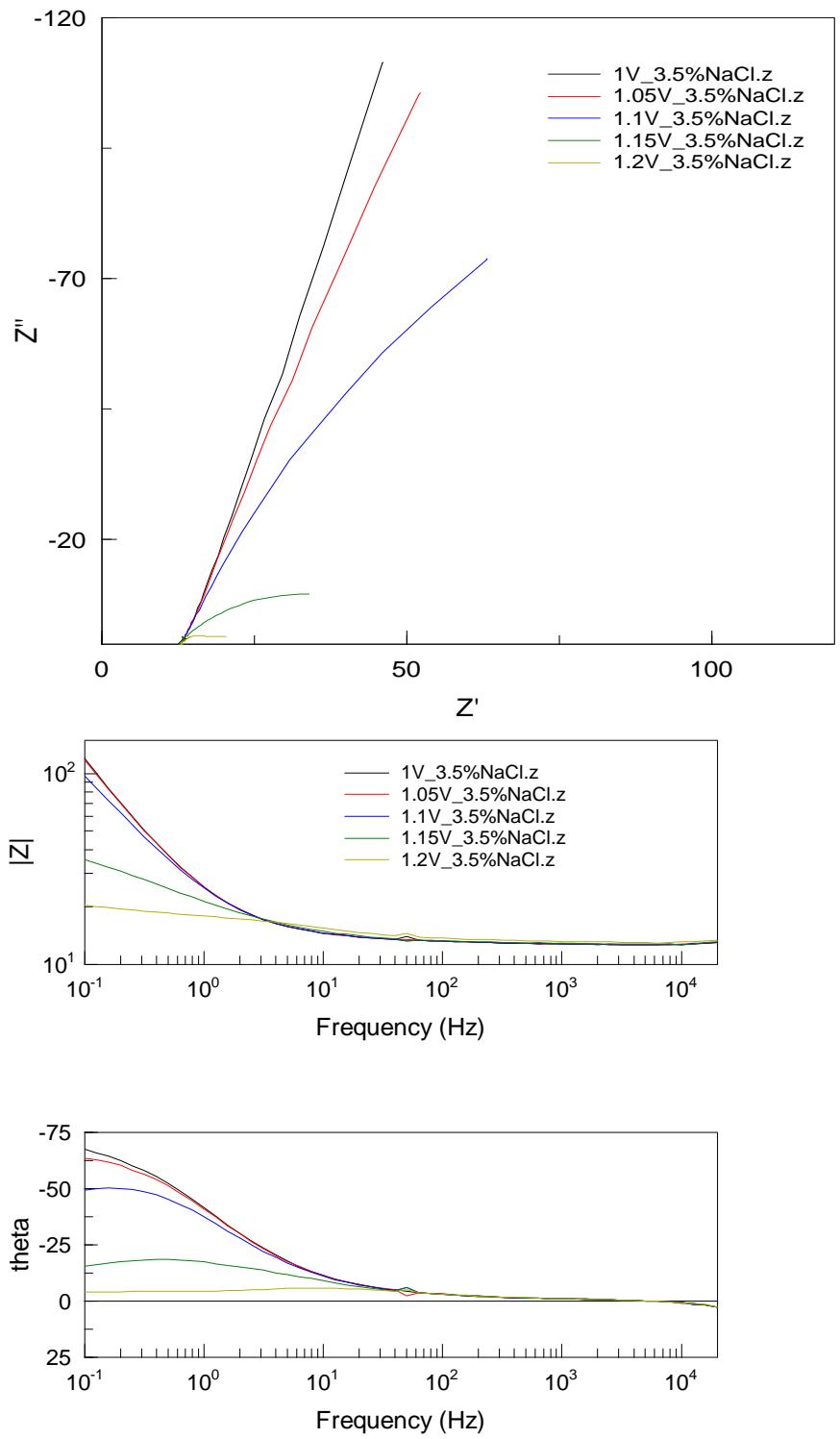
**Πίνακας 3.2. Αποτελέσματα πειραμάτων φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης διαλυμάτων 3.5%w/v NaCl ιοντικής ισχύος 0.122 και 0.1%w/v NaCl και NaClO<sub>4</sub> ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 2.92 και 7 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V,1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.**

	Διάλυμα 3.5% w/v NaCl		Διάλυμα 0.1% w/v NaCl	
	pH=7	pH=2.92	pH=7	pH=2.92
V=1V	R=13.01 Ω	R=13.77 Ω	R=19.18 Ω	R=18.88 Ω
	Y <sub>0</sub> =0.012664Ss	Y <sub>0</sub> =0.012886 Ss	Y <sub>0</sub> =0.011653 Ss	Y <sub>0</sub> =0.011473 Ss
V=1.05V	R=12.95 Ω	R=13.84 Ω	R=19.12 Ω	R=19.19 Ω
	Y <sub>0</sub> =0.013184 Ss	Y <sub>0</sub> =0.013184 Ss	Y <sub>0</sub> =0.011688 Ss	Y <sub>0</sub> =0.011842 Ss
V=1.1V	R=434.7 Ω	R=949.8 Ω	R=18.93 Ω	R=18.93 Ω
	Y <sub>0</sub> =0.014535 Ss	Y <sub>0</sub> =0.014454 Ss	Y <sub>0</sub> =0.011984 Ss	Y <sub>0</sub> =0.012117 Ss
V=1.15V	R=38.92 Ω	R=50.45 Ω	R=960.3 Ω	R=528.5 Ω
	Y <sub>0</sub> =0.014535 Ss	Y <sub>0</sub> =0.025613 Ss	Y <sub>0</sub> =0.012263 Ss	Y <sub>0</sub> =0.012315 Ss
V=1.2V	R=8.443 Ω	R=11.55 Ω	R=316.4 Ω	R=225.8 Ω
	Y <sub>0</sub> =0.03401 Ss	Y <sub>0</sub> =0.019296 Ss	Y <sub>0</sub> =0.012835 Ss	Y <sub>0</sub> =0.012764 Ss

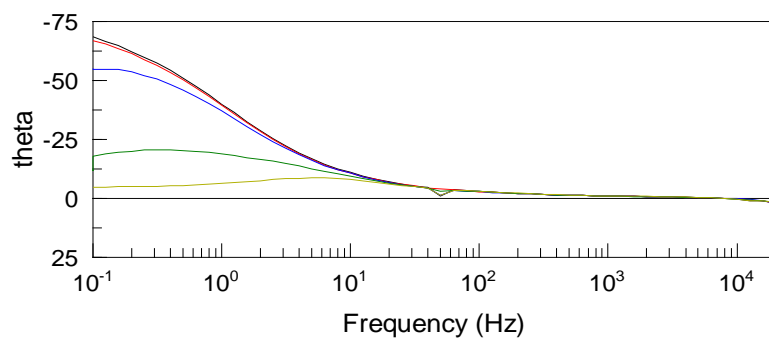
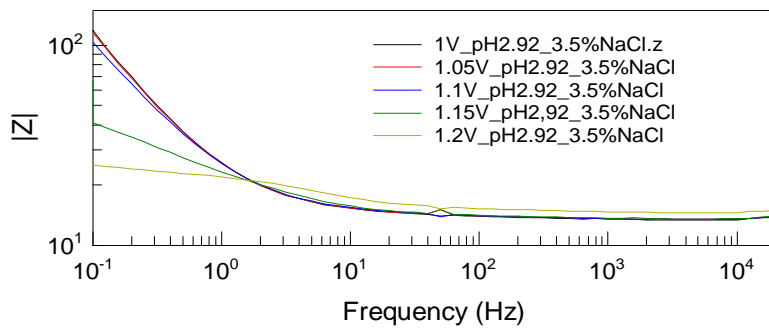
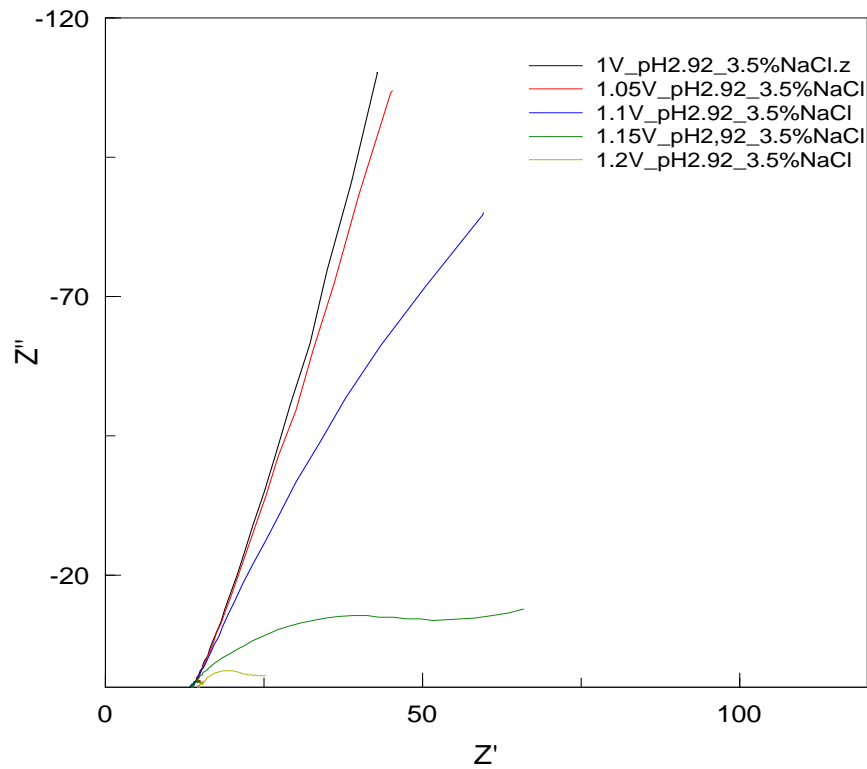
Στο Σχ. 3.11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα εμπέδησης σε διάλυμα 3,5%w/v NaCl ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 7 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V. Παρατηρείται ότι για δυναμικά 1 και 1.05 V το ηλεκτρόδιο φέρεται ως (σχεδόν) ιδανικός πυκνωτής ενώ η φαρανταϊκή δράση – αν συμβαίνει – λαμβάνει χώρα με πάρα πολύ αργό ρυθμό. Καθώς το δυναμικό καθίσταται ανοδικότερο (1.1, 1.15 και 1.2 V) η αντίσταση μεταφοράς φορτίου μειώνεται, δηλαδή ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται. Από τα διαγράμματα αυτά δεν εμφανίζεται ένδειξη για προσρόφησης ή διάχυσης σωματιδίων.

Στο Σχ. 3.12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα εμπέδησης σε διάλυμα 3,5%w/v NaCl ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 2.92 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V. Παρατηρείται ότι για δυναμικά 1 και 1.05 V το ηλεκτρόδιο φέρεται ως (σχεδόν) ιδανικός πυκνωτής/ Καθώς το δυναμικό καθίσταται ανοδικότερο (1.1, 1.15 και 1.2 V) η αντίσταση μεταφοράς φορτίου μειώνεται, δηλαδή ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται. Από το διάγραμμα για δυναμικό οξειδωσης 1.15 V διαπιστώνεται η ύπαρξη διάλυσης των σωματιδίων – πιθανότατα ιόντων χλωρίου – προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Παρόλα αυτά, σε κανένα διάγραμμα δεν ένδειξη για προσρόφησης ιόντων χλωρίου.

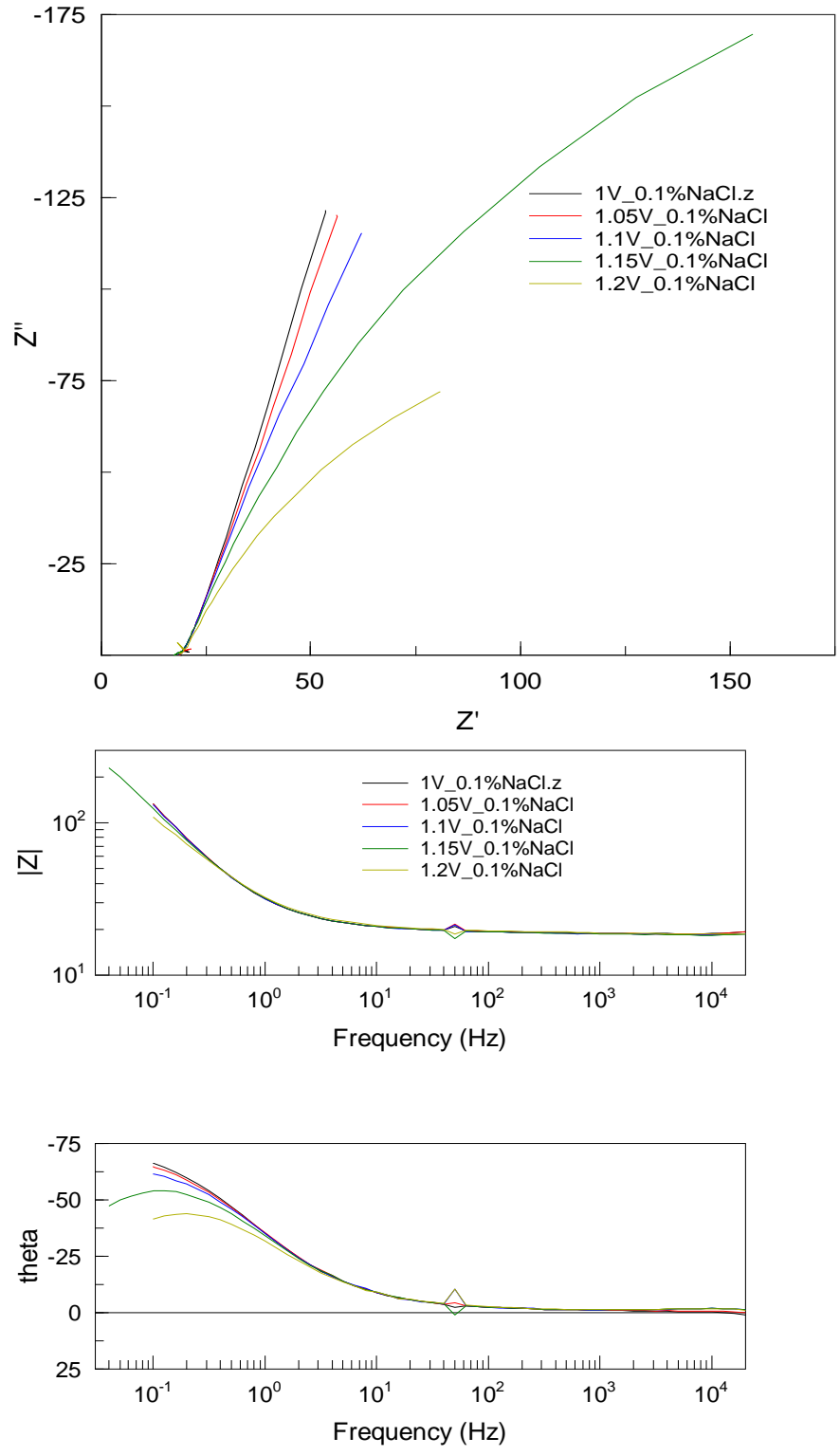
Στα Σχ. 3.13 και 3.14 παρουσιάζονται τα διαγράμματα εμπέδησης σε διάλυμα 0,1%w/v NaCl ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 7 και pH 2.92, αντίστοιχα. Τα εφαρμοζόμενα δυναμικά είναι 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V. Παρατηρείται ότι για δυναμικά 1, 1.05 και 1.1 V το ηλεκτρόδιο φέρεται ως (σχεδόν) ιδανικός πυκνωτής ενώ η φαρανταϊκή δράση λαμβάνει χώρα με πάρα πολύ αργό ρυθμό. Καθώς το δυναμικό καθίσταται ανοδικότερο (1.15 και 1.2 V) η αντίσταση μεταφοράς φορτίου μειώνεται, δηλαδή ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται. Από τα διαγράμματα αυτά δεν εμφανίζεται ένδειξη για προσρόφησης ή διάχυσης σωματιδίων. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των Σχ. 3.11, 3.12, 3.13 και 3.14 είναι φανερό ότι ο ρυθμός παραγωγής χλωρίου για ίδια δυναμικά είναι μεγαλύτερος σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χλωριόντων. Επίσης, διαπιστώνεται ότι η επίδραση του pH δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική.



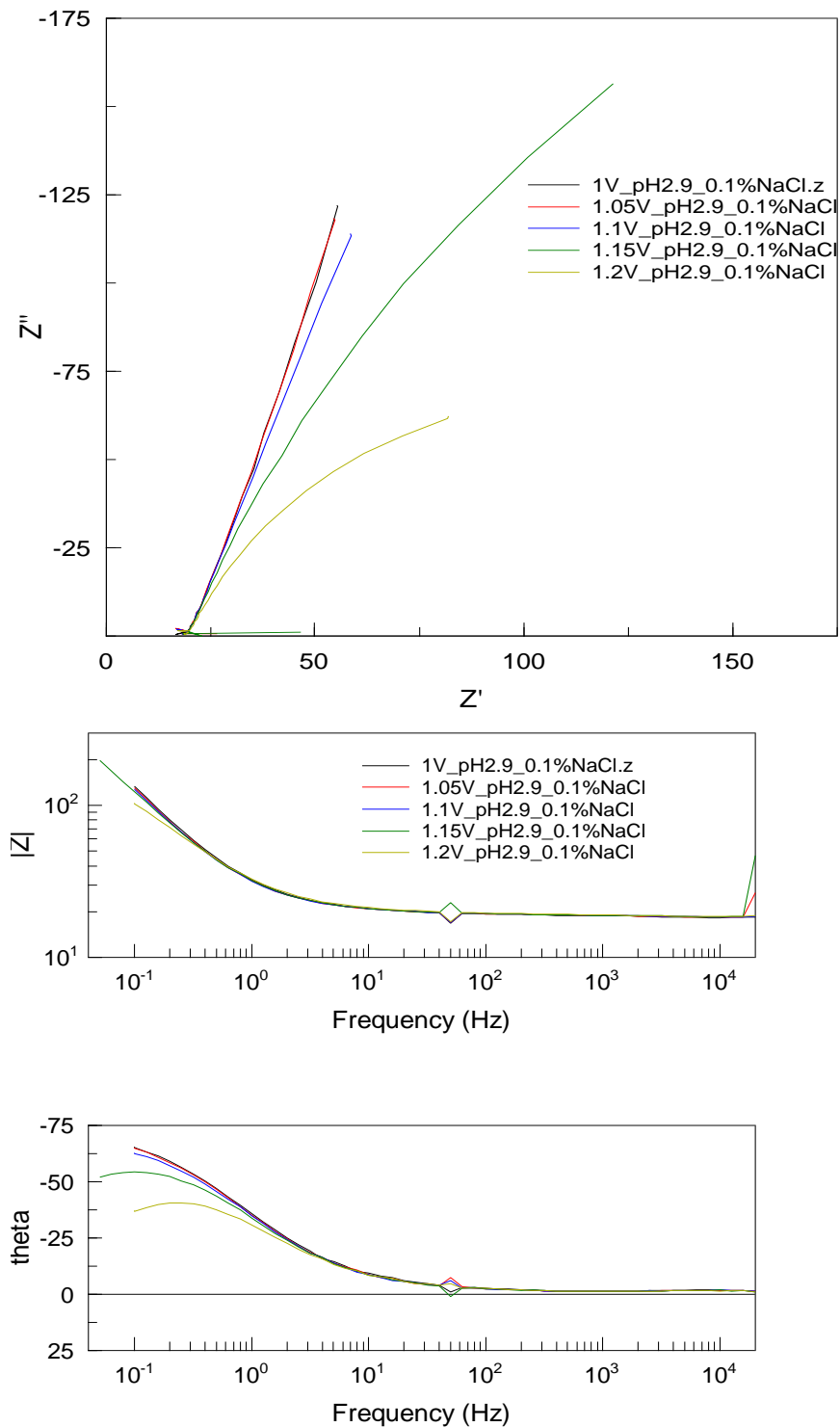
**Σχήμα 3.11.** Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα 3,5%w/v NaCl ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 7 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.



**Σχήμα 3.12.** Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα 3,5%w/v NaCl ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 2.92 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.



**Σχήμα 3.13.** Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα 0.1%w/v NaCl και NaClO<sub>4</sub> ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 7 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.



**Σχήμα 3.14.** Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα 0.1%w/v NaCl και  $\text{NaClO}_4$  ιοντικής ισχύος 0.122 σε pH 2.92 και για εφαρμοζόμενα δυναμικά 1V, 1.05V, 1.1V, 1.15V, 1.2V.

#### 4. Μελέτη της μεταβολής της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων κατά την ηλεκτρόλυση λόγω της μεταβολής του pH.

Τα πειράματα που αναφέρονται στη συνέχεια διεξήχθησαν με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της τιμής του pH στην απόδοση της παραγωγής υποχλωριώδους νατρίου. Για το



λόγο αυτό, η τιμή του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, και η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου διατηρήθηκαν σταθερά σε όλα τα πειράματα.

Ειδικότερα χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτρόδια DSA ως άνοδος και κάθοδος, καθώς και διάλυμα χλωριούχου νατρίου, NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, όγκου ενός λίτρου. Για τα συγκεκριμένα πειράματα ηλεκτρόλυσης η διερχόμενη ένταση ρεύματος διατηρήθηκε σταθερή στα 4.02 A. Τα πειράματα διεξήχθησαν για 4 διαφορετικές τιμές pH: 0.9, 1.97, 6.8 και 12. Τα διαλύματα οξινίστηκαν με διάλυμα υπερχλωρικού νατρίου, NaClO<sub>4</sub>, ώστε να μην υπάρχει μεταβολή στη συγκέντρωση των ανιόντων χλωρίου, Cl<sup>-</sup>, και αλκαλίστηκαν με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, NaOH. Η εμβαπτισμένη επιφάνεια του εκάστοτε ηλεκτροδίου DSA ήταν  $A = 2 \times 15\text{cm} \times 4.2\text{cm} = 126\text{cm}^2$ .

Στη συνέχεια παρατίθενται οι πίνακες 3.3, 3.4, 3.5 και 3.6 με τα δεδομένα χρόνου και συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων και έντασης ρεύματος των πειραμάτων και τα συγκριτικά διαγράμματα, Σχ. 3.15 και 3.16, συγκέντρωσης υποχλωριώδων συναρτήσει του χρόνου.

**Πίνακας 3.3. Μετρήσεις των χρονικών διαστημάτων, της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L και M και της διερχόμενης έντασης ρεύματος, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, σε pH 0.9.**

t(min)	C(g/L)	C(M)	I(A)
132	3.3475	0.065	4.02
150	5.85	0.113592	4.02
200	6.4215	0.124689	4.02
215	6.86	0.133204	4.02
225	6.86	0.133204	4.02
250	6.86	0.133204	4.02
300	6.86	0.133204	4.02

**Πίνακας 3.4. Μετρήσεις των χρονικών διαστημάτων, της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L και M και της διερχόμενης έντασης ρεύματος, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, σε pH 1.97.**

t(min)	C(g/L)	C(M)	I(A)
170	5.0985	0.099	4.02
209	5.9225	0.115	4.02
240.1	6.18	0.12	4.02
286.3	6.4375	0.125	4.02
321.3	6.4375	0.125	4.02
332	6.71	0.130291	4.02

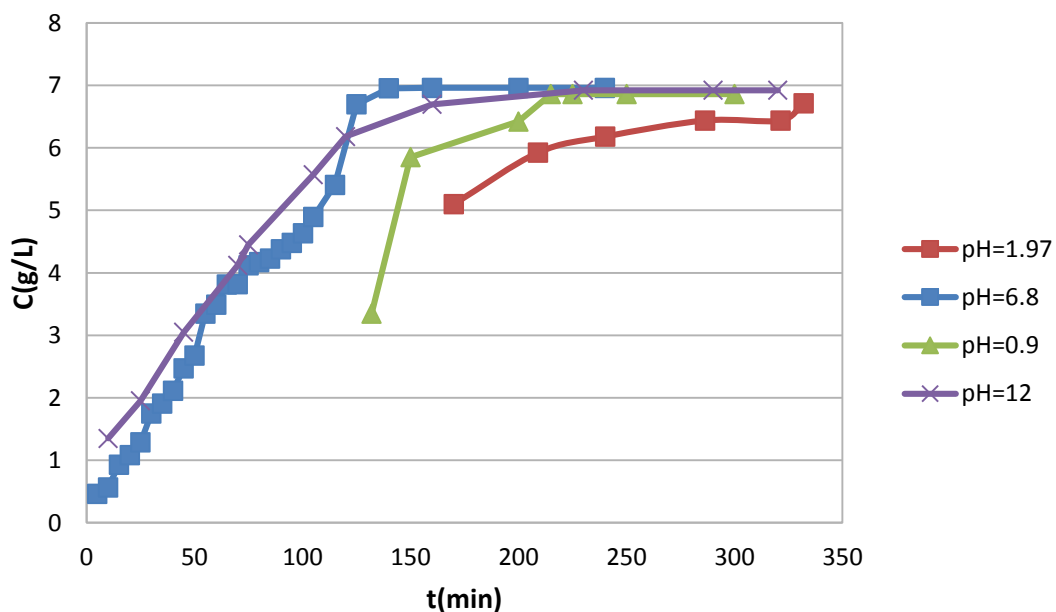
**Πίνακας 3.5. Μετρήσεις των χρονικών διαστημάτων, της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L και M και της διερχόμενης έντασης ρεύματος, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, σε pH 6.8.**

t(min)	C(g/L)	C(M)	I(A)
5	0.4635	0.009	4.02
10	0.5665	0.011	4.02
15	0.927	0.018	4.02
20	1.0815	0.021	4.02
25	1.2875	0.025	4.02
30	1.75	0.033981	4.02
35	1.9055	0.037	4.02
40	2.1115	0.041	4.02
45	2.472	0.048	4.02

50	2.678	0.052	4.02
55	3.3475	0.065	4.02
60	3.49	0.067767	4.02
65	3.811	0.074	4.02
70	3.82	0.074175	4.02
75	4.12	0.08	4.02
80	4.172	0.08101	4.02
85	4.23	0.082136	4.02
90	4.3775	0.085	4.02
95.1	4.481	0.08701	4.02
100.2	4.635	0.09	4.02
105	4.8925	0.095	4.02
115	5.4075	0.105	4.02
125	6.695	0.13	4.02
140	6.9525	0.135	4.02
160	6.96	0.135146	4.02
200	6.96	0.135146	4.02
240	6.96	0.135146	4.02

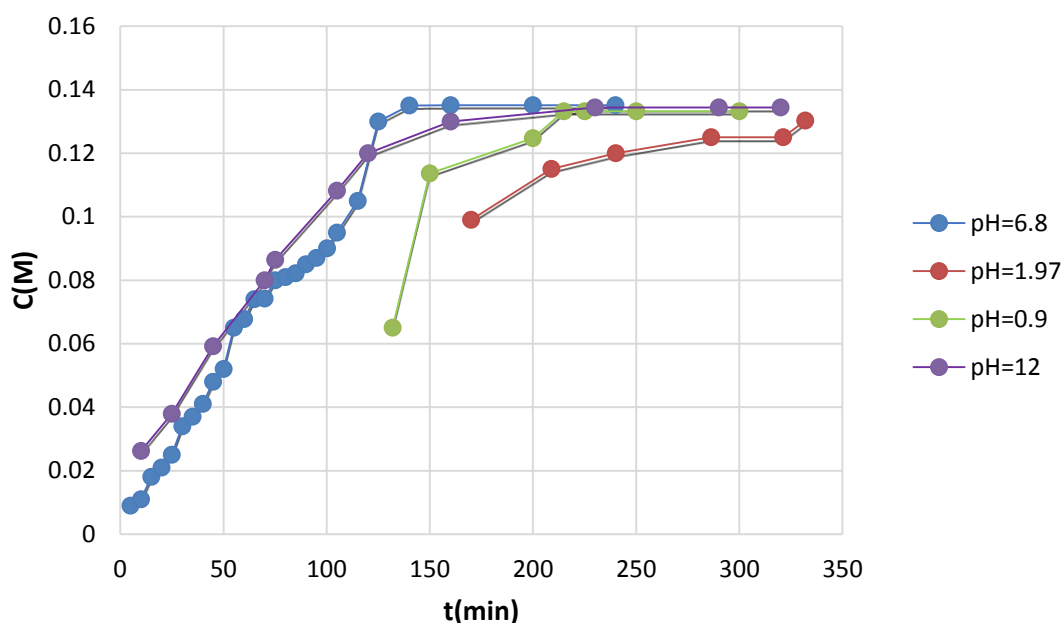
**Πίνακας 3.6. Μετρήσεις των χρονικών διαστημάτων, της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L και M και της διερχόμενης έντασης ρεύματος, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, σε pH 12.**

t(min)	C(g/L)	C(M)	I(A)
10	1.35	0.026214	4.02
25	1.9525	0.037913	4.02
45	3.0475	0.059175	4.02
70	4.12	0.08	4.02
75	4.45	0.086408	4.02
105	5.572	0.108194	4.02
120	6.18	0.12	4.02
160	6.695	0.13	4.02
230	6.922	0.134408	4.02
290	6.922	0.134408	4.02
320	6.922	0.134408	4.02



**Σχήμα 3.15. Καμπύλες της μεταβολής της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε g/L συναρτήσει**

του χρόνου και για διαφορετικές τιμές pH, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w.



Σχήμα 3.16. Καμπύλες της μεταβολής της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων σε M συναρτήσει του χρόνου και για διαφορετικές τιμές pH, κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w.

Από τα διαγράμματα αυτά διαπιστώνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, η μέγιστη περιεκτικότητα σε “ενεργή χλωρίνη” είναι περίπου 7g/L και ότι ο ρυθμός παραγωγής δε διαφέρει σημαντικά μεταξύ των περιπτώσεων που μελετήθηκαν.

### 5. Μελέτη της ηλεκτρολυτικής παραγωγής χλωρίνης υπό σταθερή απόσταση των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου.

Κατά τη συγκεκριμένη πειραματική σειρά διεξήχθησαν πειράματα ηλεκτρόλυσης σε κυλινδρική ηλεκτρολυτική διάταξη, όγκου  $V=250\text{ml}$ . Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν χλωριούχο νάτριο, NaCl, 3.5%w/w με αρχικό pH 6.8. Χρησιμοποιήθηκαν ακόμη ένα ηλεκτρόδιο DSA ως ανοδικό και ένα έτερο ως καθοδικό, με συνολική εμβαπτισμένη επιφάνεια για το εκάστοτε ηλεκτρόδιο  $A = 2 \times 7.5\text{cm} \times 4.2\text{cm} = 63\text{cm}^2$

Εξετάστηκε λοιπόν, για την ίδια απόσταση των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου, η εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων, από τη διερχόμενη ένταση ρεύματος.

Η διαδικασία είχε ως εξής:

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό πείραμα με σταθερή απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 2.5cm και σταθερή διερχόμενη ένταση ρεύματος  $I=5.22\text{A}$ .

Κατά τη διάρκεια του πειράματος αυτού έγινε τιτλοδότηση του διαλύματος και τα στοιχεία παρατίθενται στον επόμενο πίνακα 3.7:

**Πίνακας 3.7.** Πειραματικά στοιχεία χρόνου, συγκέντρωσης, έντασης ρεύματος και απόστασης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.

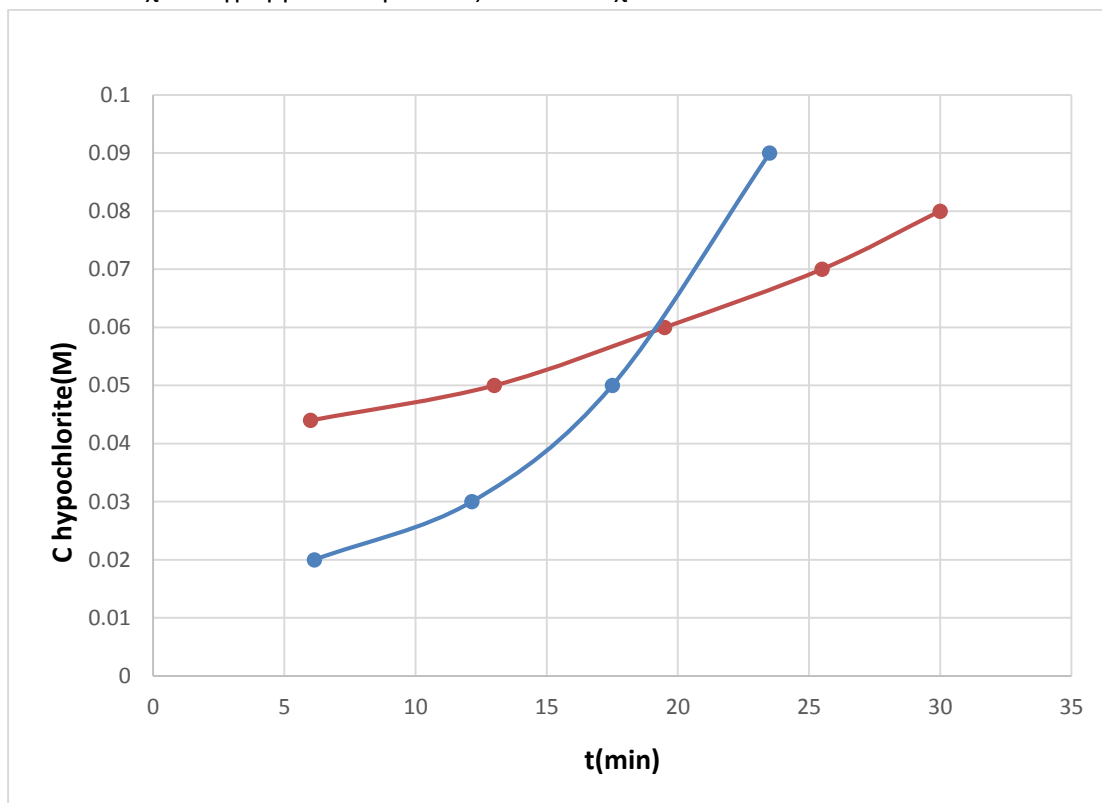
$t(\text{min})$	$C(\text{M})$	$C(\text{g/L})$	$I(\text{A})$	$d(\text{cm})$
6.15	0.02	1.03	5.22	2.5
12.15	0.03	1.545	5.22	2.5
17.5	0.05	2.575	5.22	2.5
23.5	0.09	4.635	5.22	2.5

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό πείραμα με σταθερή απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 2.5cm και σταθερή διερχόμενη ένταση ρεύματος  $I=5.39\text{A}$ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8.

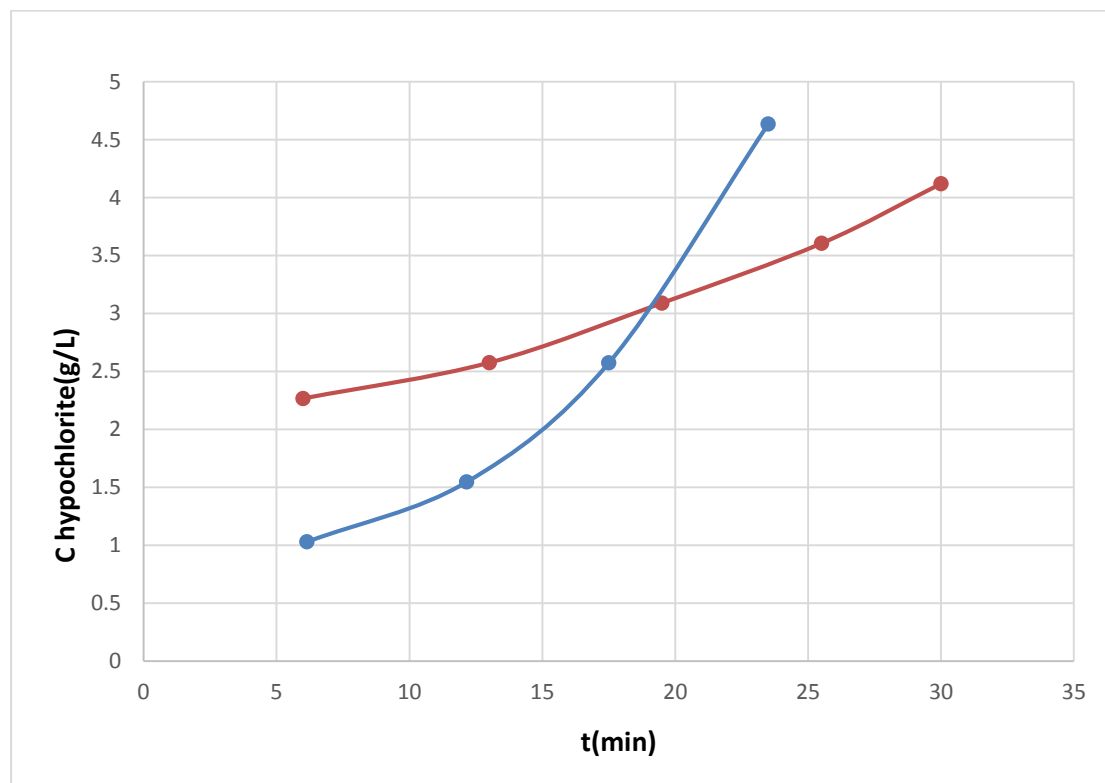
**Πίνακας 3.8.** Πειραματικά στοιχεία χρόνου, συγκέντρωσης, έντασης ρεύματος και απόστασης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.

$t(\text{min})$	$C(\text{M})$	$C(\text{g/L})$	$I(\text{A})$	$d(\text{cm})$
6	0.044	2.266	5.39	2.5
13	0.05	2.575	5.39	2.5
19.5	0.06	3.09	5.39	2.5
25.5	0.07	3.605	5.39	2.5
30	0.08	4.12	5.39	2.5

Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρουσιάζονται στα Σχ.3.17 και 3.18.



**Σχήμα 3.17.** Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης σε μονάδες  $M$  των υποχλωριώδων ιόντων σε διάλυμα  $NaCl$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w και  $pH$  6.8, για διαφορετικές τιμές της διερχόμενης έντασης ρεύματος. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου είναι σταθερή, στα 2.5cm. Η καμπύλη με ερυθρό χρώμα αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος,  $I=5.39A$ , ενώ η καμπύλη με κυανό χρώμα αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος,  $I=5.22A$ .



**Σχήμα 3.18.** Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης σε μονάδες  $g/L$  των υποχλωριώδων ιόντων σε διάλυμα  $NaCl$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w και  $pH$  6.8, για διαφορετικές τιμές της διερχόμενης έντασης ρεύματος. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου είναι σταθερή, στα 2.5cm. Η καμπύλη με ερυθρό χρώμα αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος,  $I=5.39A$ , ενώ η καμπύλη με κυανό χρώμα αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος,  $I=5.22A$ .

Από τα Σχ. 3.17 και 3.18 βλέπουμε πως η συγκέντρωση των υποχλωριώδων ιόντων υπό ένταση ρεύματος 5.22A είναι υποδιπλάσια της έντασης ρεύματος 5.39A, κατά 0.17A μεγαλύτερη της προηγούμενης για μικρό χρόνο ηλεκτρόλυσης (5min.). Όμως, η κλίση της καμπύλης για την πρώτη τιμή έντασης ρεύματος είναι μεγαλύτερη από αυτή της δεύτερης, με αποτέλεσμα στην πρώτη περίπτωση να επιτυγχάνεται τιμή συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων 4.1g/L, 7 λεπτά νωρίτερα από τη δεύτερη.

Διεξήχθη η ίδια πειραματική σειρά με σκοπό να επανεξεταστεί η εξάρτηση της μεταβολής της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων, από την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου, διατηρώντας σταθερή τη διερχόμενη ένταση ρεύματος.

Η διαδικασία είχε ως εξής:

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό πείραμα με απόσταση μεταξύ των διπολικών ηλεκτροδίων, ανοδικού και καθοδικού, 2.5cm και σταθερή διερχόμενη ένταση ρεύματος  $I=5.22A$ .

Κατά τη διάρκεια του πειράματος αυτού έγινε τιτλοδότηση του διαλύματος και τα στοιχεία παρατίθενται στον Πίν. 3.9:

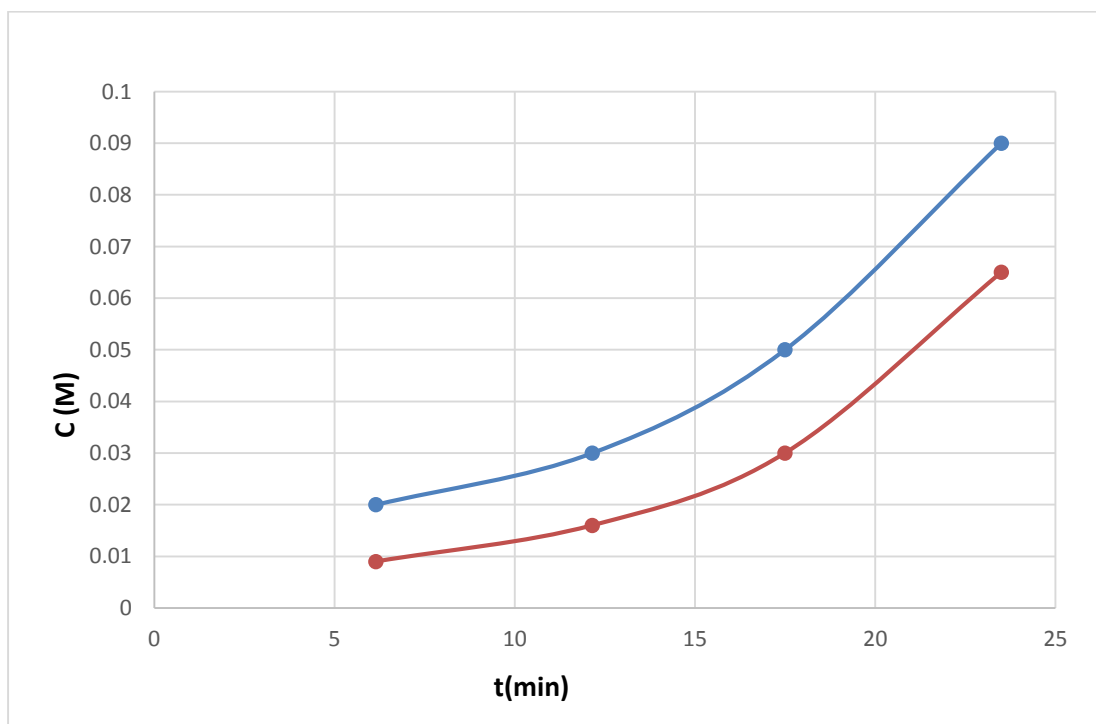
**Πίνακας 3.9.** Πειραματικά στοιχεία χρόνου, συγκέντρωσης, έντασης ρεύματος και απόστασης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.

$t(\text{min})$	$C(M)$	$C(\text{g/L})$	$I(A)$	$d(\text{cm})$
6.15	0.02	1.03	5.22	2.5
12.15	0.03	1.545	5.22	2.5
17.5	0.05	2.575	5.22	2.5
23.5	0.09	4.635	5.22	2.5

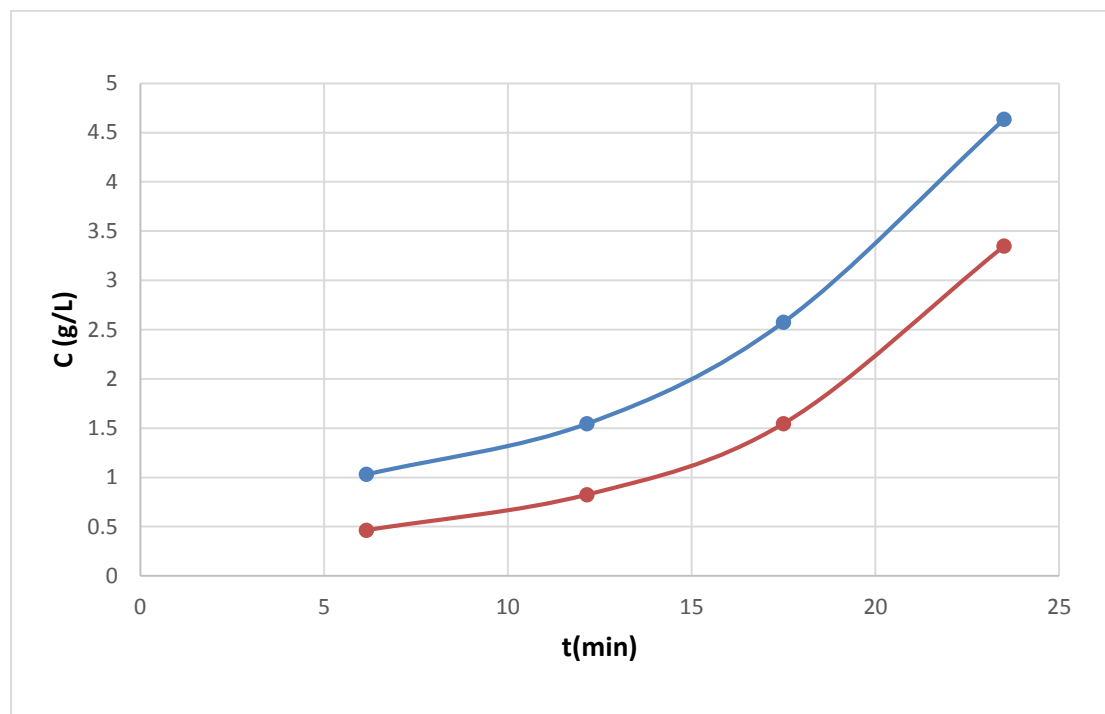
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό πείραμα με απόσταση μεταξύ των διπολικών ηλεκτροδίων, ανοδικού και καθοδικού, 4.7cm και σταθερή διερχόμενη ένταση ρεύματος  $I=5.22A$ , με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στον Πίν. 3.10.

**Πίνακας 3.10.** Πειραματικά στοιχεία χρόνου, συγκέντρωσης, έντασης ρεύματος και απόστασης ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.

$t(\text{min})$	$C(M)$	$C(\text{g/L})$	$I(A)$	$d(\text{cm})$
6.15	0.009	0.4635	5.22	4.7
12.15	0.016	0.824	5.22	4.7
17.5	0.03	1.545	5.22	4.7
23.5	0.065	3.3475	5.22	4.7



**Σχήμα 3.19.** Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης των υποχλωριώδων ιόντων σε μονάδες M σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και pH 6.8, για διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού διπολικού ηλεκτροδίου. Η καμπύλη με κυανό χρώμα αντιστοιχεί σε απόσταση 2.5cm μεταξύ των ηλεκτροδίων, ενώ η καμπύλη με ερυθρό χρώμα σε απόσταση 4.7cm.

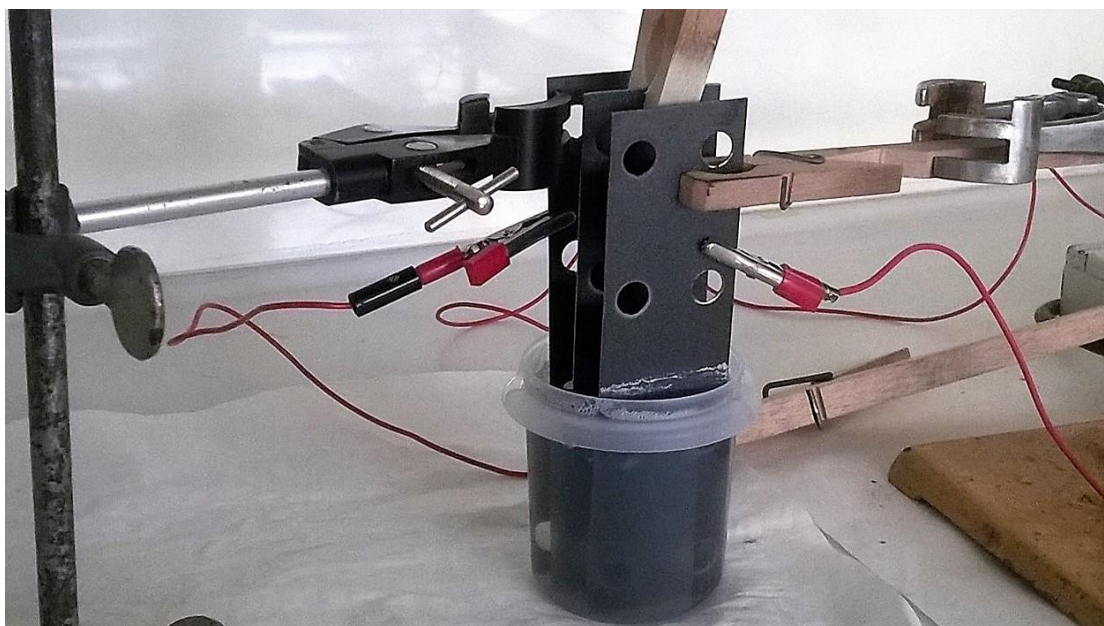


**Σχήμα 3.20.** Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης των υποχλωριώδων ιόντων σε μονάδες g/L σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και pH 6.8, για διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού διπολικού ηλεκτροδίου. Η καμπύλη με κυανό χρώμα αντιστοιχεί σε απόσταση 2.5cm μεταξύ των ηλεκτροδίων, ενώ η καμπύλη με ερυθρό χρώμα σε απόσταση 4.7cm.

Από τα διαγράμματα των Σχ. 3.19 και 3.20 συμπεραίνουμε, όπως ήταν αναμενόμενο, ότι ο ρυθμός παραγωγής των υποχλωριώδων ιόντων στο διάλυμα NaCl, για τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης και pH, αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα ως προς την απόσταση μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου.

### **6. Μελέτη της μεταβολής της ισχύος κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίνης.**

Η αξιολόγηση της διαδικασίας της ηλεκτρολυτικής παραγωγή “ενεργού χλωρίου”, υποχλωριώδους νατρίου ή χλωρίου, βασίζεται στη συσχέτιση της παραγόμενης ποσότητας του προϊόντος ως προς την καταναλισκόμενη ηλεκτρική ισχύ. Προκειμένου να γίνει αυτή η συσχέτιση, πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων ηλεκτρόλυσης με διάλυμα NaCl 3.5% w/w σε ηλεκτρολυτικό κελί συνολικού όγκου 250 ml. Κατά τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά μόνο τα ηλεκτρόδια DSA ανόδου και καθόδου, στη συνέχεια προστέθηκε ενδιάμεσα αυτών ένα διπολικό ηλεκτρόδιο, δύο διπολικά ηλεκτρόδια και τέλος τρία. Η επιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου ήταν  $A = 2 \times 7.5\text{cm} \times 4.2\text{cm} = 63\text{cm}^2$ .



**Εικόνα 3.1. Ηλεκτρολυτική διάταξη διαλύματος χλωριούχου νατρίου με δύο ενδιάμεσα διπολικά ηλεκτρόδια (DSA).**

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών έγινε η καταγραφή των εφαρμοζόμενων τάσεων μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου, για δεδομένες τιμές έντασης του ρεύματος η οποία διερχόταν από το ηλεκτρολυτικό κελί.

Σκοπός των παραπάνω ήταν ο υπολογισμός της ισχύος για το διάστημα διεξαγωγής του πειράματος σε συνάρτηση με τη διερχόμενη ένταση του ρεύματος. Και στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, πως η διερχόμενη ένταση του ρεύματος,  $I$ , αποτελεί ένδειξη και για το ρυθμό της παραγωγής. Η συσχέτιση αυτή βασίζεται στο νόμο Faraday, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική πηγή Καραντώνης (2015):

$$\Delta m_k = \frac{v_k \times I \times t \times A_r}{n \times F}$$

Από τον οποίο και προκύπτει:

$$\frac{\Delta m_k}{A_r \times t} = \frac{v_k}{n \times F} \times I$$

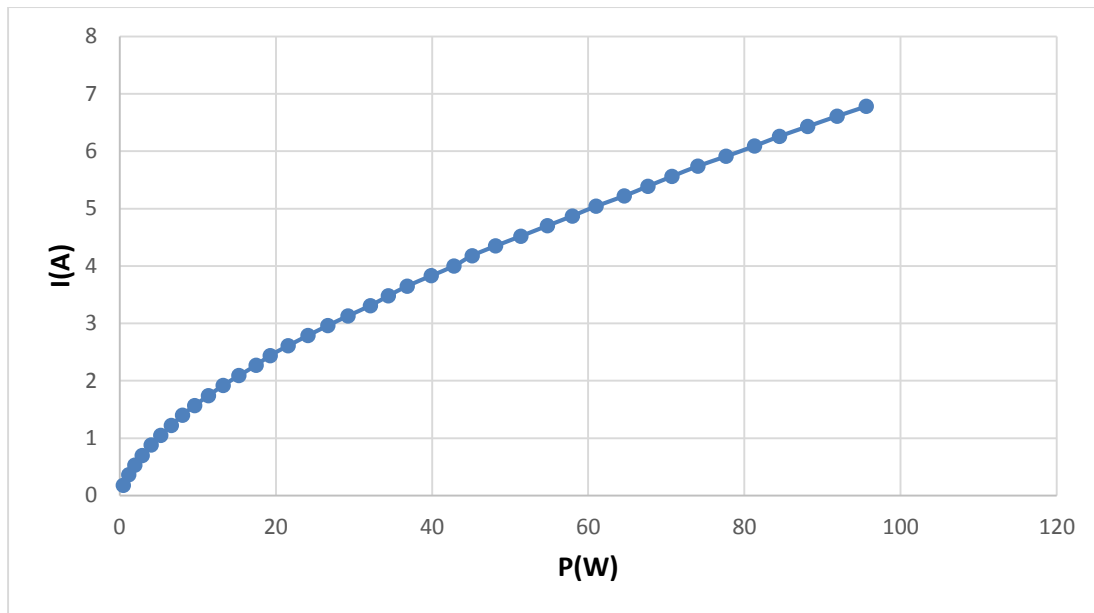
Όπου στο δεύτερο σκέλος,  $\frac{v_k}{n \times F}$  είναι ένας σταθερός όρος για την εκάστοτε αντίδραση ( $F$ : σταθερά Faraday) και  $I$ : η διερχόμενη ένταση του ρεύματος, ενώ το πρώτο σκέλος αντιστοιχεί σε γραμμομόρια ανά μονάδα χρόνου ( $m$  σε μονάδες kg και  $A_r$  σε kg/moles).

Αρχικά παρατίθενται οι μετρήσεις της εφαρμοζόμενης τάσης και της έντασης του ρεύματος, καθώς και οι υπολογισμένες τιμές της ισχύος ( $P = E \times I$ ), για το πείραμα ηλεκτρόλυσης χωρίς ενδιάμεσα διπολικά ηλεκτρόδια και στη συνέχεια με δύο διπολικά ηλεκτρόδια. Στον Πιν. 3.11 και στο Σχ. 3.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, ενώ στον Πίν. 3.12 και στο Σχ. 3.22 τα αποτελέσματα χρήσης δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.



**Πίνακας 3.11. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος χωρίς χρήση ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.**

<b><i>E(V)</i></b>	<b><i>I(A)</i></b>	<b><i>P(W)</i></b>
2.69	0.18	0.4842
3.2	0.36	1.152
3.67	0.53	1.9451
4.12	0.7	2.884
4.57	0.88	4.0216
5	1.05	5.25
5.41	1.22	6.6002
5.74	1.4	8.036
6.12	1.57	9.6084
6.53	1.74	11.3622
6.91	1.92	13.2672
7.31	2.09	15.2779
7.69	2.27	17.4563
7.9	2.44	19.276
8.27	2.61	21.5847
8.65	2.79	24.1335
9	2.96	26.64
9.34	3.13	29.2342
9.7	3.31	32.107
9.89	3.48	34.4172
10.09	3.65	36.8285
10.42	3.83	39.9086
10.7	4	42.8
10.8	4.18	45.144
11.07	4.35	48.1545
11.37	4.52	51.3924
11.65	4.7	54.755
11.9	4.87	57.953
12.1	5.04	60.984
12.38	5.22	64.6236
12.55	5.39	67.6445
12.72	5.56	70.7232
12.9	5.74	74.046
13.14	5.91	77.6574
13.35	6.09	81.3015
13.5	6.26	84.51
13.7	6.43	88.091
13.9	6.61	91.879
14.1	6.78	95.598

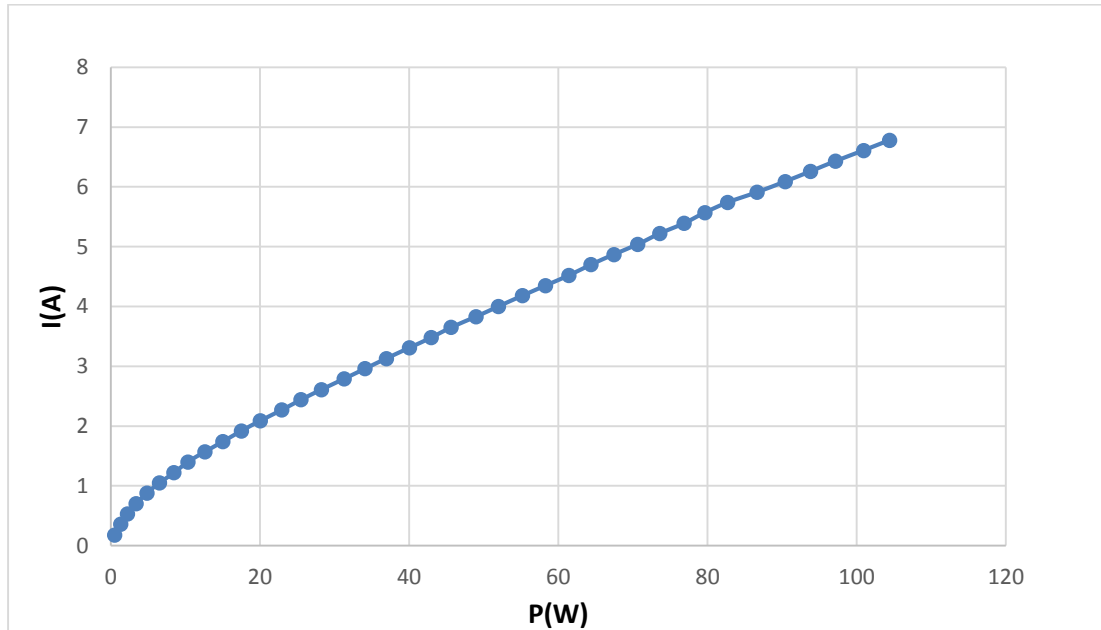


**Σχήμα 3.21.** Καμπύλη της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5%w/w και σε pH 6.8, χωρίς τη χρήση ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.

**Πίνακας 3.12.** Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, έντασης ηλεκτρικού ρεύματος και ισχύος με χρήση δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.

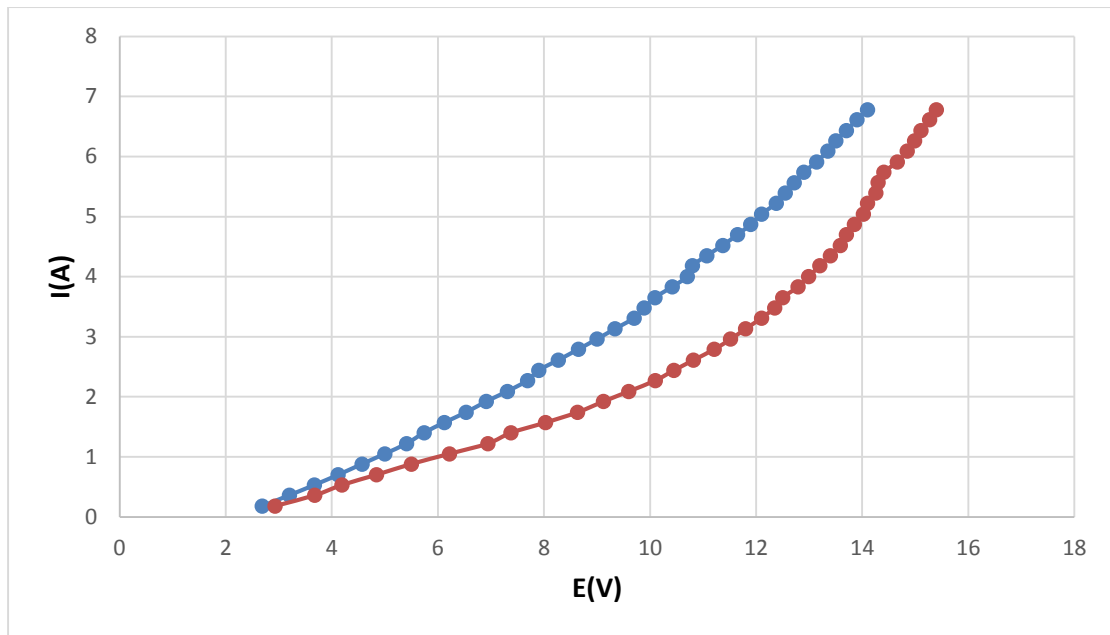
<i>E(V)</i>	<i>I(A)</i>	<i>P(W)</i>
2.93	0.18	0.5274
3.68	0.36	1.3248
4.19	0.53	2.2207
4.84	0.7	3.388
5.5	0.88	4.84
6.22	1.05	6.531
6.94	1.22	8.4668
7.38	1.4	10.332
8.03	1.57	12.6071
8.63	1.74	15.0162
9.12	1.92	17.5104
9.6	2.09	20.064
10.1	2.27	22.927
10.45	2.44	25.498
10.82	2.61	28.2402
11.21	2.79	31.2759
11.52	2.96	34.0992
11.8	3.13	36.934
12.1	3.31	40.051
12.35	3.48	42.978
12.5	3.65	45.625
12.79	3.83	48.9857
12.99	4	51.96
13.2	4.18	55.176
13.4	4.35	58.29
13.59	4.52	61.4268
13.7	4.7	64.39
13.85	4.87	67.4495
14.02	5.04	70.6608
14.1	5.22	73.602
14.26	5.39	76.8614

14.31	5.57	79.651
14.41	5.74	82.7134
14.66	5.91	86.6406
14.85	6.09	90.4365
14.99	6.26	93.8374
15.11	6.43	97.1573
15.27	6.61	100.9347
15.4	6.78	104.412

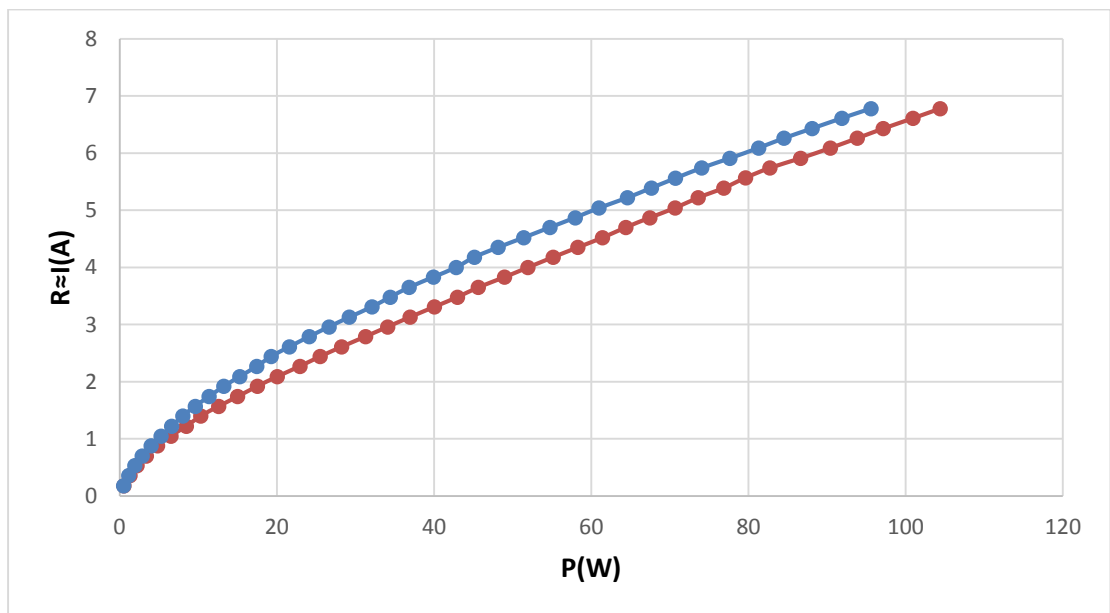


**Σχήμα 3.22.** Καμπύλη της έντασης ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5%w/w και σε pH 6.8, με χρήση δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο ηλεκτρολυτικών πειραμάτων διαμορφώθηκαν τα διαγράμματα των Σχ. 3.23 και 3.24:



**Σχήμα 3.23.** Καμπύλες της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης κατά την ηλεκτρόλυση δ/τος NaCl 3.5%w/w και σε pH 6.8, με απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (κυανό χρώμα) και δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (ερυθρό χρώμα).



**Σχήμα 3.24.** Καμπύλες της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση δ/τος NaCl 3.5%w/w και σε pH 6.8, με απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (κυανό χρώμα) και δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (ερυθρό χρώμα).

Παρατηρούμε στο Σχ. 3.24 πως συγκρίνεται η μεταβολή της ισχύος συναρτήσει της έντασης του ρεύματος για την περίπτωση απουσίας διπολικών ηλεκτροδίων, ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο, και για την περίπτωση χρήσης δύο διπολικών ηλεκτροδίων. Το αποτέλεσμα έρχεται σε αντίφαση με το αναμενόμενο, καθώς η αύξηση της ισχύος με τη χρήση δύο διπολικών ηλεκτροδίων είναι μικρότερη αυτής που προκύπτει χωρίς τη χρήση τους, όσο η

ένταση του ρεύματος αυξάνεται. Φυσικά, η αξιολόγηση θα πρέπει να βασισθεί στην σχέση ισχύος και παραγόμενης “ενεργούς χλωρίνης” και όχι μόνο στη σχέση ισχύος και διερχόμενου ρεύματος.

Για να διαπιστωθεί η ορθή σχέση ρεύματος-ισχύος, πραγματοποιήθηκε εκ νέου η πειραματική σειρά, αυτή τη φορά με την εισαγωγή ενός ορισμένου χρόνου παραμονής για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης και διερχόμενης έντασης ρεύματος. Ο χρόνος παραμονής θεωρήθηκε σημαντικός παράγοντας γιατί διαπιστώθηκε πειραματικά ότι η τάση μεταβάλλονταν ως προς το χρόνο για δεδομένη (σταθερή) ένταση ρεύματος.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως η νέα σειρά πειραμάτων διεξήχθη για δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής, δηλαδή 30 δευτερόλεπτα και 1 λεπτό.

Χρησιμοποιήθηκε η ίδια πειραματική διάταξη και το ίδιο διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Ο σκοπός ήταν και πάλι ο υπολογισμός της ισχύος για το διάστημα διεξαγωγής του πειράματος σε συνάρτηση με τη διερχόμενη ένταση του ρεύματος.

Στους Πίν. 3.13, 3.14, 3.15 και 3.16 παρατίθενται οι μετρήσεις ρεύματος, εφαρμοζόμενης τάσης και οι υπολογισμοί της ισχύος. Με βάση τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται και τα διαγράμματα των Σχ. 3.25, 3.26, 3.27 και 3.28.

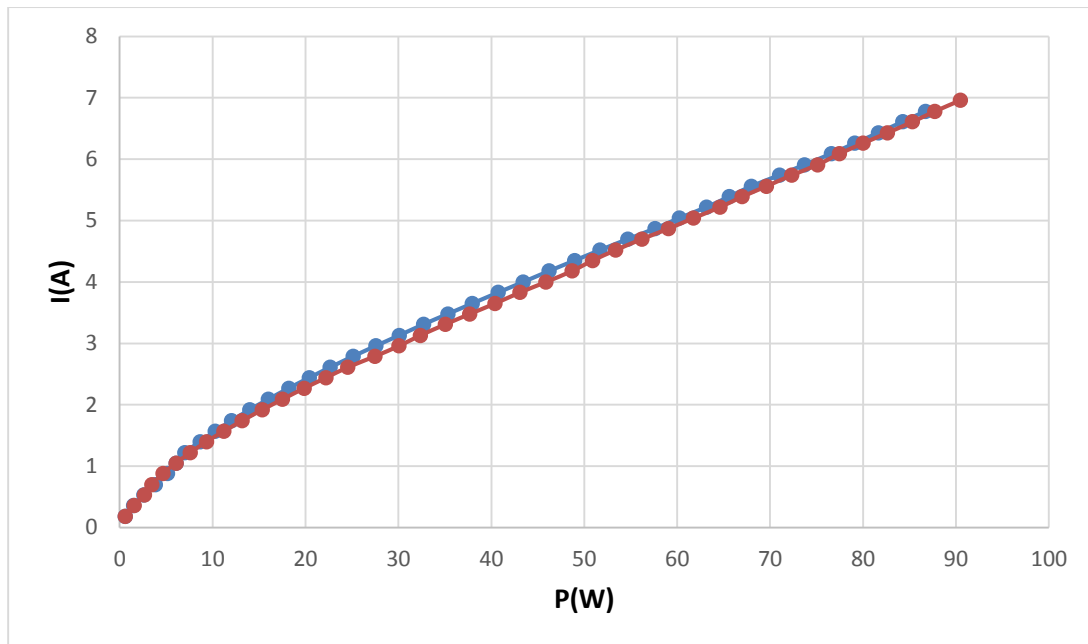
**Πίνακας 3.13. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, διερχόμενης έντασης ρεύματος και ισχύος για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, απουσία ενδιάμεσων ηλεκτροδίων με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα σε κάθε εφαρμογή.**

<i>E(V)</i>	<i>I(A)</i>	<i>P(W)</i>
3.32	0.18	0.5976
4.2	0.36	1.512
4.9	0.53	2.597
5.49	0.7	3.843
5.87	0.88	5.1656
5.8	1.05	6.09
5.75	1.22	7.015
6.18	1.4	8.652
6.55	1.57	10.2835
6.92	1.74	12.0408
7.29	1.92	13.9968
7.66	2.09	16.0094
8.02	2.27	18.2054
8.36	2.44	20.3984
8.68	2.61	22.6548
9.01	2.79	25.1379
9.32	2.96	27.5872
9.61	3.13	30.0793
9.88	3.31	32.7028
10.15	3.48	35.322
10.4	3.65	37.96
10.64	3.83	40.7512
10.86	4	43.44
11.06	4.18	46.2308
11.26	4.35	48.981
11.44	4.52	51.7088
11.64	4.7	54.708
11.83	4.87	57.6121
11.95	5.04	60.228
12.1	5.22	63.162
12.17	5.39	65.5963
12.23	5.56	67.9988
12.37	5.74	71.0038
12.47	5.91	73.6977

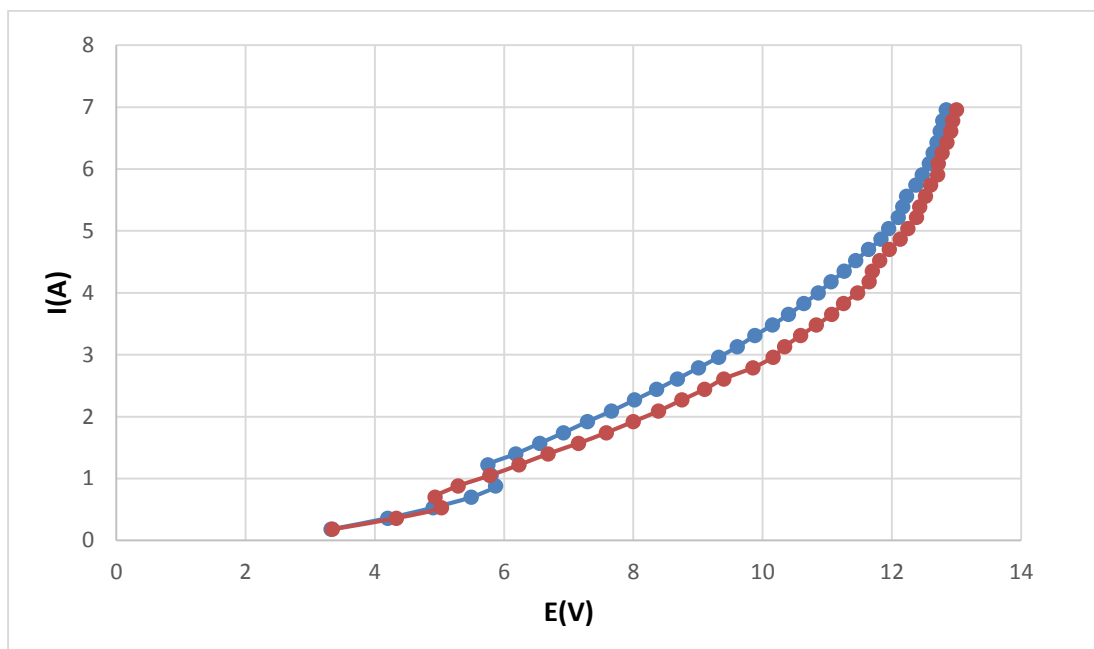
12.58	6.09	76.6122
12.64	6.26	79.1264
12.7	6.43	81.661
12.75	6.61	84.2775
12.79	6.78	86.7162
12.84	6.96	89.3664

**Πίνακας 3.14. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, διερχόμενης έντασης ρεύματος και ισχύος για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, απουσία ενδιάμεσων ηλεκτροδίων με χρόνο παραμονής 1 λεπτό σε κάθε εφαρμογή.**

<b>E(V)</b>	<b>I(A)</b>	<b>P(W)</b>
3.34	0.18	0.6012
4.33	0.36	1.5588
5.03	0.53	2.6659
4.93	0.7	3.451
5.29	0.88	4.6552
5.78	1.05	6.069
6.23	1.22	7.6006
6.68	1.4	9.352
7.15	1.57	11.2255
7.58	1.74	13.11892
8	1.92	15.36
8.39	2.09	17.5351
8.75	2.27	19.8625
9.1	2.44	22.204
9.4	2.61	24.534
9.85	2.79	27.4815
10.16	2.96	30.0736
10.34	3.13	32.3642
10.59	3.31	35.0529
10.83	3.48	37.6884
11.07	3.65	40.4055
11.25	3.83	43.0875
11.47	4	45.88
11.65	4.18	48.697
11.7	4.35	50.895
11.81	4.52	53.3812
11.96	4.7	56.212
12.13	4.87	59.0731
12.25	5.04	61.74
12.38	5.22	64.6236
12.43	5.39	66.9977
12.52	5.56	69.6112
12.6	5.74	72.324
12.71	5.91	75.1161
12.72	6.09	77.4648
12.78	6.26	80.0028
12.85	6.43	82.6255
12.91	6.61	85.3351
12.94	6.78	87.7332
13	6.96	90.48



**Σχήμα 3.25.** Μεταβολή της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος  $\text{NaCl}$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα (κυανό χρώμα) και 1 λεπτό (ερυθρό χρώμα) για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης- διερχόμενου ρεύματος.



**Σχήμα 3.26.** Μεταβολή της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος  $\text{NaCl}$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, απουσία ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα (κυανό χρώμα) και 1 λεπτό (ερυθρό χρώμα) για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης- διερχόμενου ρεύματος.

**Πίνακας 3.15. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, διερχόμενης έντασης ρεύματος και ισχύος για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, παρουσία δύο ενδιάμεσων ηλεκτροδίων με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα σε κάθε εφαρμογή.**

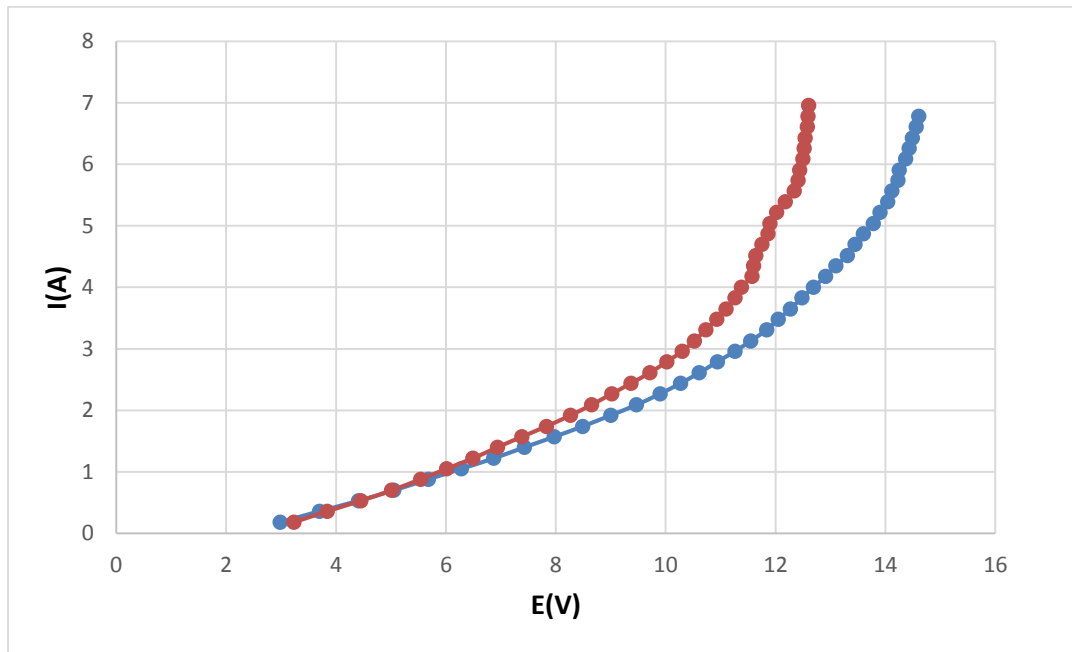
<b>E(V)</b>	<b>I(A)</b>	<b>P(W)</b>
2.98	0.18	0.5364
3.7	0.36	1.332
4.41	0.53	2.3373
5.05	0.7	3.535
5.68	0.88	4.9984
6.28	1.05	6.594
6.87	1.22	8.3814
7.43	1.4	10.402
7.97	1.57	12.5129
8.49	1.74	14.7726
9	1.92	17.28
9.47	2.09	19.7923
9.9	2.27	22.473
10.27	2.44	25.0588
10.61	2.61	27.6921
10.94	2.79	30.5226
11.26	2.96	33.3296
11.55	3.13	36.1515
11.84	3.31	39.1904
12.05	3.48	41.934
12.27	3.65	44.7855
12.48	3.83	47.7984
12.69	4	50.76
12.91	4.18	53.9638
13.1	4.35	56.985
13.31	4.52	60.1612
13.45	4.7	63.215
13.6	4.87	66.232
13.78	5.04	69.4512
13.9	5.22	72.558
14.04	5.39	75.6756
14.12	5.56	78.6484
14.23	5.74	81.6802
14.25	5.91	84.2175
14.37	6.09	87.5133
14.43	6.26	90.3318
14.49	6.43	93.1707
14.56	6.61	96.2416
14.61	6.78	99.0558
14.68	6.96	102.1728

**Πίνακας 3.16. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, διερχόμενης έντασης ρεύματος και ισχύος για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, παρουσία δύο ενδιάμεσων ηλεκτροδίων με χρόνο παραμονής 1 λεπτό σε κάθε εφαρμογή.**

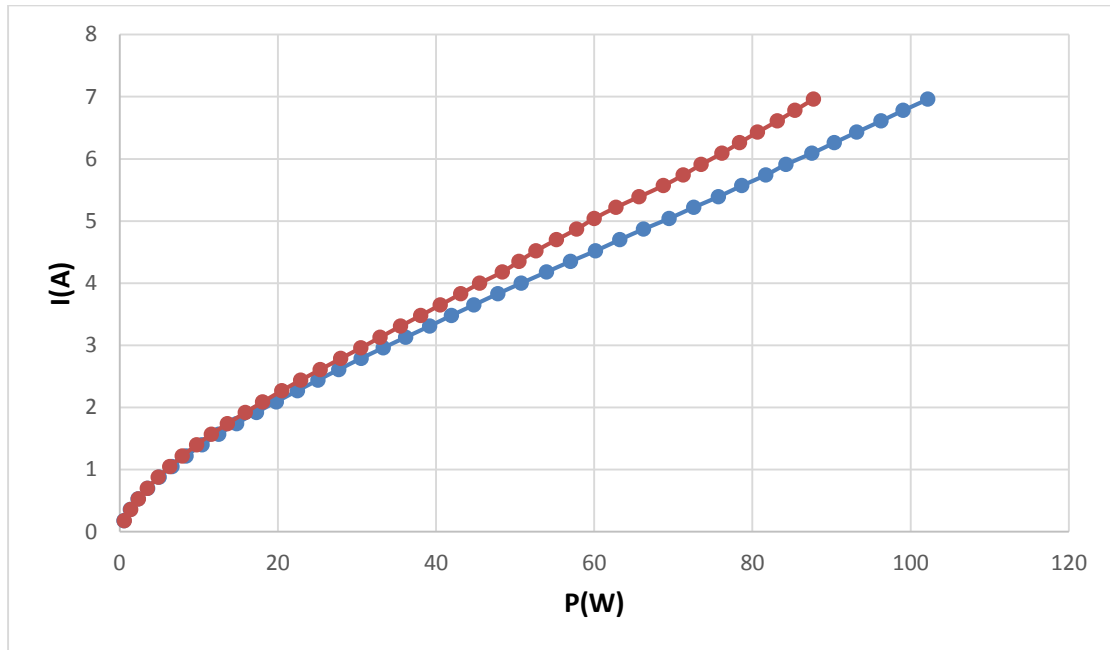
<b>E(V)</b>	<b>I(A)</b>	<b>P(W)</b>
3.23	0.18	0.5814
3.84	0.36	1.3824
4.45	0.53	2.3585
5.01	0.7	3.507
5.54	0.88	4.8752
6.01	1.05	6.3105
6.49	1.22	7.9178
6.94	1.4	9.716



7.38	1.57	11.5866
7.83	1.74	13.6242
8.27	1.92	15.8784
8.65	2.09	18.0785
9.02	2.27	20.4754
9.37	2.44	22.8628
9.71	2.61	25.3431
10.02	2.79	27.9558
10.3	2.96	30.488
10.52	3.13	32.9276
10.73	3.31	35.5163
10.93	3.48	38.0364
11.1	3.65	40.515
11.26	3.83	43.1258
11.38	4	45.52
11.57	4.18	48.3626
11.6	4.35	50.46
11.64	4.52	52.6128
11.75	4.7	55.225
11.86	4.87	57.7582
11.9	5.04	59.976
12.02	5.22	62.7444
12.18	5.39	65.6502
12.34	5.56	68.7338
12.41	5.74	71.2334
12.44	5.91	73.5204
12.5	6.09	76.125
12.52	6.26	78.3752
12.54	6.43	80.6322
12.58	6.61	83.1538
12.59	6.78	85.3602
12.6	6.96	87.696

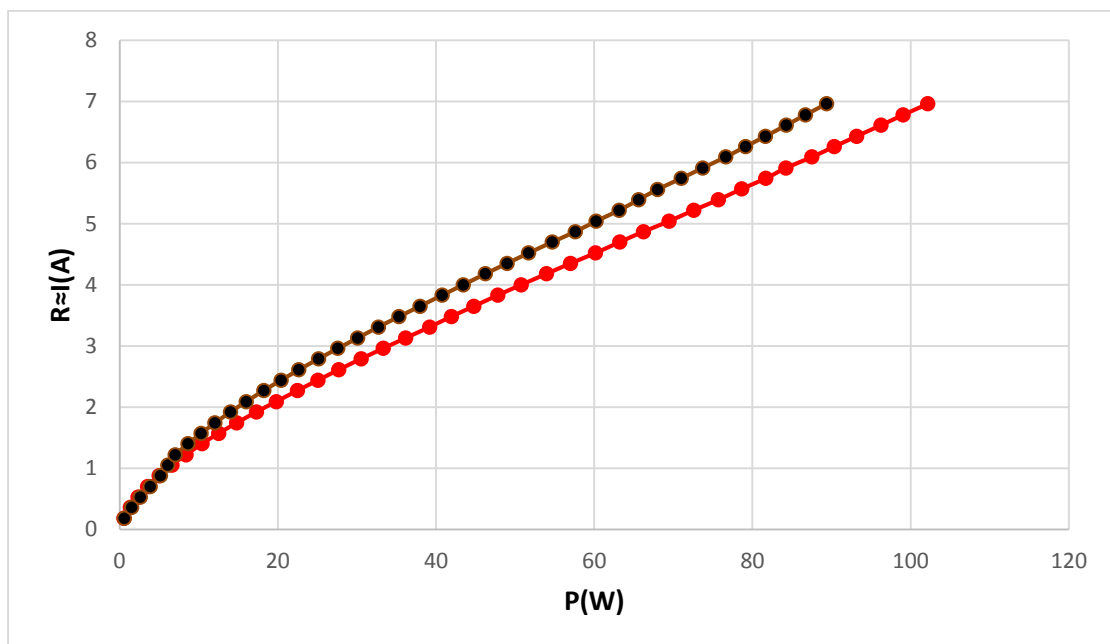


**Σχήμα 3.27.** Μεταβολή της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, παρουσία δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα (κυανό χρώμα) και 1 λεπτό (ερυθρό χρώμα) για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης- διερχόμενου ρεύματος.



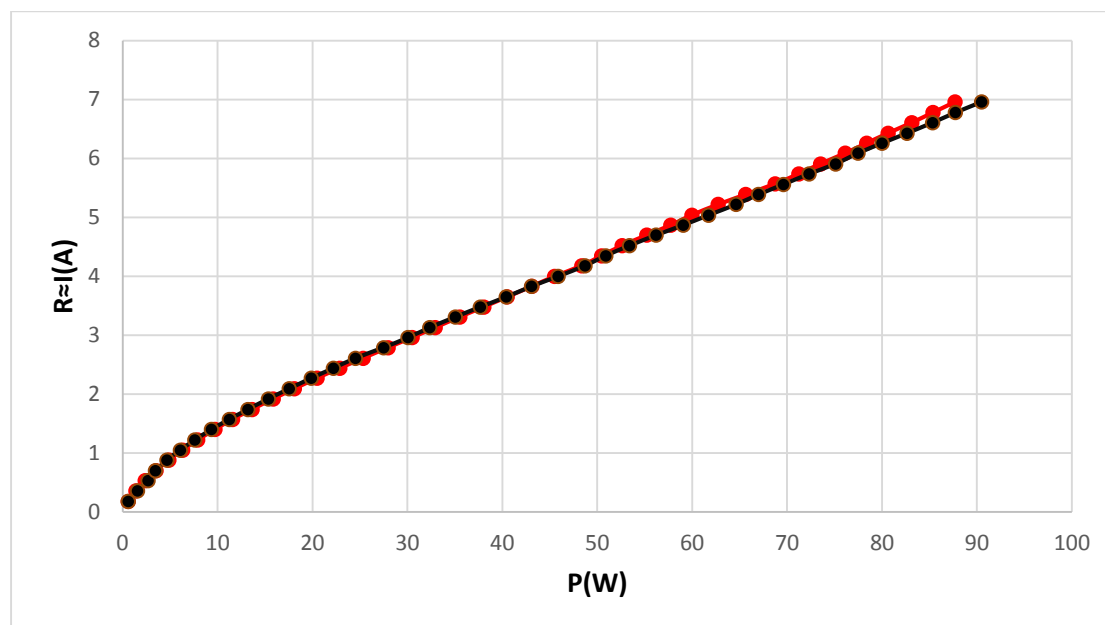
**Σχήμα 3.28.** Μεταβολή της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, παρουσία δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων, με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα (κυανό χρώμα) και 1 λεπτό (ερυθρό χρώμα) για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης- διερχόμενου ρεύματος.

Παρατηρούμε, από τα συγκριτικά διαγράμματα των Σχ. 3.29 και 3.30 που έπονται, πως η αναμενόμενη εξάρτηση της έντασης ρεύματος από την ισχύ δίνεται για χρόνο παραμονής 1 λεπτού (Σχ. 3.30) σε κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-έντασης ρεύματος και όχι 30 δευτερολέπτων (Σχ. 3.29).



**Σχήμα 3.29.** Σύγκριση της μεταβολής της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, για την περίπτωση απουσίας (μαύρο χρώμα) και την περίπτωση παρουσίας δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (ερυθρό χρώμα).

(ερυθρό χρώμα), με χρόνο παραμονής 30 δευτερόλεπτα για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-διερχόμενου ρεύματος.



**Σχήμα 3.30.** Σύγκριση μεταβολής της διερχόμενης έντασης ρεύματος συναρτήσει της ισχύος κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8, για την περίπτωση απουσίας (μαύρο χρώμα) και την περίπτωση παρουσίας δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων (ερυθρό χρώμα), με χρόνο παραμονής 1 λεπτό για κάθε ζεύγος εφαρμοζόμενης τάσης-διερχόμενου ρεύματος.

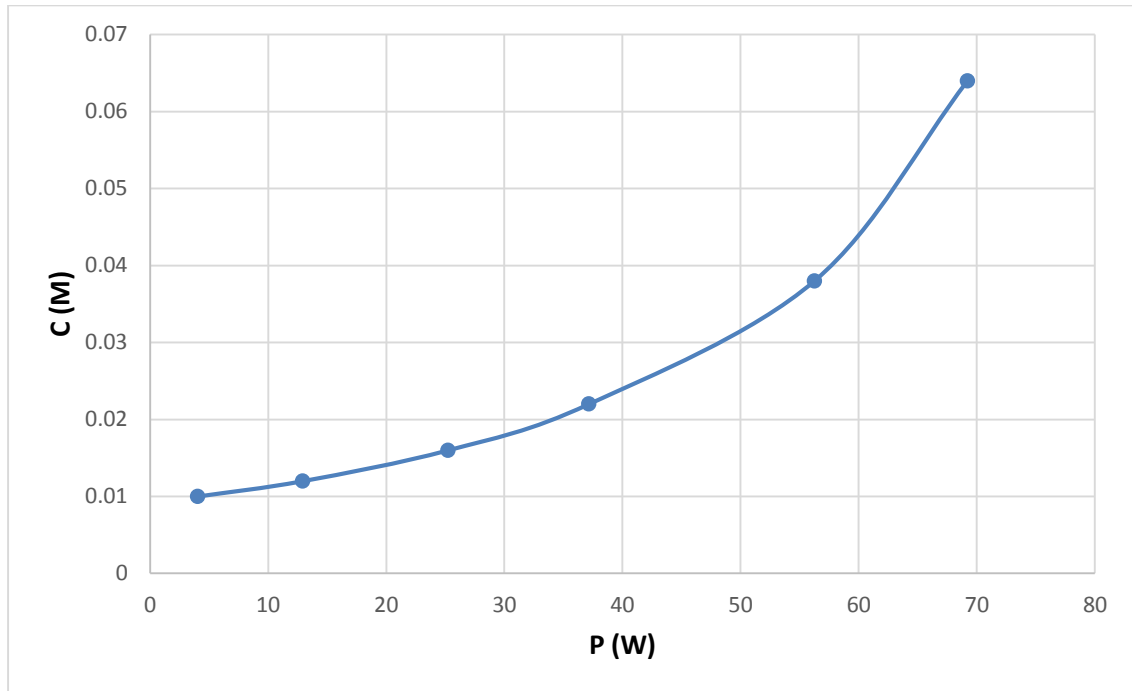
Στο Σχ. 3.30 παρατηρούμε πως η ένταση ρεύματος, η οποία είναι ανάλογη του ρυθμού παραγωγής υποχλωριώδων ιόντων, αυξάνεται ταχύτερα με τη χρήση δύο ενδιάμεσων διπολικών ηλεκτροδίων σε σχέση με την απουσία αυτών.

Για τη συγκεκριμένη πειραματική σειρά, παρουσιάζεται στη συνέχεια και η εξάρτηση της συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων, τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, από το ύψος της ισχύος που εφαρμόζεται.

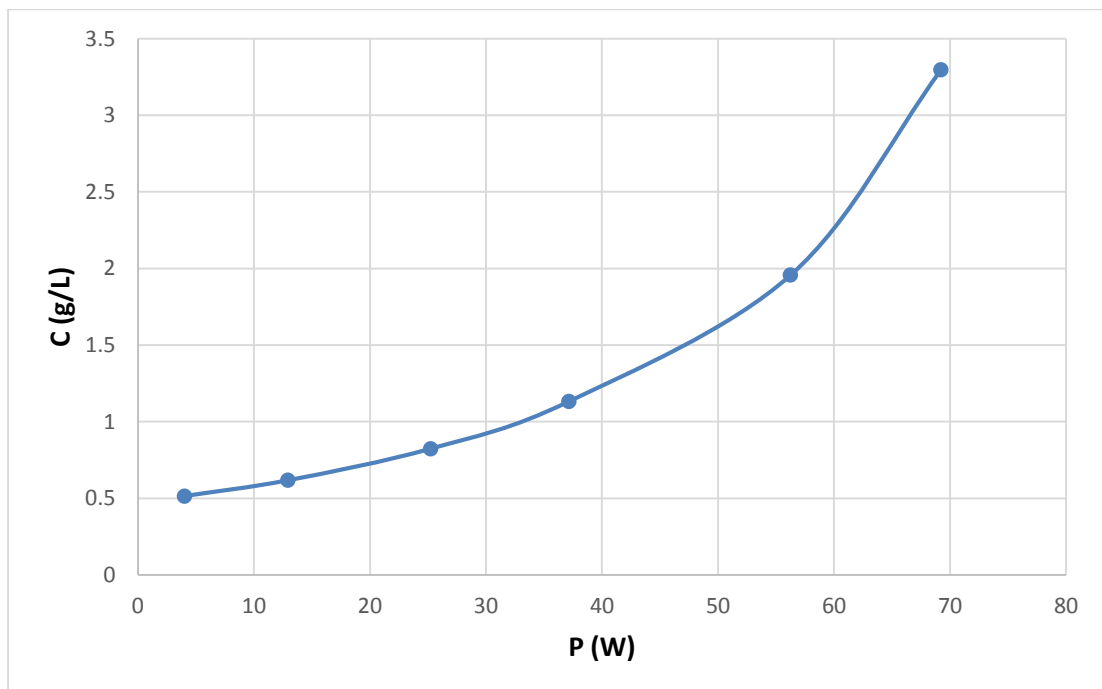
Στον Πίν. 3.17 εμφανίζονται τα πειραματικά δεδομένα και ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα ισχύος- συγκέντρωσης υποχλωριώδων ιόντων στα Σχ. 3.31 και 3.32.

**Πίνακας 3.17.** Μετρήσεις της εφαρμοζόμενης τάσης, της διερχόμενης έντασης του ρεύματος, της υπολογισμένων τιμών ισχύος και των συγκεντρώσεων των υποχλωριώδων ιόντων σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.

$I(A)$	$E(V)$	$P(W)$	$C(M)$	$C(g/L)$
0.88	4.56	4.0128	0.01	0.515
1.92	6.73	12.9216	0.012	0.618
2.96	8.52	25.2192	0.016	0.824
3.83	9.7	37.151	0.022	1.133
4.87	11.55	56.2485	0.038	1.957
5.91	11.71	69.2061	0.064	3.296



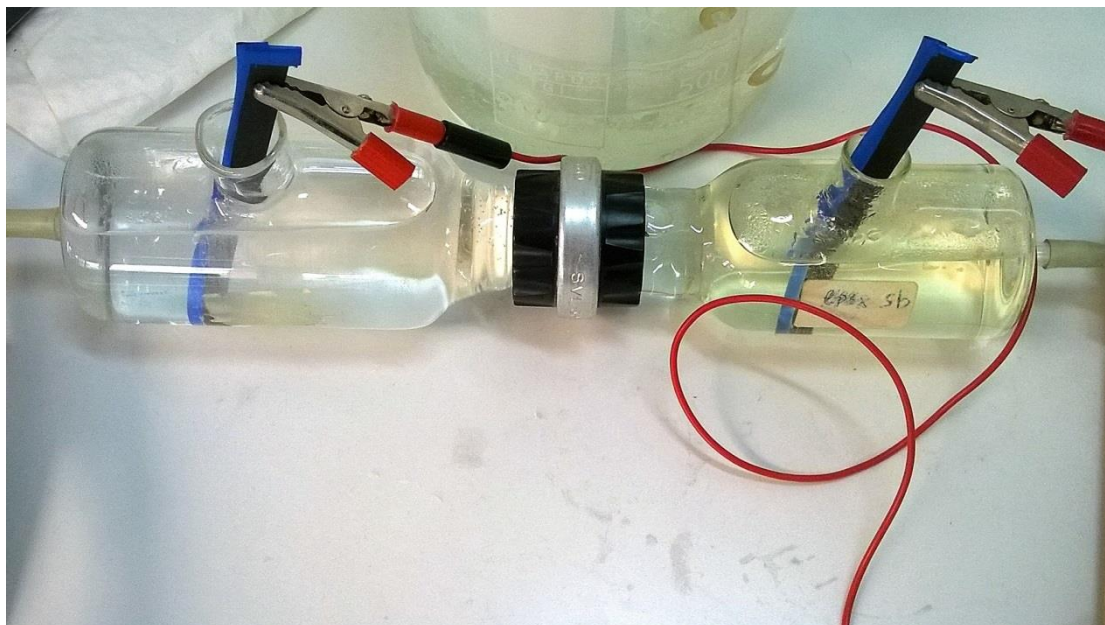
Σχήμα 3.31. Καμπύλη της μεταβολής της συγκέντρωσης των υποχλωριώδων ιόντων σε M συναρτήσει της ισχύος σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.



Σχήμα 3.32. Καμπύλη μεταβολής της συγκέντρωσης των υποχλωριώδων ιόντων σε g/L συναρτήσει της ισχύος σε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.

**7. Μελέτη της χρησιμότητας κατιονικών μεμβρανών σε διαχωρισμένο κελί κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίνης.**

Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ενός χώρου, δηλαδή τόσο η άνοδος και η κάθοδος όσο και τα διπολικά ηλεκτρόδια (όπου χρησιμοποιήθηκαν) βρίσκονταν εμβαπτισμένα στο ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Στην παράγραφο αυτή θα μελετηθεί η ηλεκτρολυτική παραγωγή ενεργούς χλωρίνης σε κελί δύο χώρων, διαχωρισμένων με μία κατιονική μεμβράνη.



**Εικόνα 3.2. Ηλεκτρολυτική διάταξη διαλύματος χλωριούχου νατρίου, διαχωρισμένη από μία κατιονική μεμβράνη σε ανοδικό και καθοδικό διαμέρισμα.**

Τα πειράματα που διεξήχθησαν σε διάταξη των 500ml ήταν τα εξής:

1. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε πείραμα ηλεκτρόλυσης στην εν λόγω διάταξη με διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, με ένα ηλεκτρόδιο ανόδου και ένα κάθοδο, καθένα από τα οποία είχε συνολική επιφάνεια  $4.2\text{cm}^2$ . Ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης ήταν  $240\text{min} = 1440\text{sec}$  και η μέση τιμή της διερχόμενης έντασης ρεύματος  $0.45\text{A}$ . Η συγκέντρωση σε υποχλωριώδη ιόντα του ανοδικού διαμερίσματος της διάταξης, το οποίο περιείχε όγκο διαλύματος  $200\text{ml}$ , υπολογίστηκε με τη μέθοδο τιτλοδότησης με διάλυμα θειοθειικού νατρίου. Η συγκέντρωση λοιπόν υπολογίστηκε  $C = 0.03\text{M}$ .

Στη συνέχεια και σύμφωνα με το νόμο του Faraday υπολογίστηκε η μέγιστη τιμή των περιεχόμενων moles υποχλωριώδων ιόντων που θα μπορούσαν να παραχθούν, όπως και η αντίστοιχη συγκέντρωση.

Νόμος Faraday:

$$n_{max}(\text{moles}) = 0.45\text{A} \times 1440\text{sec} / (2 \times 96500) = 0.033575\text{moles}.$$

$$C_{max} = \frac{n_{max}}{V} = \frac{0.033575\text{moles}}{0.2\text{L}} = 0.16\text{M}$$

Και με αυτόν τον τρόπο βρήκαμε την απόδοση ενεργού χλωρίου για το συγκεκριμένο πείραμα:

$$\alpha = \frac{C_{experimental}}{C_{max}^{theoretical}} = \frac{0.03M}{0.16M} = 18.7\%.$$

- II. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό πείραμα στην ίδια διάταξη, διαχωρισμένη με κατιονική μεμβράνη, όπου τοποθετήθηκε διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w και χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου 4.2cm<sup>2</sup> το καθένα.

Για το χρονικό διάστημα των πρώτων 50 λεπτών εφαρμόστηκε τάση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων 20.01V. Στη συνέχεια, από τα 50 έως τα 130 λεπτά της ηλεκτρόλυσης εφαρμόστηκε σταθερή τάση 22.92V.

Έγινε τιτλοδότηση 3ml από το ανοδικό διαμέρισμα, στα 70 λεπτά της ηλεκτρόλυσης, με διάλυμα Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση των υποχλωριώδων στο διάλυμα. Αυτή υπολογίστηκε στα 0.028M.

Και εφ' όσον ο όγκος του ανοδικού διαμερίσματος της διάταξης είναι V=230ml=0.23l, αυτό σημαίνει πως τα moles υποχλωριώδων που περιέχονται στο τμήμα ανόδου είναι

$$n_{ClO^-}^{experimental} = C \times V = 0.028 \times 0.23 = 0.00644 \text{ moles}.$$

Τώρα, μπορεί να υπολογισθεί την απόδοση της ηλεκτρόλυσης για το δεδομένο χρονικό διάστημα, χρησιμοποιώντας το νόμο του Faraday και τις εκτελούμενες αντιδράσεις.

Από τις τακτικές μετρήσεις της έντασης του ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση, οι οποίες παρατίθενται στον Πίν. 3.18, υπολογίστηκε η μέση τιμή αυτής για το δεδομένο χρονικό διάστημα και προέκυψε  $I_{mean} = 0.46054A$ .

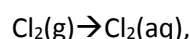
Από την αντίδραση οξείδωσης των ανιόντων χλωρίου:



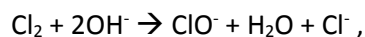
Και εφαρμόζοντας το νόμο του Faraday για τον θεωρητικό υπολογισμό των παραγόμενων moles αερίου χλωρίου έχουμε:

$$n_{Cl_2}^{calc} = \frac{q \times v}{n \times F} = \frac{0.46054 \times 70 \times 60}{2 \times 96500} = 0.01002 \text{ moles}$$

Αν θεωρήσουμε ότι αυτά υδρολύονται εξ' ολοκλήρου:



τότε από τη στοιχειομετρία της ακόλουθης αντίδρασης:



προκύπτει ότι:

$$n_{\text{Cl}_2}^{\text{calc}} = 0.01002 \text{ moles}$$

Επομένως, η απόδοση θα είναι:  $\alpha = \frac{n_{\text{ClO}^-}^{\text{experimental}}}{n_{\text{ClO}^-}^{\text{calculated}}} = 64.27\%$ .

**Πίνακας 3.18. Μετρήσεις εφαρμοζόμενης τάσης, έντασης ρεύματος και χρόνου ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl 3.5%w/w σε pH 6.**

<i>E(V)</i>	<i>I(A)</i>	<i>t(min)</i>
20.01	0.36	1
20.01	0.4	6
20.01	0.41	10
20.01	0.42	15
20.01	0.43	16
20.01	0.44	20.35
20.01	0.45	26
20.01	0.46	34.37
22.92	0.55	50
22.92	0.56	57
22.92	0.555	58
22.92	0.56	59
22.92	0.57	69
22.92	0.565	70

- III. Στην τρίτη φάση της πειραματικής αυτής σειράς διεξήχθη ηλεκτρολυτικό πείραμα με σταδιακή αύξηση της τάσης μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου, με σκοπό την παρατήρηση και καταγραφή της μεταβολής του συνολικού διερχόμενου ρεύματος. Οι μετρήσεις του πειράματος παρατίθενται στον Πίν. 3.19.

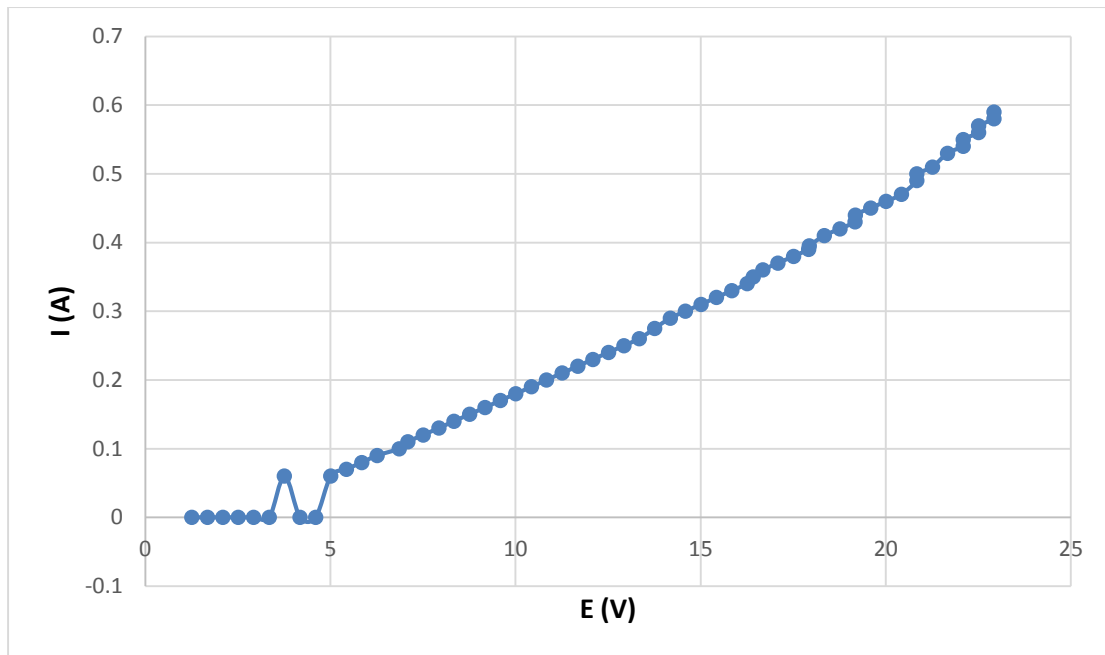
**Πίνακας 3.19. Πίνακας τιμών εφαρμοζόμενης τάσης και έντασης ρεύματος για το πείραμα ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl 3.5% w/w με pH 6.**

<i>Διαφορά δυναμικού (V)</i>	<i>Ένταση ρεύματος (A)</i>
1.26	0
1.68	0
2.10	0
2.51	0
2.93	0
3.35	0
3.76	0.06
4.18	0
4.60	0
5.01	0.06
5.43	0.07
5.85	0.08
6.26	0.09
6.86	0.10
7.095	0.11
7.51	0.12
7.93	0.13
8.34	0.14
8.76	0.15
9.18	0.16

9.59	0.17
10.01	0.18
10.43	0.19
10.84	0.20
11.26	0.21
11.68	0.22
12.09	0.23
12.51	0.24
12.93	0.25
13.34	0.26
13.76	0.275
14.18	0.29
14.59	0.30
15.01	0.31
15.43	0.32
15.84	0.33
16.26	0.34
16.42	0.35
16.68	0.36
17.09	0.37
17.51	0.38
17.92	0.39
17.93	0.395
18.34	0.41
18.76	0.42
19.17	0.43
19.175	0.44
19.59	0.45
20.01	0.47
20.425	0.48
20.84	0.49
20.84	0.50
21.26	0.51
21.67	0.53
22.09	0.54
22.09	0.55
22.51	0.56
22.51	0.57
22.92	0.58
22.92	0.59

Η τελευταία μέτρηση διαφοράς δυναμικού είναι η μέγιστη τιμή στην οποία φτάνει η γεννήτρια. Με τη χρήση της κατιονικής μεμβράνης, λόγω της αυξημένης υπέρτασης που δημιουργείται, σε μεγάλες τιμές της διαφοράς δυναμικού, αναμένουμε πως η ένταση του ρεύματος που διέρχεται θα σταθεροποιηθεί. Φαινόμενο το οποίο συμβαίνει προφανώς για εφαρμοζόμενες διαφορές δυναμικού μεγαλύτερες των 30V.





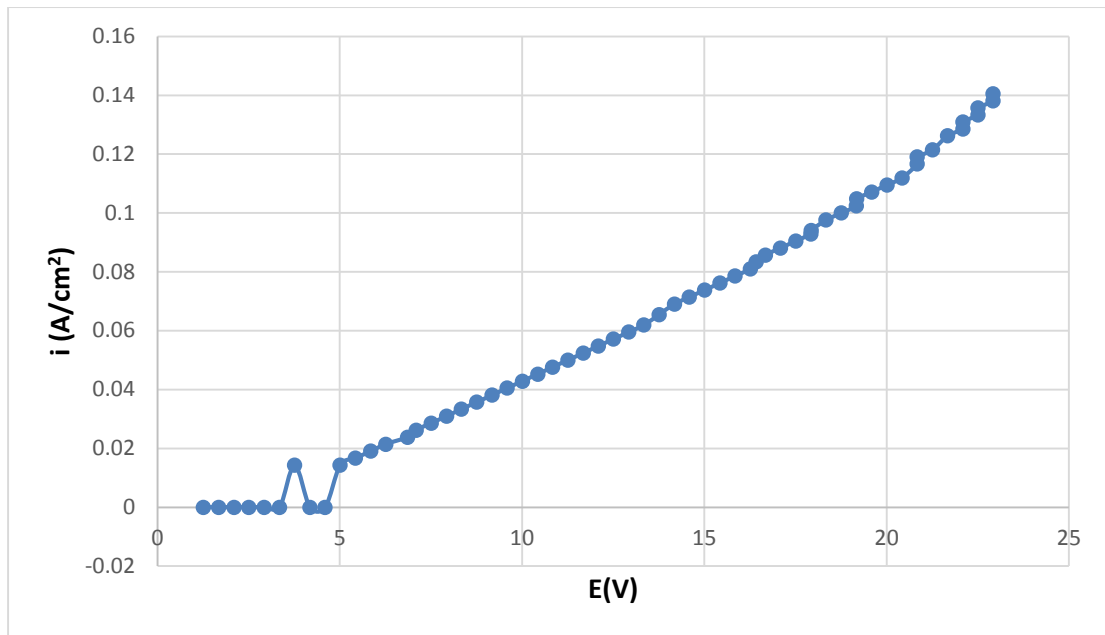
**Σχήμα 3.33.** Καμπύλη της έντασης του ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης για το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, σε pH 6 με τη χρήση κατιονικής μεμβράνης.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε και η πυκνότητα της έντασης ρεύματος για κάθε ηλεκτρόδιο DSA, εφ' όσον η φαινόμενη επιφάνεια είναι 4.2 cm<sup>2</sup> και με τα δεδομένα του Πίν. 3.20 κατασκευάστηκε το διάγραμμα του Σχ. 3.34 για την πυκνότητας έντασης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης.

**Πίνακας 3.20.** Πίνακας τιμών εφαρμοζόμενης τάσης, πυκνότητας έντασης ρεύματος και επιφάνειας ηλεκτροδίων DSA για το πείραμα ηλεκτρόλυσης διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w με pH 6.

Διαφορά δυναμικού (V)	Πυκνότητα έντασης ρεύματος (A)	Συνολική επιφάνεια ανά ηλεκτρόδιο (cm <sup>2</sup> )
1.26	0	4.2
1.68	0	4.2
2.10	0	4.2
2.51	0	4.2
2.93	0	4.2
3.35	0	4.2
3.76	0.014286	4.2
4.18	0	4.2
4.60	0	4.2
5.01	0.014286	4.2
5.43	0.016667	4.2
5.85	0.019048	4.2
6.26	0.021429	4.2
6.86	0.02381	4.2
7.095	0.02619	4.2
7.51	0.028571	4.2
7.93	0.030952	4.2
8.34	0.033333	4.2
8.76	0.035714	4.2
9.18	0.038095	4.2
9.59	0.040476	4.2

10.01	0.042857	4.2
10.43	0.045238	4.2
10.84	0.047619	4.2
11.26	0.05	4.2
11.68	0.052381	4.2
12.09	0.054762	4.2
12.51	0.057143	4.2
12.93	0.059524	4.2
13.34	0.061905	4.2
13.76	0.065476	4.2
14.18	0.069048	4.2
14.59	0.071429	4.2
15.01	0.07381	4.2
15.43	0.07619	4.2
15.84	0.078571	4.2
16.26	0.080952	4.2
16.42	0.083333	4.2
16.68	0.085714	4.2
17.09	0.088095	4.2
17.51	0.090476	4.2
17.92	0.092857	4.2
17.93	0.094048	4.2
18.34	0.097619	4.2
18.76	0.1	4.2
19.17	0.102381	4.2
19.175	0.104762	4.2
19.59	0.107143	4.2
20.01	0.109524	4.2
20.425	0.111905	4.2
20.84	0.116667	4.2
20.84	0.119048	4.2
21.26	0.121429	4.2
21.67	0.12619	4.2
22.09	0.128571	4.2
22.09	0.130952	4.2
22.51	0.133333	4.2
22.51	0.135714	4.2
22.92	0.138095	4.2
22.92	0.140476	4.2



**Σχήμα 3.34.** Καμπύλη της πυκνότητας της έντασης ρεύματος ανά ηλεκτρόδιο DSA συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης για το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος NaCl περιεκτικότητας 3.5% w/w σε pH 6, με τη χρήση κατιονικής μεμβράνης.

- IV. Στο τελευταίο στάδιο της πειραματικής σειράς πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5%w/w στην ίδια ηλεκτρολυτική διάταξη. Αυτή τη φορά όμως στο ανοδικό τμήμα της διάταξης το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 10.7 πριν την έναρξη της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρολυτική δοκιμή διεξήχθη με σταθερή εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου στην τιμή 22.92V.

Η μέση τιμή της έντασης ρεύματος που προκύπτει για διάρκεια ηλεκτρόλυση 59 λεπτών είναι:  $I = 0.57302$  A. Και κατά την τιτλοδότηση στο πέρας του πειράματος μετρήθηκε συγκέντρωση υποχλωριώδων 0.029M.

Επομένως μπορούμε να υπολογίσουμε τα moles υποχλωριώδων που παρήχθησαν στο ανοδικό τμήμα με όγκο  $V = 230\text{ml} = 0.23\text{L}$ .

$$n_{\text{ClO}^-}^{\text{experimental}} = C \times V = 0.029\text{M} \times 0.23\text{L} = 0.00667\text{moles}.$$

Αντίστοιχα, μπορούμε να υπολογίσουμε τα θεωρητικά moles που θα έπρεπε να έχουν παραχθεί με τα εξής βήματα:

Υπολογίζουμε αρχικά τα θεωρητικά moles αερίου χλωρίου που παράγονται σύμφωνα με το νόμο Faraday για την αντίδραση οξειδωσης των ανιόντων χλωρίου:



Από το Νόμο Faraday:

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{q \times V}{n \times F} = \frac{I \times t \times V}{n \times F} = \frac{0.57302 \times 59 \times 60 \times 1}{2 \times 96500} = 0.01459\text{moles}.$$

Στη συνέχεια από την υδρόλυση του  $\text{Cl}_2$ :  $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$

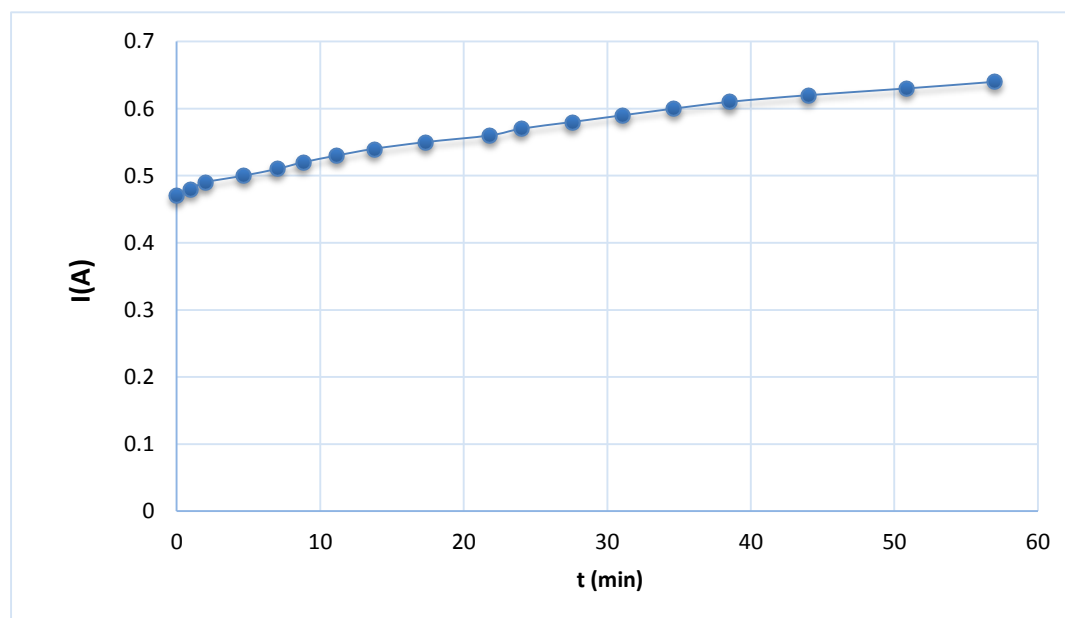
Και με την προϋπόθεση ότι αυτή είναι πλήρης, τότε τα θεωρητικά παραγόμενα moles  $\text{ClO}^-$  θα είναι, λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, ίσα με τα θεωρητικά παραγόμενα moles αερίου  $\text{Cl}_2$  που υπολογίστηκαν προηγουμένως,

Άρα τα θεωρητικά γραμμομόρια είναι  $n(\text{ClO}^-) = n(\text{Cl}_2) = 0.01459 \text{ moles}$ .

Επομένως, μπορούμε να υπολογίσουμε και την απόδοση της ηλεκτρόλυσης που θα ισούται με :

$$\alpha = \frac{n_{\text{ClO}^-}^{\text{experimental}}}{n_{\text{ClO}^-}^{\text{calculated}}} = 0.00667 \text{ moles} / 0.01459 \text{ moles} = 45.716\%$$

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα της μεταβολής της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου στο Σχ. 3.31.



**Σχήμα 3.35.** Καμπύλη της μεταβολής της έντασης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος  $\text{NaCl}$ , περιεκτικότητας 3.5% w/w, με ρύθμιση του pH του ανοδικού διαμερίσματος της ηλεκτρολυτικής διάταξης στο 10.7 και χρήση κατιονικής μεμβράνης.

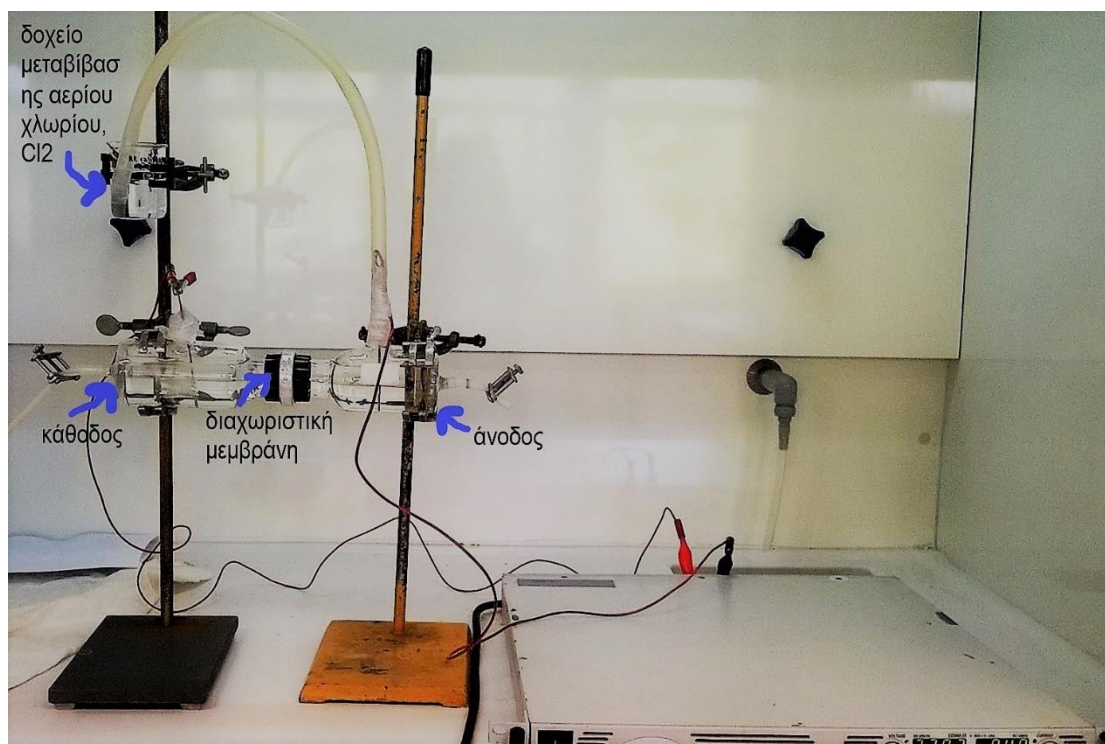
### **8. Μελέτη της μεταφοράς αερίου χλωρίου κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίνης.**

Σε ηλεκτρολυτική διάταξη χωρητικότητας 500ml, διαχωρισμένη σε ένα ανοδικό και ένα καθοδικό διαμέρισμα από μία κατιονική μεμβράνη, προστίθεται ένας σωλήνας στην οπή του ανοδικού τμήματος, ώστε αυτό να συνδεθεί με ένα άλλο δοχείο.

Στο δοχείο αυτό προσθέτουμε 39ml απιονισμένου νερού και υδροξειδίου του νατρίου με pH= 11.75.

Στη βασική ηλεκτρολυτική διάταξη προστίθενται 500 ml χλωριούχου νατρίου περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.

Κατά την ηλεκτρόλυση, η εφαρμοζόμενη τάση ανάμεσα στο ανοδικό και το καθοδικό ηλεκτρόδιο DSA διατηρείται σταθερή και καταγράφονται η ένταση του ρεύματος και ο χρόνος στον Πίν. 3.21.



**Εικόνα 3.3.** Ηλεκτρολυτική διάταξη διαχωρισμένη από κατιονική μεμβράνη με συνδεδεμένο δοχείο μεταφοράς αερίου.

**Πίνακας 3.21.** Πίνακας τιμών εφαρμοζόμενης τάσης, πυκνότητας έντασης ρεύματος και καταμέτρησης χρόνου για το πείραμα ηλεκτρόλυσης του διαλύματος NaCl περιεκτικότητας 3.5% w/w και σε pH 6.8.

$E(V)$	$I(A)$	$t(min)$
22.9	0.29	0
22.9	0.32	0.6667
22.9	0.33	0.7667
22.9	0.34	1
22.9	0.35	1.3333
22.9	0.36	1.8333
22.9	0.37	2.6
22.9	0.38	3.8
22.9	0.39	5.4667
22.9	0.40	7.4333
22.9	0.41	9.75
22.9	0.42	12.1667
22.9	0.43	14.8
22.9	0.44	17.5
22.9	0.45	20.3333
22.9	0.46	23.1667
22.9	0.47	26.1667
22.9	0.48	29.0333
22.9	0.49	32.05
22.9	0.50	35.2667
22.9	0.51	38.4167

22.9	0.52	42.1667
22.9	0.53	46.3
22.9	0.54	52
22.9	0.55	55
22.9	0.56	59.25
22.9	0.57	64.9333
22.9	0.58	73
22.9	0.59	82
22.9	0.59	93

Για το δεδομένο ηλεκτρολυτικό πείραμα υπολογίστηκε η συγκέντρωση σε υποχλωριώδη ιόντα του διαλύματος στο, συνδεδεμένο με το σωλήνα, δοχείο, λόγω του μεταφερόμενου αερίου χλωρίου που υδρολύθηκε.

Πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση 3ml στα 45, 75 και 93 λεπτά και οι όγκοι διαλύματος θειοθειικού νατρίου που καταναλώθηκαν ήταν 0.2ml, 1.9ml και 2.8ml αντίστοιχα.

Επομένως, βρέθηκαν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις υποχλωριώδων ιόντων από τον τύπο:

$$C(\text{υποχλωριώδων}) = \frac{[C(\text{θειοθειικού}) \times V(\text{θειοθειικού})]}{2 \cdot V(\text{υποχλωριώδων})}$$

Μετά από 45 λεπτά ηλεκτρόλυσης λαμβάνουμε συγκέντρωση 0.007M, μετά από 75 λεπτά ηλεκτρόλυσης συγκέντρωση 0.063M και μετά από 93 λεπτά ηλεκτρόλυσης 0.093M.

Επομένως, παρατηρείται πως στο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, όπου έγινε η μεταφορά αερίου χλωρίου λαμβάνεται τελικά η συγκέντρωση υποχλωριώδων ανιόντων 4.7895g/L.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη συνέχεια παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας:

- Τα αποτελέσματα της μελέτης της κινητικής των αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl, συνάδουν με τα ευρήματα των βιβλιογραφικών πηγών.
- Η ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου συμβαίνει παράλληλα με την ανοδική παραγωγή οξυγόνου στα εμπορικά ηλεκτρόδια DSA.
- Ο ανοδικός συντελεστής Tafel για την αντίδραση παραγωγής χλωρίου είναι περίπου υποδιπλάσιος του συντελεστή για την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει την ικανοποιητική απόδοση της αντίδρασης παραγωγής χλωρίου πάνω στα ηλεκτρόδια DSA.
- Σύμφωνα με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, δεν παρατηρείται προσρόφηση ιόντων χλωρίου στο διπολικό ηλεκτρόδιο DSA.
- Τα ηλεκτρόδια DSA δεν παρουσίασαν εμφανή υποβάθμιση μετά το πέρας των ηλεκτρολύσεων.
- Η μέγιστη συγκέντρωση διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου, η οποία παρατηρείται κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου 3.5% w/v, δεν ξεπερνά τα 7g/L.
- Η διαφοροποίηση του αρχικού pH του, προς ηλεκτρόλυση, διαλύματος χλωριούχου νατρίου μεταβάλλει την κλίση της συγκέντρωσης υποχλωριώδους νατρίου στο διάλυμα ως προς το χρόνο. Παρ' όλα αυτά η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης παραμένει η ίδια.
- Η μείωση της απόστασης μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου της διάταξης για την ίδια επιβολή έντασης ρεύματος, οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης υποχλωριώδους νατρίου συναρτήσει του χρόνου.
- Η χρήση διπολικών ηλεκτροδίων, ενδιάμεσων του ανοδικού και του καθοδικού, στην ηλεκτρολυτική διάταξη αυξάνει το ρυθμό παραγωγής, για τιμές ισχύος άνω των 50 Watt.

- Με τη χρήση διαχωριστικής κατιονικής μεμβράνης κατά την ηλεκτρόλυση, επιτυγχάνεται η αύξηση της απόδοσης της παραγωγής υποχλωριώδους νατρίου στο διάλυμα.
- Μέσω της μεταφοράς της ποσότητας του παραγόμενου αέριου χλωρίου, το οποίο δεν έχει υδρολυθεί, σε διάλυμα NaOH, επιτυγχάνεται η περαιτέρω υδρόλυση του και συνεπώς η αύξηση της συνολικής παραγωγής του υποχλωριώδους νατρίου.

### Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα επί του θέματος της διπλωματικής εργασίας συνοψίζονται ως εξής:

- Σχεδιασμός αντιδραστήρα μικρής κλίμακας για οικιακή ή κλινική χρήση.
- Συγκριτική οικονομική ανάλυση των πιθανών σεναρίων για τους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου που χρησιμοποιήθηκαν για τη διπλωματική εργασία.
- Δοκιμή των αντίστοιχων σειρών πειραμάτων σε αντιδραστήρες συνεχούς έργου ή σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής.
- Δοκιμή των αντίστοιχων σειρών πειραμάτων αντιδραστήρες συνδεδεμένους σε σειρά (όλων των τύπων).
- Συγκριτική μελέτη για την απόδοση της παραγωγικής διεργασίας για τις δύο προηγούμενες προτάσεις, καθώς και συγκριτική οικονομική ανάλυση.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Bard Allen J., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Volume 1, (1973). Marcel Dekker Inc.
- [2] Bard Allen J., Faulkner Larry F., *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications Second Edition*, (2001), John Wiley and Sons, Inc.
- [3] Bard Allen J., Inzelt György, Scholtz Fritz, *Electrochemical Dictionary*, (2008), Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [4] Beer HB. (1980). *J. Electrochem. Soc.*, 127(8):303C-307C.
- [5] Bianchi G. (1971). *J. Appl. Electrochem.*, 1:231-243.
- [6] Black and Veatch Corporation, *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, Wiley, New Jersey, 2010.
- [7] Bockris John O'M, Conway Brian E., White Ralph E., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol.14 (pp. 195-308), (1982). Premium Press, New York and London.
- [8] Consonni V. and Trasatti S., Pollak F., O'Grady W. E. (1987), *J. Electroanal. Chem.*, 228: 393-406.
- [9] Καραντώνης Αντώνης, *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας*, (2015), Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα.
- [10] Perry Robert H., Green Don W., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, Seventh Edition, (1997), McGraw-Hill Professional.
- [11] Pletcher Derek and Walsh Frank C., *Industrial Electrochemistry*, Second Edition (pp. 173-209), (1990), Springer Netherlands.
- [12] Trasatti S. (1999). *Electrochim. Acta*, 45:2377-2385.
- [13] Walding Richard, *Analysis of Bleach by Thiosulfate Titration*, Griffith University, Australia.