



ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΠΡΑΣΙΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ



Ομάδα εργασίας : Πουλιόπουλος Πούλιος
Χατζημπαλάση Θεοδώρα



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία που ακολουθεί εκπονήθηκε στο μάθημα «Χημεία και Καθημερινή Ζωή», στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος «Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες-Δι.Χη.Ν.Ε.Τ.», με διδάσκοντες την επίκουρη καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ) κ. Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη και τον αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ) κ. Α. Μαρούλη.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά την κ. Κ. Χατζηαντωνίου-Μαρούλη και τον κ. Α. Μαρούλη για την πολύτιμη καθοδήγηση και συμβολή τους στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε και τους συμφοιτητές μας, για τις πολύ εύστοχες και πολύτιμες παρατηρήσεις τους, που έγιναν κατά την παρουσίαση της εργασίας μας, ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Πουλιόπουλος Πούλιος
Χατζημπαλάση Θεοδώρα



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια βιβλιογραφική μελέτη όσον αφορά στη συμβολή της Ηλεκτροχημείας στη Βιωσιμότητα καθώς και στη συμβολή της Πράσινης Ηλεκτροχημείας στη Βιώσιμη Ανάπτυξη.

Αποτελείται από **πέντε κεφάλαια**:

Στο πρώτο κεφάλαιο παραθέτονται οι ιστορικοί σταθμοί στην Ηλεκτροχημεία. Γίνεται αναφορά στα σημαντικότερα επιστημονικά γεγονότα που σημάδεψαν την πορεία και την ανάπτυξη του κλάδου της Ηλεκτροχημείας από το 1800 μ.Χ. έως το 1900 μ.Χ.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του πλανήτη μας, καθώς και στο ενεργειακό πρόβλημα, γεγονότα που υπαγόρευσαν την ανάγκη εύρεσης τρόπων και λύσεων για τη μείωση της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας (αέρας, νερό, έδαφος), και την ανάγκη εύρεσης νέων πηγών ενέργειας.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους ορισμούς της Βιωσιμότητας, της Πράσινης Χημείας και των 12 αρχών της, όπως έχουν καθοριστεί από Διεθνή Επιστημονικά Συνέδρια και Διασκέψεις.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παραθέτονται αρχικά, στοιχεία που αφορούν χρήσιμες έννοιες στη θεωρία της Ηλεκτροχημείας. Γίνεται διάκριση μεταξύ των ηλεκτροχημικών και ηλεκτρολυτικών στοιχείων και τέλος, αναφέρονται γενικά οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογές η Ηλεκτροχημεία και η Πράσινη Ηλεκτροχημεία.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παραθέτονται συγκεκριμένες εφαρμογές και παραδείγματα για κάθε τομέα, που αφορούν στη συμβολή της Ηλεκτροχημείας στη Βιωσιμότητα και της Πράσινης Ηλεκτροχημείας στη Βιώσιμη Ανάπτυξη. Οι τομείς αυτοί είναι:

- ✚ Τομέας παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας μέσω της ανάλυσης λειτουργίας και χρήσης των στοιχείων καύσης (fuel cells).
- ✚ Τομέας εξαγωγής μετάλλων.
- ✚ Τομέας διαχείρισης υδατικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων.
- ✚ Τομέας σύνθεσης οργανικών ενώσεων βιομηχανικής σημασίας.



- ✚ Τομέας προστασίας διάβρωσης μεταλλικών κατασκευών.
- ✚ Τομέας σύνθεσης ανόργανων ενώσεων βιομηχανικής σημασίας, όπως παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού με ενέργεια που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μια και το υδρογόνο θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος με πολλά πλεονεκτήματα.
- ✚ Τομέας ανάπτυξης ανιχνευτών και βιοανιχνευτών για περιβαλλοντικό έλεγχο, καθώς και συμβολή ηλεκτροχημικών ανιχνευτών στον τομέα της Ιατρικής (ανίχνευση μεταλλάξεων στο DNA).
- ✚ Τομέας χρήσης ιοντικών υγρών σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές, όπως στην επεξεργασία αποβλήτων, στην οξείδωση οργανικών ενώσεων, στην παραγωγή κραμάτων αλουμινίου, στην επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων.

Στο παράρτημα στο τέλος της εργασίας, γίνεται αναφορά σε γεγονότα της Αρχαιότητας που υποδηλώνουν την πιθανή χρήση ηλεκτροχημικών στοιχείων (μπαταρίες) καθώς και ηλεκτροχημικών διαδικασιών (επιμεταλλώσεις) σε αρχαϊκούς χρόνους.



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ιστορικοί σταθμοί στην Ηλεκτροχημεία	4
1.1 Η πρώτη ηλεκτρική συστοιχία-1800 μ.χ	5
1.2 Η διάσπαση του νερού-1800 μ.χ	6
1.3 Οι νόμοι της ηλεκτρόλυσης 1832 μ.χ	6
1.4 Στοιχείο Daniell-1836 μ.χ	8
1.5 Ηλεκτρικό στοιχείο καυσίμου	9
1.6 Ο πρώτος συσσωρευτής-1859 μ.χ	10
1.7 Η πρώτη μηχανή εσωτερικής καύσης-1860 μ.χ	11
1.8 Το πρώτο ξηρό στοιχείο-1867 μ.χ	12
1.9 Η διάλεξη του φυσικοχημικού Ostwald-1894 μ.χ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Αναφορά στα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του πλανήτη και αίτια αυτών	13
2.1 Η αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού	14
2.2 Ρύπανση-Μόλυνση-Υποβάθμιση-Κατηγορίες ρύπανσης.....	15
2.3 Αίτια ρύπανσης	16
2.4 Ατμοσφαιρική ρύπανση	17
2.5 Ρύπανση υδάτων	20
2.6 Ρύπανση εδάφους	21
2.7 Το Ενεργειακό πρόβλημα	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Βιωσιμότητα και Πράσινη Χημεία.....	23
3.1 Βιωσιμότητα	24
3.2 Πράσινη Χημεία και οι 12 Αρχές της	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Χρήσιμες έννοιες στην ηλεκτροχημεία –Θεωρία –Εφαρμογές	28
4.1 Χρήσιμες έννοιες στην ηλεκτροχημεία-Θεωρία.....	29
4.1.1 Ηλεκτρόλυση	29
4.1.2 Γαλβανικά στοιχεία-Μπαταρίες	31
4.2 Γενικά για τις εφαρμογές της ηλεκτροχημείας	42
4.3 Η έννοια της πράσινης ηλεκτροχημείας	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Εφαρμογές της πράσινης ηλεκτροχημείας και συμβολή της ηλεκτροχημείας στην βιωσιμότητα	46
5.1 Παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας- Στοιχεία καύσης	47
5.1.1 DMFC (Άμεσα στοιχεία καύσης μεθανόλης).....	47
5.1.2 PEMFC (Στοιχεία καύσης μεμβρανικής ανταλλαγής πρωτονίων).....	49
5.1.3. AFC (Αλκαλικά στοιχεία καύσης)	54
5.1.4 PAFC (Στοιχεία καύσης φωσφορικού οξέος)	56
5.1.5 MCFC (Στοιχεία καύσης λειωμένου άνθρακα)	58
5.1.6 SOFC (Στοιχεία καύσης στερεών οξειδίων)	60
5.1.7 RFC (Αναπαραγωγικά στοιχεία καύσης)	62
5.1.8 Εφαρμογή οικιακής μονάδας Fuel Cell	63
5.1.9 Το υβριδικό αυτοκίνητο	63
5.2 Εξαγωγή μετάλλων	68



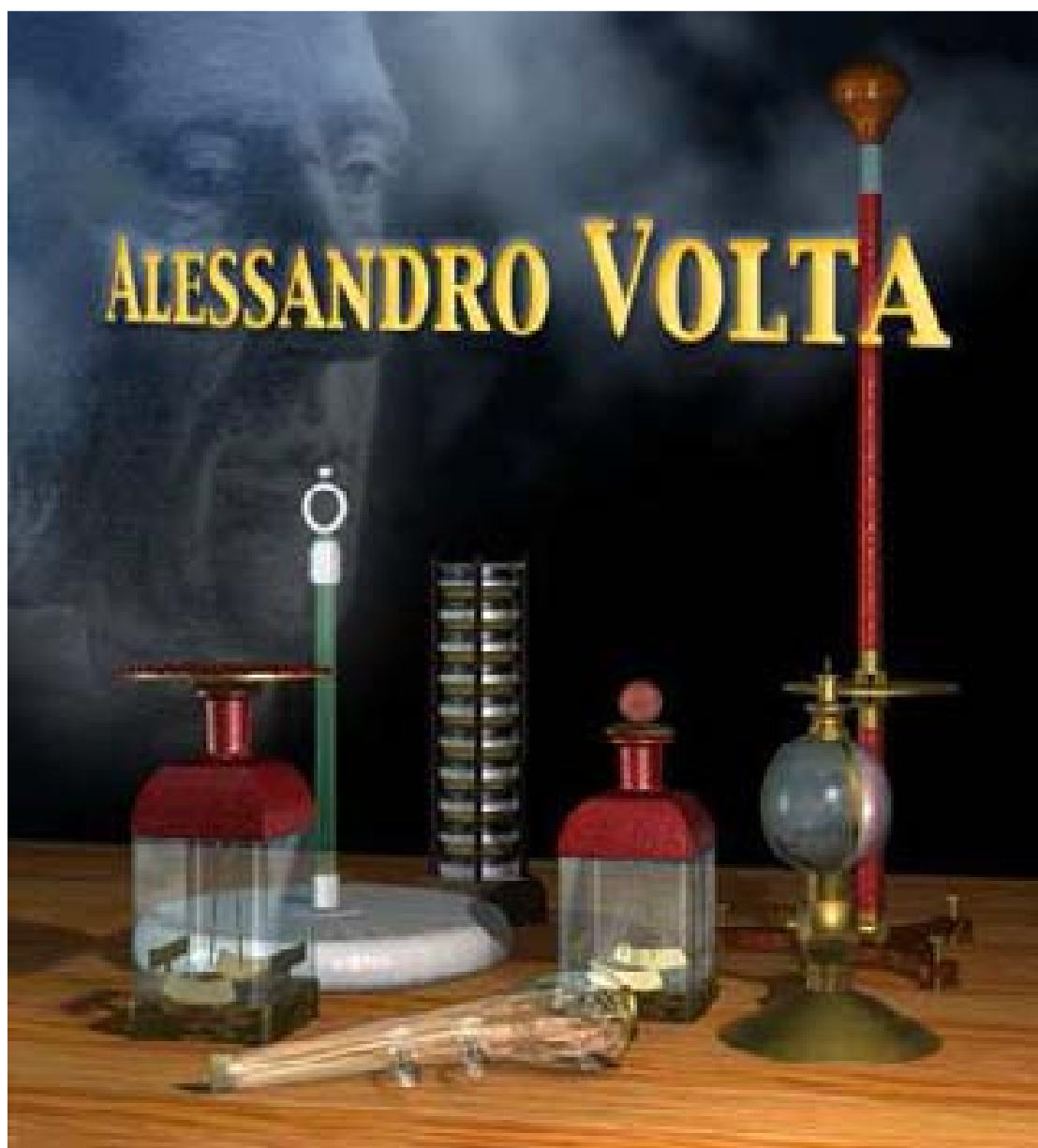
5.2.1 Εισαγωγή-Παραδοσιακές μέθοδοι	68
5.2.2 Νέες ευκαιρίες για την εξαγωγή μετάλλων και την επεξεργασία αποβλήτων στα τηγμένα άλατα	69
5.2.3 Η ανάγκη για τη νέα μεταλλουργική τεχνολογία παραγωγή σιδήρου	70
5.3 Ηλεκτροχημικές προσεγγίσεις στη διαχείριση αποβλήτων	73
5.3.1 Εισαγωγή	73
5.3.2 Καθοδική επεξεργασία υδατικών λυμάτων και αποβλήτων.....	79
Α. Βελτιστοποίηση σχεδιασμού ηλεκτροχημικών Στοιχείων.....	80
Β. Ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες και εφαρμογές	80
5.3.3 Ανοδική επεξεργασία υδατικών λυμάτων και οργανικών αποβλήτων	84
5.3.4 Ηλεκτροχημικός καθαρισμός αέριων ρύπων	85
5.4 Η χρήση της ηλεκτροχημείας στη σύνθεση οργανικών ενώσεων	86
5.4.1 Εισαγωγή	86
5.4.2 Βιομηχανικές εφαρμογές	88
Α. Πλεονεκτήματα των ηλεκτροχημικών διεργασιών	88
Β. Μειονεκτήματα των ηλεκτροχημικών διεργασιών	89
5.4.3 Παραδείγματα οργανικών ενώσεων που παράγονται ηλεκτροχημικά σε βιομηχανικό επίπεδο	90
Α. Παραγωγή αδιπονιτριλίου	90
Β. Ταυτόχρονη παραγωγή ζεύγους προϊόντων φθαλίδης και τριτοταγούς βουτυλοβενζαλδεϋδης.....	91
Γ. Ηλεκτρόλυση θειανθρενίου παρουσία κετονών	91
Δ. Ηλεκτρόλυση δισουλφονικών αλάτων	93
Ε. Σύνθεση μεθανόλης με υπερκρίσιμο CO ₂	94
ΣΤ. Ηλεκτροχημική σύνθεση του ζεύγους ενώσεων L-κυστεϊκό οξύ και L-κυστεΐνης	94
Ζ. Σύνθεση οργανικών Carbamates με O ₂ ⁻ και CO ₂	95
Η. Ηλεκτροχημική διεργασία αντικατάστασης χλωρίου.....	96
5.5. Διάβρωση και προστασία μετάλλων με ηλεκτροχημικές Μεθόδους.....	99
5.5.1 Εισαγωγή	99
Α. Συνθήκες διάβρωσης	99
Β. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση	101
Γ. Κοινές περιπτώσεις διάβρωσης	101
Δ. Τρόποι προστασίας από τη διάβρωση	102
5.5.2 Ηλεκτροχημικές εφαρμογές προστασίας από τη διάβρωση	104
Α. Καθοδική προστασία θερμοδοχείων Boiler	104
Β. Προστασία δικτύων νερού χρήσης	105
Γ. Ανοδική προστασία εξαρτημάτων και αντικειμένων από αργίλιο (Al)	108
Δ. Μέθοδος ανοδικής προστασίας για το χρωματισμό κοσμημάτων	109
Ε. Γαλβανική επικάλυψη διαφόρων αντικειμένων για προστατευτικό και διακοσμητικό ρόλο	109
ΣΤ. Εφαρμογές γαλβανικής επικάλυψης με Ψευδάργυρο.....	110
5.6 Εφαρμογές της ηλεκτροχημείας στη σύνθεση ανόργανων ενώσεων	112
5.6.1 Βιομηχανική σύνθεση Cl ₂ και NaOH	112
5.6.2 Βιομηχανική παραγωγή KMnO ₄	113



5.6.3 Βιομηχανική παραγωγή καθαρής AsH_3	113
5.6.4 Ηλεκτροχημική τεχνολογία παραγωγής όζοντος O_3	113
5.6.5 Βιομηχανική παραγωγή υδρογόνου H_2	117
Α. Εφαρμογές H_2	119
Β. Πλεονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας.....	122
Γ. Μειονεκτήματα έναντι συμβατικών πηγών ενέργειας.....	123
5.6.6 Μια πράσινη διαδικασία για την προετοιμασία ηλεκτροδίων για μπαταρίες μολύβδου	124
5.7 Ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές και βιοανιχνευτές	125
5.7.1 Εισαγωγή	125
5.7.2 Εφαρμογές των βιοανιχνευτών στον περιβαλλοντικό έλεγχο	126
Α. Ανίχνευση οργανικής ρύπανσης	126
Β. Ανίχνευση φυτοφαρμάκων	126
Γ. Ανίχνευση φαινολών	127
Δ. Ανίχνευση βαρέων μετάλλων και άλλων ρύπων	128
5.7.3 Εφαρμογές των ανιχνευτών στον προσδιορισμό μεταλλάξεων που σχετίζονται με γενετικές ασθένειες	129
5.8 Ιοντικά υγρά και πράσινη ηλεκτροχημεία (RTILs)	131
5.8.1 Εισαγωγή	131
5.8.2 Η Χημεία των ιοντικών υγρών	131
5.8.3 Ιοντικά υγρά και ηλεκτροχημικές εφαρμογές	134
Α. Ιοντικά υγρά στην επεξεργασία αποβλήτων	134
Β. Ιοντικά υγρά στην οξείδωση οργανικών ενώσεων	135
Γ. Ιοντικά υγρά για παραγωγή κραμάτων αλουμινίου	135
Δ. Ιοντικά υγρά για ηλεκτροχημική επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων	136
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	137
1.Η πρώτη Μπαταρία	137
2.Επιμετάλλωση και Αρχαιότητα.....	142
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	143



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΙΣΤΟΡΙΚΟΙ ΣΤΑΘΜΟΙ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ



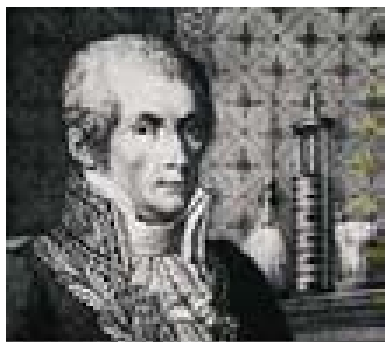


1.1 Η πρώτη ηλεκτρική συστοιχία – 1800 μ.χ



Giuseppe Galvani

Ο Galvani είχε προσέξει ότι οι νεκροί μύες συσπώνται όταν έρθουν σε επαφή με δύο διαφορετικά μέταλλα ταυτόχρονα. Από την παρατήρηση αυτή συνήγαγε το συμπέρασμα ότι το αίτιο του φαινομένου είναι ο ηλεκτρισμός και ότι αυτός παράγεται από τους μύες.



Alessandro Volta
(1749-1827)

Αντίθετα ο Ιταλός φυσικός Alessandro Giuseppe Volta, πίστευε ότι ο ηλεκτρισμός παράγεται από τα μέταλλα.

Άρχισε να πειραματίζεται φέρνοντας σε επαφή διάφορα μέταλλα και γρήγορα πείσθηκε ότι έχει δίκιο. Το 1800, ο Volta, κατασκεύασε συσκευές που παρήγαγαν συνεχώς ηλεκτρισμό, εφόσον αυτός απαγόταν από τη συσκευή. Έτσι δημιουργούνταν ένα ηλεκτρικό ρεύμα, το

οποίο αποδείχθηκε πολύ πιο χρήσιμο από το ακίνητο φορτίο του στατικού ηλεκτρισμού.

Αρχικά ο Volta χρησιμοποίησε λεκάνες με αλατούχο διάλυμα για να παράγει τη ροή. Οι λεκάνες συνδέονταν με μεταλλικά τόξα που περνούσαν από τη μία λεκάνη στην άλλη. Το ένα άκρο του μεταλλικού τόξου ήταν από χαλκό και το άλλο από κασσίτερο ή ψευδάργυρο. Αφού κάθε ομάδα όμοιων αντικειμένων αποτελεί μία συστοιχία, η συσκευή του Volta ήταν μία **ηλεκτρική συστοιχία ή ηλεκτρική στήλη** (κοινώς μπαταρία).

Ο Volta έκανε τη συσκευή του πιο μικρή και περιόρισε τα υγρά που χρειαζόνταν για τη λειτουργία της, χρησιμοποιώντας μικρές κυκλικές πλάκες από χαλκό και ψευδάργυρο και μικρούς δίσκους χαρτονιού που ήταν διαποτισμένοι με αλατούχο διάλυμα. Τοποθέτησε διαδοχικά δίσκους (από κάτω προς τα πάνω) χαλκού, ψευδαργύρου, χαρτονιού, χαλκού, ψευδαργύρου, χαρτονιού, κ.ο.κ. Όταν το πάνω και το κάτω μέρος της συστοιχίας ενώνονταν με ένα σύρμα,



παράγονταν ηλεκτρικό ρεύμα. Η λειτουργία αυτού του ηλεκτρικού στοιχείου βασιζόταν στη γνωστή οξειδοαναγωγική αντίδραση:

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$$

1.2 Η διάσπαση του νερού – 1800 μ.χ

Η εφεύρεση της ηλεκτρικής στήλης από το Volta δημοσιοποιήθηκε στις 20 Μαρτίου του 1800. Μέσα σε επτά εβδομάδες έγινε η πρώτη εφαρμογή της. Στις 2 Μαΐου, ο Άγγλος χημικός William Nicholson 1753-1815 κατασκεύασε μια δική του συστοιχία και προκάλεσε τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από ένα αραιό διάλυμα οξέος σε νερό.

Μέσα στο νερό σχηματίστηκαν φυσαλλίδες υδρογόνου και οξυγόνου. Το νερό είχε υποστεί **ηλεκτρόλυση**, δηλαδή είχε διασπαστεί σε υδρογόνο και οξυγόνο, στα στοιχεία από τα οποία αποτελείται.

Ο Volta είχε αποδείξει ότι μία χημική αντίδραση που συντελείται ανάμεσα στον χαλκό και τον ψευδάργυρο μέσα σε αλατούχο διάλυμα παράγει ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ ο Nicholson είχε αποδείξει ότι ισχύει και το αντίστροφο, δηλαδή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα παράγει μια ηλεκτρική αντίδραση.

Αργότερα τον ίδιο χρόνο, ο Γερμανός φυσικός Johann Wilhelm Ritter, επέτρεψε στα αέρια που σχηματίζονται κατά την ηλεκτρόλυση να συγκεντρωθούν σε διαφορετικά δοχεία. Στο ένα δοχείο συγκεντρώθηκε υδρογόνο και στο άλλο οξυγόνο. Ο όγκος του υδρογόνου ήταν διπλάσιος από τον όγκο του οξυγόνου.

Ο Ritter προκάλεσε επίσης τη διέλευση ρεύματος δια μέσου ενός διαλύματος θειικού χαλκού, και στο αρνητικό ηλεκτρόδιο εμφανίστηκε χαλκός. Ήταν η πρώτη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση.

1.3 Οι νόμοι της ηλεκτρόλυσης – 1832 μ.χ



21 Humphry Davy

Ο Άγγλος φυσικός Michael Faraday 1791-1867, στα νεανικά του χρόνια, είχε εργαστεί ως βοηθός του Άγγλου χημικού Humphry Davy 1778-1829, και αργότερα συνέχισε τις έρευνες του Davy στην ηλεκτροχημεία. Η μέθοδος με την οποία ο Davy είχε απομονώσει μια σειρά νέων μετάλλων, διοχετεύοντας ηλεκτρικό ρεύμα δια μέσου τηγμένων ενώσεών τους,



ονομάσθηκε από τον Faraday **ηλεκτρόλυση** (από τις αντίστοιχες ελληνικές λέξεις που σημαίνουν λύση ή διάσπαση δια του ηλεκτρισμού). Ο Davy έφτιαξε ηλεκτρικό στοιχείο, το οποίο στις συνηθισμένες θερμοκρασίες λειτουργούσε βάσει της οξειδώσεως (καύσεως) του άνθρακα με νιτρικό οξύ το οποίο έπαιζε το ρόλο του οξειδωτικού και του ηλεκτρολύτη ταυτόχρονα.

Επιπλέον ο Faraday εισήγαγε μια σειρά όρων που έχουν σχέση με το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης.

Τις ενώσεις, από το διάλυμα των οποίων μπορεί να διέλθει ηλεκτρισμός, τις ονόμασε **ηλεκτρολύτες**. Τις μεταλλικές ράβδους που τοποθετούνται μέσα στον ηλεκτρολύτη τις ονόμασε **ηλεκτρόδια**



Το εργαστήριο του Faraday

(από τις αντίστοιχες ελληνικές λέξεις που σημαίνουν «οδός του ηλεκτρισμού»). Το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο το ονόμασε **άνοδο** και το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο **κάθοδο**.

Με αυτόν τον τρόπο παρομοίασε τη ροή του ηλεκτρισμού με τη ροή του νερού από την «άνω οδό» στην «κάτω οδό», ακολουθώντας την υπόθεση του Φραγκλίνου ότι ο ηλεκτρισμός ρέει από

τον θετικό πόλο προς τον αρνητικό πόλο. (Αργότερα αποδείχθηκε ότι αυτό είναι λάθος και ότι ο ηλεκτρισμός ρέει από το αρνητικό ηλεκτρόδιο προς το θετικό).

Όλοι αυτοί οι όροι προτάθηκαν στον Faraday από τον Βρετανό λόγιο William Whewell 1794-1866, ο οποίος την επόμενη δεκαετία θα επινοούσε και τον όρο scientist (επιστήμονας). Το 1832 ο Faraday ανακοίνωσε τους λεγόμενους **νόμους της ηλεκτρόλυσης** που ονομάζονται και **νόμοι του Faraday**:

1. Η μάζα της χημικής ουσίας που απελευθερώνεται σε ένα ηλεκτρόδιο κατά την ηλεκτρόλυση είναι ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρισμού που διέρχεται από το διάλυμα.
2. Οι μάζες των διαφορετικών ιόντων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια κατά τη δίοδο της ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού είναι χημικά ισοδύναμες, είναι δηλαδή ανάλογες προς τα γραμμοϊσοδύναμα ($q-eq$) αυτών.



1.4 Στοιχείο Daniell – 1836 μ.χ



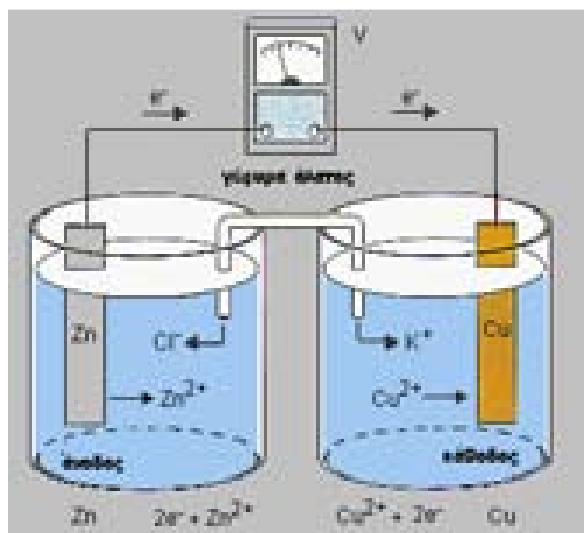
Daniell

Faraday

Οι συστοιχίες που χρησιμοποιούνταν από την εποχή του Volta δεν είχαν σταθερή συμπεριφορά. Η ποσότητα του ρεύματος που παρήγαγαν παρουσίαζε αυξομειώσεις και εξαντλούνταν μάλλον γρήγορα. Οι ερευνητές χρειάζονταν μια συστοιχία που να παρέχει μια σταθερή ποσότητα ρεύματος για ένα σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα.

Το 1836 ο Βρετανός χημικός John Frederic Daniell 1790-1845, κατασκεύασε μια συστοιχία το γνωστό στοιχείο Daniell, που είχε ηλεκτρόδια από χαλκό και ψευδάργυρο και πληρούσε αυτές τις προϋποθέσεις. Παρόλο που το μέλλον ανήκε σε γεννήτριες όπως εκείνες του Faraday, θα υπήρχαν πάντα συσκευές που ήταν μικρές ή κινητές ή και τα δύο και που έπρεπε να διαθέτουν αυτόνομη πηγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Μια πληρέστερη μορφή του γαλβανικού στοιχείου του Daniell είναι αυτή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Η διάταξη αποτελείται από δύο δοχεία το ένα περιέχει διάλυμα Zn^{2+} , όπου εμβαπτίζεται έλασμα μεταλλικού Zn (ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Zn / Zn^{2+}) και το άλλο Cu^{2+} με μεταλλικό Cu (ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Cu / Cu^{2+}).

Τα δύο διαλύματα είναι συνδεδεμένα με ένα σωλήνα που έχει σχήμα ανάποδου U ψιλον και ο οποίος περιέχει συνήθως διάλυμα KNO_3 ή KCl ή NH_4NO_3 . Ο σωλήνας με το περιεχόμενό του ονομάζεται ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ή γέφυρα άλατος. Το διάλυμα που περιέχεται στον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο δε διαρρέει γιατί εμποδίζεται από πορώδες υλικό. Όταν συνδέσουμε τα δύο ηλεκτρόδια με έναν αγωγό, στον οποίο έχει



παρεμβληθεί ένα βολτάμετρο, διαπιστώνουμε ότι συμβαίνουν τα εξής:

Το φύλλο του μεταλλικού Zn διαλύεται ενώ αποτίθεται Cu στο φύλλο του μεταλλικού Cu. Η συγκέντρωση Zn^{2+} αυξάνεται στο διάλυμα των Zn^{2+} και η συγκέντρωση Cu^{2+} ελαττώνεται στο διάλυμα Cu^{2+} .

Αναλυτικά δηλαδή συμβαίνουν τα εξής:

Άνοδος (-) : οξείδωση στο ηλεκτρόδιο Zn, $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

Κάθοδος (+) : αναγωγή στο ηλεκτρόδιο Cu, $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

Τα ηλεκτρόνια κινούνται από το ηλεκτρόδιο του Zn στο ηλεκτρόδιο του Cu. Οι αντιδράσεις αυτές συνεχίζονται όσο το κύκλωμα είναι κλειστό και τα αντιδρώντα σώματα δεν έχουν εξαντληθεί.

1.5 Ηλεκτρικό στοιχείο καυσίμου



William Robert Grove

Οι συνηθισμένες ηλεκτρικές συστοιχίες ή στήλες, ακόμα και το στοιχείο Daniell, ουσιαστικά παράγουν ηλεκτρισμό «καίγοντας» μέταλλα. Αλλά ο ηλεκτρισμός που προέρχεται από συστοιχίες θα ήταν πολύ πιο φθηνός αν στη θέση των μετάλλων καίγονταν μια συνήθης καύσιμη ύλη. Μια τέτοια διάταξη ονομάζεται **στοιχείο καυσίμου**.

Το 1839, ο Βρετανός φυσικός William Robert Grove, 1811-1896, επινόησε ένα ηλεκτρικό στοιχείο που χρησιμοποιούσε υδρογόνο και οξυγόνο και παρήγαγε ηλεκτρισμό με την ένωσή τους.

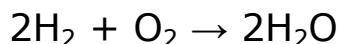
Τέτοιου είδους γαλβανικά στοιχεία καύσης έχουν σήμερα επινοηθεί και κατασκευαστεί πολλά, βασιζόμενα σε αυτό που πρωτοκατασκεύασε ο Grove. Σαν απλούστατο στοιχείο καύσης μπορεί να θεωρηθεί το παρακάτω γαλβανικό σύστημα:

$\text{C}_{\text{γραφ.}}$, H_2 | NaOH | O_2 , $\text{C}_{\text{γραφ.}}$,

στο οποίο τα δύο ημιστοιχεία αποτελούνται από πορώδη C (γραφίτη) πάνω ή γύρω από τον οποίο κυκλοφορεί ή διαβιβάζεται H_2 και O_2 αντίστοιχα. Τα δύο αυτά ηλεκτρόδια βρίσκονται εμβαπτισμένα σε υδατικό διάλυμα NaOH . Οι αντιδράσεις που τελούνται σ' αυτά μπορούν να γραφούν ως εξής:

άνοδος (-) $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4e^-$

κάθοδος (+) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$



Έχουμε δηλαδή ένωση (καύση) του υδρογόνου με το οξυγόνο προς σχηματισμό νερού. Η ένωση όμως αυτή γίνεται ηλεκτροχημικά και όχι απλά σαν αντίδραση καύσης.

Το σημαντικό είναι ότι η απόδοση αυτού του στοιχείου φτάνει το 90% περίπου, ενώ αν το H_2 καιγόταν με το O_2 για την παραγωγή θερμότητας, που θα μετατρεπόταν σε μηχανική ενέργεια, η απόδοση θα ήταν πολύ μικρότερη, γύρω στο 20%.

Πολλά άλλα αέρια χρησιμοποιούνται σήμερα σαν «καύσιμα» στα στοιχεία καύσης, όπως π.χ. το CH_4 , το CH_3CH_3 , το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ και άλλοι υδρογονάνθρακες. Σα μέσο οξειδωσης χρησιμοποιείται συνήθως το O_2 ή το H_2O_2 .

Σήμερα έχουν ενταθεί οι προσπάθειες για την εύρεση νέων στοιχείων καύσης με πρακτικό ενδιαφέρον και τα αποτελέσματα είναι πολύ ενθαρρυντικά. Με τη χρησιμοποίηση τέτοιων ηλεκτροχημικών συστημάτων πιστεύεται ότι θα επέλθει σημαντική μείωση της ρυπάνσεως του αέρα, που αυτή, κατεξοχήν οφείλεται στην αποβολή των καυσαερίων από τις διάφορες μηχανές.

1.6 Ο πρώτος συσσωρευτής – 1859 μ.χ



Gaston Plante

Όλες οι ηλεκτρικές στήλες που είχαν κατασκευαστεί από τότε που ο Volta επινόησε το πρώτο στοιχείο ήταν «μιας χρήσεως». Η χημική αντίδραση η οποία παρήγαγε το ηλεκτρικό ρεύμα έφθανε τελικά σε σημείο να μην μπορεί να συντηρήσει το ρεύμα. Τότε η στήλη ήταν πλέον άχρηστη, γιατί η χημική αντίδραση δε μπορούσε να αντιστραφεί.

Ωστόσο, μερικές αντιδράσεις αντιστρέφονται εύκολα. Το 1859 ο Γάλλος φυσικός Gaston Plante, 1834-1889, πήρε δύο φύλλα μολύβδου, με ένα μονωτικό φύλλο ελαστικού ανάμεσά τους και τα τύλιξε σε σχήμα σπείρας, τα οποία τοποθέτησε σε διάλυμα θειικού οξέος. Διαπίστωσε ότι αυτή η διάταξη προκαλεί μια χημική αντίδραση, η οποία παράγει ηλεκτρικό ρεύμα. Επιπλέον όταν αποφορτιστεί η στήλη, μπορούμε να διοχετεύσουμε στους πόλους



της ηλεκτρικό ρεύμα κατά την αντίθετη φορά, οπότε η χημική αντίδραση θα αντιστραφεί και η διάταξη θα μπορεί να παράγει και πάλι ρεύμα. Το σπουδαίο αυτό ηλεκτροχημικό σύστημα συμβολίζεται ως εξής:

(-) Pb , PbO₄ | H₂SO₄ 20% | PbO₂ , Pb (+)

Με τη χρήση αυτών των στοιχείων ως πηγών ενέργειας, άρχισε να περιορίζεται η ρύπανση του περιβάλλοντος από τις καύσεις που γίνονταν εκείνη την εποχή και οι οποίες περιορίζονταν μόνο στη λειτουργία των ατμομηχανών δηλαδή στις μηχανές εξωτερικής καύσης. Η κατάσταση του περιβάλλοντος άρχισε να γίνεται πιο δύσκολη με την ανακάλυψη των μηχανών εσωτερικής καύσης.

1.7 Η πρώτη μηχανή εσωτερικής καύσης – 1860 μ.χ

Η πρώτη μηχανή εσωτερικής καύσης που λειτουργούσε ικανοποιητικά, κατασκευάστηκε από τον Jean Joseph Etienne Lenoir, 1822-1900, έναν Γάλλο εφευρέτη γεννημένο στο Βέλγιο. Το 1860, ο Lenoir τοποθέτησε μια τέτοια μηχανή σε ένα μικρό όχημα και έτσι δημιούργησε μια «άμαξα χωρίς άλογα». Υπήρχαν ήδη τέτοιες άμαξες που κινούνταν με ατμό, αλλά το όχημα του Lenoir ήταν πιο μικρό και ανταποκρινόταν καλύτερα στο σύστημα ελέγχου.

Εν τούτοις, η μηχανή εσωτερικής καύσης του Lenoir είχε πολύ χαμηλή απόδοση. Η πρώτη τέτοια μηχανή που ήταν αρκετά αποδοτική θα κατασκευαζόταν την επόμενη δεκαετία.

Από τη στιγμή λοιπόν που άρχισαν να χρησιμοποιούνται ευρέως οι μηχανές εσωτερικής καύσης υπαγορεύεται η ανάγκη εξόρυξης και χρήσης του αργού πετρελαίου, πράγμα που αποτέλεσε την απαρχή του συνόλου των περιβαλλοντικών προβλημάτων που μαστίζουν τη γη. Η συνεχώς αυξανόμενη κατανάλωση της βενζίνης σαν καύσιμη ύλη συνέτεινε επικίνδυνα στην όλη κατάσταση.

Εξάλλου, η χρησιμοποίηση της καύσεως του άνθρακα και των υδρογονανθράκων καθώς και άλλων ανόργανων και οργανικών καυσίμων παρέχει μικρό σχετικά ωφέλιμο ποσοστό της θερμότητας καύσεώς τους, εξ αιτίας του 2^{ου} Θερμοδυναμικού νόμου, που προβλέπει μικρό σχετικά συντελεστή μετατροπής της θερμότητας σε μηχανικό έργο.



1.8 Το πρώτο ξηρό στοιχείο – 1867 μ. χ

Οι ηλεκτρικές μπαταρίες που ήταν σε χρήση μέχρι εκείνη τη στιγμή, συμπεριλαμβανομένων των συσσωρευτών, περιείχαν υγρά τοποθετημένα μέσα σε ένα δοχείο. Αυτό ήταν αναπόφευκτο, αφού οι χημικές αντιδράσεις που απαιτούνται για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος συντελούνται μέσα σε διαλύματα. Αλλά οι μπαταρίες που περιέχουν υγρά απαιτούν μεγάλη προσοχή. Τα υγρά συνήθως είναι διαβρωτικά και μπορούν εύκολα να χυθούν αν ανατραπεί η μπαταρία.

Το 1867, όμως, ο Γάλλος μηχανικός Georges Leclanche, 1839-1882, επινόησε ένα στοιχείο και, μετά από πειράματα είκοσι ετών, μετέτρεψε σταδιακά το υγρό περιεχόμενό του σε έναν συμπαγή πολτό προσθέτοντας στα υγρά αλεύρι και γύψο. Ένα τέτοιο στοιχείο δεν ήταν πραγματικά ξηρό, δεν ήταν όμως και τόσο υγρό ώστε να υπάρχει κίνδυνος να χυθούν τα υγρά του. Μπορούσε κανείς να το μετακινήσει με άνεση, να το τοποθετήσει με το πλευρό ή και ανάποδα, χωρίς να δημιουργούν προβλήματα στη λειτουργία του.

Το στοιχείο αυτό ονομάστηκε **ξηρό στοιχείο**.

1.9 Η διάλεξη του φυσικοχημικού Ostwald–1894 μ. χ



Ο πρόεδρος της τότε γνωστής για την εποχή επιστημονικής εταιρίας των φυσικοχημικών, πρότεινε στους φυσικοχημικούς όλου του κόσμου να στρέψουν τις επιστημονικές τους αναζητήσεις στην κατεύθυνση εύρεσης του τρόπου μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων απευθείας σε ηλεκτρική, υπερπηδώντας έτσι το εμπόδιο του μικρού συντελεστή απόδοσης εξαιτίας του 2^{ου} θερμοδυναμικού νόμου. Επέμενε στην ανάγκη ανάπτυξης μιας ηλεκτροχημικής τεχνολογίας και όχι μιας «θερμικής» γιατί έτσι θα περιοριζόταν σημαντικά και η ρύπανση του περιβάλλοντος.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΠΛΑΝΗΤΗ ΜΑΣ ΚΑΙ ΤΑ ΑΙΤΙΑ ΑΥΤΩΝ





2.1 Η ΑΥΞΗΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΥ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ

Η περιπέτεια του ανθρώπινου είδους μέσα στο χρόνο και στο χώρο παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, ειδικά σε σχέση με τις μεταβολές στο μέγεθος του πληθυσμού και τα φαινόμενα που τις συνοδεύουν. Από έρευνες που έγιναν υπολογίστηκε ότι κατά τη διάρκεια της παλαιολιθικής εποχής, δηλαδή πριν από περίπου 10.000 χρόνια, πρέπει να υπήρχαν λίγα μόνο εκατομμύρια άνθρωποι.

Για χιλιάδες χρόνια ο ανθρώπινος πληθυσμός αυξανόταν με πολύ αργό ρυθμό. Από αρχαιολογικά στοιχεία και ιστορικές περιγραφές έχει υπολογιστεί ότι πριν από 2.000 χρόνια σε όλη τη γη ζούσαν μόλις 300.000.000 άνθρωποι. Μεγάλη αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού παρατηρείται μετά το 1600 μ.Χ. Πολλοί παράγοντες συντέλεσαν σ' αυτή την αλλαγή όπως η αύξηση της διαθέσιμης τροφής λόγω βελτιώσεων στις μεθόδους καλλιέργειας, η πρόοδος της ναυσιπλοΐας σε συνδυασμό με τις μεγάλες ανακαλύψεις οι οποίες έκαναν διαθέσιμες νέες πηγές αγαθών. Επίσης άρχισαν να γίνονται ανακαλύψεις στο χώρο της υγείας που οδηγούν στη μείωση των θανάτων.

Ο ανθρώπινος πληθυσμός συνεχίζει να παρουσιάζει μια αυξητική τάση, η οποία στην εποχή μας συνοδεύεται και με έντονες μετακινήσεις. Σύμφωνα με πρόσφατες μετρήσεις του ΟΗΕ, κάθε χρόνο 80.000.000 άνθρωποι προστίθενται στον πληθυσμό της γης. Ειδικά στις χώρες της Ευρώπης και της Β. Αμερικής, όπως επίσης στη Ρωσία και στην Ιαπωνία, στις οποίες αναπτύχθηκε νωρίς η βιομηχανία, ο πληθυσμός διπλασιάστηκε ανάμεσα στο 1850 και 1950.

Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα ο πληθυσμός της γης υπολογίστηκε γύρω στα 1,6 δισεκατομμύρια και πιστεύεται ότι το 2050 μ.Χ. ο πληθυσμός θα φθάσει τα 8.000.000.000.

Αυτή η συνεχιζόμενη αύξηση του πληθυσμού γεννά προβληματισμούς σχετικά με το κατά πόσο θα μπορέσει ο άνθρωπος να καλύψει τις απαιτήσεις του σε τροφή και άλλα υλικά αγαθά αλλά το σημαντικότερο, στο κατά πόσο θα μπορέσει να διαχειριστεί σωστά το περιβάλλον, μέσα στο οποίο ζει, στην προσπάθειά του να καλύψει ανάγκες σε **υλικά** και **ενέργεια**.



Τα αποτελέσματα της μέχρι τώρα συμπεριφοράς του στην προσπάθειά του για κάλυψη υλικών αγαθών και ενέργειας είναι πλέον ορατά:

α) έχουμε μια γρήγορη κατανάλωση φυσικών πόρων, οι οποίοι ως γνωστό δεν είναι ανεξάντλητοι και κάποια στιγμή θα τελειώσουν

β) έχουμε μια ταχεία αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος σαν αποτέλεσμα των επιλογών του και των παρεμβάσεων του στα διάφορα οικοσυστήματα, στα πλαίσια της διαχείρισης των υπαρχόντων φυσικών πόρων.

Σήμερα οι παρεμβάσεις αυτές στο περιβάλλον (ατμοσφαιρικό αέρα, νερά, έδαφος) γίνονται ταυτόχρονα σε διάφορα μέρη της γης με πολύ άσχημα αποτελέσματα, ώστε να καταλήξουμε σε δύο πολύ βασικά και μεγάλα προβλήματα:

A) Οι υπάρχοντες φυσικοί πόροι εξαντλούνται και πρέπει να στραφούμε σε νέες πηγές ενέργειας, η χρήση των οποίων θα πρέπει να είναι φιλική προς το περιβάλλον

B) Θα πρέπει να αντιμετωπίσουμε τα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που αφορούν τον αέρα, το νερό και το έδαφος υιοθετώντας τρόπους και συμπεριφορές φιλικές προς το περιβάλλον.

2.2 ΡΥΠΑΝΣΗ-ΜΟΛΥΝΣΗ-ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ– ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Ο Ελληνικός νόμος για την προστασία του περιβάλλοντος Ν1650/1986, περιέχει τρεις ρητούς ορισμούς εννοιών που συνθέτουν τη γενικότερη έννοια της προσβολής του περιβάλλοντος:

α) Ρύπανση του περιβάλλοντος: η παρουσία στο περιβάλλον ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας, σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα ή υλικές ζημιές και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του.

β) Μόλυνση του περιβάλλοντος: η μορφή ρύπανσης που χαρακτηρίζεται από την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών ή δεικτών που υποδηλώνουν την πιθανότητα παρουσίας τέτοιων μικροοργανισμών



γ) Υποβάθμιση του περιβάλλοντος: η πρόκληση από ανθρώπινες δραστηριότητες ρύπανσης ή οποιασδήποτε άλλης μεταβολής στο περιβάλλον, η οποία είναι πιθανόν να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην οικολογική ισορροπία, στην ποιότητα ζωής και στην υγεία των ανθρώπων, στην ιστορική και πολιτιστική κληρονομιά και στις αισθητικές αξίες.

Ανάλογα με τη φύση των στοιχείων που εκπέμπονται και προσβάλλουν το περιβάλλον διακρίνουμε τις παρακάτω κατηγορίες ρύπανσης:

Χημική, θερμική, βιολογική, ηχητική και τέλος αισθητική.

2.3 ΑΙΤΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Η Ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται:

α) σε φυσικές διεργασίες : ηφαιστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες κ.α.

β) σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες : βιομηχανία, αυτοκίνητα, παραγωγή ενέργειας, θέρμανση κ.α.

Σε ότι αφορά τις φυσικές πηγές, η ίδια η φύση έχει αναπτύξει, δια μέσου των αιώνων, διάφορους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού που εξισορροπούν τη ρύπανση που προκαλείται απ' αυτές.

Αντίθετα, η ρύπανση που προκαλείται από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι επικίνδυνη, επειδή συγκεντρώνεται συνήθως σε περιορισμένους χώρους (βιομηχανικά και αστικά κέντρα), όπου οι υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων προκαλούν μη αντιστρεπτές καταστάσεις.

Οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών χημικής ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι :

- 1) Βιομηχανίες
- 2) Αστικές δραστηριότητες (αστικά λύματα – στερεά απορρίμματα)
- 3) Συγκοινωνία – Κεντρική θέρμανση
- 4) Γεωργικές δραστηριότητες (λιπάσματα – παρασιτοκτόνα – εντομοκτόνα κ.α.)
- 5) Τυχαιά περιστατικά (ατυχήματα που συμβαίνουν σε χημικές βιομηχανίες, πυρηνικά εργοστάσια, δεξαμενόπλοια κ.α.)

Η Ρύπανση ανάλογα με το τμήμα της βιόσφαιρας που πλήττει, διακρίνεται σε **ατμοσφαιρική, ρύπανση υδάτων και ρύπανση**



εδάφους. Η διάκριση όμως αυτή δεν πρέπει να θεωρείται απόλυτη, καθώς οι διάφορες μορφές ρύπανσης αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

2.4 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Τα προβλήματα από τη ρύπανση του ατμοσφαιρικού αέρα είναι σήμερα πολύ έντονα. Τα κυριότερα από αυτά είναι:

1) Φωτοχημική ρύπανση: οφείλεται σε τρεις κυρίως κατηγορίες ρυπαντών

α) τα οξείδια του αζώτου που παράγονται από τη λειτουργία των μηχανών εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων και των εργοστασίων

β) τους διάφορους υδρογονάνθρακες, που είναι υποπροϊόντα της καύσης διαφόρων καυσίμων

γ) το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την ατελή καύση ενώσεων του άνθρακα.

Οι ρυπαντές αυτοί, με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας, αντιδρούν μεταξύ τους. Προϊόντα αυτών των αντιδράσεων είναι το **όζον** και ο ρύπος **PAN (νιτρικό υπεροξυακετύλιο)**.

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Τα οξείδια του αζώτου προκαλούν καταστροφές στους ιστούς των πνευμόνων και εξασθενίζουν την αντίσταση του οργανισμού στην πνευμονία, ενώ η έκθεση, για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις τους είναι υπεύθυνη για την πρόκληση εμφυσήματος.

Μερικοί από τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στους ατμοσφαιρικούς ρύπους, έχουν καρκινογόνο δράση

Το όζον με τον εισπνεόμενο αέρα εισέρχεται στο εσωτερικό του οργανισμού μας και επηρεάζει τη λειτουργία του αναπνευστικού και του νευρικού μας συστήματος. Η δυσκολία που δημιουργείται στην αναπνοή προκαλεί καταπόνηση του αναπνευστικού συστήματος, πονοκέφαλο και κόπωση.

Το όζον επίσης εμποδίζει την ανάπτυξη των φυτών καταστρέφοντας τους φυτικούς ιστούς



Υψηλά επίπεδα **μονοξειδίου του άνθρακα** στον εισπνεόμενο αέρα έχουν ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της μεταφοράς οξυγόνου στους ιστούς, γιατί αυτό (CO) καταλαμβάνει τη θέση του οξυγόνου στο μόριο της αιμοσφαιρίνης. Η δράση των ουσιών αυτών γίνεται περισσότερο επικίνδυνη για τα μικρά παιδιά.

Ο ρύπος PAN ερεθίζει σημαντικά τα μάτια.

2) Όξινη βροχή : Οφείλεται στην καύση μεγάλων ποσοτήτων υγρών κυρίως καυσίμων, οπότε διοχετεύονται στον ατμοσφαιρικό αέρα πολύ μεγαλύτερες από τις φυσιολογικές ποσότητες διαφόρων οξειδίων (οξείδια του θείου και οξείδια του αζώτου).

Τα οξείδια αυτά με τη βοήθεια των υδρατμών που υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα, μετατρέπονται σε οξέα (θειικό και νιτρικό). Τα οξέα αυτά παρασυρόμενα από το νερό της βροχής, το χιόνι ή την ομίχλη πέφτουν στην επιφάνεια της γης ως όξινη βροχή ($\text{PH} < 5,6$). Συχνά οι ρύποι αυτοί μεταφέρονται με τη βοήθεια των αέριων ρευμάτων σε πολύ μεγάλες αποστάσεις.

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

α) Καταστροφή των δασών

β) Μείωσης της γονιμότητας των εδαφών, κυρίως λόγω της μείωσης της δραστηριότητας των μικροοργανισμών στο έδαφος, που οφείλεται στην πτώση του PH

γ) Στα υδάτινα οικοσυστήματα, τα οποία είναι πιο ευαίσθητα στις μεταβολές του PH, οι συνθήκες για την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών γίνονται πολύ δύσκολες

δ) Αύξηση της διαλυτότητας των μετάλλων, στα υδάτινα οικοσυστήματα, τα οποία περνούν στις τροφικές αλυσίδες με αποτέλεσμα την εξαφάνιση, συχνά, ολόκληρων πληθυσμών

ε) Καταστροφή οικοδομικών υλικών, μαρμάρων ή μετάλλων από τα οποία είναι φτιαγμένα τα έργα τέχνης

3) Φαινόμενο «θερμοκηπίου» : Ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη γη επανακτινοβολείται με τη μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας και διαφεύγει στο διάστημα. Σε φυσιολογικές συνθήκες, ένα ποσοστό αυτής της υπέρυθρης ακτινοβολίας δεσμεύεται από τους υδρατμούς (H_2O) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα και



επανεκπέμπεται προς τη γη, θερμαίνοντας την επιφάνειά της. Στην περίπτωση που το CO_2 υπάρχει σε αυξημένες ποσότητες, λόγω ατμοσφαιρικής ρύπανσης, δεσμεύεται πολύ μεγαλύτερο μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή γίνεται η αιτία να αυξηθεί σημαντικά η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Τελευταία έχει παρατηρηθεί έξαρση του φαινομένου του «θερμοκηπίου», με αποτέλεσμα τη σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του εδάφους. Υπολογίζεται ότι, αν δε σταματήσει αυτή η αυξητική τάση, η θερμοκρασία θα ανέβει κατά 4,2 βαθμούς στα επόμενα 30 χρόνια.

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

α) Δραματικές επιπτώσεις στους βιοτικούς οργανισμούς των οικοσυστημάτων. Όσα είδη δε θα μπορέσουν να αναπτύξουν μηχανισμούς προσαρμογής είναι πιθανό να εξαφανιστούν, με επακόλουθο την περαιτέρω υποβάθμισή τους.

β) Σοβαρές θα είναι και οι επιπτώσεις για τις παραθαλάσσιες περιοχές και αυτό γιατί θα ανεβεί η στάθμη της θάλασσας από το νερό που θα προέλθει από το λιώσιμο των πάγων.

4) Εξασθένιση της στιβάδας του όζοντος :

Ενώ στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας το όζον, όταν υπάρχει, θεωρείται ρυπαντής, στα ανώτερα στρώματα (στρατόσφαιρα) υπάρχει φυσιολογικά και πρέπει να συνεχίζει να υπάρχει, γιατί απορροφά σημαντικό μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, η οποία είναι πολύ επικίνδυνη για τους οργανισμούς.

Δυστυχώς, μετά το 1970, άρχισε να παρατηρείται μείωση της ποσότητας του όζοντος στη στρατόσφαιρα, κυρίως πάνω από τους πόλους και περισσότερο κατά την περίοδο της άνοιξης. Αυτό οφείλεται στους χλωροφθοράνθρακες που διοχετεύονται στον αέρα, γνωστούς και ως Freon. Το Freon χρησιμοποιείται ως προωθητικό σε σπρέι (αρώματα, αποσμητικά, εντομοκτόνα) και ως ψυκτικό στα ψυγεία. Οι χλωροφθοράνθρακες με την επίδραση της υπεριώδους, διασπώνται και δίνουν ρίζες Cl οι οποίες με τη σειρά τους αντιδρούν με τα μόρια του όζοντος και σχηματίζουν οξυγόνο και υποχλωριώδεις ρίζες. Στη συνέχεια οι υποχλωριώδεις ρίζες αντιδρούν με τις ρίζες οξυγόνου που βρίσκονται σ' αυτή την περιοχή και σχηματίζουν μοριακό οξυγόνο και ρίζες χλωρίου. Όταν απελευθερωθεί μία



μοναδική ρίζα χλωρίου καταστρέφει 1.000.000 περίπου μόρια όζοντος πριν κατακαθίσει στην επιφάνεια της Γης, ύστερα από χρόνια.

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

- α) Φθάνει στη γη μεγαλύτερη ποσότητα υπεριώδους ακτινοβολία, επιτείνοντας το φαινόμενο του «θερμοκηπίου»**
- β) Αύξηση των μεταλλάξεων**
- γ) Παθήσεις ματιών**
- δ) Πρόωρη γήρανση**
- ε) Καρκίνο του δέρματος**
- στ) Στα υδάτινα οικοσυστήματα επηρεάζει την ανάπτυξη των οργανισμών του φυτοπλαγκτού, με σοβαρές επιπτώσεις στις τροφικές αλυσίδες των οικοσυστημάτων αυτών.**

2.5 ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης των υδάτων είναι :

- 1) τα θερμά νερά των βιομηχανικών μονάδων**
- 2) τα ραδιενεργά απόβλητα των πυρηνικών σταθμών**
- 3) βαρέα μέταλλα (Pb, Zn, Hg, Cd, Cr)**
- 4) διαλυμένες ανόργανες και οργανικές ενώσεις (φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα, αστικά απόβλητα, πετρελαιοειδή κ.α.)**

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Καθένας από τους παράγοντες αυτούς επιδρά με διαφορετικό τρόπο στους διάφορους οργανισμούς.

- α) Ορισμένα μέταλλα ή χημικές ουσίες μπορεί να οδηγήσουν στο θάνατο ή στις μορφολογικές και λειτουργικές αλλοιώσεις, όπως διατάραξη της αναπαραγωγικής δραστηριότητας, στους οργανισμούς των υδάτων**
- β) Υπάρχουν ορισμένες ουσίες οι οποίες βρίσκονται σε μικρή συγκέντρωση στα υδάτινα οικοσυστήματα και οι οποίες γίνονται επικίνδυνες καθώς μεταφέρονται σε ανώτερα τροφικά επίπεδα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ουσίες αυτές δεν διασπώνται από τους οργανισμούς, στο εσωτερικό των οποίων**



φτάνουν με την τροφή. Φυσικά, αφού δε μεταβολίζονται, δεν μπορούν να αποβληθούν και παραμένουν στους ιστούς του οργανισμού. Έτσι καθώς προχωρούμε κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας, η συγκέντρωση των ουσιών αυτών στους ιστούς των οργανισμών γίνεται μεγαλύτερη με δραματικές γι' αυτούς συνέπειες. Είναι το γνωστό φαινόμενο της βιολογικής μεγέθυνσης ή συσσώρευσης;

γ) φαινόμενο ευτροφισμού που οδηγεί στο θάνατο τους υδρόβιους οργανισμούς λόγω εξάντλησης του οξυγόνου των υδάτινων οικοσυστημάτων

2.6 ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους είναι :

- 1) φυσικοί παράγοντες όπως ραδιενεργός ακτινοβολία
- 2) χημικοί παράγοντες όπως βαρέα μέταλλα , εντομοκτόνα , στερεά απορρίμματα , τοξικές ουσίες ως υποπροϊόντα της βιομηχανικής διαδικασίας
- 3) πυρκαγιές , υπερβόσκηση

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

- α) Ελάττωση της βιοποικιλότητας
- β) Ερημοποίηση

2.7 ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Πάνω από το 85% περίπου της καταναλισκόμενης σήμερα ενέργειας, προέρχεται από τη θερμική καύση του άνθρακα, του πετρελαίου και των φυσικών αερίων. Τα ορυκτά αυτά είναι δυστυχώς πολύ περιορισμένα και είναι αποτέλεσμα φυσικοχημικών διεργασιών που έγιναν στο εσωτερικό της Γης πριν από εκατομμύρια χρόνια. Έτσι η κατανόηση της περιορισμένης ποσότητας αυτών των καυσίμων αποτέλεσε την αφετηρία σκέψεως για την ενεργειακή κατάσταση του πλανήτη μας. Σήμερα λοιπόν ο άνθρωπος αντιμετωπίζει σοβαρότατα το λεγόμενο **ενεργειακό πρόβλημα** ή όπως τη λέμε την **ενεργειακή κρίση**.



Έτσι καταλήξαμε σε δύο πολύ βασικά συμπεράσματα που θα δρομολογήσουν την συμπεριφορά μας και θα οδηγήσουν τις επιστημονικές και ερευνητικές βλέψεις σε συγκεκριμένο δρόμο και συγκεκριμένους στόχους.

1) Τα ορυκτά αποθέματα καυσίμων κάποτε θα εξαντληθούν
2) Η ενεργειακή απόδοση με τη θερμική καύση αυτών των καυσίμων είναι πολύ μικρή, λόγω του περιορισμού που θέτει ο 2^{ος} θερμοδυναμικός νόμος σχετικά με το συντελεστή απόδοσης μετατροπής της θερμικής ενέργειας σε μηχανική. Πρέπει επομένως η καύση των καυσίμων να γίνεται όσο το δυνατό θερμοδυναμικά αντιστρεπτή. Αυτό μπορεί να συμβεί με τη μετατροπή της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική.

Με τη χρησιμοποίηση λοιπόν γαλβανικών πηγών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας θα πετυχαίναμε μεγάλες ενεργειακές αποδόσεις.

3) Καθώς αυξάνει ο πληθυσμός της Γης, το πρόβλημα της ρύπανσης του πλανήτη μας είναι έντονο και οι τεχνολογικές ανάγκες μεγαλώνουν εκθετικά τις ενεργειακές απαιτήσεις μας, θα πρέπει να μας κάνει να στραφούμε στην εύρεση νέων πηγών ενέργειας οι οποίες μάλιστα να είναι λιγότερο ρυπογόνες για το περιβάλλον.

Πραγματικά τελευταία διεξάγεται ένας έντονος αγώνας για την αναζήτηση νέων πηγών ενέργειας όπως :

α) η εκμετάλλευση της ενέργειας των παλιρροϊκών δυνάμεων

β) η εκμετάλλευση της γεωθερμικής ενέργειας

γ) η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας

δ) η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας

ε) ο έλεγχος της ενέργειας της πυρηνικής σχάσης και σύντηξης

στ) η μελέτη και η εφαρμογή νέων γαλβανικών συστημάτων ως πηγών και μετατροπών ενέργειας.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΠΡΑΣΙΝΗ

ΧΗΜΕΙΑ



3. 1 ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ

Η Χημεία είναι μια επιστήμη που συνδέεται άμεσα και έμμεσα με τη ζωή του ανθρώπου καθώς έχει συμβάλλει, εδώ και πολλά χρόνια, στην αναβάθμιση του βιοτικού του επιπέδου μέσω των τεχνολογικών επιτευγμάτων της. Σαν τέτοια μπορούν να αναφερθούν τα φάρμακα στο χώρο της υγείας, τα λιπάσματα και τα γεωργικά φάρμακα, τα πολυμερή, τα διάφορα συνθετικά υλικά, τα καύσιμα και πολλά άλλα. Παρά τα οφέλη της κοινωνίας από όλα αυτά τα επιτεύγματα, είναι γεγονός ότι, τόσο στα πλαίσια της βιομηχανικής παραγωγής όλων αυτών των αγαθών δηλαδή της επιλογής των διεργασιών, όσο και στα πλαίσια της διάθεσης και χρήσης ορισμένων χημικών ουσιών, έχουν ένα σημαντικό μερίδιο ευθύνης στις αρνητικές επιπτώσεις στην



υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον. Ουσιαστικά ο κύριος υπεύθυνος αυτής της κατάστασης είναι ο άνθρωπος, ο οποίος χρησιμοποίησε τα επιτεύγματα της Χημείας και των άλλων επιστημών, χωρίς αξιολόγηση των πλεονεκτημάτων έναντι των κινδύνων για τον ίδιο και το περιβάλλον.

Από όλα αυτά τα προβλήματα που δημιουργήθηκαν, η Κοινωνία φαίνεται να έχει ευαισθητοποιηθεί και αυτό αποδεικνύεται από τις Διεθνείς Διασκέψεις για το Περιβάλλον, όπου εκθέτονται προβληματισμοί και διάφορες αξιολογες προτάσεις για την υιοθέτηση μιας κοινής από τον άνθρωπο στρατηγικής για την επίλυση και πρόληψη των προβλημάτων αυτών. Αποκορύφωμα όλων αυτών των διασκέψεων, αποτέλεσε η διάσκεψη του Ρίο στη Βραζιλία, η οποία έθεσε τις αρχές της Βιωσιμότητας.

Ο όρος Βιωσιμότητα σχετίζεται με τρεις κυρίως τομείς:

- **Την οικονομία**
- **Το περιβάλλον**
- **Την κοινωνία**

Η Βιωσιμότητα στα πλαίσια της οικονομίας σημαίνει την αποτελεσματική διαχείριση των μη ανανεώσιμων φυσικών πόρων με την παράλληλη ανάπτυξη της βιομηχανίας και της οικονομίας.

Η Βιωσιμότητα στα πλαίσια του περιβάλλοντος σημαίνει ότι δεν συσσωρεύονται στο οικοσύστημα ρυπογόνες ουσίες οι οποίες δεν μπορούν να αφομοιωθούν απ' αυτό.

Η Βιωσιμότητα στα πλαίσια της Κοινωνίας σημαίνει την εξασφάλιση κοινωνικής δικαιοσύνης, ελευθερίας, ασφάλειας και ίσων ευκαιριών για όλους.

Στον 20^ο αιώνα φαίνεται καθαρά ότι η επιστήμη της Χημείας και τα προϊόντα που αυτή παράγει αποτελούν τη βάση της οικονομίας κάθε αναπτυγμένης βιομηχανικά χώρας. Επομένως αυτές οι κοινωνίες θα είναι εξαρτημένες από τη Χημεία. Από την άλλη όμως πλευρά, με την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την άνοδο του βιοτικού επιπέδου, οι σημερινές μέθοδοι της χημικής παραγωγής και παρασκευής καταναλωτικών προϊόντων καθίστανται μη βιώσιμες. Τα επίπεδα των αποβλήτων και των τοξικών χημικών ουσιών αυξάνονται στο περιβάλλον και προκαλούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Έγινε πλέον κατανοητό ότι είναι επιβεβλημένη μια



εναλλακτική προσέγγιση στη βιομηχανική και βιοτεχνική παραγωγή προϊόντων με σκοπό την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Επίσης, μέχρι σήμερα έχουν διατεθεί τρισεκατομμύρια ευρώ για την προστασία του περιβάλλοντος.

Σήμερα λοιπόν τα παραπάνω προβλήματα έρχονται στο προσκήνιο για να αντιμετωπισθούν με βάση τις αρχές της **Βιώσιμης Ανάπτυξης**.

Έγινε πλέον κατανοητό ότι:

- Η Χημεία θα εξακολουθεί να είναι η βάση της οικονομίας στις βιομηχανοποιημένες χώρες
- Οι αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον θα πρέπει να εξαλειφθούν, μέσω της εύρεσης των κατάλληλων λύσεων, μια και δε χαρακτηρίζουν τη βιωσιμότητα

Η Χημεία έρχεται να συμβάλλει στη εύρεση τέτοιων λύσεων, κατά τρόπο βιώσιμο, μέσω της λεγόμενης **Πράσινης Χημείας (Green Chemistry)**.

3.2 ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΟΙ 12 ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ

Η Πράσινη Χημεία είναι μια νέα φιλοσοφία της Χημείας με βασική αρχή την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος:

« ΕΙΝΑΙ ΚΑΛΥΤΕΡΑ ΝΑ ΠΡΟΛΑΜΒΑΝΟΥΜΕ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΠΑΡΑ ΝΑ ΘΕΡΑΠΕΥΟΥΜΕ ΕΚ ΤΩΝ ΥΣΤΕΡΩΝ »

Η Πράσινη Χημεία εμφανίστηκε στον επιστημονικό χώρο στις αρχές της τελευταίας δεκαετίας του 20^{ου} αιώνα. Ονομάζεται και **Βιώσιμη Χημεία (Sustainable Chemistry)**, έχει όμως επικρατήσει ο όρος **Πράσινη Χημεία** που πρωτοεισήχθηκε από τον Paul Anastas δίνοντας τον παρακάτω ορισμό:

« ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΕΙΝΑΙ Η ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΟΣ ΣΥΝΟΛΟΥ ΑΡΧΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΟΠΟΙΩΝ ΜΕΙΩΝΕΤΑΙ Ή ΕΞΑΛΕΙΦΕΤΑΙ Η ΧΡΗΣΗ Ή Η ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ, ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ »

Έχουν λοιπόν θεσπιστεί διάφορες αρχές στα πλαίσια της λεγόμενης πράσινης χημείας που δεν αποσκοπούν μόνο σε καθαρότερες και αποτελεσματικότερες διαδικασίες, αλλά και στην αύξηση της



κερδοφορίας εξαλείφοντας πολλά από τα παραδοσιακά έξοδα της διαχείρισης των προβλημάτων του περιβάλλοντος, της εξάλειψης των αποβλήτων και της συμμόρφωσης με την αντιρρυπαντική νομοθεσία.

Η επίτευξη των στόχων της πράσινης χημείας βασίζεται στις εξής 12 αρχές:

1) ΠΡΟΛΗΨΗ: Είναι καλύτερα να προλαμβάνουμε τα επικίνδυνα και τοξικά απόβλητα των διαφόρων χημικών διεργασιών από το να τα διαχειριζόμαστε ή να τα καθαρίζουμε εκ των υστέρων.

2) ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΕΡΗ ΧΡΗΣΗ ΑΤΟΜΩΝ: Οι διάφορες συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιαστούν έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η απόδοση όλων των χημικών μορίων των αντιδρώντων προς το τελικό προϊόν μιας χημικής διεργασίας.

3) ΛΙΓΟΤΕΡΟ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ: Οι διάφορες συνθετικές χημικές μέθοδοι, πρέπει να είναι σχεδιασμένες με τέτοιο τρόπο ώστε να παράγουν ουσίες με μικρή ή καθόλου τοξικότητα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον γενικότερα.

4) ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΣΦΑΛΕΣΤΕΡΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ: Οι διάφορες χημικές ουσίες πρέπει να σχεδιάζονται σύμφωνα με τις επιθυμητές τους ιδιότητες για καταναλωτικά και βιομηχανικά προϊόντα, μειώνοντας ταυτόχρονα την τοξικότητά τους και την επικινδυνότητά τους για το περιβάλλον και τα οικοσυστήματα.

5) ΑΣΦΑΛΕΣΤΕΡΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ: Οι διάφοροι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε χημικές παρασκευές και καθαρισμούς πρέπει να είναι αβλαβείς ή να αντικατασταθούν με λιγότερο τοξικές ή και να καταργηθούν όπου αυτό είναι εφικτό.

6) ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ: Οι απαιτήσεις σε ενέργεια των χημικών διεργασιών πρέπει να ληφθούν υπόψη για τις περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις τους και επίσης πρέπει να ελαχιστοποιηθούν. Επίσης οι διάφορες μέθοδοι πρέπει να εκτελούνται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

7) ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ: Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται και οι ενεργειακές πηγές θα πρέπει να είναι ανανεώσιμες.

8) ΜΕΙΩΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ: Θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί ή και να αποφευχθεί η άσκοπη δημιουργία παραγώγων κατά τη συνθετική πορεία, επειδή τέτοια στάδια απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και ίσως να οδηγούν στην παραγωγή αποβλήτων.



9) ΚΑΤΑΛΥΣΗ: Τα καταλυτικά αντιδραστήρια, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη εξειδίκευση, είναι προτιμότερα από στοιχειομετρικά αντιδραστήρια. Ο σχεδιασμός τους πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να χρησιμοποιούνται για μεγαλύτερη απόδοση και μείωση των πρώτων υλών.

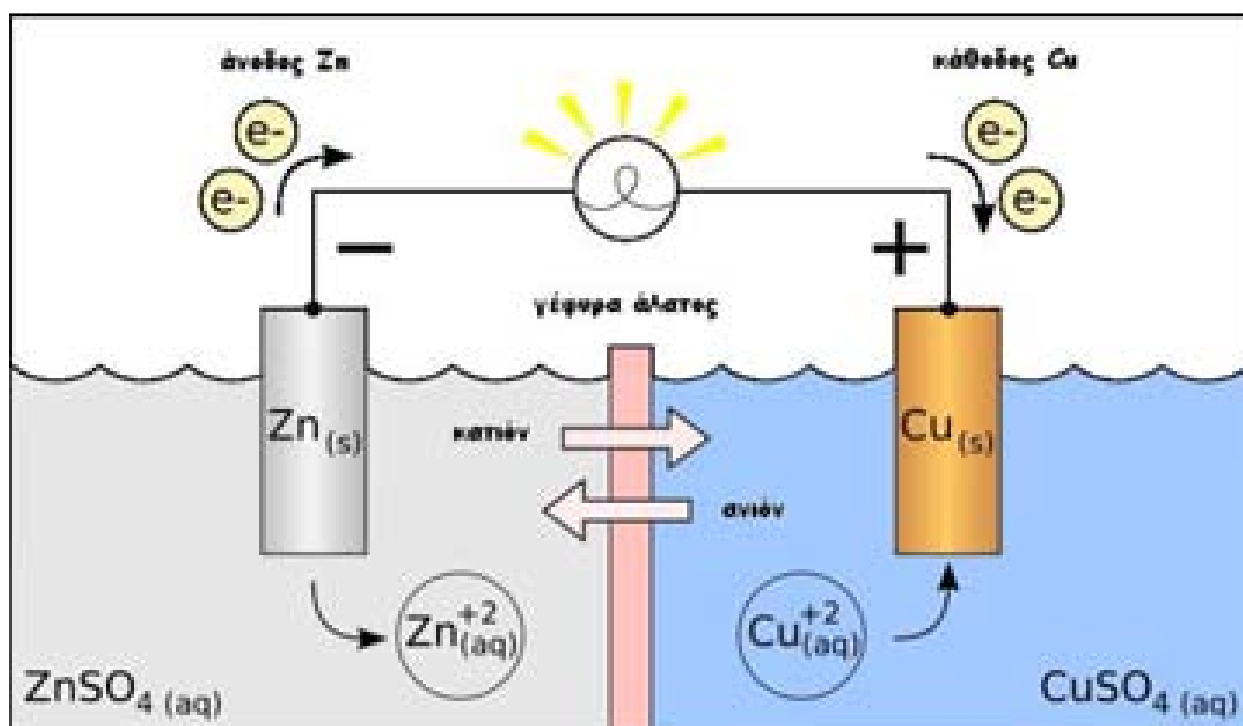
10) ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΓΙΑ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ: Τα χημικά προϊόντα θα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε μετά το πέρας της χρήσης τους να αποικοδομούνται σε αβλαβή παράγωγα που δεν παραμένουν και δε ρυπαίνουν το περιβάλλον.

11) ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΛΗΨΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ: Οι αναλυτικές μεθοδολογίες πρέπει να βελτιωθούν ώστε να επιτρέψουν παρακολούθηση και έλεγχο σε πραγματικό χρόνο, κατά τη διάρκεια της χημικής πορείας και των βιομηχανικών διεργασιών, και πριν από το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών.

12) ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΦΥΓΗ ΑΤΥΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΑΤΙΚΩΝ ΑΣΘΕΝΕΙΩΝ: Οι διάφορες ουσίες που χρησιμοποιούνται σε μια χημική συνθετική πορεία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιούν τον κίνδυνο χημικών ατυχημάτων στους εργαζόμενους. Το ίδιο ισχύει και για την εξασφάλιση κατάλληλων, ασφαλών συνθηκών εργασίας για την αποφυγή ατυχημάτων, όπως επικίνδυνες εκλύσεις, εκρήξεις, πυρκαγιές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΧΡΗΣΙΜΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑ - ΕΦΑΡΜΟΤΕΣ



4.1 ΧΡΗΣΙΜΟΘΕΩΡΙΑ

ΡΟΧΗΜΕΙΑ-

Στις αντιδράσεις της οξειδοαναγωγής έχουμε ως γνωστό μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα αναγωγικό σώμα σε ένα οξειδωτικό. Όταν αυτά τα δύο σώματα βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα μέσα σε ένα διάλυμα, τότε μπορούμε να πούμε ότι έχουμε μια **κλασική οξειδοαναγωγική αντίδραση**. Αν όμως τα



δύο αυτά σώματα δε βρίσκονται σε άμεση επαφή αλλά τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το αναγωγικό σώμα στο οξειδωτικό σώμα μέσω μιας τρίτης ουσίας, όπως ένας μεταλλικός αγωγός ή ένας ηλεκτρολυτικός αγωγός, τότε μιλάμε για μια **ηλεκτροχημική αντίδραση**.

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται και μελετά αυτές τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και τις εφαρμογές τους ονομάζεται **ηλεκτροχημεία**.

Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

α) Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική και

β) Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Έτσι μπορούμε να πούμε ότι οι ηλεκτροχημικές εφαρμογές περιλαμβάνουν δύο μεγάλες ενότητες:

4.1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Κατά την ηλεκτρόλυση με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος προκαλείται μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, η οποία δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί από μόνη της. **Μ' αυτό τον τρόπο μετατρέπεται η ηλεκτρική ενέργεια σε χημική.**

Η **ηλεκτρόλυση** βρίσκει πάρα πολλές **εφαρμογές** στη βιομηχανία, όπως για **την παραγωγή** πολλών ουσιών π.χ. **Na, Ca, Al, Cl₂, NaOH**, στην επιμετάλλωση, δηλαδή την κάλυψη επιφάνειας «αγενέστερων» μετάλλων (π.χ. Fe, Zn) από «ευγενέστερα μέταλλα (π.χ. Au, Ag).

Η συσκευή μέσα στην οποία πραγματοποιείται μια αντίδραση ηλεκτρόλυσης ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο ή βολτάμετρο (δοχείο, ηλεκτρόδια, πηγή ρεύματος).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1 : Ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl

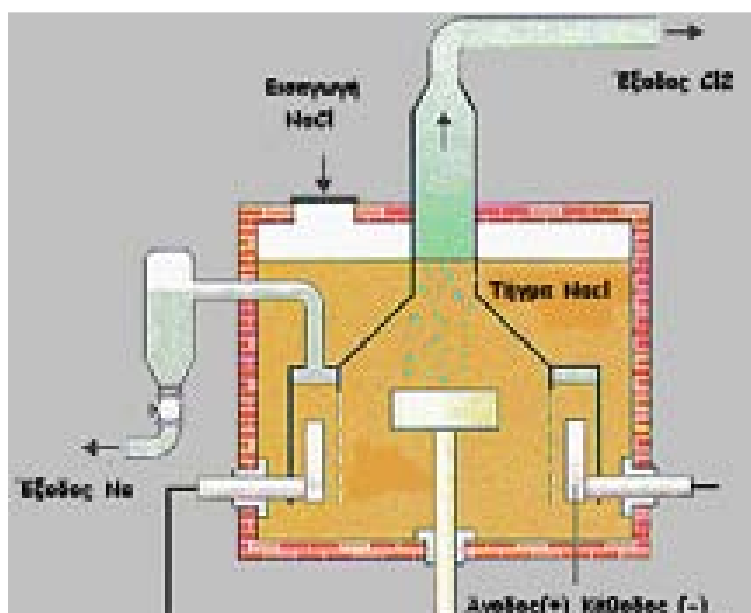
Μια ποσότητα NaCl θερμαίνεται σε κατάλληλο δοχείο και διατηρείται σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο τήξεως του NaCl. Δύο αδρανή ηλεκτρόδια τοποθετούνται στην ηλεκτρολυτική συσκευή μέσα στο τήγμα και συνδέονται με μια πηγή συνεχούς ρεύματος. Με την εφαρμογή κατάλληλης διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:



Κάθοδος (-) αρνητικό ηλεκτρόδιο: υπάρχει περίσσεια e^- και προσελκύονται σ' αυτήν λόγω έλξης τα Na^+ . Φτάνοντας εκεί προσλαμβάνουν e^- δηλαδή ανάγονται και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα σύμφωνα με την αντίδραση



Άνοδος (+) θετικό ηλεκτρόδιο : υπάρχει έλλειψη e^- και προσελκύονται σ' αυτήν λόγω έλξης τα Cl^- . Φτάνοντας εκεί αποβάλλουν e^- δηλαδή οξειδώνονται σύμφωνα με την αντίδραση



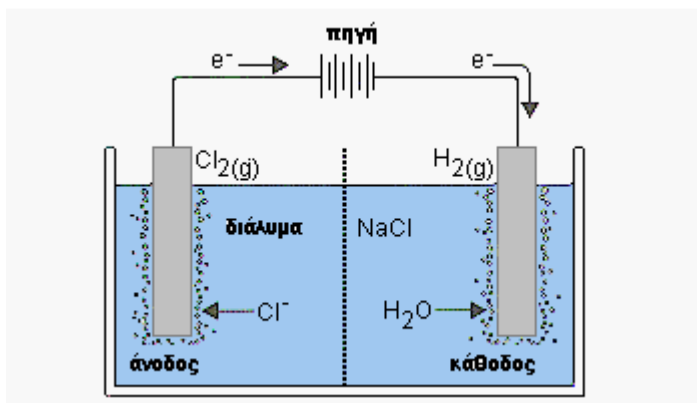
Κατά την ηλεκτρόλυση λοιπόν τα e^- στέλνονται από την πηγή στην κάθοδο όπου και καταναλώνονται σε μια αντίδραση αναγωγής. Άλλα e^- γεννιούνται στην άνοδο από μια αντίδραση οξείδωσης και στέλνονται στην πηγή. Μέσω του ηλεκτρολύτη δε γίνεται μεταφορά e^- αλλά ιόντων (σ' αυτή την περίπτωση ιόντων Na^+ , Cl^-).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2 : Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος NaCl

Στην περίπτωση ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος ηλεκτρολύτη, οι αντιδράσεις που γίνονται στην άνοδο και στην κάθοδο δεν είναι πλέον τόσο προφανείς όπως στην ηλεκτρόλυση τήγματος ηλεκτρολύτη. Στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη υπάρχουν, εκτός από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη, μόρια νερού, και προϊόντα ιοντισμού του νερού (H_3O^+ , OH^-). Οι ουσίες αυτές μπορούν να πάρουν μέρος στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους. Επίσης το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να



προκαλέσουν δευτερογενείς αντιδράσεις, είτε με τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης, είτε με το διάλυμα. Για να αποφευχθούν οι αντιδράσεις αυτές χρησιμοποιούμε αδρανή ηλεκτρόδια όπως αυτά του λευκόχρυσου (Pt).



Η πρόβλεψη των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής στην περίπτωση ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος, γίνεται με τη βοήθεια των κανονικών δυναμικών ηλεκτροδίου E° των διαφόρων ουσιών στο διάλυμα. Το κανονικό δυναμικό ηλεκτροδίου

αποτελεί μέτρο της ευκολίας εκφόρτισης των ιόντων στο διάλυμα.

Όσο μικρότερο είναι το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής μιας ουσίας (E°), τόσο πιο ισχυρό αναγωγικό είναι δηλαδή τόσο πιο έντονα οξειδώνεται.

Όσο μεγαλύτερο είναι το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής μιας ουσίας (E°), τόσο πιο ισχυρό οξειδωτικό είναι δηλαδή τόσο πιο έντονα ανάγεται.

4.1.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ)

Πρόκειται για διατάξεις στις οποίες γίνεται μια αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση και η ενέργεια που απελευθερώνεται μετατρέπεται σε ηλεκτρική. **Μ' αυτό τον τρόπο μετατρέπεται η χημική ενέργεια σε ηλεκτρική.**

Η διάρκεια λειτουργίας μιας ηλεκτροχημικής πηγής παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος εξαρτάται από τις διεπιφάνειες μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολυτικού υγρού, καθώς και από την ποσότητα των διαθέσιμων αντιδρώντων συστατικών. Τα αντιδρώντα συστατικά ή μόνο το καύσιμο μπορεί να βρίσκονται αποθηκευμένα μέσα στο δοχείο ή και έξω απ' αυτό.

Εάν τα αντιδρώντα συστατικά είναι αποθηκευμένα εκτός του στοιχείου, τότε πρέπει να υπάρχουν κατάλληλες διατάξεις με τις οποίες να επιτυγχάνεται η τροφοδοσία των στοιχείων μ' αυτά. Το ηλεκτρικό στοιχείο λειτουργεί τότε σαν **ανοικτό σύστημα**.



Μπορεί όμως τα αντιδρώντα συστατικά να βρίσκονται ενσωματωμένα στο στοιχείο από την αρχή της κατασκευής του. Τότε μπορεί να αποτελούν μέρος του ηλεκτροδιακού υλικού ή μέρος του ηλεκτρολυτικού συστήματος. Σ' αυτή την περίπτωση το στοιχείο χαρακτηρίζεται σαν **κλειστό σύστημα**. Η διάρκεια λειτουργίας του είναι φυσικά εντελώς καθορισμένη γιατί όταν τελειώσουν τα αντιδρώντα συστατικά τότε παύει και η λειτουργία του στοιχείου. Από τις δύο αυτές τάξεις των ηλεκτροχημικών συστημάτων τα ανοικτά ηλεκτροχημικά συστήματα χαρακτηρίζονται σήμερα ως **στοιχεία καύσης (fuel cells)**.

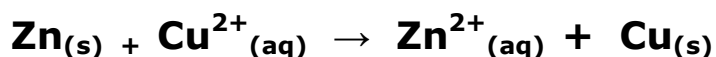
Τα άλλα που είναι μιας χρήσεως λέγονται απλά γαλβανικά στοιχεία ή **μπαταρίες πρώτου είδους (primary)**

Τα γαλβανικά λοιπόν στοιχεία μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΠΡΩΤΟΥ ΕΙΔΟΥΣ (Primary)

Είναι γαλβανικά στοιχεία που παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια εξ' αιτίας μιας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ των αντιδραστηρίων που υπάρχουν σ' αυτά. Όταν η αυθόρμητη αυτή αντίδραση φτάσει σε ισορροπία, η μπαταρία αχρηστεύεται και δεν μπορεί να επαναλειτουργήσει. Οι μπαταρίες αυτές επομένως είναι **μιας χρήσεως** ή όπως λέμε είναι **μη αντιστρεπτές**. Τέτοιες μπαταρίες είναι :

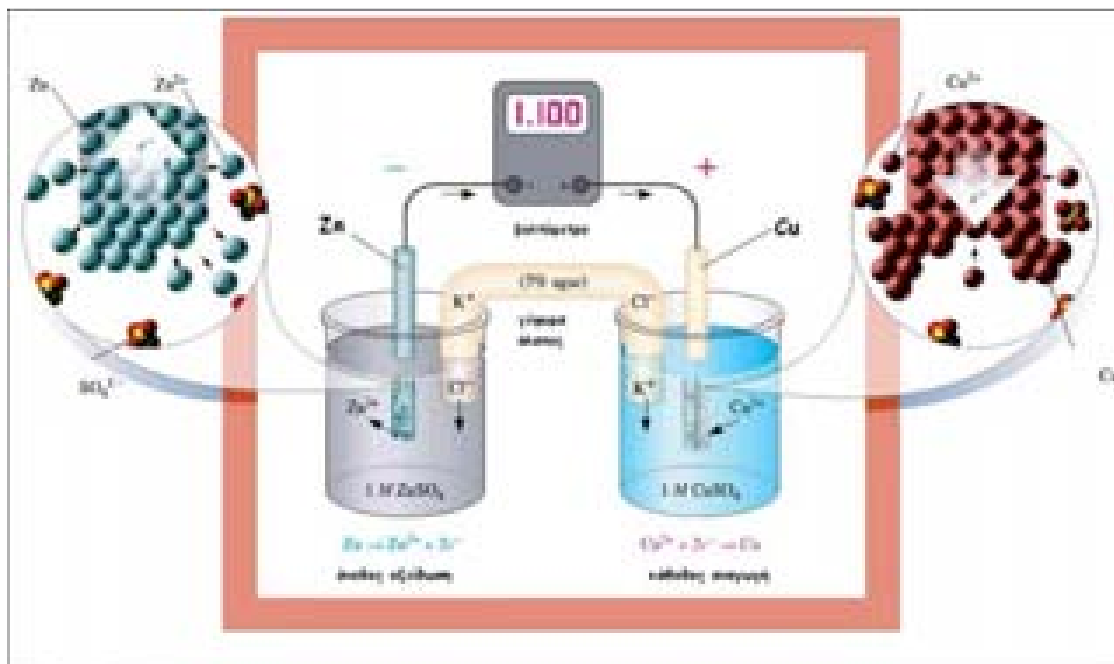
α) Το στοιχείο Daniell το οποίο βασίζεται στην αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση



Η διάταξη περιλαμβάνει δύο δοχεία, το ένα περιέχει διάλυμα Zn^{2+} (ZnSO_4) και το άλλο διάλυμα Cu^{2+} (CuSO_4). Στο διάλυμα των Zn^{2+} εμβαπτίζουμε έλασμα μεταλλικού Zn (ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Zn/Zn^{2+}) και στο διάλυμα των Cu^{2+} εμβαπτίζουμε έλασμα μεταλλικού Cu (ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Cu/Cu^{2+}). Τα δύο διαλύματα είναι συνδεδεμένα με ένα σωλήνα που έχει σχήμα ανάποδου ψιλον και ο οποίος περιέχει συνήθως διάλυμα KNO_3 ή KCl ή NH_4Cl ή NH_4NO_3 . Ο σωλήνας αυτός με το περιεχόμενό του ονομάζεται ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ή στήλη άλατος. Το διάλυμα



που περιέχει η στήλη άλατος δε διαρρέει γιατί εμποδίζεται από ένα πορώδες υλικό. Ο ρόλος της γέφυρας άλατος είναι να εμποδίζει τη συσσώρευση φορτίων στα δύο δοχεία κατά τη διάρκεια λειτουργίας της συσκευής.



Όταν συνδέσουμε τα δύο ηλεκτρόδια (ημιαγωγούς) με έναν αγωγό, στον οποίο έχει παρεμβληθεί ένα βολτόμετρο, διαπιστώνουμε ότι συμβαίνουν τα εξής:

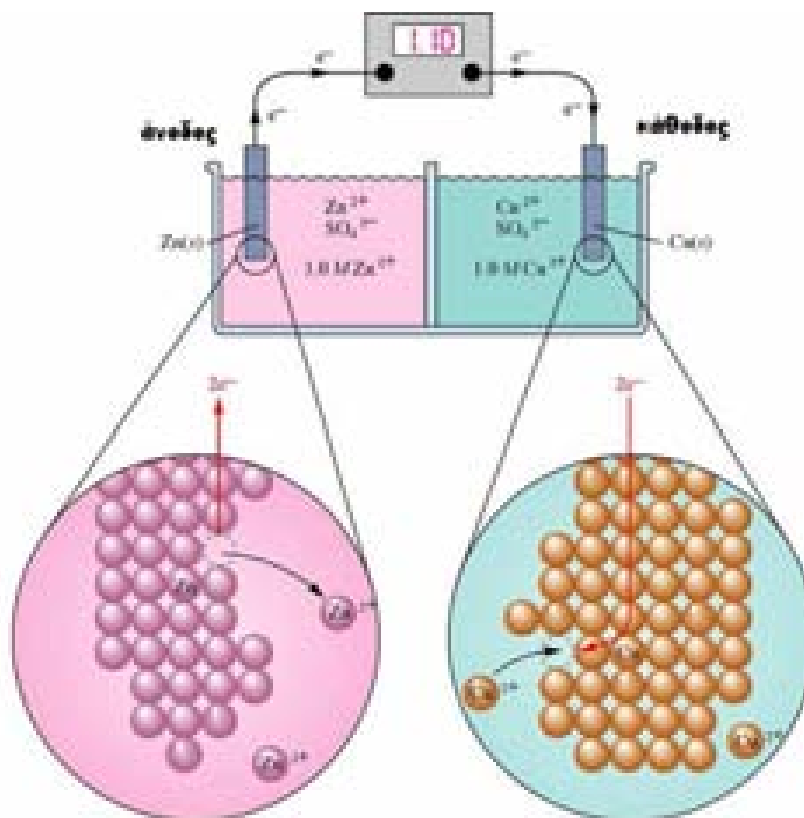
Το φύλλο του μεταλλικού Zn διαλύεται ενώ αποτίθεται Cu στο φύλλο του μεταλλικού Cu. Η συγκέντρωση των Zn^{2+} αυξάνεται στο διάλυμα των Zn^{2+} και η συγκέντρωση των Cu^{2+} μειώνεται στο διάλυμα των Cu^{2+} . Αναλυτικά λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

Άνοδος (-) αρνητικό ηλεκτρόδιο γίνεται οξείδωση του Zn,
 $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$

Κάθοδος (+) θετικό ηλεκτρόδιο γίνεται αναγωγή του Cu,
 $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

Τα e^{-} κινούνται από το ηλεκτρόδιο του Zn στο ηλεκτρόδιο του Cu. Οι αντιδράσεις αυτές συνεχίζονται όσο το κύκλωμα είναι κλειστό και τα αντιδρώντα σώματα δεν έχουν εξαντληθεί.

Το στοιχείο αυτό συμβολίζεται ως εξής :



β) Τα ξερά στοιχεία τα οποία δεν περιέχουν διάλυμα, όπως στην περίπτωση του στοιχείου Daniell (υγρά στοιχεία), αλλά το υγρό έχει αντικατασταθεί από μία «πάστα». Παράδειγμα ξερού στοιχείου είναι το **στοιχείο Leclanche**

Το στοιχείο Leclanche, (στοιχείο Zn/C) που χρησιμοποιείται ευρύτατα σε ραδιόφωνα, ρολόγια, φωτογραφικές μηχανές κ.λ.π., αποτελείται από ένα δοχείο από Zn, που αποτελεί την άνοδο (δηλαδή τον αρνητικό πόλο) και από μία ράβδο από γραφίτη σε επαφή με MnO₂ (πυρολουσίτης) που αποτελεί την κάθοδο (δηλαδή τον θετικό πόλο).



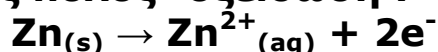
Ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα



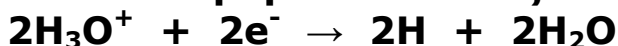
χρησιμοποιείται μίγμα ZnCl_2 και NH_4Cl σε νερό, ροφημένο σε άμυλο, ώστε να αποκτήσει στερεή υφή (πάστα).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

Άνοδος (-) αρνητικός πόλος- οξείδωση :



Κάθοδος (+) θετικός πόλος – αναγωγή : Τα e^- που έμειναν στο ηλεκτρόδιο Zn ρέουν μέσω της εξωτερικής σύνδεσης στη ράβδο άνθρακα, όπου αναγάγουν ιόντα οξωνίου :



Το σχηματιζόμενο ατομικό υδρογόνο θα γινότανε, χωρίς την παρουσία του πυρολουσίτη, μοριακό υδρογόνο που μετά από κάποιο χρόνο θα κάλυπτε τη ράβδο άνθρακα ως υμένας. Το αποτέλεσμα θα ήταν απώλεια τάσης. Το φαινόμενο ονομάζεται πόλωση.

Αυτή η απώλεια τάσης αποτρέπεται από τον αποπολωτή, δηλαδή τον πυρολουσίτη (MnO_2). Αυτός δεσμεύει το σχηματιζόμενο ατομικό υδρογόνο. Έτσι ανάγεται το Mn και οξειδώνεται το υδρογόνο σύμφωνα με την αντίδραση :



Η τάση ακροδεκτών του στοιχείου αυτού είναι περίπου 1,5 V.

γ) Οι αλκαλικές μπαταρίες είναι παρόμοιες με αυτές του Leclanche, με τη διαφορά ότι αντί για τον όξινο ηλεκτρολύτη NH_4Cl χρησιμοποιείται ο αλκαλικός KOH . Κατ' αυτόν τον τρόπο η μπαταρία αποκτά καλύτερη απόδοση ακόμα και σε ξηρές ή υγρές συνθήκες.

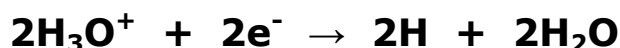
Το στοιχείο αυτό (αλκαλίου-Mn) έχει σημαντικά υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας και διάρκεια ζωής. Έχει άνοδο από αμάλγαμα Zn (ένωση Zn και Hg) και κάθοδο από πυρολουσίτη. Ηλεκτρολύτης είναι ένα διάλυμα KOH . Η ονομασία του στοιχείου οφείλεται στον ηλεκτρολύτη από αλκάλιο και στο ηλεκτρόδιο από MnO_2 . Το πορώδες υλικό από αμάλγαμα Zn βρίσκεται στο εσωτερικό γύρω από ένα χαλύβδινο καρφί και χρησιμεύει ως αγωγός. Κυκλικά γύρω απ' αυτό διατάσσεται το επίσης πορώδες MnO_2 . Το αμάλγαμα ψευδαργύρου



και το MnO_2 είναι διαποτισμένα με τον ηλεκτρολύτη. Οι χημικές αντιδράσεις είναι παρόμοιες μ' αυτές στο στοιχείο Leclanche :

Ο Zn εισέρχεται στο διάλυμα $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$.

Το χαλύβδινο καρφί άγει τα ηλεκτρόνια στον αρνητικό πόλο. Στο ηλεκτρόδιο από MnO_2 ανάγονται τα ιόντα H_3O^+ :



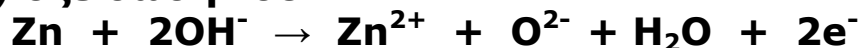
Το ατομικό υδρογόνο δεσμεύεται από τον πυρολουσίτη.

Η τάση στους ακροδέκτες του στοιχείου αλκάλιου/Zn είναι 1,5 V. Εξωτερικά είναι όπως ακριβώς το στοιχείο Zn/C.

δ) Μπαταρία υδραργύρου (στοιχείο Zn/HgO)

Στο στοιχείο Zn/HgO ο αρνητικός πόλος (άνοδος) αποτελείται από Zn και ο θετικός πόλος (κάθοδος) από οξείδιο του υδραργύρου (HgO). Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα KOH. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

Άνοδος (-) οξείδωση του Zn :



Τα ελευθερωμένα e^- φορτίζουν το ηλεκτρόδιο του Zn αρνητικά.

Κάθοδος (+) αναγωγή του Hg^{2+} :



Τα καταναλισκόμενα e^- φορτίζουν το ηλεκτρόδιο του HgO θετικά.

Το στοιχείο αυτό έχει διαστάσεις και σχήμα κουμπιού. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να έχουν όσο το δυνατό μεγαλύτερη επιφάνεια. Για το λόγο αυτό η άνοδος αποτελείται από κόκκους Zn, η δε κάθοδος από κόκκους HgO. Η άνοδος, η κάθοδος όπως και το υφασμάτινο διαχωριστικό στρώμα διαποτίζονται από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα KOH. Ολόκληρο το στοιχείο περιβάλλεται από επίπεδο μεταλλικό περίβλημα μέγεθος ενός κουμπιού.

Τα στοιχεία κουμπιά έχουν μεγάλη πυκνότητα ενέργειας, είναι όμως πολύ ακριβά. Εφαρμόζονται για ηλεκτρική τροφοδοσία φωτογραφικών μηχανών, υπολογιστών τσέπης, ρολογιών κ.λ.π.



ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΕΙΔΟΥΣ (Secondary cell)

Οι μπαταρίες αυτού του είδους αρχικά **φορτίζονται**, ώστε να μετατρέψουν τα συστατικά τους σε ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα. Οι νέες αυτές ουσίες μπορούν να δώσουν πάλι τις αρχικές, μετατρέποντας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (**εκφόρτιση**). Οι μπαταρίες δηλαδή αυτές σε αντίθεση με τις μπαταρίες πρώτου είδους είναι **αντιστρεπτές**.

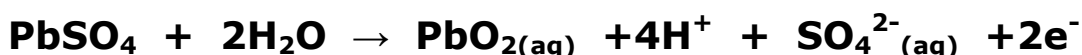
Ο πιο κοινός τύπος αυτών των μπαταριών είναι οι συσσωρευτές μολύβδου, οι οποίες αποτελούνται από ηλεκτρόδια Pb και PbO₂ εμβαπτισμένα σε διάλυμα H₂SO₄ 20%. Οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως στα αυτοκίνητα και η φόρτισή τους γίνεται από ηλεκτρική ενέργεια που δημιουργείται από την κίνηση του αυτοκινήτου μέσω γεννήτριας.

Κατά τη διαδικασία της **φόρτισης**, όπου ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική, συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις:

Κάθοδος (-) αναγωγή του PbSO₄ σε Pb :

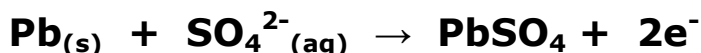


Άνοδος (+) οξείδωση του PbSO₄ σε PbO₂

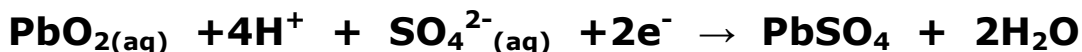


Τα σώματα Pb και PbO₂ που δημιουργήθηκαν μπορούν μέσα στο διάλυμα να αντιδράσουν αυθόρμητα και να ελευθερωθεί χημική ενέργεια που μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Αυτά συμβαίνουν κατά την εκφόρτιση σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

Άνοδος (-) οξείδωση του Pb :

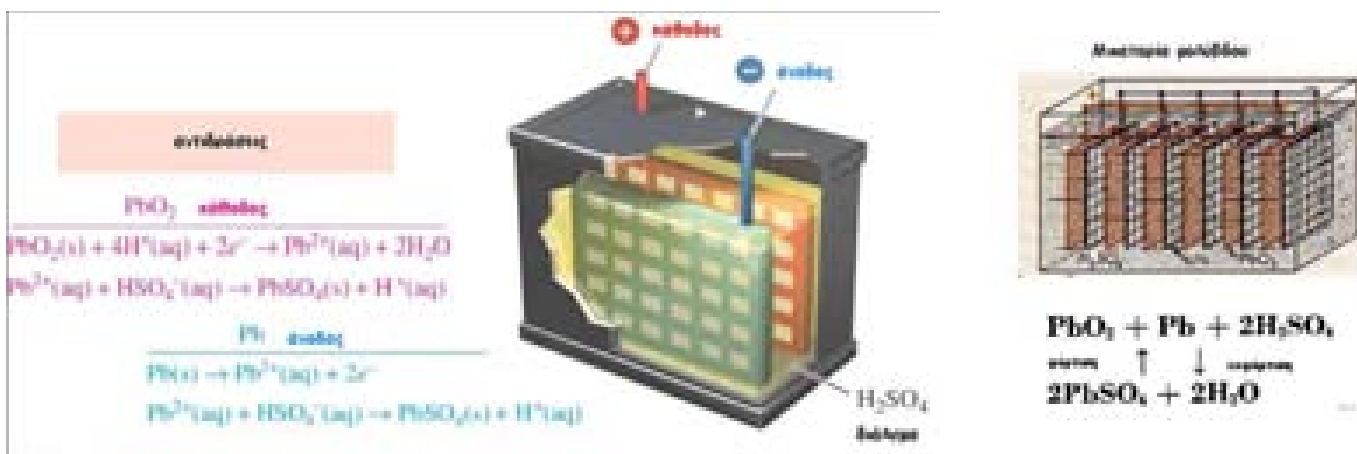


Κάθοδος (+) αναγωγή του PbO₂ :





Στη μπαταρία αυτοκινήτου συνδέονται σε σειρά 6 στοιχεία και τοποθετούνται μέσα σε κοινό περίβλημα.



ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (fuel cells)

Οι μπαταρίες καυσίμου είναι γαλβανικά στοιχεία, όπου ένα από τα αντιδρώντα είναι καύσιμο π.χ H_2 , CH_4 , CH_3CH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ κ.λ.π. Σαν μέσο οξειδώσεως χρησιμοποιείται συνήθως το O_2 ή το H_2O_2 .

Κατά την καύση του C και των υδρογονανθράκων αλλά και άλλων ανόργανων και οργανικών καυσίμων, παρέχεται μικρό ωφέλιμο ποσοστό της θερμότητας καύσης τους ($\approx 25\%$) εξ' αιτίας του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος που προβλέπει σχετικά μικρό συντελεστή μετατροπής της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια.

Από τη θεωρία την Ηλεκτροχημείας είναι γνωστό ότι η βάση λειτουργίας των γαλβανικών στοιχείων είναι η χημική ή φυσικοχημική μεταβολή που γίνεται μέσα σ' αυτά. Ακριβώς αυτό το γεγονός είναι που έχει πολύ μεγάλη σημασία για την, από ενεργειακής άποψης, εκμετάλλευση της ελεύθερης ενέργειας χημικού συστήματος. Διότι η αντιστρεπτή θερμοδυναμική μεταφορά χημικού συστήματος από μια κατάσταση σε άλλη μπορεί πραγματικά να αποδώσει το μέγιστο δυνατό μηχανικό έργο. Έτσι αν ήταν δυνατό να διεξαχθεί η καύση του C ή και άλλων ουσιών, όχι απευθείας, οπότε ολόκληρη η χημική ενέργεια θα μετατρεπόταν σε θερμότητα, αλλά κατά τρόπο θερμοδυναμικά αντιστρεπτό με τη χρησιμοποίηση γαλβανικού συστήματος, το οποίο θα λειτουργούσε βάσει της

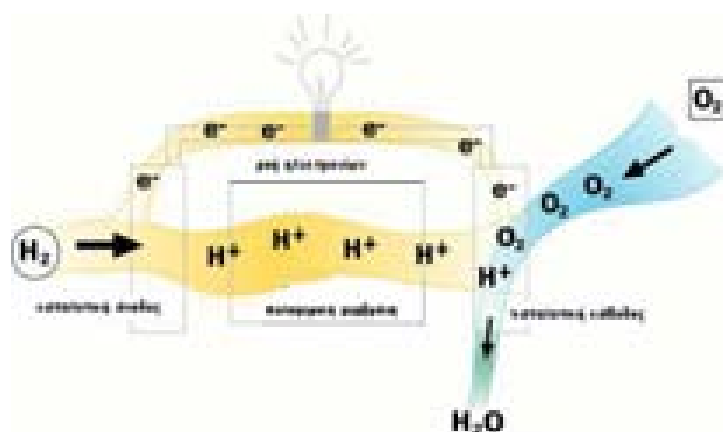
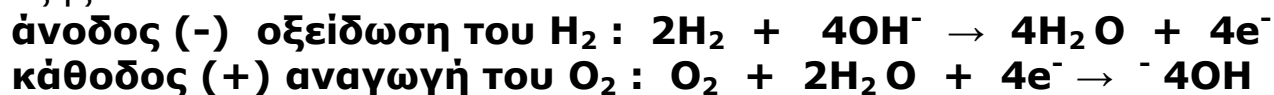


ελάττωσης της ελεύθερης ενέργειας κατά την ένωση του C με το οξυγόνο, θα κερδίζαμε μεγάλο ποσό μηχανικής ενέργειας γιατί θα παρακάμπαμε τον περιορισμό που βάζει το 2^ο αξίωμα της θερμοδυναμικής.

Σαν απλούστατο στοιχείο καύσης μπορεί να θεωρηθεί το παρακάτω:



στο οποίο τα δύο ημιστοιχεία αποτελούνται από πορώδη C (γυαφίτη) πάνω ή γύρω από τον οποίο κυκλοφορεί ή διαβιβάζεται H₂ και O₂ αντίστοιχα. Τα δύο αυτά ηλεκτρόδια βρίσκονται εμβαπτισμένα σε υδατικό διάλυμα NaOH. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Έχουμε δηλαδή καύση H₂ με O₂ και σχηματισμό νερού. Η καύση όμως αυτή γίνεται ηλεκτροχημικά και όχι απλά

σαν αντίδραση καύσης. Η απόδοση αυτού του στοιχείου φτάνει το 90% περίπου, ενώ αν το H₂ καιγόταν με O₂ για την παραγωγή θερμότητας, που θα μετατρεπόταν σε μηχανική ενέργεια, η απόδοση θα ήταν πολύ μικρότερη, γύρω στο 20%.

Σήμερα οι προσπάθειες για την εύρεση νέων γαλβανικών συστημάτων καύσεως έχουν ενταθεί και τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι πάρα πολύ ικανοποιητικά και ενθαρρυντικά. Με τη χρησιμοποίηση τέτοιων ηλεκτροχημικών συστημάτων καύσης πιστεύεται ότι θα επέλθει σημαντική μείωση της ρυπάνσεως του αέρα, που αυτή κατά κύριο λόγο οφείλεται στην αποβολή των καυσαερίων από τις διάφορες μηχανές.



Ακόμα και αν κατορθώναμε να επιτύχουμε τέλεια καύση των καυσίμων προς CO_2 , θα είχαμε σύντομα να αντιμετωπίσουμε την αύξηση (επιβάρυνση) της ατμόσφαιρας με CO_2 , πράγμα που επιτείνει το φαινόμενο του «θερμοκηπίου». Επιβάλλεται λοιπόν να στραφούμε στην κατεύθυνση της αντικατάστασης των μηχανών εσωτερικής καύσης με ηλεκτρικές μηχανές, που θα λειτουργούν με τα συνεχώς τελειοποιούμενα ηλεκτροχημικά στοιχεία καύσης. Φυσικά πολλά από τα στοιχεία καύσεως χρησιμοποιούν σαν καύσιμες ύλες υδρογονάνθρακες και αλκοόλες, κυρίως μεθανόλη (CH_3OH), με συνέπεια, αν και δεν προκαλούν ρύπανση, την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με CO_2 . Σαν τέλειο ηλεκτροχημικό καύσιμο στα στοιχεία αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο ή και η υδραζίνη. Η καύση των ουσιών αυτών, δεν παρέχει CO_2 αλλά μόνο νερό ή και άζωτο.

Μια διαίρεση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καύσης γίνεται και βάσει της θερμοκρασίας λειτουργίας. Στοιχεία με θερμοκρασία λειτουργίας κάτω από τους 150°C χαρακτηρίζονται σαν στοιχεία χαμηλής θερμοκρασίας. Πάνω από τους 500°C λέγονται στοιχεία καύσεως υψηλής θερμοκρασίας. Τα στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ των δύο αυτών περιπτώσεων ονομάζονται στοιχεία καύσεως μέσης θερμοκρασίας.

Στα στοιχεία χαμηλής θερμοκρασίας το κύριο ζήτημα είναι η εύρεση κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων για την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής. Σ' αυτά δεν υπάρχουν σοβαρά προβλήματα κατασκευής.

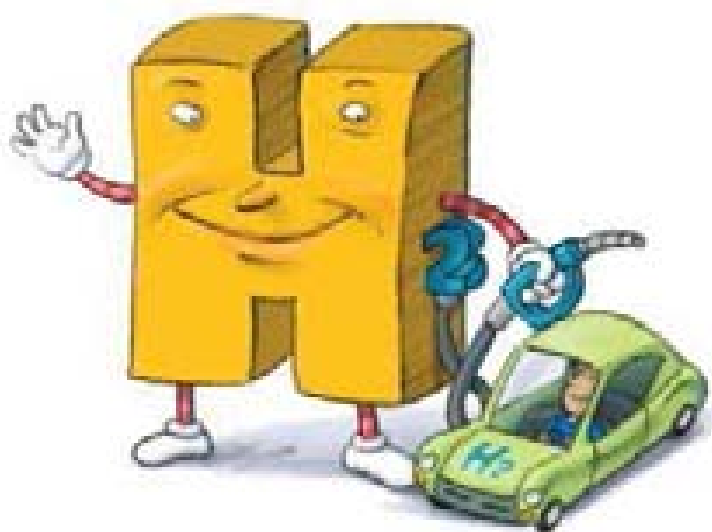
Στα στοιχεία υψηλής θερμοκρασίας οι τιμές πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής είναι από μόνες τους ικανοποιητικά υψηλές και έτσι δεν απαιτούνται ειδικά ηλεκτροκαταλυτικά ηλεκτρόδια. Το βασικό πρόβλημα σ' αυτά είναι η σταθερότητα ή καλύτερα η αστάθεια των υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες. Τόσο τα δοχεία, όσο και τα ηλεκτρόδια υφίστανται έντονη διάβρωση από τα ηλεκτροκαταλυτικά υγρά (τήγματα).

Στα στοιχεία καύσης πρώτιστο ρόλο για την ταξινόμησή τους παίζει και το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Αυτός καθορίζει το είδος της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στο στοιχείο, το είδος των καταλυτών που απαιτούνται, τη θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί το στοιχείο, τα καύσιμα που απαιτούνται και άλλους παράγοντες. Αυτά τα χαρακτηριστικά, στη συνέχεια, έχουν



επιπτώσεις στις εφαρμογές για τις οποίες κρίνονται καταλληλότερα τα στοιχεία αυτά.

Υπάρχουν σήμερα διάφοροι τύποι στοιχείων καυσίμων υπό ανάπτυξη καθένα από τα οποία έχει τα δικά του μειονεκτήματα, πλεονεκτήματα και σημερινές ή μελλοντικές ελπιδοφόρες εφαρμογές.



4.2 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

Η ηλεκτροχημεία διαδραματίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στον εμπορικό κόσμο και καθιερώθηκε σε ένα πολύ μεγάλο εύρος τεχνολογιών στη βιομηχανία.

Η ηλεκτροχημεία βασίζεται στη μεταφορά φορτίου μέσω της μετακίνησης ιόντων διαμέσου στερεών, υγρών ή αερίων φάσεων με αποτέλεσμα τον ηλεκτροχημικό μετασχηματισμό διαφόρων ουσιών.



Έτσι η ηλεκτροχημεία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πάρα πολλές εφαρμογές όπως:

1) Παρασκευή ανόργανων χημικών ουσιών : Ο τομέας της ηλεκτροσύνθεσης είναι καθιερωμένος για την παραγωγή μιας σειράς μαζικών χημικών προϊόντων όπως πλήθος ανόργανων ουσιών, αέριο Cl_2 , αέριο F_2 , NaOH , KOH , υποχλωριώδη, χλωρικά και υπερχλωρικά άλατα , H_2O_2 , MnO_2 , Cu_2O , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, N_2O_5 , NH_2OH , SnO_3^{2-} , Ce^{4+} , AsH_3 κ.λ.π.

Όλες αυτές οι ουσίες αποτελούν τη βάση παραγωγής πολλών χημικών προϊόντων, όπως π.χ. πλαστικών, συνθετικών ινών, χαρτιού, ψυκτικών υλικών, ουσιών ξηρού καθαρισμού ενδυμάτων, σαπώνων και απορρυπαντικών, υάλων και κεραμικών κ.λ.π.

2) Σύνθεση οργανικών ενώσεων : Επίσης πλήθος οργανικών ενώσεων μεγάλου πρακτικού ενδιαφέροντος όπως παραγωγή αδιπονιτριλίου που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των πλαστικών, την παρασκευή φθοροανθρακούχων ενώσεων, τη σύνθεση παραγώγων σακχάρων , νιτροδοενώσεων, υδροξυλοαμινοενώσεων , αμινοενώσεων και αζωοξυενώσεων. Επίσης μεγάλη σημασία παρουσιάζει η ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογονανθράκων από υδατικά διαλύματα αλάτων καρβονικών οξέων (Μέθοδος Kolbe).

3) Εξαγωγή και παραγωγή μετάλλων : Σχεδόν όλα τα μέταλλα μπορούν σήμερα να ληφθούν ηλεκτρολυτικά. Στην Ελλάδα παράγεται ηλεκτρολυτικά το Al .

4) Ανακύκλωση, καθαρισμός ύδατος και διαχείριση αποβλήτων : Μια επεκτεινόμενη περιοχή εφαρμογών ηλεκτροχημείας είναι η επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων για αποκατάσταση, ανακύκλωση χημικών ουσιών, την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων , την καταστροφή διαλυμένων οργανικών και ανόργανων ενώσεων.

5) Παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας : Λόγοι της ρυπάνσεως του περιβάλλοντος , της εξάντλησης των αποθεμάτων των παραδοσιακών καυσίμων και της ανάγκης για αποδοτικότερη εκμετάλλευση της ενέργειας επιβάλλουν τη χρήση ηλεκτροχημικών συστημάτων παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας π.χ. μπαταρίες



για τις ηλεκτρονικές συσκευές, τις φορητές συσκευές, και τα κύτταρα καυσίμων για τα οχήματα και την επιτόπια ηλεκτρική παραγωγή.

6) Προστασία από διάβρωση : Ένας τεχνολογικός εξοπλισμός εξαρτάται πολύ από τη σταθερότητα των μηχανών και γενικότερα των μεταλλικών κατασκευών, κάτω από την επίδραση των δυσμενών περιβαλλοντικών συνθηκών. Ο έλεγχος και η αποφυγή της διάβρωσης των μετάλλων αποτελούν ένα θέμα με τεράστια οικονομική και τεχνολογική σημασία. Οικονομικοί αναλυτές υποστηρίζουν ότι το 4% του ακαθάριστου εθνικού εισοδήματός μας αναλώνεται στην πρόληψη και τη θεραπεία της διάβρωσης. Η ηλεκτροχημεία με τις μεθόδους που έχει αναπτύξει συμβάλλει πολύ αποτελεσματικά στην κατεύθυνση αυτή.

7) Ανάλυση, αισθητήρες και όργανα ελέγχου : Η σημασία των ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι τεράστια σε ότι αφορά τον έλεγχο της κατάστασης του περιβάλλοντος, δηλαδή προσδιορισμό διαφόρων ρυπαντών στο νερό στο έδαφος και στον αέρα, αλλά και στον προσδιορισμό του οξυγόνου στο νερό, η συγκέντρωση του οποίου αποτελεί μία σοβαρή παράμετρο καθορισμού της ρύπανσης των υδάτων. Η αγωγιμομετρία, η κουλομετρία, η αμπερομετρία, η ποτενσιομετρία, η πολαρογραφία και η πεχαμετρία βρίσκουν εκτενέστατη εφαρμογή στις χημικές αναλύσεις και στον έλεγχο της ρυπάνσεως του περιβάλλοντος. Οι μέθοδοι αυτοί χρησιμοποιούνται σε αυτοματοποιημένες διατάξεις ανίχνευσης διαφόρων ουσιών χωρίς τη χρήση αντιδραστηρίων που επιβαρύνουν το περιβάλλον.

8) Τεχνολογία ημιαγωγικών καταλυτών : Η πρόοδος στην ετερογενή κατάλυση είναι πλήρως συνυφασμένη με την εξέλιξη της ηλεκτροχημείας των ημιαγωγών. Πολλά νέα ημιαγωγικά υλικά χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές σαν αναγωγικοί και οξειδωτικοί ετερογενείς καταλύτες, αλλά και σαν ειδικά ηλεκτρόδια.

Σήμερα γίνονται εντατικές επίσης προσπάθειες για να βρεθούν φθηνά και πιο αποτελεσματικά ηλεκτροδιακά υλικά τέτοια όπως ορισμένοι ημιαγωγοί οργανικοί και ανόργανοι, επιμεταλλωμένα υπόβαθρα ή και μεταλλικές αποθέσεις πάνω σε γραφίτικά υλικά. Γίνονται επίσης πολλές προσπάθειες για την τροποποίηση ή μορφοποίηση πολλών ηλεκτροδιακών υλικών με σκοπό την αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής τους δραστηριότητας για ορισμένες ειδικές



χρήσεις. Τέτοια ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται σε στοιχεία καύσης, συσσωρευτές και απλά γαλβανικά στοιχεία. Η μελέτη της ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων και της μορφοποίησης πολλών ηλεκτροδιακών υλικών και κυρίως του άνθρακα έχει βοηθήσει πάρα πολύ στην εύρεση καινούργιων ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων

9) Επεξεργασία μετάλλων και ανακύκλωση υλικών : Επιμετάλλωση των μετάλλων και του γραφίτη και επιμετάλλωση για προστατευτικούς και διακοσμητικούς σκοπούς των πλαστικών. Επίσης με ηλεκτροχημική τεχνική επιτυγχάνουμε να δώσουμε σε ένα μεταλλικό σύστημα, με ηλεκτροδιάλυση ή ηλεκτροαπόθεση, το κατάλληλο σχήμα για συγκεκριμένη χρήση π.χ ανταλλακτικά μηχανών.

4.3 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

Η πράσινη ηλεκτροχημεία ενδιαφέρεται για τη χρησιμοποίηση ενός συνόλου αρχών που μπορεί να μειώσει ή και να αποτρέψει αποτελεσματικά τη χρήση επικίνδυνων ουσιών, να αναπτύξει καθαρότερες και αποδοτικότερες διεργασίες στη βιομηχανική παραγωγή και τις εφαρμογές των χημικών προϊόντων. Επίσης διαδραματίζει ένα σπουδαίο ρόλο στην εύρεση νέων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με μεγάλη απόδοση, είναι φιλική προς το περιβάλλον, προσφέρει προσεγγίσεις στην ανακύκλωση των χημικών ουσιών και την επεξεργασία των αποβλήτων.

Τα οφέλη των πράσινων ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι:

- **Ήπιες συνθήκες διεργασιών**
- **Ευκολία στον έλεγχο**
- **Υψηλή επιλεκτικότητα διεργασιών**
- **Νέα χημεία διαθέσιμη**
- **Ασφαλέστερη λειτουργία συστημάτων**
- **Το ηλεκτρόνιο είναι ένα ανέξοδο αντιδραστήριο**



Συνολικά η πράσινη ηλεκτροχημεία έχει μια σημαντική συμβολή στην επίτευξη των στόχων της πράσινης χημείας μέσω των παρακάτω:

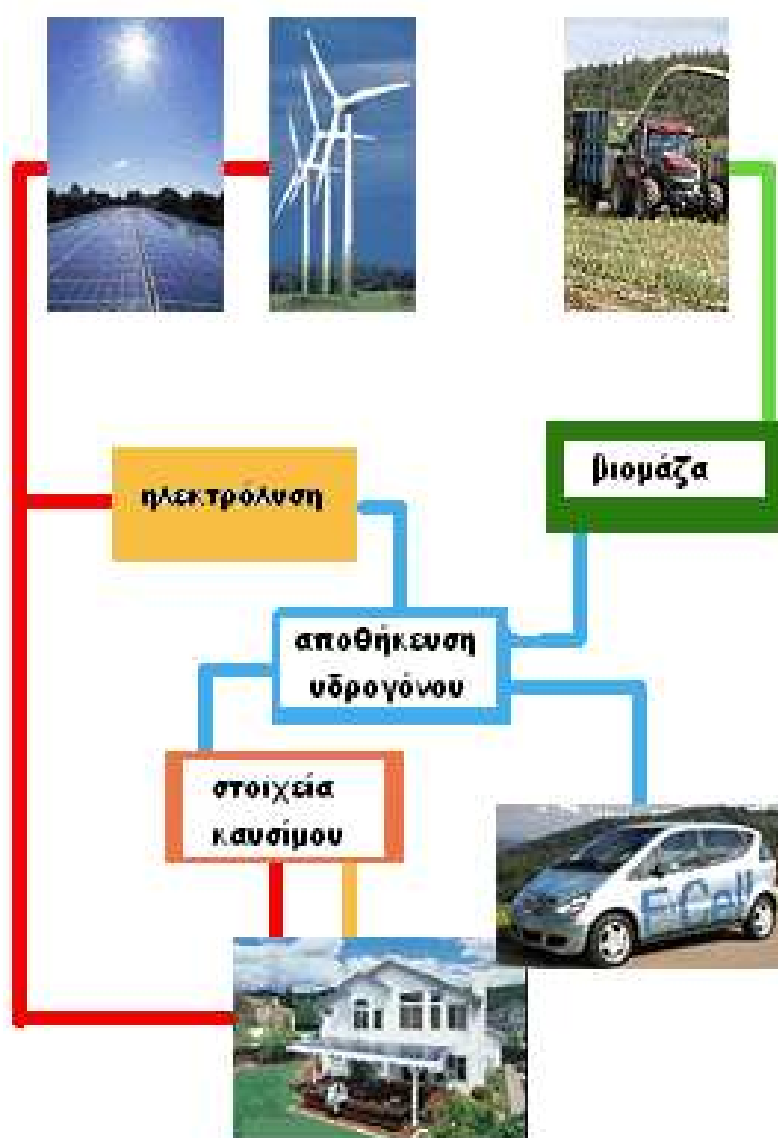
- Καθαρή σύνθεση από την απ' ευθείας οξειδωση και αναγωγή
- Οικονομία στη χρήση αντιδραστηρίων
- Αναγέννηση αντιδραστηρίων (αναγωγικές και οξειδωτικές ουσίες)
- Νέοι διαλύτες και μέσα αντίδρασης (στερεά πολυμερή σώματα, ιοντικά υγρά κ.λ.π.)
- Διαδικασίες και προϊόντα βασισμένα στο νερό
- Αντικατάσταση επικίνδυνων αντιδραστηρίων με ακίνδυνα
- Νέες τεχνολογίες διαχωρισμού (ηλεκτροχημική αύξηση ιοντικής ανταλλαγής, προσρόφηση, διαχωρισμός αέριας φάσης και διήθηση νερού)
- Νέες ασφαλέστερες χημικές ουσίες και υλικά
- Ελαχιστοποίηση και μείωση αποβλήτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ



ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΗ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ



5.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

5.1.1 DMFC (DIRECT METHANOL FUEL CELLS) (ΑΜΕΣΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ)

Στα περισσότερα στοιχεία καύσης (fuel cells) το ρόλο του καυσίμου το παίζει το υδρογόνο, το οποίο μπορεί να τροφοδοτηθεί στο στοιχείο

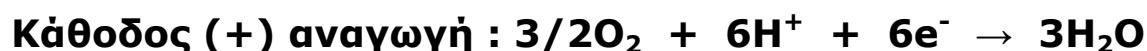
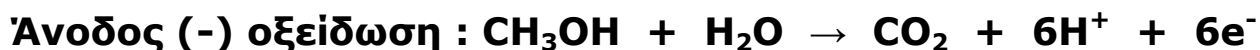


καύσης άμεσα ή μπορεί να παραχθεί έμμεσα μέσα στο σύστημα του στοιχείου καύσης με τη βοήθεια ενός συστήματος μετασχηματισμού των πλούσιων σε υδρογόνο καυσίμων όπως μεθανόλης, αιθανόλης ή άλλων υδρογονανθράκων.

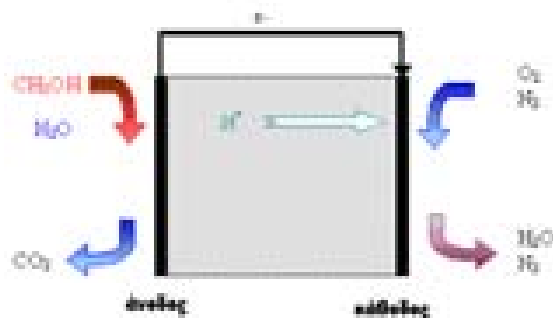
Τα άμεσα στοιχεία καύσης της μεθανόλης όμως τροφοδοτούνται από την καθαρή μεθανόλη η οποία αναμιγνύεται με ατμό και εισέρχεται κατευθείαν στην άνοδο του στοιχείου.

Η τεχνολογία πίσω από τα άμεσα στοιχεία καύσης της μεθανόλης είναι ακόμα στα αρχικά στάδια ανάπτυξης, αλλά έχει καταδειχθεί επιτυχώς τροφοδοτώντας τα κινητά τηλέφωνα και τους laptop υπολογιστές, πιθανοί στόχοι και χρήσεις στο άμεσο μέλλον.

Τα DMFC είναι παρόμοια με τα PEMFC στοιχεία καύσης δεδομένου ότι ο ηλεκτρολύτης είναι ένα πολυμερές σώμα και ο μεταφορέας φορτίου είναι τα ιόντα υδρογόνου H^+ (πρωτόνια). Ωστόσο η υγρή μεθανόλη (CH_3OH) οξειδώνεται παρουσία του ύδατος στην άνοδο και παράγεται CO_2 . Τα e^- ταξιδεύουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας έτσι ηλεκτρική ενέργεια σ' αυτό το στοιχείο καύσης. Τα ιόντα υδρογόνου H^+ ταξιδεύουν μέσω του ηλεκτρολύτη και αντιδρούν με το οξυγόνο του διοχετευόμενου αέρα και τα e^- από το εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας έτσι νερό στην κάθοδο κλείνοντας το κύκλωμα. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Το στοιχείο αυτό αναπτύχθηκε στις αρχές του 1990 αλλά δεν αγκαλιάστηκε λόγω της χαμηλής αποδοτικότητας και πυκνότητας ισχύος καθώς επίσης και λόγω άλλων προβλημάτων.



Οι βελτιώσεις στους καταλύτες και άλλες πρόσφατες εξελίξεις έχουν αυξήσει την πυκνότητα ισχύος 20 φορές και η αποδοτικότητα του στοιχείου φαίνεται ότι μπορεί να φτάσει το 40%.



Αυτά τα στοιχεία καύσης έχουν δοκιμαστεί σε ένα εύρος θερμοκρασίας μεταξύ 50°C- 130°C.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ DMFC

1) Αυτή η χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργία και η μη απαίτηση για ύπαρξη συστήματος μετασχηματιστή καυσίμου κάνουν το στοιχείο αυτό έναν άριστο υποψήφιο για τις πολύ μικρές έως και μεσαίου μεγέθους εφαρμογές, όπως τα κυψελοειδή τηλέφωνα και άλλα καταναλωτικά προϊόντα, μέχρι και τις αυτοκινητικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας.

2) Ένα άλλο πλεονέκτημα των στοιχείων αυτών είναι ότι δεν έχουν πολλά από τα προβλήματα αποθήκευσης καυσίμων που αντιμετωπίζουν πολλά άλλα στοιχεία καύσης δεδομένου ότι η μεθανόλη έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα απ' ότι το υδρογόνο, εν τούτοις, λιγότερη από τα καύσιμα βενζίνη και diesel.

3) Η μεθανόλη είναι επίσης ευκολότερη στην μεταφορά και στον ανεφοδιασμό του κοινού που χρησιμοποιεί την τρέχουσα υποδομή μας, δεδομένου ότι είναι ένα υγρό όπως η βενζίνη.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΩΝ DMFC

1) Ένα από τα μειονεκτήματα του DMFC είναι ότι η χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση της μεθανόλης σε H^+ και CO_2 απαιτεί έναν πιο ενεργό καταλύτη, το οποίο σημαίνει χαρακτηριστικά ότι μια μεγαλύτερη ποσότητα ακριβού καταλύτη λευκόχρυσου απαιτείται απ' ότι σε συμβατικό PEMFC. Αυτό το αυξανόμενο κόστος, εντούτοις, δεν μειώνει το βασικό πλεονέκτημα αυτού του στοιχείου καύσης που είναι η ευκολία χρησιμοποίησης υγρών καυσίμων και η δυνατότητα να λειτουργήσει χωρίς την ύπαρξη ενός συστήματος μετασχηματιστή καυσίμου.

2) Μια άλλη ανησυχία που οδηγεί την ανάπτυξη ενός κυττάρου καυσίμου με καύσιμο την αιθανόλη είναι ότι η μεθανόλη είναι τοξική. Επομένως μερικές επιχειρήσεις έχουν αρχίσει την ανάπτυξη ενός άμεσου στοιχείου καυσίμου αιθανόλης (DEFC). Η απόδοση του DEFC είναι αυτή την περίοδο η μισή απ' αυτή



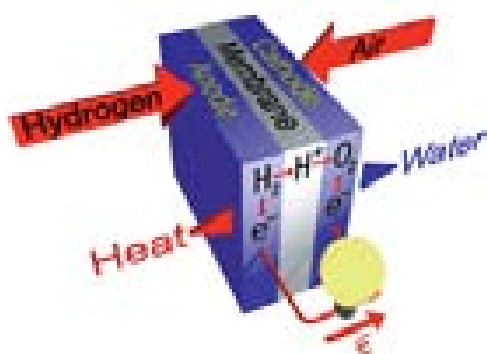
του DMFC αλλά αυτό αναμένεται να αντιστραφεί με την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας.

Η τεχνολογία των άμεσων στοιχείων καύσης μεθανόλης είναι σχετικά νέα έναντι αυτής των στοιχείων καύσης που τροφοδοτούνται από το καθαρό υδρογόνο. Η έρευνα για τα DMFC και η ανάπτυξή τους είναι κατά προσέγγιση 3-4 χρόνια πίσω απ' αυτήν για άλλους τύπους στοιχείων καύσης.

5.1.2 PEMFC (PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS) (ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΙΚΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ)

Η τεχνολογία αυτού του στοιχείου καύσης εφευρέθηκε από την General Electric στη δεκαετία του 1950 και χρησιμοποιήθηκε από τη NASA για την εξασφάλιση της απαιτούμενης ενέργειας σε διαστημικά προγράμματα. Είναι, από τα στοιχεία καύσης, αυτό που προτιμούν περισσότερο οι αυτοκινητοβιομηχανίες ως αντικαταστάτη για τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Τα PEMFC είναι επίσης γνωστά ως στοιχεία καύσης πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών, ως στερεά πολυμερικά ηλεκτρολυτικά στοιχεία καύσης ή ως πολυμερικά ηλεκτρολυτικά στοιχεία καύσης.

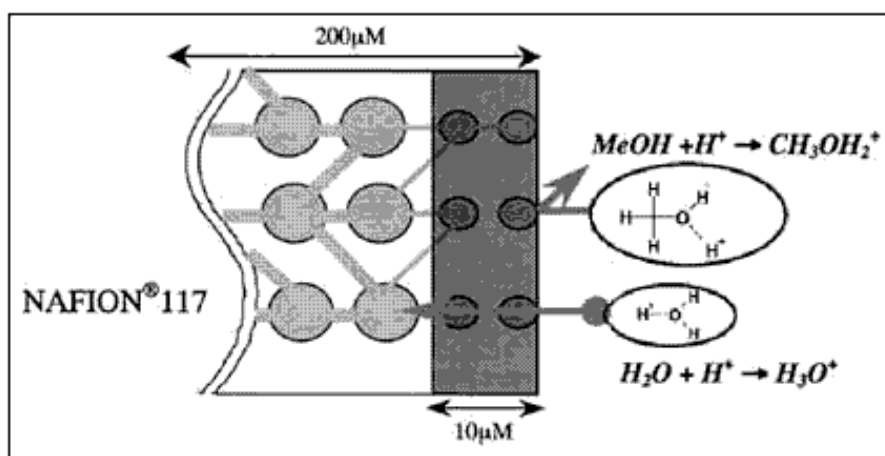
Το διάγραμμα παρακάτω δείχνει το βασικό σχεδιασμό του στοιχείου καυσίμου PEM.



Στο στοιχείο αυτό ο ηλεκτρολύτης είναι μία λεπτή πολυμερική μεμβράνη (Nafion) που είναι διαπερατή στα πρωτόνια (H^+) αλλά δεν επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων.



|



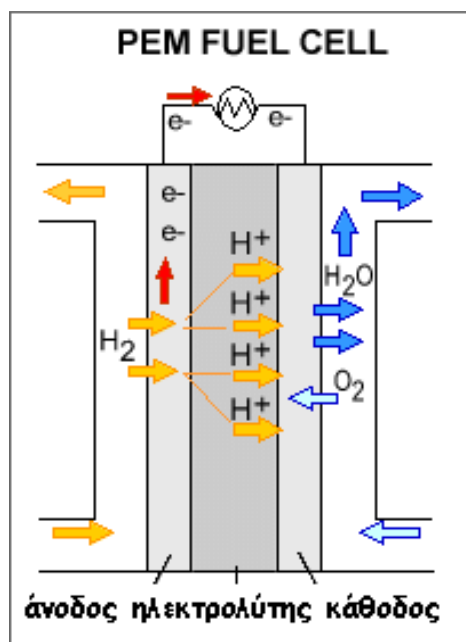
Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πορώδη άνθρακα και διαποτισμένα από έναν καταλύτη λευκόχρυσου (Pt). Το υδρογόνο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο υλικό μπορεί να είναι είτε καθαρό είτε να προέρχεται από μετασχηματισμό άλλων καυσίμων όπως υδρογονανθράκων ή οينوπνεύματος πράγμα που απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλου συστήματος μετασχηματισμού καυσίμων. Το υδρογόνο ρέει στο στοιχείο καύσης προς την άνοδο, όπου και οξειδώνεται σε υδρογονοκατιόντα (πρωτόνια) και ηλεκτρόνια. Τα υδρογονοκατιόντα διαπερνούν κατά μήκος τον ηλεκτρολύτη κατευθυνόμενα προς την κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος εξασφαλίζοντας ηλεκτρική ενέργεια. Το οξυγόνο, υπό μορφή αέρα, παρέχεται στην κάθοδο όπου αναγώμενο συνδυάζεται με τα υδρογονοκατιόντα και τα ηλεκτρόνια προς σχηματισμό νερού. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

Άνοδος (-) Οξείδωση του υδρογόνου : $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Κάθοδος (+) Αναγωγή του Οξυγόνου: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Συνολική αντίδραση



Τα στοιχεία καύσης PEM λειτουργούν σε μια θερμοκρασία γύρω στους 80°C. Σ' αυτή τη χαμηλή θερμοκρασία οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις θα πραγματοποιούντουσαν κανονικά πολύ αργά γι' αυτό και καταλύονται από ένα πολύ λεπτό στρώμα από πλατίνα (Pt) σε κάθε ηλεκτρόδιο. Αυτή η μονάδα ηλεκτροδίων /ηλεκτρολύτη είναι γνωστή ως membrane electrode assembly (MEA) και πακετάρεται μεταξύ δύο πιάτων πεδίου ροής για να δημιουργήσει ένα στοιχείο καυσίμου. Αυτά τα πιάτα περιέχουν τα αυλάκια για να διοχετεύσουν τα καύσιμα στα ηλεκτρόδια και να άγουν τα

ηλεκτρόνια έξω από την μονάδα MEA. Κάθε στοιχείο καυσίμου παράγει περίπου 0,7 V που είναι ικανοποιητική για να τρέξει ένα light bulb, σε αντίθεση με την τάση των 300 V που απαιτούνται για να τρέξει ένα αυτοκίνητο. Με σκοπό να παραχθεί μία υψηλότερη τάση ένας αριθμός από μεμονωμένα στοιχεία συνδυάζονται σε σειρά για να σχηματίσουν μία δομή γνωστή ως σωρός στοιχείων καυσίμου.



Στοιχείο καύσης PEM 1,2 KW

EMFC



Σωρός στοιχείων καύσης PEMFC

1) Τα στοιχεία καυσίμου PEM έχουν ένα αριθμό ιδιοτήτων που τα καθιστούν ιδανικά για χρήση στην κίνηση οχημάτων όπως επιβατικών αυτοκινήτων και λεωφορείων και σε άλλες μικρές εσωτερικές εφαρμογές όπως στην αντικατάσταση των επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Επειδή η παραγόμενη



δύναμη ενός στοιχείου καύσης PEM μπορεί να ελεγχθεί πολύ δυναμικά είναι κατάλληλο για τις κινητές εφαρμογές και τις αποκεντρωμένες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας.

2) Λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες γεγονός που τους επιτρέπει να ξεκινήσουν γρήγορα από το κρύο (χαμηλός χρόνος προθέρμανσης) και να έχουν μια πυκνότητα υψηλής ισχύος που τους καθιστά σχετικά συμπαγείς.

3) Επιπλέον τα στοιχεία αυτά καύσης εργάζονται στις υψηλές αποδοτικότητες παράγοντας περίπου 40-50% της μέγιστης θεωρητικής τάσης και μπορούν να τροποποιήσουν γρήγορα αυτή την ισχύ τους με σκοπό να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής.

Αυτή τη στιγμή είναι σε εφαρμογή, επίδειξη μονάδων ικανών να παράγουν 50KW και μονάδες παραγωγής πάνω από 250 KW είναι υπό ανάπτυξη. Υπάρχουν, εντούτοις, ακόμα διάφορα εμπόδια που πρέπει να υπερνικηθούν προτού αυτή η τεχνολογία να γίνει πιο διαδεδομένη.

4) Το PEMFC είναι εύκολο στο χειρισμό είναι πολύ ελαφρύ, μικρού όγκου και πολύ αποδοτικό.

5) Για να λειτουργήσει χρειάζεται μόνο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο αντί του καθαρού οξυγόνου, το υδρογόνο και το νερό και επομένως δεν απαιτεί τα διαβρωτικά ρευστά όπως μερικά άλλα στοιχεία καύσης.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ PEMFC

1) Το κύριο ζήτημα είναι το κόστος του στοιχείου καθώς κοστίζουν τα υλικά και οι καταλύτες των μεμβρανών είναι ακριβοί αλλά οι τρέχουσες έρευνες και η τεχνολογική ανάπτυξη γύρω από τα στοιχεία καύσης μειώνουν συνεχώς το κόστος.

2) Το άλλο μειονέκτημα των στοιχείων αυτών καύσης είναι ότι χρειάζονται το καθαρό υδρογόνο για να λειτουργήσουν δεδομένου ότι είναι πολύ ευαίσθητα στη δηλητηρίαση από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και άλλες ρυπογόνες ουσίες. Αυτή η ευαισθησία οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος στη χαμηλή λειτουργούσα θερμοκρασία του στοιχείου που απαιτεί τη χρήση ενός ιδιαίτερα ευαίσθητου καταλύτη. Οι επιστήμονες λοιπόν προσανατολίζονται στην εύρεση περισσότερο



ανεκτικών καταλυτικών συστημάτων και μεμβρανών ικανών να λειτουργούν και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

3) Ένα σημαντικό εμπόδιο στη χρησιμοποίηση αυτών των στοιχείων καύσης στα οχήματα, είναι η αποθήκευση του υδρογόνου. Τα περισσότερα οχήματα που χρησιμοποιούν τέτοιου είδους στοιχεία καύσης, θα πρέπει να αποθηκεύσουν το καθαρό H_2 καυσίμου εν πλω ως συμπιεσμένο αέριο σε δεξαμενές διατηρημένες σε σταθερή ατμοσφαιρική πίεση. Λόγω της χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας του υδρογόνου, είναι δύσκολο να αποθηκευτεί αρκετό υδρογόνο, για να επιτρέψει στα οχήματα να ταξιδέψουν την ίδια απόσταση, μ' αυτήν που θα καλύπτανε τα αυτοκίνητα συμβατών καυσίμων, χωρίς ανεφοδιασμό, δηλαδή περίπου 300-400 μίλια.

Τα υψηλής πυκνότητας υγρά καύσιμα, τέτοια όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, το φυσικό αέριο, υγροποιημένα αέρια πετρελαίου, και η βενζίνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για καύσιμα, αλλά το αυτοκίνητο πρέπει να έχει ένα εσωτερικό σύστημα μετασχηματισμού του καυσίμου αυτού σε υδρογόνο. Αυτό αυξάνει τις δαπάνες και τις απαιτήσεις συντήρησης. Ο μετασχηματιστής απελευθερώνει επίσης το CO_2 , αέριο που συμβάλλει στο φαινόμενο του «θερμοκηπίου», ωστόσο αυτό που εκπέμπεται είναι μικρότερης ποσότητας από τις κοινές μηχανές εσωτερικής καύσης.

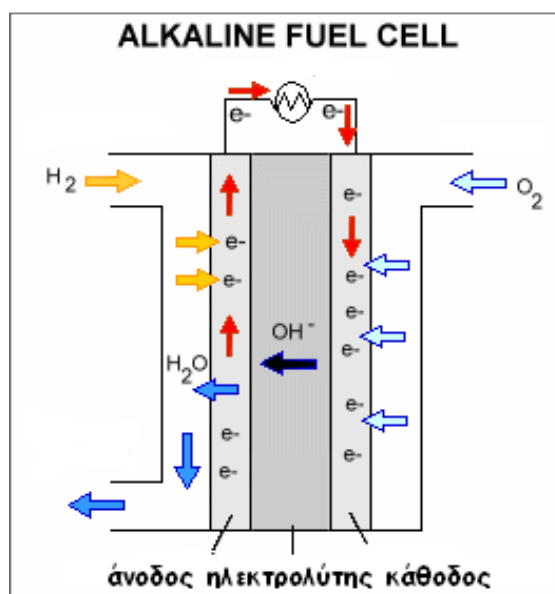
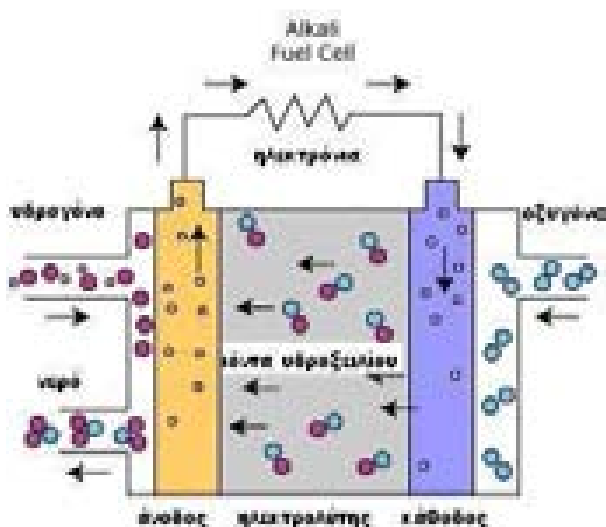
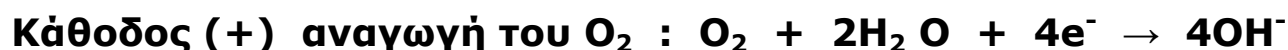
Μεταξύ των αναπτυσσόμενων στοιχείων καύσης τα PEMFC είναι τα πιο κυρίαρχα προς το παρόν. Ένας βασικός λόγος γι' αυτό είναι η τεράστια δυνατότητα για μαζική παραγωγή τους.

5.1.3 AFC (ALKALINE FUEL CELLS) (ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΗΣ)

Τα αλκαλικά στοιχεία καύσης είναι μία από τις πιο αναπτυγμένες τεχνολογίες και έχουν χρησιμοποιηθεί με σκοπό να εξασφαλίσουν την απαιτούμενη ενέργεια και πόσιμο νερό στις διαστημικές αποστολές.



Ο σχεδιασμός ενός αλκαλικού στοιχείου καύσης είναι παρόμοιος με αυτόν των PEMFC. Μια βασική διαφορά είναι ότι το AFC χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη ένα υδατικό διάλυμα KOH. Η ηλεκτροχημεία του στοιχείου είναι κάπως διαφορετική μια και OH^- μεταναστεύουν από την κάθοδο στην άνοδο του στοιχείου όπου αντιδρούν με το καύσιμο υδρογόνο για να παραχθεί νερό και e^- . Αυτά τα e^- χρησιμοποιούνται για να τροφοδοτήσουν ένα εξωτερικό κύκλωμα και να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Κατόπιν επιστρέφουν στην κάθοδο όπου αντιδρούν με το οξυγόνο και το νερό για να παραχθούν περισσότερα OH^- . Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ AFC

1) Τα αλκαλικά στοιχεία καύσης λειτουργούν σε θερμοκρασία παρόμοια μ' αυτή των PEMFC δηλαδή γύρω στους 80°C και επομένως ξεκινούν γρήγορα (όχι μεγάλος χρόνος προθέρμανσης), αλλά η πυκνότητα ισχύος τους είναι περίπου δέκα φορές χαμηλότερη από αυτή ενός στοιχείου PEM.



Υπάρχουν βέβαια και AFC στοιχεία καύσης που λειτουργούν και σε υψηλότερες θερμοκρασίες 100-250°C .

2) Είναι πάρα πολύ ογκώδεις για τη χρήση στις μηχανές αυτοκινήτων. Είναι όμως ο φθηνότερος τύπος στοιχείου καυσίμου που κατασκευάζεται και επομένως θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε μικρές στάσιμες μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

3) Μπορούν να χρησιμοποιήσουν ως καταλύτη ποικίλα μη πολύτιμα μέταλλα στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου.

4) Έχουν καταδείξει αποδοτικότητα γύρω στο 60% στις διαστημικές εφαρμογές.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ AFC

1) Όπως τα PEMFC έτσι και τα AFC είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στο CO και σε άλλες ρυπογόνες ουσίες του αέρα που θα δηλητηρίαζαν τον καταλύτη. Επιπρόσθετα τα αέρια της πετροχημικής βιομηχανίας πρέπει να είναι ελεύθερα από CO₂ αφού αυτό αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη KOH δίνοντας ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃) το οποίο και εμποδίζει την απόδοση του στοιχείου. Ακόμα και η ύπαρξη μικρής ποσότητας CO₂ στον αέρα που διαβιβάζεται στο στοιχείο, μπορεί να έχει επιπτώσεις στη λειτουργία του στοιχείου γι' αυτό και είναι απαραίτητος ο καθαρισμός του H₂ και O₂ που χρησιμοποιείται στο στοιχείο. Αυτή η διαδικασία καθαρισμού είναι δαπανηρή. Η ευαισθησία στη δηλητηρίαση του στοιχείου έχει επιπτώσεις στο χρόνο ζωής του στοιχείου (πρέπει να αντικατασταθεί πιο γρήγορα) γεγονός που προσθέτει στο κόστος.

2) Για να μπορέσουν να επικρατήσουν στην εμπορική αγορά θα πρέπει να γίνουν πιο αποδοτικά. Έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να διατηρήσουν ικανοποιητική σταθερή λειτουργία για περισσότερες από 8000 ώρες λειτουργίας. Για να γίνουν οικονομικά ανταγωνίσιμα στις μεγάλης κλίμακας εφαρμογές θα πρέπει να φτάσουν στις 40.000 ώρες σταθερής λειτουργίας κάτι που δεν έχει επιτευχθεί ακόμα λόγω της διάρκειας ζωής των υλικών κατασκευής. Αυτό ίσως είναι και το σημαντικότερο εμπόδιο στην εμπορευματοποίηση της τεχνολογίας των AFC.

5.1.4 PAFC (PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS)

(ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ)



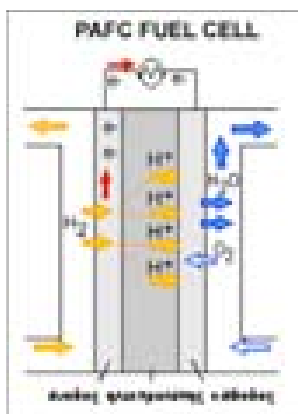
Τα στοιχεία καύσης φωσφορικού οξέος είναι αυτή την περίοδο η πιο εμπορικά αναπτυγμένη τεχνολογία στοιχείων καύσης. Θεωρούνται η πρώτη γενιά των σύγχρονων στοιχείων καύσης. Είναι ένας από τους ωριμότερους τύπους στοιχείων και το πρώτο που χρησιμοποιήθηκε εμπορικά μια και πάνω από 200 μονάδες βρίσκονται αυτή την εποχή σε λειτουργία σε όλο τον κόσμο τροφοδοτώντας μεγάλα οχήματα όπως λεωφορεία πόλεων και στάσιμες μονάδες παραγωγής ηλεκτρισμού. Όπως δείχνει και το όνομά τους, αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιούν για ηλεκτρολύτη διάλυμα φωσφορικού οξέος που περιλαμβάνεται σε μία μήτρα πυριτικού καρβιδίου. Τα στοιχεία αυτά λειτουργούν σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες από τα PEMFC και τα AFC, περίπου 150-200°C. Παρόλ' αυτά απαιτούν την ύπαρξη καταλυτών Pt στα ηλεκτρόδια για να προωθήσουν την ικανότητα άμεσων αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο είναι οι ίδιες με εκείνες στο στοιχείο PEMFC, γίνονται όμως πιο γρήγορα λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας λειτουργίας :

Άνοδος (-) Οξειδωση του υδρογόνου : $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Κάθοδος (+) Αναγωγή του Οξυγόνου : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Συνολική αντίδραση

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{ενέργεια}$



Αυτή η αυξανόμενη θερμοκρασία λειτουργίας προσδίδει μια ελαφρώς υψηλότερη ανοχή στις επιπτώσεις των ρυπογόνων ουσιών στη λειτουργία του στοιχείου. Μπορούν δηλαδή να λειτουργήσουν και με την παρουσία 1-2% CO και μερικών ppm του θείου στα ρεύματα των αντιδραστηρίων.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ PAFC

1) Είναι απλά στην κατασκευή, σταθερά συστήματα και παρουσιάζουν χαμηλή αστάθεια στους ηλεκτρολύτες.



2) Τα στοιχεία αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί για την κίνηση λεωφορείων και μερικές τέτοιες μονάδες βρίσκονται σε λειτουργία, είναι όμως απίθανο τα στοιχεία αυτά να χρησιμοποιηθούν ποτέ στα ιδιωτικά οχήματα. Μια ιδιαίτερη ερευνητική προσπάθεια κατά τη διάρκεια των τελευταίων 20



ετών, εντούτοις, έχει αποδείξει ότι τα στοιχεία αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξασφάλιση ενέργειας σε στάσιμες εφαρμογές. Υπάρχουν αυτή την περίοδο διάφορες λειτουργούσες μονάδες, παρέχοντας 0.2-20 MW ισχύ, εγκατεστημένες σε διάφορες περιοχές του

κόσμου παρέχοντας ενέργεια σε νοσοκομεία, σχολεία και μικρούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος.

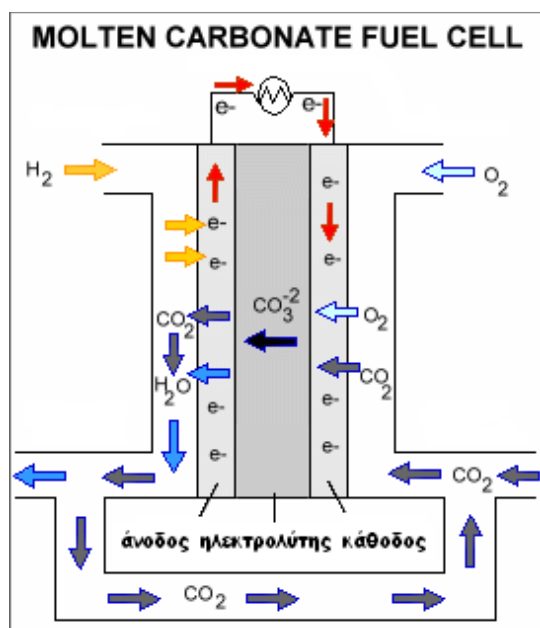
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ PAFC

1) Η αποδοτικότητα των PAFC είναι χαμηλότερη απ' αυτή των άλλων στοιχείων καύσης, περίπου 40% για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Έχουν βέβαια αποδοτικότητα περίπου 85% όταν χρησιμοποιηθούν για την συμπαραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Επίσης χρειάζονται περισσότερο χρόνο προθέρμανσης απ' ότι τα PEMFC.

2) Το PAFC είναι επίσης λιγότερο ισχυρό από άλλα στοιχεία λαμβάνοντας υπόψη το ίδιο βάρος και όγκο. Άρα αυτά τα στοιχεία μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεγάλα και βαριά.

3) Το στοιχείο αυτό είναι επίσης ακριβό γιατί απαιτεί και αυτό έναν καταλύτη Pt που αυξάνει το κόστος.

5.1.5 MCFC (MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS) (ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΛΕΙΩΜΕΝΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ)

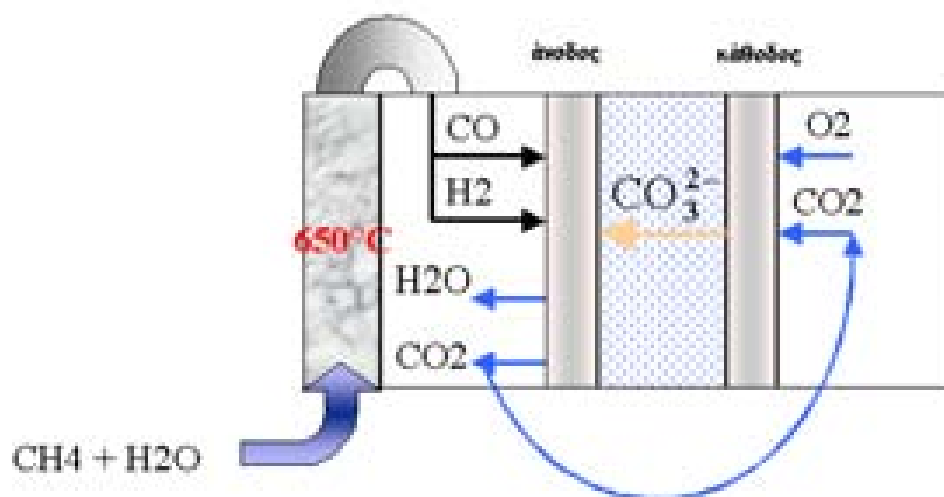


Τα στοιχεία καύσης τηγμένου άνθρακα λειτουργούν κάπως διαφορετικά από τα άλλα στοιχεία καύσης. Αυτά χρησιμοποιούν είτε τηγμένα ανθρακικά άλατα λιθίου-καλίου, είτε λιθίου-νατρίου, σαν ηλεκτρολύτες. Όταν θερμανθούν σε θερμοκρασία γύρω στους 650°C αυτά τα άλατα λειώνουν και παράγουν ανθρακικά ιόντα τα οποία ρέουν από την κάθοδο στην άνοδο όπου συνδυάζονται με το υδρογόνο για παραγωγή νερού, CO₂ και e⁻. Αυτά τα e⁻ μετακινούνται, δια μέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος, προς

την κάθοδο, παράγοντας μ' αυτό τον τρόπο ηλεκτρική ενέργεια. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :

Άνοδος (-) οξείδωση του H₂ : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

Κάθοδος (+) αναγωγή του O₂ : $\text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$



ΠΛΕΟΝΕ

ΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ MCFC



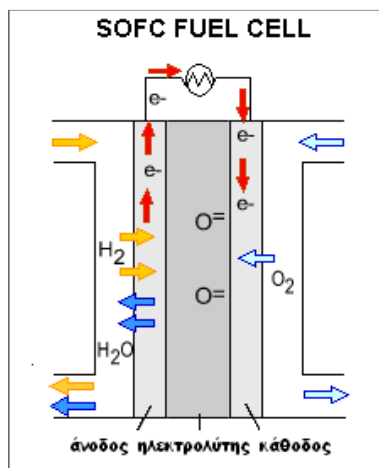
- 1) Η υψηλή θερμοκρασία στην οποία τα στοιχεία αυτά λειτουργούν σημαίνει ότι είναι ικανά να μετασχηματίσουν τους υδρογονάνθρακες, τέτοιους όπως το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο, για να παραχθεί υδρογόνο μέσα στη δομή του στοιχείου καύσης. Σ' αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες δεν υπάρχει κανένα πρόβλημα με τη δηλητηρίαση που προκαλεί το CO στα ηλεκτρόδια, αν και το θείο παραμένει ένα πρόβλημα.
- 2) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες και μη πολύτιμα μέταλλα όπως το Ni, αν και λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό το γεγονός μειώνει το κόστος κατασκευής.
- 3) Η υψηλή λειτουργία των στοιχείων δίνει τη δυνατότητα μετασχηματισμού των διαφόρων οργανικών καυσίμων σε υδρογόνο χωρίς την ύπαρξη ενός ιδιαίτερου συστήματος μετασχηματισμού, γεγονός που μειώνει πολύ το κόστος.
- 4) Η υπερβολική θερμότητα που παράγεται μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στις συνδυασμένες εγκαταστάσεις παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.
- 5) Αυτά τα στοιχεία μπορούν να φτάσουν μέχρι και 60% αποδοτικότητας και αυτό θα μπορούσε ενδεχομένως να ανέλθει στα 80% εάν χρησιμοποιηθεί και η θερμότητα των αποβλήτων.
- 5) Η ικανότητα παραγωγής υψηλής ισχύος από το στοιχείο αυτό το κάνει ελκυστικό για χρήσεις στις μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές διαδικασίες για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ MCFC

- 1) Οι υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες λειτουργούν παρουσιάζουν στα στοιχεία αυτά μερικά προβλήματα όπως ο μεγάλος χρόνος προθέρμανσης για την έναρξη της λειτουργίας τους, κάνοντάς τα ακατάλληλα για εφαρμογές στα μέσα μεταφοράς. Επίσης υψηλή θερμοκρασία και η φυσική διάβρωση των ηλεκτροδίων σημαίνει ότι δεν είναι ασφαλή για εγχώρια παραγωγή ενέργειας.
- 2) Πρόσφατες επιδείξεις τέτοιων στοιχείων καύσης έχουν παράγει πάνω από 2MW ισχύ αλλά σχεδιάζονται για να μπορούν μελλοντικά να φτάσουν τα 50-100 MW.



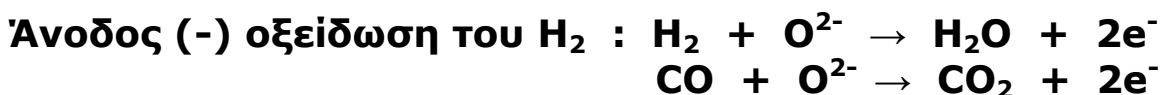
5.1.6 SOFC – (SOLID OXIDE FUEL CELLS) ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ



Τα στοιχεία αυτά λειτουργούν σε ακόμα πιο υψηλές θερμοκρασίες από τα MCFC. Χρησιμοποιούν ένα στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη, όπως το οξείδιο του ζirkονίου που σταθεροποιείται με οξείδιο του υτρίου και λειτουργούν σε 800-1000°C.

Η ενέργεια σ' αυτά παράγεται λόγω της διαμετακίνησης των ανιόντων οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο όπου και προκαλούν οξείδωση του υδρογόνου και παραγωγή νερού και e^- . Τα e^- που παράγονται στην άνοδο μετακινούνται προς την κάθοδο,

μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, προσφέροντας έτσι ηλεκτρική ενέργεια. Στην κάθοδο μειώνουν το εισερχόμενο οξυγόνο, μέσω αναγωγικής διαδικασίας, ολοκληρώνοντας έτσι τον κύκλο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ SOFCs

1) Η απόδοση των στοιχείων αυτών είναι περίπου 50-60% στην μετατροπή των καυσίμων σε ηλεκτρική ενέργεια, η δε απόδοση φτάνει το 85% όταν γίνεται εκμετάλλευση και της θερμότητας των αποβλήτων λειτουργίας του.

2) Λειτουργούν σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, γύρω στους 1000°C, γεγονός που τους αφαιρεί την ανάγκη ύπαρξης καταλύτη ευγενούς μετάλλου, που θα ανέβαζε το κόστος κατασκευής.

3) Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, γίνεται εσωτερικά και αυθόρμητα ο μετασχηματισμός των καυσίμων για παραγωγή υδρογόνου και άρα δεν απαιτείται ένα ειδικό



σύστημα μετασχηματισμού που θα ανέβαζε το κόστος κατασκευής.

4) Το στοιχείο αυτό είναι το πιο θειο-ανθεκτικό απ' όλα τα άλλα είδη στοιχείων καύσης και επιπλέον δε δηλητηριάζεται από το CO το οποίο μπορεί ακόμη και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

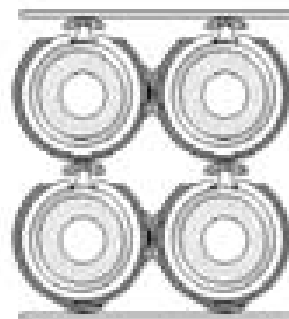
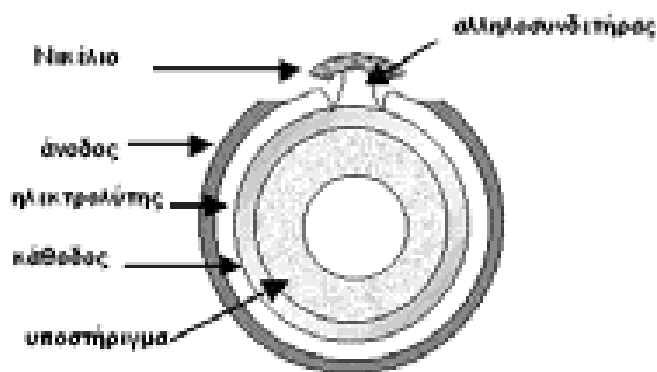
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ SOFCs

1) Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας απαιτεί μεγάλο χρόνο προθέρμανσης και άρα έχουμε ένα αργό ξεκίνημα στη λειτουργία του.

2) Επίσης λόγω της υψηλής θερμοκρασίας απαιτείται η ύπαρξη ενός προστατευτικού καλύμματος για να διατηρήσει τη θερμότητα γεγονός που επιβαρύνει το κόστος και παρεμποδίζει τη χρήση του για τις μεταφορές και τις μικρές φορητές εφαρμογές.

3) Η υψηλή λειτουργία περιορίζει και το χρόνο ζωής των υλικών. Η ανάπτυξη χαμηλού κόστους υλικών και η μεγάλη διάρκεια λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες είναι η βασική τεχνική πρόκληση που αντιμετωπίζει η τεχνολογία στο άμεσο μέλλον.

Οι επιστήμονες ερευνούν αυτή την περίοδο τη δυνατότητα ανάπτυξης τέτοιων στοιχείων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας (κάτω των 800°C) για να μειώσουν το κόστος από τα προβλήματα που επιφέρουν οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.



Διαγραμματική απεικόνιση από σωληνωτό SOFC **EGENERATIVE**
FUEL CELLS)
(ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΗΣ)



Τα αναπαραγωγικά στοιχεία καύσης χρησιμοποιούν το υδρογόνο και το οξυγόνο ως καύσιμα υλικά για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας παράγοντας ταυτόχρονα ως υποπροϊόντα της καύσης νερό και θερμότητα όπως κάνουν και τα άλλα στοιχεία καύσης. Εντούτοις τα στοιχεία αυτά σχεδιάστηκαν με σκοπό να χρησιμοποιούν την ηλεκτρική ενέργεια, που μπορεί να προέρχεται από τον ήλιο ή άλλης μορφής πηγή, για να διασπούν το νερό σε οξυγόνο και υδρογόνο, αναπαραγάγοντας μ' αυτό τον τρόπο τα αρχικά καύσιμα. Η διαδικασία αυτή που είναι αντιστρεπτή της καύσης λέγεται ηλεκτρόλυση. Η ανάπτυξη ενός εμπορικού τέτοιου συστήματος που θα είναι αφενός μεν αυτόνομο (δε θα απαιτεί τροφοδοσία καυσίμων) και αφετέρου δε μη ρυπογόνο, αφού θα λειτουργεί αποκλειστικά με υδρογόνο που θα προέρχεται από το νερό, είναι κάπως μακρινή και υπάρχουν διάφορα τεχνικά προβλήματα που θα πρέπει να αντιμετωπιστούν, συμπεριλαμβανομένου του κόστους κατασκευής, συντήρησης και τελειοποίησης ενός αξιόπιστου τρόπου εξασφάλισης ενέργειας για την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης.

Μια ένδειξη της αυξανόμενης σημασίας στο ρόλο που παίζει η ηλεκτροχημεία στον τομέα της ενέργειας είναι η ανάπτυξη στοιχείων καύσης με σκοπό την δυνατότητα παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας. Ένα τέτοιο στοιχείο, η λειτουργία του οποίου βασίζεται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του, είναι το λεγόμενο στοιχείο καυσίμου Regensys. Το στοιχείο αυτό σχεδιάστηκε για χώρους μεγάλης ή και μικρής κλίμακας παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας.

Η τεχνολογία τους είναι βασισμένη σε δύο διαλυτά οξειδοαναγωγικά ζεύγη σε υδατικό διάλυμα ($\text{Br}^- / \text{Br}_3^-$ και $\text{S}^{2-} / \text{S}_2^{2-}$). Η διαδικασία χρήσης του στοιχείου χρησιμοποιεί ένα σύνολο 200 τέτοιων στοιχείων (σωρός στοιχείων) με τους φορτισμένους και αποφορτισμένους ηλεκτρολύτες αποθηκευμένους εξωτερικά στο σωρό. Τα ηλεκτρόδια είναι φτιαγμένα από μίγματα πολυμερισμένου άνθρακα και διαχωρίζονται από μεμβράνες διαπερατές σε κατιόντα. Η γενική ενεργειακή αποδοτικότητα του συστήματος θεωρείται ότι είναι 70%.

5.1.8 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΟΙΚΙΑΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ FUEL CELL ΣΤΟ ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ



Μία κοινοπραξία καθοδηγούμενη από τη σκωτσέζικη εταιρία SIGEN εγκατέστησε μια μονάδα στοιχείου καύσης για την πλήρη κάλυψη των ενεργειακών αναγκών θέρμανσης και ηλεκτρισμού σε οικία τεσσάρων υπνοδωματίων. Η διάρκεια της πιλοτικής εφαρμογής θα είναι ετήσια και θα διαρκέσει έως τον ερχόμενο Σεπτέμβριο.

Η μονάδα βασίζεται σε στοιχείο καύσης PEM συνδισσόμενο με αναμορφωτή φυσικού αερίου για παραγωγή του απαιτούμενου υδρογόνου για τη λειτουργία του στοιχείου καύσης. Το σύστημα παρέχει 1,5 KW ηλεκτρισμού και 18 KW θέρμανσης. Τα ποσά αυτά είναι αρκετά για να καλύψουν τις μέσες ετήσιες οικιακές ανάγκες θέρμανσης και έως το 75% των αντίστοιχων αναγκών ηλεκτρικής ενέργειας. Παράλληλα μειώνεται η εκπομπή CO₂ κατά 35-50%.

Η μονάδα αυτή βρίσκεται στο Eyemouth και εγκαταστάθηκε από τη Baxi Group, θυγατρική της European Fuel Cell Gmbh (Hamburg). Αποτελεί πιλοτικό έργο πρώτο του είδους στο Ηνωμένο Βασίλειο. Τα αποτελέσματα του έργου αυτού θα αποτελέσουν βάση για μια ευρύτερη εφαρμογή της τεχνολογίας σε Ευρωπαϊκό επίπεδο.

5.1.9 ΤΟ ΥΒΡΙΔΙΚΟ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟ



Ένα από τα δύο γνωστότερα υβριδικά αυτοκίνητα στη διεθνή αγορά, το Prius της Toyota και το Insight της Honda διατίθενται τώρα και στην Ελληνική αγορά. Σημειώνεται ότι σε πολλές χώρες του εξωτερικού αλλά τώρα και στην Ελλάδα η αγορά ηλεκτρικού ή υβριδικού αυτοκινήτου

επιδοτείται και παρέχονται στον ιδιοκτήτη πρόσθετα κίνητρα για την αγορά και χρήση του (ελάχιστα τέλη κυκλοφορίας, δεν υπάρχει δακτύλιος).

Η χρήση της τελευταίας τεχνολογίας, οδήγησε στη δημιουργία μιας ειδικής, ελαφριάς σε βάρος μπαταρίας, με βελτιωμένη πυκνότητα ισχύος, που τοποθετείται κάτω από το πάτωμα του αυτοκινήτου, ο ρόλος της οποίας είναι να τροφοδοτεί με ηλεκτρική ενέργεια έναν ηλεκτροκινητήρα, με σκοπό την κίνηση του αυτοκινήτου ή και την αύξηση των επιδόσεων του ακόμα και όταν αυτό κινείται με τη βοήθεια του βενζινοκινητήρα. Όταν το όχημα βρίσκεται σε



λειτουργία, η μπαταρία επαναφορτίζεται συνεχώς κατά τη διάρκεια φρεναρίσματος και επιβράδυνσης. Αυτό σημαίνει ότι ποτέ δε θα χρειαστεί να φορτιστεί από εξωτερική πηγή ενέργειας.

Όταν ο ηλεκτροκινητήρας λειτουργεί ως μοναδική πηγή ενέργειας του οχήματος, η απόδοση είναι εξαιρετική, οι εκπομπές ρύπων μηδενικές και η οδήγηση εντυπωσιακά αθόρυβη. Όταν το απαιτούν οι συνθήκες, συμπληρώνει την ισχύ του βενζινοκινητήρα επιτυγχάνοντας τη μέγιστη δυνατή απόδοση. Όταν το όχημα φρενάρει ή μειώνει την ταχύτητά του, η κινητική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική φορτίζοντας την μπαταρία.

Το αποτέλεσμα είναι μείωση της κατανάλωσης καυσίμων κατά 40% σε σχέση με ένα συμβατικό βενζινοκινητήρα, μείωση της ηχορύπανσης, ενώ το επίπεδο εκπομπών ρύπων είναι κατά 40% χαμηλότερο από τα ευρωπαϊκά πρότυπα εκπομπής ρύπων που έχουν θεσπιστεί για το 2005.

Ηλεκτροκίνητα σκούτερ και ποδήλατα κυκλοφορούν στην Αθήνα

Κατά καιρούς έχουν γίνει απόπειρες εισαγωγής ηλεκτροκίνητων δικύκλων στη χώρα μας χωρίς όμως μεγάλη επιτυχία, κυρίως γιατί δεν εκδηλώθηκε ενδιαφέρον υποστήριξης της χρήσης τους από δημόσιες ή δημοτικές Αρχές. Η δυνατότητα φόρτισης των συσσωρευτών τους σε διάφορα σημεία της πόλης θα αποτελούσε σοβαρό κίνητρο για την αγορά τους όπως γίνεται σε πολλές πόλεις του εξωτερικού. Το Ελληνικό Ινστιτούτο Ηλεκτροκίνητων Οχημάτων, μας ενημερώνει ότι εισάγονται σήμερα από ιδιώτες εισαγωγείς ηλεκτροκίνητα σκούτερ, ποδήλατα και μίνι-σκούτερ κυρίως από Ταϊβάν και Κίνα.

Ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα στην Ελλάδα

Στο παρελθόν υπήρξαν αρκετές μεμονωμένες εισαγωγές ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων από ιδιώτες ή εταιρίες στη χώρα μας κυρίως για λόγους διερεύνησης δυνατοτήτων και εμπορικού ενδιαφέροντος. Δεν είχαν όμως συνέχεια. Αξιοσημείωτη ιστορικά είναι η περίπτωση ηλεκτροκίνητου τρίκυκλου το οποίο κατασκευαζόταν στην Ελλάδα (Νεώριο Σύρου) για λογαριασμό Αγγλικής εταιρίας. Επίσης αξιοσημείωτη ιστορικά είναι η εισαγωγή από την ΕΛΠΑ δύο ηλεκτροκίνητων επιβατικών αυτοκινήτων τύπου



Penguin Tavnria, το 1992, τα οποία είναι τα πρώτα ηλεκτροκίνητα επιβατικά αυτοκίνητα που ταξινομήθηκαν κανονικά από τις υπηρεσίες του Υπουργείου Μεταφορών. Σκοπός της ΕΛΠΑ ήταν ακριβώς να ανοίξει το δρόμο και να επιτύχει την αναγκαία νομοθετική ρύθμιση. Σήμερα κυκλοφορούν αρκετά ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα στην Ελλάδα. Σχεδόν στο σύνολό τους ανήκουν σε Επιχειρήσεις Κοινής Ωφέλειας (ΔΕΗ, ΟΤΕ, ΕΥΔΑΠ κ.λ.π.) ή σε Αρχές Τοπικής Αυτοδιοίκησης. Η Δημοτική Αστυνομία του Αμαρουσίου, για παράδειγμα, χρησιμοποιεί ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Αγοράστηκαν μέσα από Ευρωπαϊκά Προγράμματα κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους. Κυκλοφορεί επίσης στην Αθήνα και ένα ηλεκτροκίνητο φορτηγάκι Piaggio το οποίο αγοράστηκε από ιδιωτική εμπορική εταιρία και μεταφέρει σε καθημερινή βάση τα εμπορεύματά της. Είναι βέβαιο ότι θα υπήρχε πολύ μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων σε κυκλοφορία εάν η πολιτεία παρείχε κίνητρα αγοράς και χρήσης τους.

Η Διεθνής Ομοσπονδία Αυτοκινήτου ενθαρρύνει τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων

Οι αγώνες ταχύτητας αυτοκινήτων υπήρξαν πάντοτε το εργαστήριο μέσα στο οποίο οι κατασκευαστές σφυρηλατούσαν την εξέλιξη των αυτοκινήτων τους. Το ίδιο βέβαια θα συμβεί και με τα αυτοκίνητα νέας τεχνολογίας. Μόλις περάσουν στη φάση παραγωγής και αρχίσει η εξέλιξή τους ως εμπορικών προϊόντων πλέον, οι αγώνες αυτοί θα αναλάβουν αυτό το ρόλο και πάλι. Ήδη τα πρώτα μηνύματα έφθασαν. **Η Επιτροπή Ηλεκτρικών-Ηλιακών Αυτοκινήτων και Εναλλακτικών Πηγών Ενέργειας της Διεθνούς Ομοσπονδίας Αυτοκινήτου** αναβαθμίζεται στο ρόλο της και προετοιμάζει κανονισμούς αγώνων για αυτοκίνητα με εναλλακτικά καύσιμα. Γρήγορα φαίνεται ότι θα δούμε αγώνες αυτοκινήτων που θα κινούνται **με φυσικό αέριο, βιοκαύσιμα ή υδρογόνο**. Αρχικά τα αυτοκίνητα αυτά θα κινούνται με τους γνωστούς μας κινητήρες εσωτερικής καύσης αλλά αργότερα οι ηλεκτροκινητήρες θα αναλάβουν να κινούν τις σιωπηλές βολίδες στις πίστες από τις εξατμίσεις των οποίων απλώς θα βγαίνουν λίγοι υδρατμοί.

Τα συμπεράσματα από το συνέδριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης Οχημάτων Φυσικού Αερίου:



Αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς ο αριθμός των αυτοκινήτων που κινούνται με συμπιεσμένο φυσικό αέριο. Στην Ιταλία μόνο υπολογίζεται ότι κυκλοφορούν 380.000 αυτοκίνητα τα οποία εξυπηρετούνται από ένα δίκτυο 400 περίπου σταθμών ανεφοδιασμού. Η χρήση του φυσικού αερίου μειώνει κατά 20% περίπου τις εκπομπές αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του «θερμοκηπίου» κατά 85% περίπου τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου και μηδενίζει τις εκπομπές σωματιδίων (ντίζελ). Οι μεγάλες εταιρίες πετρελαίου διαθέτουν σήμερα σημαντικά αποθέματα φυσικού αερίου και επομένως είναι έτοιμες να οργανώσουν δίκτυα διάθεσής του. Μελλοντικά προβλέπεται η χρήση του για παραγωγή Υδρογόνου.

Παραγωγή Υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στην Ελλάδα

Το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας Κ.Α.Π.Ε. εγκαθιστά στο Αιολικό του Πάρκο μονάδα παραγωγής Υδρογόνου από **ηλεκτρόλυση νερού** χρησιμοποιώντας την ηλεκτρική ενέργεια των ανεμογεννητριών του. Η Ελλάδα μπαίνει επίσημα στον κατάλογο των χωρών που παράγουν υδρογόνο με απόλυτα **καθαρό περιβαλλοντικά τρόπο**. Τόσο η ΕΛΠΑ όσο και το Ελληνικό Ινστιτούτο Ηλεκτροκίνητων Οχημάτων βρίσκονται σε επικοινωνία με το Κ.Α.Π.Ε. ώστε με την πρόοδο του προγράμματος παραγωγής του Υδρογόνου να συνδυασθεί και πιλοτική εφαρμογή κίνησης αυτοκινήτων με ενεργειακά στοιχεία. Το Κ.Α.Π.Ε. θα μεριμνήσει ώστε να εγκατασταθεί στο χώρο και κατάλληλο γεμιστήριο δεξαμενών υπό πίεση.

Μελέτη της General Motors/Opel

Στις αρχές Ιουνίου δόθηκαν στη δημοσιότητα τα πρώτα αποτελέσματα μιας μεγάλης έρευνας που διεξάγεται από τον όμιλο General Motors/Opel με αντικείμενο τη συνολική προκαλούμενη έκλυση αερίων που δημιουργούν το φαινόμενο του «θερμοκηπίου», οι διάφοροι τύποι καυσίμων και οι διάφορες τεχνολογίες των αυτοκινήτων. Προσδιορίζονται, ποσοτικοποιούνται και προστίθενται όλες οι εκλύσεις, από την αρχική πηγή κάθε καύσιμης ύλης μέχρι την



τελική απολαβή του μηχανικού έργου από τους τροχούς του αυτοκινήτου.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι ενδιαφέροντα.

- Τα υβριδικά αυτοκίνητα παρουσιάζουν μικρότερη κατανάλωση καυσίμου, ανεξάρτητα της τεχνολογίας τους. Οι μειώσεις στη κατανάλωση είναι πολύ μεγαλύτερες όταν η σύγκριση γίνεται με συμβατικά αυτοκίνητα που κινούνται με κινητήρα εσωτερικής καύσης. Συγκρίσεις με αυτοκίνητα που κινούνται με ενεργειακά στοιχεία (Fuel Cells) δίνουν μικρές διαφορές λόγω της πολύ καλύτερης απόδοσης των ενεργειακών στοιχείων στις καταστάσεις λειτουργίας υπό μερικό φορτίο.
- Τα αυτοκίνητα ενεργειακών στοιχείων με καύσιμο υδρογόνο που παράγεται από αναμορφωμένο φυσικό αέριο παρουσιάζουν μικρότερες εκπομπές αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του «θερμοκηπίου» από τα συμβατικά αυτοκίνητα.
- Η πρώτη ύλη από την οποία παράγεται το φυσικό αέριο επιδρά σημαντικά στην ποσότητα αερίων του «θερμοκηπίου» που εκλύονται στην παραγωγή του.
- Μέγιστη μείωση των αερίων του «θερμοκηπίου» παρατηρείται στα αυτοκίνητα ενεργειακών στοιχείων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο υδρογόνο παραγόμενο από ανανεώσιμες πηγές.
- Τα αυτοκίνητα ενεργειακών στοιχείων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο τη μεθανόλη δεν παρουσιάζουν πλεονέκτημα συγκρινόμενα με τα συμβατικά αυτοκίνητα ή ακόμα και με τα αυτοκίνητα ενεργειακών στοιχείων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο τη βενζίνη.
- Η παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο, προκαλεί σημαντικές εκπομπές αερίων του «θερμοκηπίου» ανάλογες με το ενεργειακό μέσο που χρησιμοποιείται για την ηλεκτροπαραγωγή. Σχεδόν μηδενικές είναι οι εκπομπές αυτές όταν ο ηλεκτρισμός παράγεται από ανανεώσιμες πηγές.
- Τα αυτοκίνητα με κινητήρες εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν ως καύσιμο υγρό υδρογόνο παραγόμενο από φυσικό αέριο δεν εκπέμπουν καθόλου αέρια του



«θερμοκηπίου». Όμως η συνολική αλυσίδα παραγωγής και μεταφοράς του καυσίμου προκαλεί μεγαλύτερες εκπομπές τέτοιων αερίων από εκείνες που προκαλεί η αντίστοιχη αλυσίδα των συμβατικών αυτοκινήτων.

5.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

5.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ένας άλλος τομέας της ηλεκτροχημείας που μπορεί να συμβάλλει στον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι αυτός της εξαγωγής και παραγωγής μετάλλων.

Οι ηλεκτρολυτικές μέθοδοι παραγωγής των μετάλλων μας δίνουν αφενός μεν πολύ καθαρά προϊόντα και αφετέρου δεν προκαλείται επίπτωση στο περιβάλλον.

Στην περίπτωση της χρησιμοποίησης των πυρομεταλλουργικών διεργασιών παραγωγής μετάλλων ρυπαίνεται σοβαρά το περιβάλλον με σημαντικές ποσότητες SO_2 και SO_3 που βγαίνουν στην ατμόσφαιρα κατά τη φρύξη των ορυκτών. Αυτό αποφεύγεται τελείως αν για την παραγωγή των μετάλλων χρησιμοποιηθούν ηλεκτρολυτικές μέθοδοι ή μέθοδοι αναγωγής των οξειδίων τους με υδρογόνο που λαμβάνεται ηλεκτρολυτικά.

Σχεδόν όλα τα μέταλλα, εκτός του Fe, που και αυτός μπορεί να παραχθεί χωρίς ρύπανση του περιβάλλοντος, δι' αναγωγής των οξειδίων του με ηλεκτρολυτικό υδρογόνο, μπορούν σήμερα να ληφθούν ηλεκτρολυτικά.

Έτσι λαμβάνονται το Al, το Cd,, το Cr, το Co, ο Cu, ο Au, ο Pb, το Mg, το Mn, το Ni, ο Ag, το Na, ο Sn και ο Zn σε μεγάλες σχετικά ποσότητες.

Οι ηλεκτρολυτικές μέθοδοι παραγωγής μετάλλων πρόκειται στο μέλλον να βρουν ακόμη μεγαλύτερη εφαρμογή, δεδομένου ότι υπάρχει προοπτική και προγραμματισμός να λαμβάνονται αυτά από τα ιόντα τους που υπάρχουν στους ωκεανούς.

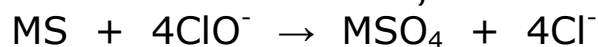
Περίληπτικά η διαδικασία παραγωγής μετάλλων με ηλεκτρολυτικές μεθόδους είναι η εξής:

Το Cl_2 που λαμβάνεται ηλεκτρολυτικά, υδρολυόμενο δίνει εύκολα υποχλωριώδη ανιόντα σύμφωνα με την αντίδραση:





Τα υποχλωριώδη ανιόντα αντιδρούν με το σουλφίδιο του μετάλλου Μ και δίνουνθειικό άλας:



Το θειικό άλας υφίσταται ηλεκτρόλυση και δίνει το μέταλλο Μ, σε πολύ καθαρή κατάσταση.

5.2.2 ΝΕΕΣ ΕΥΚΑΙΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΣΤΑ ΤΗΓΜΕΝΑ ΑΛΑΤΑ.

Περίληψη

Η ηλεκτρόλυση τηγμένων αλάτων είναι μία αποδεδειγμένη τεχνολογία για την εξαγωγή μετάλλων. Σε όλο τον κόσμο το αλουμίνιο παράγεται μ' αυτόν τον τρόπο. Οι μοναδικές ιδιότητες των τηγμένων αλάτων, τους κάνουν επίσης εξαιρετικά μέσα στα οποία μπορεί να γίνει επεξεργασία ποικίλων μορφών αποβλήτων. Το σημαντικό είναι ότι η ηλεκτρόλυση σε τηγμένα οξείδια είναι μια καθαρή τεχνολογία για την παραγωγή του αρχικού μετάλλου. Όμως στα πλαίσια της επεξεργασίας των αποβλήτων, η ηλεκτρόλυση των τηγμένων οξειδίων είναι μια διαδικασία που προσφέρει την προοπτική της αλλαγής του σθένους των βαρέων μετάλλων ενώ παράγεται καθαρό οξυγόνο σαν βασικό προϊόν της διαδικασίας. Εργαστηριακές δοκιμές σε θερμοκρασίες 1550 βαθμών, στη λάσπη χρωμικών αλάτων που διαλύεται σε ένα τηγμένο υλικό που αποτελείται από Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , και MgO , έχουν επιβεβαιώσει την ηλεκτροχημική παραγωγή του οξυγόνου σε μία ελεύθερη από άνθρακα άνοδο.

Εισαγωγή

Η ηλεκτρόλυση τηγμένων αλάτων είναι η ηλεκτρολυτική αποσύνθεση μιας ένωσης σε ένα τήγμα ιόντων. Το πρωταρχικό παράδειγμα αυτής της διαδικασίας μπορεί να βρεθεί στην παραγωγή του αλουμινίου.

Η ένωση αλουμίνα Al_2O_3 , που προέρχεται από τον ορυκτό βωξίτη, διαλύεται σε ένα τήγμα ιόντων, ένα διάλυμα πολλών συστατικών, του κρυόλιθου (Na_3AlF_6), φθοριδίου του αργιλίου (AlF_3) και φθοριδίου του ασβεστίου (CaF_2). Τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης είναι τηγμένο αργίλιο και διοξείδιο του άνθρακα. Το τελευταίο οφείλεται στην κατανάλωση του άνθρακα της ανόδου. Το αρχικό



αλουμίνιο παράγεται σε έναν αντιδραστήρα γνωστό ως στοιχείο Hall. Εναλλακτικά η ένωση που υποβάλλεται στην ηλεκτρολυτική αποσύνθεση μπορεί να προέλθει από τα απόβλητα. Η διαδικασία ηλεκτρόλυσης σε τηγμένα άλατα με την ικανότητά τους να διαλύουν υλικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες έναντι εκείνης της διαδικασίας σε υδατικά διαλύματα, μπορεί να είναι πολύ περισσότερο συμφέρουσα. Οι υψηλές διαλυτότητες οδηγούν σε υψηλές περιοριστικές πυκνότητες ρεύματος και αυτό στη συνέχεια οδηγεί σε υψηλές παραγωγικότητες.

5.2.3 Η ΑΝΑΓΚΗ ΓΙΑ ΤΗ ΝΕΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Η μετατροπή του μεταλλεύματος του σιδήρου σε τελικό χάλυβα είναι και τα δύο, ενέργεια και κεφάλαιο. Κατά συνέπεια οι προσπάθειες στη βελτίωση της διαδικασίας, έχουν στραφεί μέχρι τώρα πρώτιστα στη μείωση των λειτουργικών δαπανών μέσω της αύξησης της αποδοτικότητας. Πιο πρόσφατα η προσοχή, κατά ένα μεγάλο μέρος, έχει αρχίσει να μετατοπίζεται στις περιβαλλοντικές πτυχές του σιδήρου και της χαλυβουργίας προκειμένου να προσπαθήσει να συμμορφωθεί στους ακριβείς κανονισμούς. Η σημερινή χαλυβουργική τεχνολογία περιλαμβάνει τρεις βασικές λειτουργικές μονάδες: τη δημιουργία του κωκ, αναγωγή σε φούρνους φυσήματος και οξειδωση της περίσσειας του άνθρακα, με σημαντικές περιβαλλοντικές συνέπειες. Τα υποπροϊόντα σχηματισμού του κωκ περιλαμβάνουν πτητικά οργανικά υλικά, μονοξείδιο του άνθρακα καθώς και μοριακές εκπομπές. Τα υποπροϊόντα των φούρνων φυσήματος περιλαμβάνουν σκόνη από τους σωλήνες, σκουριά και απέραντες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Ο φούρνος οξυγόνου παράγει μεγάλες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα το οποίο πρέπει να καεί πριν τον αερισμό. Ο βιομηχανικός άνθρακας περιέχει θείο με αποτέλεσμα την έκλυση SO_2 και από τον σχηματισμό του κωκ και από τους φούρνους φυσήματος.

Μία προσπάθεια που γίνεται σήμερα στην Αμερική είναι η εφαρμογή ενός προγράμματος σιδηρουργίας που υποστηρίζει από κοινού, βιομηχανία και τμήμα ενέργειας της κυβέρνησης. Ο τεχνικός στόχος του προγράμματος είναι να συνδυάσει τις λειτουργίες των φούρνων κωκ και των φούρνων φυσήματος σε μία λειτουργική μονάδα έτσι ώστε το λειώσιμο να επιτελείται σε έναν κοινό αντιδραστήρα όπου



οξειδία του σιδήρου και γαιάνθρακες φορτώνονται και τα δύο στο ίδιο «λουτρό».

Υπάρχουν βέβαια σήμερα δύο εναλλακτικές λύσεις, ελεύθερες από τη χρήση του άνθρακα, στη σύγχρονη χαλυβουργική τεχνολογία. Άμεση αναγωγή με το υδρογόνο και ηλεκτρολυτική εξαγωγή από υδατικό διάλυμα. Οι εκτιμήσεις ασφάλειας κάνουν το υδρογόνο μη ελκυστικό, ενώ η ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος υποφέρει από χαμηλή παραγωγικότητα.

Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα υποστηρίζεται μια νέα διαδικασία για την παραγωγή του σιδήρου: διαλυμένα οξειδία του σιδήρου, σε ένα διάλυμα τηγμένων οξειδίων, αποσυντίθενται ηλεκτρολυτικά παράγοντας καθαρό υγρό σίδηρο και αέριο οξυγόνο. Η ηλεκτρόλυση τηγμένων οξειδίων έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν αλλά στηρίχθηκε στη χρήση ανόδου άνθρακα, ο οποίος καταναλώνεται στην πορεία, παράγοντας μ' αυτόν τον τρόπο μονοοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα ως υποπροϊόντα. Κατά συνέπεια η ανακάλυψη μιας αδρανούς ανόδου είναι επιτακτική στη διευκόλυνση της ηλεκτρολυτικής αποκατάστασης του σιδήρου από ηλεκτρολύτη τηγμένων οξειδίων χωρίς την παραγωγή υποπροϊόντων CO/CO₂. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες η ηλεκτρολυτική χαλυβουργική τεχνολογία πλεονεκτεί έναντι της συμβατικής τεχνολογίας. Δεν υπάρχει καμία ανάγκη για χρήση φούρνων κωκ και φούρνων φυσήματος. Αυτό αποκλείει την έκλυση τέτοιων αποβλήτων από τη διαδικασία. Επιπλέον, δεδομένου ότι η κύρια πηγή θείου στο χάλυβα είναι το θείο που περιέχεται στο βρώμικο βιομηχανικό άνθρακα, η απουσία από τη διαδικασία του άνθρακα, σημαίνει ότι ο ηλεκτρολυτικός χάλυβας δεν περιέχει θείο.

Υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα. Η υψηλή διαλυτότητα των οξειδίων του σιδήρου στα τηγμένα οξείδια διευκολύνει την παραγωγική διαδικασία και πετυχαίνεται μεγάλη παραγωγικότητα που σχετίζεται άμεσα με την πυκνότητα ισχύος του ηλεκτρολυτικού στοιχείου.

Τρεις είναι οι λόγοι εξ' αιτίας των οποίων δεν έχουν ακόμα εκμεταλλευτεί τα τηγμένα οξείδια ως ηλεκτρολύτες στη χαλυβουργική ηλεκτρολυτική τεχνολογία.

- 1) Ο άνθρακας είναι φτηνός και δεν υπήρχε μέχρι πρότινος καμία ποινική ρήτρα που να σχετίζεται με εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα.



- 2) Η βάση δεδομένων είναι ανεπαρκής. Υπάρχουν πολύ λίγα δεδομένα σχετικά με πληροφορίες που αφορούν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των τηγμένων οξειδίων
- 3) Υπάρχουν πολλά υλικά προβλήματα που σχετίζονται με τα συστατικά του ηλεκτρολυτικού στοιχείου. Τέτοια όπως: ποια θα είναι τα υλικά των συστατικών ανόδου, καθόδου και περιβλήματος του στοιχείου.

Ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο ως γνωστό, είναι μια συσκευή που επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικής ενέργειας με σκοπό την επίτευξη μιας χημικής διεργασίας. Αυτή επιτελείται μέσω της μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, κατά μήκος ενός ιονικού αγωγίμου ηλεκτρολυτικού υγρού. Ο ηλεκτρολύτης σ' αυτό το σύστημα είναι ένα πολυσυστατικό διάλυμα αποτελούμενο από οξείδια σιδήρου και άλλα οξείδια, τέτοια όπως πυριτίου και ασβεστίου. Η κάθοδος είναι μια λίμνη τηγμένου σιδήρου στον πυθμένα του στοιχείου. Στην διεπαφή των υγρών μετάλλου και ηλεκτρολύτη, η ηλεκτροχημική αναγωγή του σιδήρου ακολουθεί την παρακάτω αντίδραση:



Η προέλευση των Fe^{2+} είναι τα οξείδια του σιδήρου, που έχουν διαλυθεί μέσα στον ηλεκτρολύτη τηγμένων οξειδίων και διαχωρίζονται σε κατιόντα Fe^{2+} και ανιόντα O^{2-} . Ο υγρός σίδηρος που παράγεται ενσωματώνεται άμεσα στη λίμνη μετάλλου χωρίς να χρειάζεται να μετακινηθεί σε κάποιο άλλο τμήμα μέσα στο στοιχείο. Κατά συνέπεια καθώς η αντίδραση προχωρά, αυξάνει η ποσότητα του υγρού σιδήρου. Τα τοιχώματα του τμήματος του στοιχείου όπου συλλέγεται ο σίδηρος πρέπει να είναι φτιαγμένα από αδρανές υλικό και να είναι καλός αγωγός ηλεκτρονίων. Στην κορυφή του στοιχείου είναι η άνοδος η οποία λειτουργεί ως τρέχων τροφοδότης. Η άνοδος θα πρέπει να είναι χημικά αδρανής με σκοπό να στηρίξει την οξειδωση των O^{2-} σύμφωνα με την αντίδραση:



Η άνοδος γίνεται μια πηγή ηλεκτρονίων και το οξυγόνο εμφανίζεται με μορφή φουσαλίδων.



Για να συνοψίσουμε μπορούμε να πούμε ότι η ηλεκτρολυτική χαλυβουργία έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- 1) εξαλείφει πλήρως την ανάγκη για ύπαρξη του άνθρακα στην όλη διαδικασία
- 2) περιβαλλοντικά δεν ρυπαίνει αφού δεν εκπέμπονται $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{SO}_2$
- 3) ύπαρξη λιγότερων λειτουργικών μονάδων άρα πιο οικονομική από τη συμβατική χαλυβουργική τεχνολογία
- 4) απαιτεί λιγότερη ενέργεια από τη συμβατική τεχνολογία
- 5) παράγει υψηλής καθαρότητας υγρό μέταλλο ελεύθερο από ποσότητες άνθρακα και θείου
- 6) είναι μια συνεχής διαδικασία
- 7) βασίζεται σε μια τεχνολογία με την οποία η βιομηχανία μετάλλων εξοικειώνεται (ηλεκτρόλυση τηγμένων αλάτων)

Προκειμένου να παρασχεθούν οι επιστημονικές υποστηρίξεις μιας τέτοιας διαδικασίας για την ηλεκτρολυτική χαλυβουργία η φυσικοχημεία των διαφόρων τηγμένων οξειδίων είναι κάτω από μελέτη. Αυτά τα τηγμένα οξείδια αποτελούν υποψήφιους ηλεκτρολύτες για τέτοιες διαδικασίες επειδή καλύπτουν τις ακόλουθες απαιτήσεις:

- 1) είναι άριστοι διαλύτες για τα οξείδια των μετάλλων όπως τα οξείδια του σιδήρου και τα οξείδια του χρωμίου
- 2) διαχωρίζονται σε ιόντα. Με σκοπό να επιτευχθεί η ηλεκτρόλυση θα πρέπει να είναι αγωγοί ιόντων
- 3) έχουν σχετικά χαμηλές πιέσεις ατμού ακόμα και στις υψηλές θερμοκρασίες για παραγωγή υγρού μετάλλου
- 4) είναι μη τοξικοί και δεν παρουσιάζουν κανένα σημαντικό κίνδυνο στη βιομηχανική χρήση ή στη διάθεση

5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΣΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

5.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού και οι αυξανόμενες βιομηχανικές απαιτήσεις έχουν οδηγήσει σε μία κατάσταση όπου η προστασία του περιβάλλοντος έχει γίνει ένα σημαντικό ζήτημα και κρίσιμος παράγοντας για τη μελλοντική ανάπτυξη των βιομηχανικών



διαδικασιών οι οποίες πλέον θα πρέπει να καλύψουν τις απαιτήσεις της βιώσιμης ανάπτυξης. Η ηλεκτροχημεία προσφέρει τις ελπιδοφόρες προσεγγίσεις για την πρόληψη της ρύπανσης που οφείλεται στις βιομηχανικές διαδικασίες. Το βασικό πλεονέκτημα των ηλεκτροχημικών διαδικασιών στην αντιμετώπιση και πρόληψη της ρύπανσης είναι ότι το βασικό αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται, δηλαδή το ηλεκτρόνιο, είναι ένα καθαρό αντιδραστήριο. Οι στρατηγικές που εφαρμόζονται περιλαμβάνουν και τα δύο και επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων και την ανάπτυξη νέων διαδικασιών για παραγωγή προϊόντων με λιγότερες επιβλαβείς επιδράσεις.

➤ **Καθοδική και ανοδική επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων :**

Αυτή περιλαμβάνει όλες τις τεχνικές όπου τοξικά μέταλλα αφαιρούνται από αέρια, υγρά ή και στερεά, σε ένα τελικό στάδιο μιας βιομηχανικής διαδικασίας

➤ **Ολοκληρωμένη διαδικασία περιβαλλοντικής προστασίας:**

Αυτή περιλαμβάνει ανακύκλωση πολύτιμων υλικών και αντικατάσταση των διαδικασιών που παράγουν απόβλητα, με μία καθαρότερη ηλεκτροχημική τεχνολογία, με μικρή ή και καθόλου παραγωγή αποβλήτων.

Η απομάκρυνση και η καταστροφή των ρυπογόνων ουσιών μπορεί να πραγματοποιηθεί άμεσα ή έμμεσα με ηλεκτροχημικές διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, χωρίς συνεχή τροφοδότηση στο στοιχείο των οξειδοαναγωγικών χημικών ουσιών. Επιπρόσθετα η υψηλή επιλεκτικότητα πολλών ηλεκτροχημικών διαδικασιών βοηθάει στην αποτροπή της παραγωγής ανεπιθύμητων υποπροϊόντων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις πρέπει να αντιμετωπιστούν όπως τα απόβλητα.

Οι παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων είναι:

- με βιολογικές μεθόδους, οι οποίες μπορεί να περιλαμβάνουν και ένα αρχικό χημικό στάδιο.
- με καύση, εάν τα προϊόντα μπορούν να ληφθούν σε στερεά μορφή.
- με υγειονομική ταφή έπειτα από κάποια χημική επεξεργασία.



Τα πλεονεκτήματα της βιολογικής επεξεργασίας είναι γενικά γνωστά όπως επίσης και οι περιορισμοί που αυτή έχει λόγω της υψηλής Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) η οποία τη χαρακτηρίζει ή της ενδεχόμενης παρουσίας πολύ τοξικών ενώσεων. Επιπρόσθετα, η ενδεχόμενη παρουσία ανόργανων ενώσεων, όπως για παράδειγμα βαρέων μετάλλων, είναι δυνατόν να προκαλέσουν μείωση της βακτηριδιακής δράσης. Παράλληλα, η καύση οργανικών ενώσεων είναι δυνατό να προκαλέσει το σχηματισμό τοξικών προϊόντων, τα οποία μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα από τα αέρια της καύσης. Επίσης η παρουσία διαβρωτικών μέσων, συχνά δημιουργεί προβλήματα στα υλικά και στα επιμέρους μέρη των κλιβάνων.

Η ηλεκτροχημική αποικοδόμηση (με άμεση ή έμμεση οξείδωση) και η ηλεκτροκατάλυση των επικίνδυνων λυμάτων παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα συγκρινόμενες με την καύση και τη βιολογική επεξεργασία καθώς:

- μπορούν να αντιμετωπίσουν τα ιδιαιτέρως τοξικά απόβλητα.
- εφαρμόζονται σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση
- είναι φιλικές προς το περιβάλλον καθώς χρησιμοποιούν μόνο ηλεκτρική ενέργεια
- η κατανάλωση ενέργειας εξαρτάται μόνο από τη Χημική Απαίτηση σε Οξυγόνο (COD)
- η όλη διαδικασία μπορεί να τερματιστεί απλώς με διακοπή της παροχής ενέργειας
- είναι ασφαλείς και οικονομικές τεχνικές

Τα ελκυστικά πλεονεκτήματα των ηλεκτροχημικών διαδικασιών είναι γενικά:

- **Μεταβλητότητα:** άμεση ή έμμεση οξείδωση και αναγωγή, φάση διαχωρισμού, συγκέντρωση ή διάλυση, δυνατότητα εφαρμογής με πολλούς τρόπους σε ποικίλες μορφές ρύπανσης σε αέρια, υγρά και στερεά υλικά και διαδικασίες επεξεργασίας σε μικρούς μέχρι και τεράστιους όγκους αποβλήτων.
- **Ενεργειακή αποδοτικότητα:** οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες έχουν απαιτήσεις λειτουργίας χαμηλότερης θερμοκρασίας απ’



ότι οι αντίστοιχες μη ηλεκτροχημικές διαδικασίες επεξεργασίας π.χ η θερμική αποτέφρωση. Τα ηλεκτρόδια και τα στοιχεία μπορούν να σχεδιαστούν ώστε να ελαχιστοποιήσουν τις ενεργειακές απώλειες.

- **Ευπείθεια στην αυτοματοποίηση:** δυναμικά ηλεκτρόδια και ηλεκτροχημικά στοιχεία είναι σχεδιασμένα κατάλληλα για τη διευκόλυνση αυτοματοποίησης της διαδικασίας.
- **Κόστος αποτελεσματικότητας:** τα ηλεκτροχημικά στοιχεία και οι περιφερειακές συσκευές είναι σε γενικές γραμμές απλά στην κατασκευή τους και, εάν σχεδιαστούν κατάλληλα είναι επίσης και ανέξοδα.

Οι μέθοδοι και η εμπειρία εξασφαλίζουν σε σημαντικό βαθμό τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων αποτελεσματικών μεθόδων καθαρισμού και επεξεργασίας με βιομηχανικό ενδιαφέρον οι οποίες κατά περίπτωση μπορούν να προσαρμοστούν και στο είδος της τοξικότητας που υπάρχει στα απόβλητα. Για παράδειγμα τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να υπάρχουν:

- όταν οι επικίνδυνες ενώσεις που περιέχονται στα λύματα αποικοδομούνται σε λιγότερο επιβλαβή προϊόντα χωρίς όμως να διασπώνται εντελώς, για παράδειγμα σε διοξείδιο του άνθρακα
- όταν τα προϊόντα που προκύπτουν περιέχουν είτε ποσά ενώσεων υψηλής τοξικότητας ή υλικά που δεν είναι δυνατό να βιο-αποικοδομηθούν
- όταν τα λύματα περιέχουν άλατα, PCB, κυανιούχες ή νιτρώδεις ενώσεις, φαινόλες ή επιφανειοδραστικές ουσίες
- όταν περιέχουν τοξικά οργανικά υλικά σε συνδυασμό με βαρέα μέταλλα τα οποία πρέπει να ανακτηθούν. Σε αυτήν την περίπτωση οι οργανικές ενώσεις μπορούν να αποικοδομηθούν στην άνοδο και τα μέταλλα να ανακτηθούν στην κάθοδο χρησιμοποιώντας τον ίδιο ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα.

Η ηλεκτροχημική τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί μέχρι σήμερα αξιοποιείται προς το παρόν για την αντιμετώπιση όλων των προβλημάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω και επιπλέον για την επιτόπια (in-situ) παραγωγή χλωρίου, τη δημιουργία όζοντος, την



παράλληλη μείωση της Χημικής Απαίτησης σε Οξυγόνο κ.α., από κάθε προϊόν.

Επιπρόσθετα μια άλλη βιομηχανική εφαρμογή της ηλεκτροχημείας είναι η κατεργασία των λυμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα καθώς και σε λίπη ή υδρογονάνθρακες. Οι αντίστοιχες μέθοδοι καθαρισμού που είναι δυνατόν να αναπτυχθούν περιλαμβάνουν:

- Μείωση της αλατότητας (άλατα αμμωνίου, νατρίου, θειώδη, φωσφορικά κλπ.) σε χρήσιμα υδατικά προϊόντα.
- Ανάκτηση των οξέων και των αλκαλίων από διαλύματα αλάτων (π.χ. θειϊκού οξέος και καυστικού νατρίου από διάλυμα θειϊκού νατρίου).

Τέλος δύο από τους σημαντικότερους τομείς σε αυτόν τον κλάδο περιλαμβάνουν την ηλεκτροαπόθεση και την ανάκτηση βαρέων μετάλλων. Οι ειδικότερες εφαρμογές περιλαμβάνουν κυρίως δύο πεδία:

1. Την ανάπτυξη ηλεκτροχημικών διαδικασιών για την ανακύκλωση και την ανάκτηση μετάλλων όπως ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn) και το νικέλιο (Ni) από δευτερογενή προϊόντα σε όσο το δυνατόν πιο μεγάλη καθαρότητα. Αποτελεί λιγότερο ρυπογόνα τεχνική σε σύγκριση με την κλασική πυρομεταλλουργία καθώς αποφεύγονται οι εκπομπές αερίων, θείου και μεταλλικών σωματιδίων.

2. Την ανάκτηση βαρέων μετάλλων από λύματα, κάτι το οποίο αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα της ρύπανσης του περιβάλλοντος σήμερα, λόγω της υψηλής τοξικότητας που παρουσιάζουν και των συσσωρευτικών τους ιδιοτήτων. Η κύρια οδός παραγωγής τέτοιων λυμάτων είναι διάφορες βιομηχανικές διεργασίες στη μεταλλουργία, τις επικαλύψεις, τις βαφές, την κατασκευή μπαταριών κ.λ.π.

Η υπάρχουσα τεχνογνωσία μπορεί να πλέον να προσφέρει λύσεις και σε θέματα όπως το φινίρισμα μεταλλικών επιφανειών, η ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων που περιέχονται σε υλικά ορισμένων κατηγοριών, (για παράδειγμα ο άργυρος στα φωτογραφικά) και η αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών.

Η ανάκτηση μετάλλων σε τέτοιου είδους διεργασίες είναι δυνατή μέσω της εναπόθεσής τους στην κάθοδο του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα. Ο τύπος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται κάθε



φορά σχετίζεται με την αξία του μετάλλου αλλά και τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Επίσης ο σχεδιασμός της διαδικασίας θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη και την πιθανότητα ανακύκλωσης του υλικού σε μεταλλική μορφή ή ως διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης. Για την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων συνήθως χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες ανοικτού τύπου. Αυτή η γεωμετρία διευκολύνει τη μαζική λήψη του μετάλλου. Συνηθισμένες τιμές συγκέντρωσης στα διαλύματα που διατίθενται για επεξεργασία είναι στην περιοχή των 1-1000ppm. Αυτές οι τιμές όμως απαιτούν την εφαρμογή χαμηλής πυκνότητας ηλεκτρικού ρεύματος στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν οι παραδοσιακοί αντιδραστήρες. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η ανάπτυξη ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων οι οποίες θα είναι σε θέση να ανακτήσουν το υλικό με σημαντική απόδοση ακόμη και σε τέτοιες χαμηλές συγκεντρώσεις. Για το λόγο αυτό οι πρόσφατες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί περιλαμβάνουν:

1. Τη χρήση τρισδιάστατων ηλεκτροδίων. Το είδος αυτό των ηλεκτροδίων (πορώδη, σφαιρική εναπόθεση υλικού κλπ.) χαρακτηρίζεται από μεγάλη επιφάνεια η οποία επιτρέπει τη χρήση υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος και κατά συνέπεια αυξάνει την απόδοση.

2. Αύξηση της μεταφοράς μάζας μέσω της δημιουργίας στροβιλισμών στο διάλυμα.

Βρίσκεται ήδη σε λειτουργία στην Ισπανία μια πιλοτική εγκατάσταση πλήρως εξοπλισμένη και διαθέτει όλη την απαιτούμενη υποδομή για την ανάπτυξη κάθε σχετικής τεχνολογίας σε προβιομηχανικό στάδιο αλλά και υπό κλίμακα. Τα αποτελέσματα των δοκιμών μέχρι σήμερα έχουν αποδείξει τον καινοτομικό χαρακτήρα των διαδικασιών που έχουν αναπτυχθεί καθώς αποφεύγονται πολλά από τα μειονεκτήματα των παραδοσιακών μεθόδων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η συγκεκριμένη τεχνογνωσία παρουσιάζει ενδιαφέρον

- Για βιομηχανίες οι οποίες παράγουν λύματα με υψηλή συγκέντρωση ρύπων, όπως είναι οι κλωστοϋφαντουργίες, οι βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλου, η χημική βιομηχανία κλπ.
- Συμβουλευτικές εταιρίες τεχνολογιών περιβάλλοντος οι οποίες θα ήθελαν να προσθέσουν καινούρια τεχνογνωσία στις υπηρεσίες που παρέχουν.



Εκτός απ' αυτά τα πλεονεκτήματα, οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες είναι ετερογενούς φύσεως, πράγμα που σημαίνει ότι οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στη διεπαφή των ηλεκτροδίων και ενός ιοντικού αγωγίμου μέσου, δηλαδή του ηλεκτρολύτη. Αυτό υπονοεί ότι η απόδοση των ηλεκτροχημικών διαδικασιών μπορεί να πάσχει από περιορισμούς μεταφοράς μάζας και του μεγέθους της περιοχής των ειδικών ηλεκτροδίων. Ένα άλλο κρίσιμο σημείο είναι η χημική σταθερότητα των συστατικών του ηλεκτροχημικού στοιχείου που βρίσκονται σε επαφή με ένα επιθετικό μέσο και η μακροπρόθεσμη σταθερότητα και δραστηριότητα των ηλεκτροδίων λόγω της φύσης του υλικού τους.

Οι εφαρμογές της ηλεκτροχημείας στην προστασία του περιβάλλοντος έχουν ήδη βρεθεί στην κορυφή πολλών επιστημονικών αναφορών και άρθρων. Επιπλέον τα πλεονεκτήματα των ηλεκτροχημικών διαδικασιών, παίζουν ένα σημαντικό ρόλο κλειδί στην τεχνολογία ανίχνευσης της ρύπανσης. Ηλεκτροχημικές τεχνικές για έλεγχο και ανίχνευση επιπέδων ρύπανσης, στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος απαιτούνται για την αυτοματοποίηση των διαδικασιών.

5.3.2. ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τα βιομηχανικά απόβλητα από διαφορετικές βιομηχανικές μονάδες, τέτοιες όπως βιομηχανίες επιμετάλλωσης, επεξεργασίας και ανάπτυξης φωτογραφικού υλικού, παραγωγής μπαταριών κ.λ.π., απαιτούν ειδική πρόσθετη επεξεργασία για την απομάκρυνση τοξικών μεταλλικών ιόντων ή την ανακύκλωση πολύτιμων υλικών. Εξ' αιτίας των αυξανόμενων αυστηρότερων κανονισμών για τον καθαρισμό των λυμάτων και αποβλήτων, τα όρια της επιτρεπτής συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων στα απόβλητα έχει μειωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Δύο από τις χώρες που έχουν υιοθετήσει αυτά τα χαμηλά όρια των επιτρεπόμενων ουσιών στα απόβλητα είναι η Γερμανία και η Ελβετία.

Τα κατακρημνισμένα μεταλλικά ιόντα αντικαθίστανται από μεταλλικά ιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών και σε πολλές περιπτώσεις τα περιεχόμενα άλατα αποτρέπουν την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίηση του νερού. Επιπλέον το κόστος καταστροφής της λάσπης αποβλήτων που περιέχει τοξικά μέταλλα έχει δραματικά

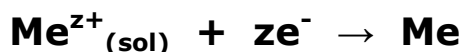


αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Δαπανηρά μέτρα είναι επίσης απαραίτητα για να αποφευχθεί η μόλυνση των υπόγειων νερών με τοξικά μεταλλικά ιόντα που εισήλθαν στο έδαφος με το νερό της βροχής. Οι συμβατικές τεχνικές ιοντικής αποφόρτισης σαν μια εναλλακτική λύση είναι μεγάλης σημασίας αλλά αυτές οι μέθοδοι είναι συχνά δαπανηρές και σε μερικούς τύπους αποβλήτων οι απαραίτητες ρητίνες ιοντικής αποφόρτισης δεν είναι κατάλληλες για όλα τα μέταλλα. Αυτή η κατάσταση αποτέλεσε το κίνητρο για την ανάπτυξη νέων αποτελεσματικών διεργασιών για την επεξεργασία λυμάτων και αποβλήτων.

A. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Δεδομένου ότι τα περισσότερα από τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να αφαιρεθούν με καθοδική εναπόθεση, ηλεκτροχημικές διεργασίες έχουν αναπτυχθεί, μερικές από τις οποίες είναι εμπορικής σημασίας και χρησιμοποιούνται ήδη στη βιομηχανία.

Η αφαίρεση ενός μεταλλικού ιόντος Me^{z+} από υδατικά απόβλητα βασίζεται στην καθοδική εναπόθεση του μετάλλου σύμφωνα με μια αναγωγική αντίδραση:



Υπάρχουν πολλά προβλήματα επιλογής και σχεδιασμού του κατάλληλου ηλεκτροχημικού στοιχείου, που έχουν να κάνουν με την απόδοση λειτουργίας του δηλαδή τη σχέση χρόνου απόθεσης μετάλλου και κατανάλωσης αντίστοιχης ενέργειας για τη λειτουργία. Ο σχεδιασμός και η κατασκευή ενός ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων και αποκατάστασης μετάλλων είναι πρώτιστης σημασίας για την αύξηση της αποδοτικότητας της διαδικασίας που θα την καταστήσει έτσι συμφέρουσα στην πράξη.

B. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ

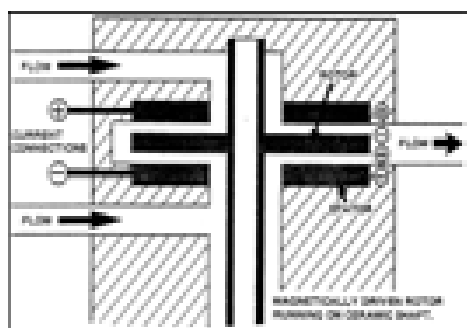
Διαφορετικοί τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων έχουν κατασκευαστεί τα τελευταία χρόνια. Τα αποδοτικά σχέδια στοιχείων κατευθύνθηκαν στην ικανοποίηση της σχέσης χρόνου και χώρου παραγωγής και



αντίστοιχης κατανάλωσης ενέργειας για αύξηση απόδοσης. Με βάση τέτοιου είδους κριτήρια τα ηλεκτροχημικά στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- **Βελτιωμένης μαζικής μεταφοράς:** με χρήση ηλεκτροδίων σε κίνηση ή χρησιμοποιώντας υποστηρικτές ανακίνησης σε μία μικρή σχετικά ηλεκτροδιακή περιοχή, σχετικά με το δεδομένο όγκο του στοιχείου. Παραδείγματα τέτοιων στοιχείων είναι τα Pump στοιχεία, Chemelec στοιχεία, ECO στοιχεία, Beat στοιχεία ράβδων και στοιχεία παλλόμενων ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών.
- **Προσπάθειες να προσαρμοστεί η μεγάλη περιοχή ηλεκτροδίων** σε ένα μικρό όγκο στοιχείου οδήγησε στο σχεδιασμό στοιχείων όπως το στοιχείο πολλαπλών καθόδων (multiple-cathode cell), το Swiss-rod στοιχείο και το στοιχείο εκτεταμένης επιφάνειας ηλεκτρόλυσης (ESE – extended surface electrolysis).
- **Βελτιωμένοι συντελεστές μαζικής μεταφοράς και διευρυμένοι ειδικοί χώροι ηλεκτροδίων** παρέχονται με τη χρήση των τρισδιάστατων ηλεκτροδίων. Παραδείγματα τέτοιων είναι το Porous flow-through στοιχείο, το RETEC στοιχείο, το packed-bed στοιχείο, το fluidized bed στοιχείο και το rolling tube στοιχείο.

Ο σχεδιασμός των τρισδιάστατων ηλεκτροδίων παρέχει όχι μόνο μία μεγάλη ειδική ηλεκτροδιακή επιφάνεια, αλλά επίσης μεγάλη ποσότητα μεταφερόμενης μάζας.



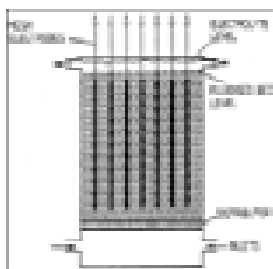
Pump cell

Το Pump στοιχείο είναι περιστρεφόμενο ανάλογα με την τριχοειδή ρωγμή του στοιχείου. Αν και το στοιχείο αυτό δεν έχει ακόμα υιοθετηθεί σε βιομηχανική κλίμακα είναι ενδιαφέρον για τις αρχές λειτουργίας του. Αποτελείται από δύο στατικούς ηλεκτροδιακούς δίσκους, με τις τρέχουσες συνδέσεις και έναν διπολικό περιστρεφόμενο

δίσκο ενδιάμεσα. Ο ηλεκτρολύτης ρέει ακτινωτά από τον κεντρικό σωλήνα στην εξωτερική περιφέρεια. Το πλεονέκτημα αυτού του



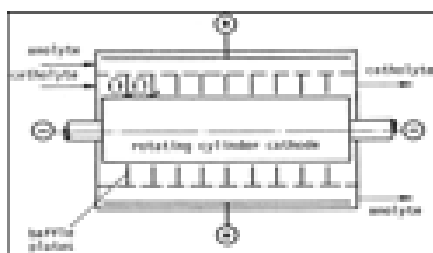
σχεδίου είναι ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μπορεί να ελεγχθεί ανεξάρτητα από τη ροή ηλεκτρολυτών και το χρόνο παραμονής του διαλύματος.



Chemelec cell

Το Chemelec στοιχείο χρησιμοποιεί ένα ρευστοποιημένο υλικό από σφαιρίδια γυαλιού ως υποστηρικτικές ανατάραξης με σκοπό να βελτιώσουν τη μαζική μεταφορά στα ηλεκτρόδια τα οποία αποτελούνται από επεκτανόμενα μεταλλικά φύλλα. Ο χρόνος παραμονής και ο βαθμός μετατροπής ανά πέρασμα είναι σχετικά χαμηλός. Αυτό το στοιχείο είναι κατάλληλο για προ-

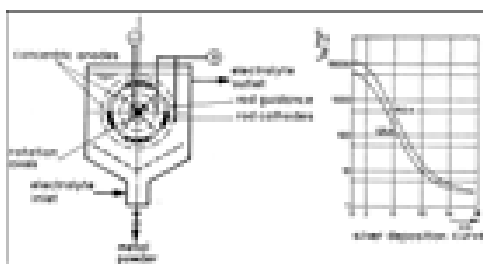
επεξεργασία ή διαδικασίες ανακύκλωσης και χρησιμοποιείται συνήθως στις βιομηχανίες επιμετάλλωσης



Το RCE στοιχείο είναι μια άλλη διαμόρφωση που επιτυγχάνει υψηλή μεταφορά μάζας με ηλεκτρόδια περιστρεφόμενων κυλίνδρων και ένα μικρό χάσμα μεταξύ των κυλίνδρων ανόδου και καθόδου. Το είδος αυτό του στοιχείου επιτρέπει τις διαδικασίες εναπόθεσης μετάλλων να πραγματοποιηθούν με υψηλές

ταχύτητες ακόμα και σε αραιά διαλύματα.

Το ECO στοιχείο σχεδιάστηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες και έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα. Ένας μοναδικός περιστρεφόμενος κύλινδρος διαμέτρου περίπου 50 cm εξυπηρετεί ως κάθοδος όλες τις αίθουσες. Τα στοιχεία αυτά έχουν υψηλό βαθμό μετατροπής.

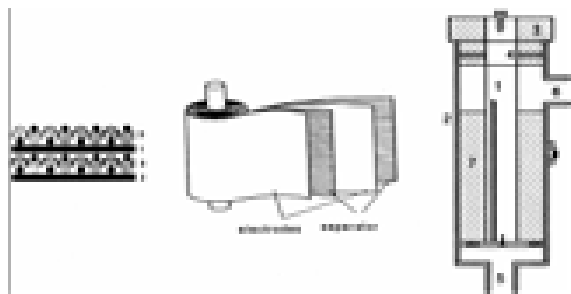


BEAT ROD Cell

Ένα κύτταρο ειδικού σχεδιασμού είναι το **Beat rod cell** που χρησιμοποιείται σε μικρές μονάδες επιμετάλλωσης. Οι ράβδοι καθόδου που στηρίζονται στη δεξαμενή ηλεκτρόλυσης περιστρέφονται αργά μέσα σε έναν



δακτυλοειδή τύπο αίθουσας. Οι ράβδοι είναι τοποθετημένοι ώστε να χτυπούν ο ένας τον άλλο.



SWISS ROLE cell

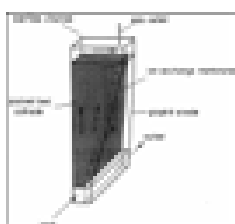
Ένας αποδοτικός τρόπος λειτουργίας που συνδυάζει μια μεγάλη περιοχή ηλεκτροδίων σε έναν μικρό σχετικά όγκο στοιχείου είναι το **Swiss role στοιχείο**. Περιέχει λεπτά μεταλλικά φύλλα αλουμινίου που διαχωρίζονται από πλαστικό διαπερατό πλέγμα.

Αυτό έχει μεγάλη αποδοτικότητα η οποία μπορεί να αυξηθεί χρησιμοποιώντας διάτρητα ηλεκτρόδια, σχηματίζοντας έτσι τη δομή των τρισδιάστατων ηλεκτροδίων.

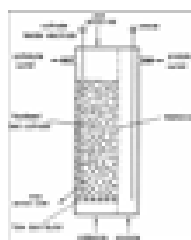
Ένα άλλο σχέδιο που χρησιμοποιεί τα ηλεκτρόδια πλέγματος αντί τα φύλλα αλουμινίου είναι γνωστά ως **κύτταρα ESE**. Αυτά τα κύτταρα εφαρμόζονται επιτυχώς σε βιομηχανική κλίμακα για τον καθαρισμό από το χαλκό που περιέχουν τα απόβλητα αποχέτευσης.

Ένα αρκετά αποδοτικό εμπορικό στοιχείο που χρησιμοποιείται για την κατεργασία ύδατος αποβλήτων είναι το **RETEC στοιχείο**. Περιέχει 6-50 τρισδιάστατα ηλεκτρόδια. Αυτοί οι κάθοδοι έχουν συνολική δραστική επιφάνεια περίπου 15 φορές την γεωμετρική τους επιφάνεια. Ανάμεσα σε κάθε ζευγάρι καθόδων τοποθετείται μία σταθερή άνοδος που είναι ντυμένη με πλέγμα τιτανίου. Το στοιχείο αυτό χρησιμοποιείται σε κλειστά συστήματα ανακύκλωσης νερού στις βιομηχανίες επιμετάλλωσης με εφαρμογές παρόμοιες με εκείνες του Chemelec στοιχείου.

Δύο άλλα είδη στοιχείων με τρισδιάστατα ηλεκτρόδια που αυξάνουν την απόδοση της επεξεργασίας είναι τα παρακάτω



PACKED BED cell



FLUIDISED BED cell



5.3.3 ΑΝΟΔΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Η ανοδική οξείδωση είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την επεξεργασία των οργανικών ουσιών στα απόβλητα. Ο κύριος στόχος στην όλη διαδικασία είναι να οξειδωθούν οι οποιεσδήποτε οργανικές ουσίες των αποβλήτων σε H_2O και σε CO_2 .

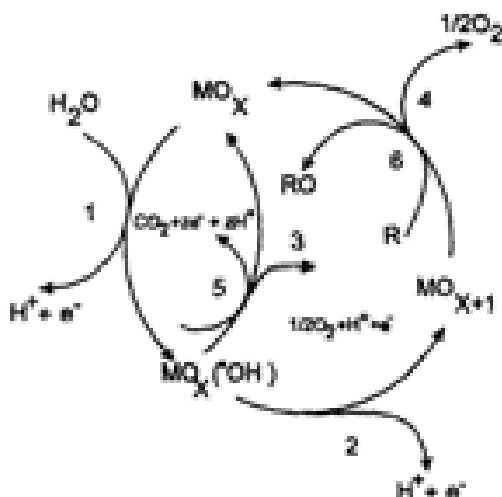
Δύο διαφορετικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για αυτή τη διαδικασία:

- **Άμεση ανοδική οξείδωση**, όπου οι οργανικές ουσίες είναι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και
- **Έμμεση οξείδωση**, όπου ένας μεσολαβητής, για παράδειγμα Ag^{2+} , παράγεται ηλεκτροχημικά για να φέρει εις πέρας την οξείδωση.

Άμεση ανοδική οξείδωση: Δύο διαφορετικά μονοπάτια έχουν περιγραφεί βιβλιογραφικά για την άμεση ανοδική οξείδωση των ανεπιθύμητων οργανικών ουσιών :

- **Η ηλεκτροχημική μετατροπή** η οποία μετατρέπει μόνο τους τοξικούς μη βιοαποικοδομήσιμους ρύπους σε βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες έτσι ώστε μετά την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας να μπορεί να ακολουθήσει η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων.
- **Η ηλεκτροχημική καύση** η οποία οδηγεί στην αποικοδόμηση των τοξικών οργανικών ενώσεων σε CO_2 και H_2O και δεν χρειάζεται έτσι περαιτέρω διαδικασία.

Το σχήμα που ακολουθεί είναι ένα αντιπροσωπευτικό σχηματικό παράδειγμα ηλεκτροχημικής μετατροπής-καύσης:



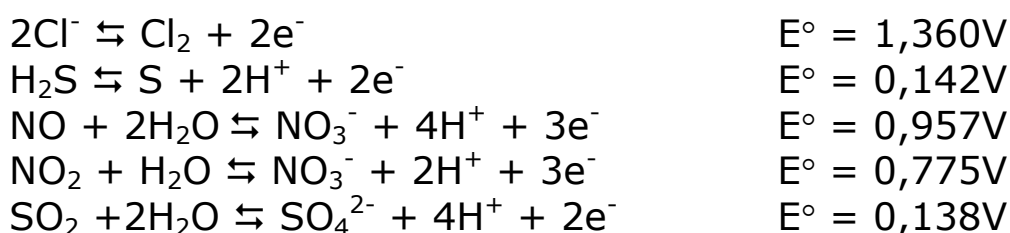


Έμμεση ανοδική οξείδωση: Κατά τη διάρκεια της έμμεσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης, οι οργανικοί ρύποι καταστρέφονται με τη βοήθεια ενός μεταφορέα ηλεκτρονίων, τέτοιος όπως ClO^-/Cl^- ή $\text{Ag}^{++}/\text{Ag}^+$. Το εξαιρετικά υψηλό κανονικό δυναμικό της αντίδρασης $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{++}$, καθιστά τα ιόντα Ag^+ σαν τον ιδανικό μεσολαβητή ο οποίος επιτίθεται στα οργανικά συστατικά. Η διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ίδιο καλά, τόσο στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων, όσο και στη διάσπαση των ραδιενεργών οργανικών αποβλήτων.

Όταν χρησιμοποιείται ο άργυρος σαν ένας μεταφορέας ηλεκτρονίων δρα σαν καταλύτης που αναγεννάται.

5.3.4. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

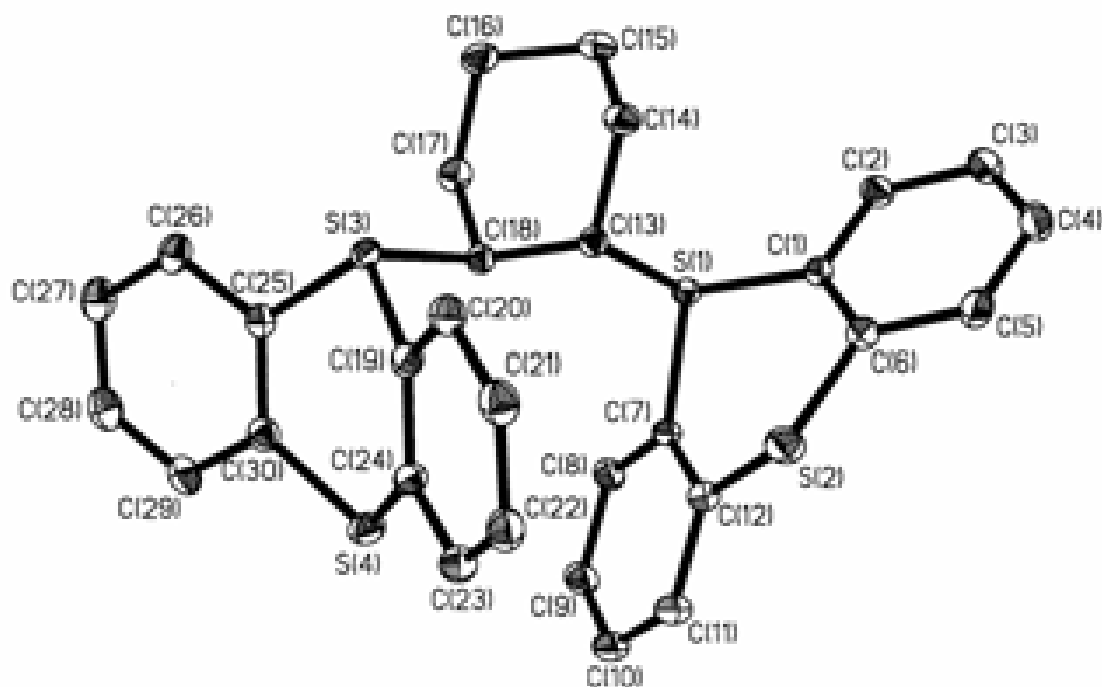
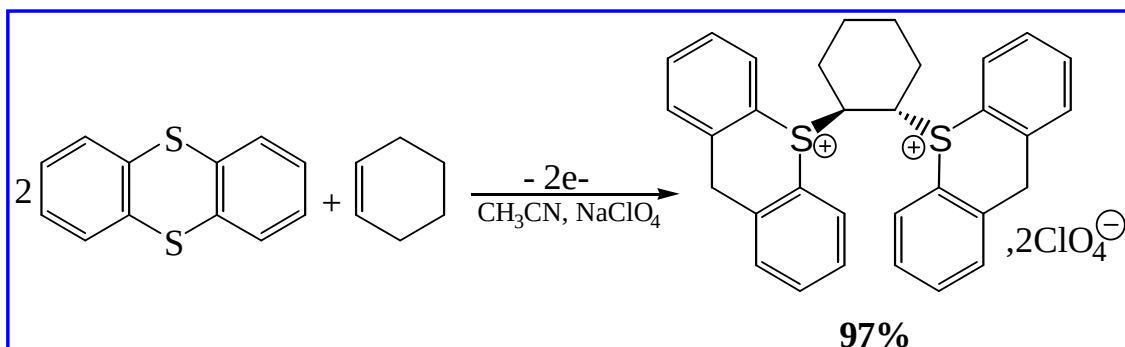
Μια αυξανόμενη απαίτηση για τον καθαρισμό των αερίων, ιδιαίτερα σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, έχει ενθαρρύνει την ανάπτυξη τεχνικών για την ηλεκτροχημικό καθαρισμό παραγόμενων αερίων της βιομηχανικής διαδικασίας. Πολλοί αέριοι ρύποι, όπως Cl_2 , H_2S , NO , NO_2 , SO_2 , μπορούν να διασπαστούν με ηλεκτροχημικές μεθόδους σε υδατικό περιβάλλον, αφού τα κανονικά δυναμικά των αντίστοιχων αντιδράσεων επιτρέπουν τη χρήση τέτοιων ηλεκτροχημικών διαδικασιών μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένα ηλεκτροχημικά στοιχεία:



Σε κάθε περίπτωση το πρώτο βήμα είναι να απορροφηθούν οι αέριοι ρύποι μέσα στην υδατίνη φάση. Επειδή η διαλυτότητα διαφόρων αερίων στη φάση αυτή είναι πολύ μικρή, η μεταφορά τους, θα πρέπει να υποστηριχτεί από μία αντίδραση η οποία να επιτρέπει τη μεταφορά των δυσδιάλυτων αερίων ρύπων στη φάση αυτή. Έχουν κατασκευαστεί πολλά ηλεκτροχημικά στοιχεία που υποστηρίζουν αυτές τις απαιτήσεις.



5.4 Η ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ



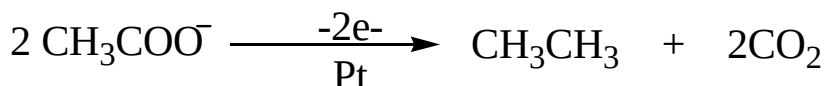
5.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες για την οργανική σύνθεση πρέπει να ανταγωνιστούν τις βιομηχανικές παραδοσιακές μεθόδους όπως ετερογενής και ομογενής κατάλυση, καθώς επίσης και τις νέες αναδυόμενες μεθόδους, όπως ενζυματική κατάλυση και φωτοκατάλυση. Όλες οι μέθοδοι απαιτούν τη χρήση της ενέργειας για να ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός των πρώτων υλών στο



τελικό προϊόν. Η ηλεκτροχημική σύνθεση στηρίζεται στην εφαρμογή δυναμικού παρουσία δραστικών ηλεκτροδιακών επιφανειών και η παραγόμενη ροή ηλεκτρονίων οδηγεί στην οξείδωση και την αναγωγή και στην επερχόμενη ανακατανομή των αντιδραστηρίων. Η τρέχουσα έρευνα στην πράσινη χημεία και στην εφαρμοσμένη μηχανική εστιάζει στους εναλλακτικούς διαλύτες όπως υπερκρίσιμο CO_2 ή ιοντικά υγρά, εναλλακτικά αέρια πετροχημικής βιομηχανίας και νέα καταλυτικά συστήματα συμπεριλαμβανομένων και των βιολογικών καταλυτών. Οι ηλεκτροχημικές συνθέσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς και διαπιστώθηκε ότι μπορούν να παρέχουν μια βάση για **βιώσιμες μεθόδους** στη χημική παραγωγή φιλικές προς το περιβάλλον, ωστόσο όμως δεν έχουν ακόμα λάβει την δέουσα προσοχή.

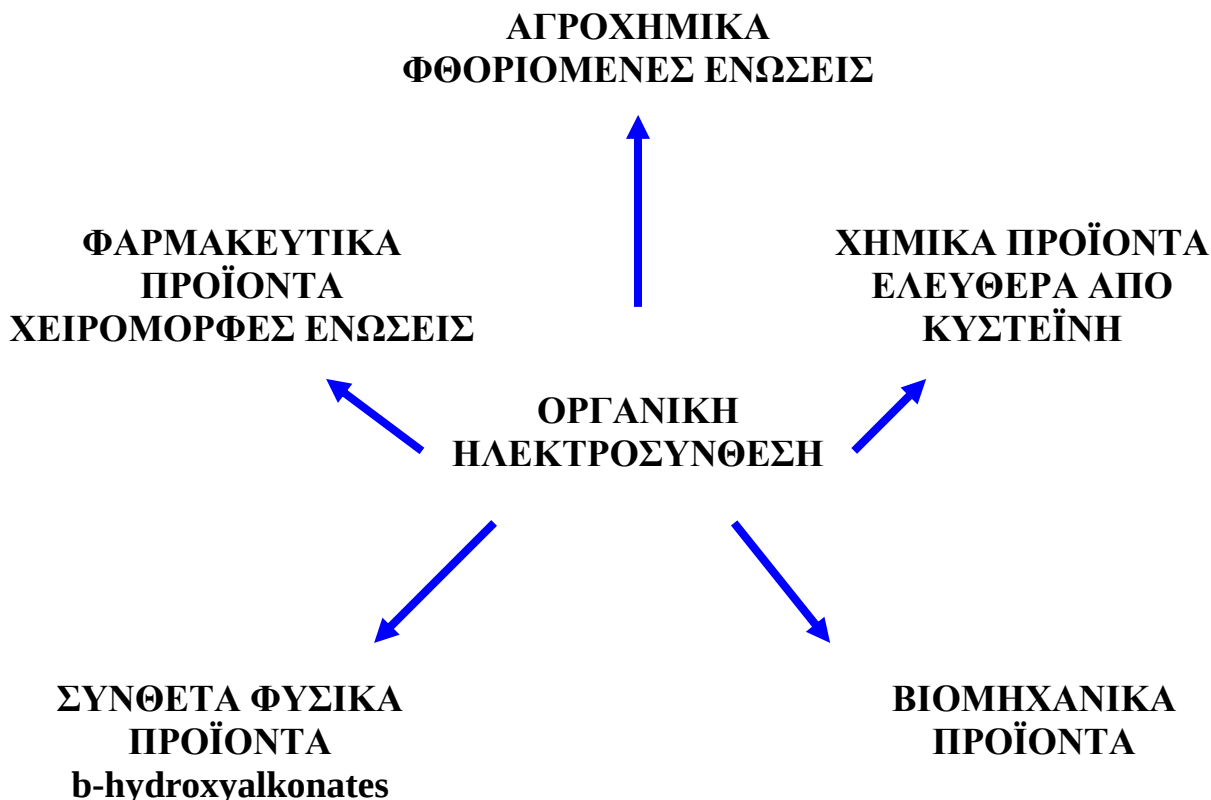
Η πρώτη οργανική ένωση που συντέθηκε ηλεκτροχημικά παρουσιάστηκε από τον Michael Faraday το 1843. Ήταν η ανοδική οξείδωση του οξικού οξέος σε υδατικό διάλυμα και ο σχηματισμός του αιθανίου μέσω της δημιουργίας ενός νέου δεσμού άνθρακα-άνθρακα:



Ο Henry Kolbe το 1849 ηλεκτρόλυσε τα λιπαρά οξέα και τους ημιεστέρες των δικαρβοξυλικών οξέων και καθιέρωσε έτσι την πρακτική βάση της ηλεκτροοργανικής σύνθεσης. Προς τα τέλη του 19^{ου} αιώνα ποικίλες ηλεκτρολυτικές βιομηχανικές διαδικασίες προέκυψαν, υποκινημένες από τις πρωτοποριακές εργασίες των Kolbe, Haber, Fitcher, Tafel και άλλων, οι οποίοι επέκτειναν την χρήση της οργανικής ηλεκτροχημικής τεχνολογίας.

Η μεγάλη πρόοδος στην κατανόηση των θεμελιωδών μηχανισμών των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων έχει επιτευχθεί κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών παράλληλα με τις προόδους των ηλεκτροαναλυτικών και σπεκτροαναλυτικών μεθοδολογιών και την εμπορική διαθεσιμότητα των σχετικών οργάνων.

Οι οργανικές ενώσεις που μπορούν να συντεθούν ηλεκτροχημικά είναι διαφόρων ειδών με ποικίλες χρήσεις στη βιομηχανική παραγωγή όπως χαρακτηριστικά δείχνει το παρακάτω σχήμα:



5.4.2 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Α. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ:

- **Γρήγορες διαδικασίες:** Ενώ με τις συμβατικές μεθόδους οργανικής σύνθεσης απαιτούνται πολλαπλά βήματα στη διαδικασία παραγωγής, με τις ηλεκτροχημικές μεθόδους απαιτούνται ένα με δύο βήματα.
- **Το ηλεκτρόνιο μπορεί να θεωρηθεί αντιδραστήριο.**
- **Οι διεργασίες γίνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνοντας έτσι την κατανάλωση ενέργειας και τον κίνδυνο διάβρωσης.**
- **Τα ηλεκτρόδια μπορούν να θεωρηθούν ως ετερογενείς καταλύτες που εύκολα διαχωρίζονται από τα προϊόντα.**
- **Ο ηλεκτρολύτης και οι ενεργοί μεσολαβητές μεταφοράς φορτίων μπορούν να αναπαραχθούν και να ανακτηθούν.**
- **Καλές αποδόσεις αντίδρασης.**
- **Εφαρμογή σε ενώσεις που είναι θερμικά ασταθείς.**
- **Απλές διαδικασίες με χαμηλό κόστος.**



- Χρήση φθηνότερων και ευκολότερα διαθέσιμων αρχικών υλικών.
- Σημαντικά μικρότερη απαιτούμενη ενέργεια (ηλεκτρική).
- Φθηνότερος και απλούστερος εξοπλισμός.
- Καθόλου ή λιγότερη χρήση τοξικών αντιδραστηρίων.
- Λιγότερο επικίνδυνες διαδικασίες.
- Έλλειψη ή ελαχιστοποίηση μολυσματικών υποπροϊόντων.
- Υψηλά επίπεδα καθαρότητας των παραγόμενων προϊόντων.
- Καλύτερη επιλεκτικότητα προϊόντων.
- Νέα δεδομένα που αφορούν μηχανισμούς, κινητικά και θερμοδυναμικά στοιχεία.

B. ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ:

- **Βιομηχανικά ηλεκτροχημικά στοιχεία:** Αυτά απαιτούν κατάλληλα υλικά ηλεκτροδίων, διαχωριστές ανόδου και καθόδου και άλλα συστατικά, τα οποία μπορεί να έχουν μικρή διάρκεια ζωής και να επιδρούν αρνητικά στην συνολική οικονομία του στοιχείου.
- **Απαιτείται η χρήση ηλεκτρικού ρεύματος για τη λειτουργία του στοιχείου:** Αυτό μπορεί να είναι ένας αρνητικός παράγοντας ανάλογα με το πού επιτελείται η διαδικασία παραγωγής.
- **Απαιτείται η χρήση ενός διαλύτη για την διάλυση αντιδρώντων και προϊόντων:** Το νερό είναι ο ιδανικότερος διαλύτης, αλλά συχνά απαιτείται ένας οργανικός διαλύτης.
- **Το υλικό των ηλεκτροδίων μπορεί να ανεβάζει το κόστος:** Πολλές φορές απαιτείται κατάλληλο υλικό και καταλύτες για να αποφύγουμε την παθητικότητα και την απώλεια επιλεκτικότητας των ηλεκτροδίων.
- **Διαλυτικός και ενισχυτικός ηλεκτρολύτης:** Ο ενισχυτικός ηλεκτρολύτης απαιτείται για τη μεταφορά των φορτίων. Το σύστημα διαλύτη - ηλεκτρολύτη μπορεί να είναι αρκετά ακριβό ή να αποτελέσει πηγή απαράδεκτων ρύπων όταν δεν ανακυκλώνονται.

Εξετάζοντας τα πλεονεκτήματα της ηλεκτροχημικής οργανικής σύνθεσης γεννάται το ερώτημα γιατί να υπάρχουν σχετικά λίγες



εμπορικού επιπέδου διαδικασίες ηλεκτροχημικής οργανικής σύνθεσης. Οι λόγοι είναι πολλοί και ποικίλοι όπως:

- Το προϊόν έγινε ένας ρύπος (για παράδειγμα ο τετρααλκυλομόλυβδος από τον μόλυβδο και το αλκυλαλογονίδιο).
- Η αγορά για το προϊόν εξαφανίστηκε (για παράδειγμα το 1,2-διυδροφταλικό οξύ).
- Μια καθιερωμένη αγορά για τα προϊόντα δεν υπήρξε ποτέ. Μια νέα διαδικασία για ένα νέο προϊόν είναι αναγκασμένη να έχει μια έντονα ανοδική πορεία για να επιτύχει την καθιέρωσή της στην αγορά.
- Τα τοξικά υποπροϊόντα δεν θα μπορούσαν να αποβληθούν (για παράδειγμα η π-αμινοφαινόλη που παράγεται από το νιτροβενζόλιο είναι μολυσμένη με την καρκινογόνο ουσία βενζιδίνη).
- Οι βελτιωμένες μέθοδοι καταλυτικής υδρογόνωσης έγιναν περισσότερο πρακτικές (για παράδειγμα η σορβιτόλη από τη γλυκόζη και η ανιλίνη από το βενζόλιο).
- Μέθοδοι καταλυτικής οξειδωσης έγιναν πιο πρακτικές (για παράδειγμα υδροκινόννη από το βενζόλιο).

5.4.3 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ:

Δύο παραδείγματα μεγάλου ενδιαφέροντος είναι τα εξής:

A. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΔΙΠΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ

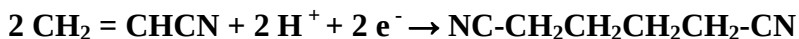
Η παραγωγή του αδιπονιτριλίου (AND) είναι σημαντική επειδή αυτή η ένωση χρησιμοποιείται για την παραγωγή του γνωστού πλαστικού: νάυλον. Η ένωση αυτή παράγεται παραδοσιακά με πρώτη ύλη το βενζόλιο. Επιπρόσθετα, το τελευταίο στάδιο περιλαμβάνει μια οξείδωση με νιτρικό οξύ που δίνει νιτρώδες οξύ ως παραπροϊόν που είναι υπεύθυνο για το 10% των ετήσιων επιπέδων οξειδίων του αζώτου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Μια εναλλακτική μέθοδος παραγωγής του, που αποφεύγει την εκπομπή τέτοιου είδους ρύπων είναι ο ηλεκτροϋδροδιμερισμός του ακρυλονιτριλίου (CAN) σε αδιπονιτρίλιο (AND) και αποτελεί την μεγαλύτερης κλίμακας εμπορική ηλεκτροοργανική διαδικασία, με μια



κατ'έκτιμηση συνολική παραγωγή παγκοσμίως περίπου 340.000 μετρικού τόνου/έτος.

Μετατροπή του ακρυλονιτρίλιου στο αδιπονιτρίλιο

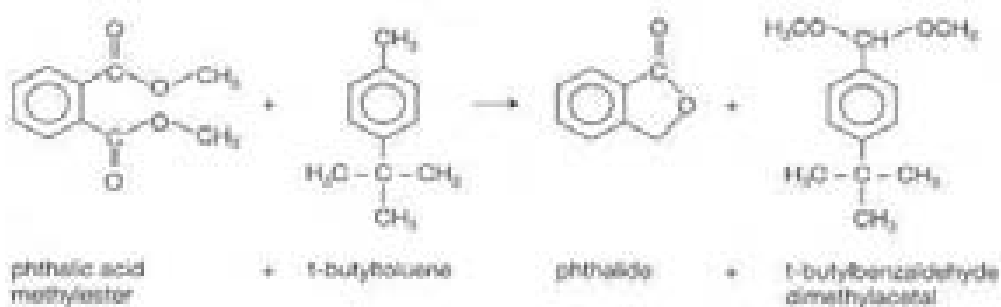


B. ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΖΕΥΓΟΥΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΦΘΑΛΙΔΗΣ ΚΑΙ ΤΡΙΤΟΤΑΓΟΥΣ ΒΟΥΤΥΛΟΒΕΝΖΑΛΔΕΪΔΗΣ (PHTHALIDE ΚΑΙ t-BUTYLBENZALDEHYDE)

Ένα άριστο παράδειγμα μιας καινοτόμου βιομηχανικής οργανικής ηλεκτροσυνθετικής διαδικασίας είναι η **ταυτόχρονη παραγωγή ενός ζεύγους προϊόντων, στην άνοδο και στην κάθοδο. Τα προϊόντα είναι η phthalide και η t-butylbenzaldehyde**

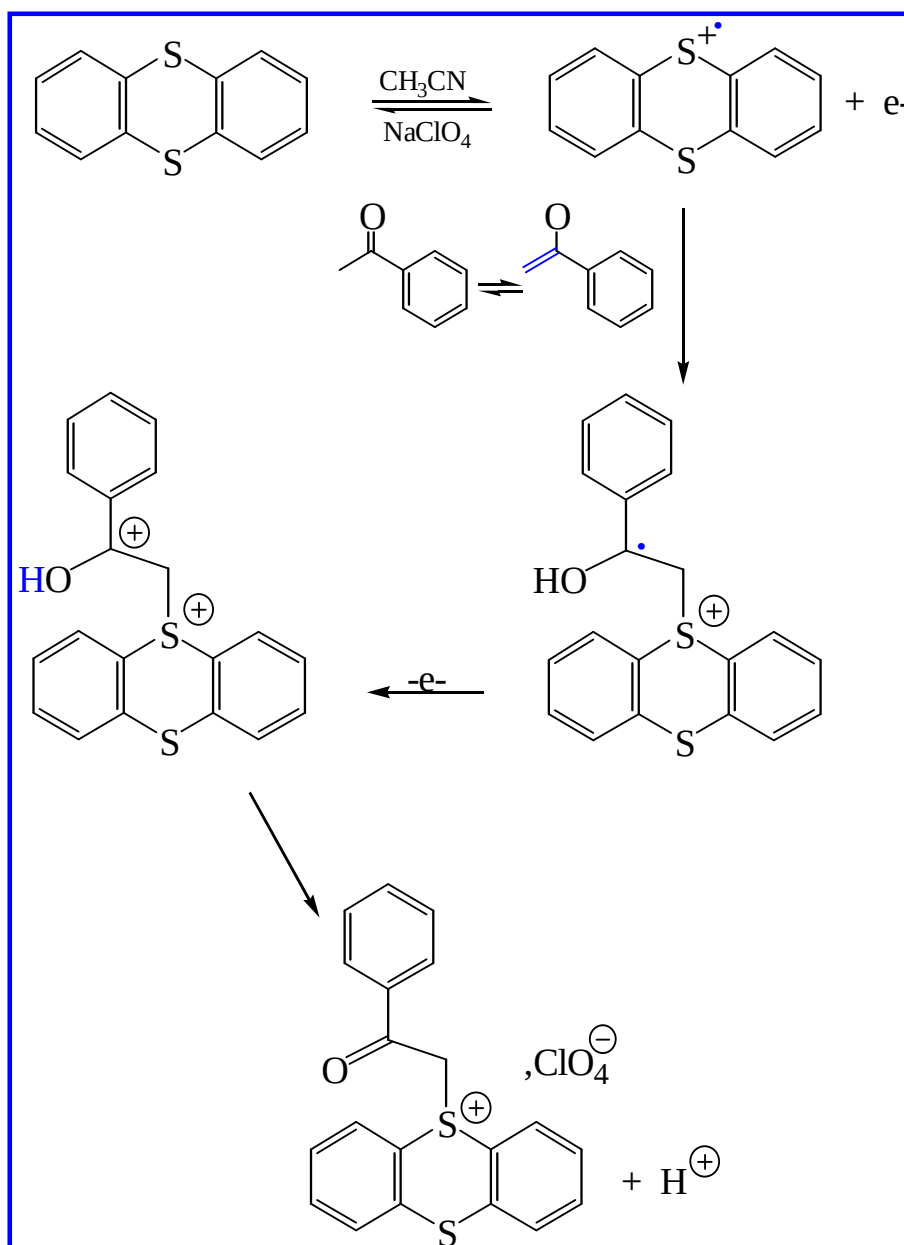
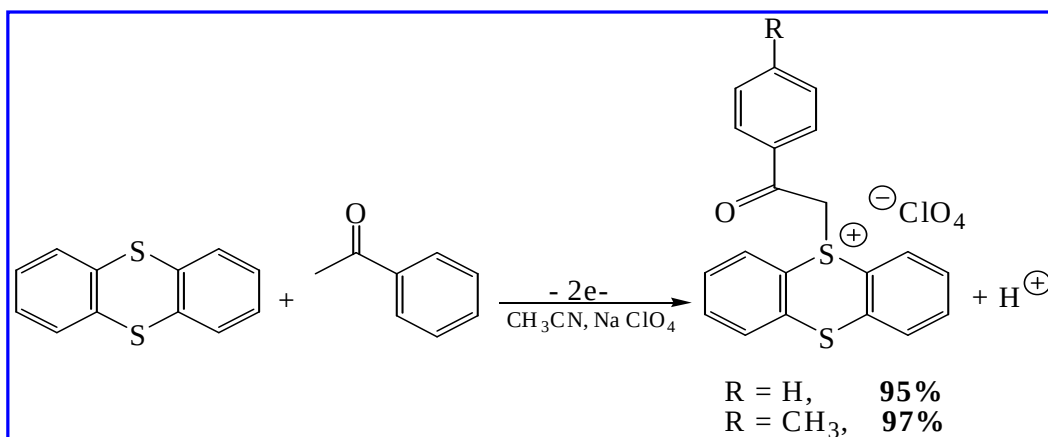
Το σημαντικό στην διαδικασία αυτή είναι ότι παράγονται χρήσιμα προϊόντα και στην άνοδο και στην κάθοδο καθώς επίσης ότι η μεθανόλη που χρησιμοποιείται είναι και αντιδραστήριο και διαλύτης. Όση μεθανόλη απελευθερώνεται από την αναγωγή του διεστέρα, τόση καταναλώνεται στην παραγωγή του t-butylbenzaldehyde.

Ταυτόχρονη παραγωγή phthalide και του t-butylbenzaldehyde





Γ. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΤΟΥ ΘΕΙΑΝΘΡΕΝΙΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΕΤΟΝΩΝ

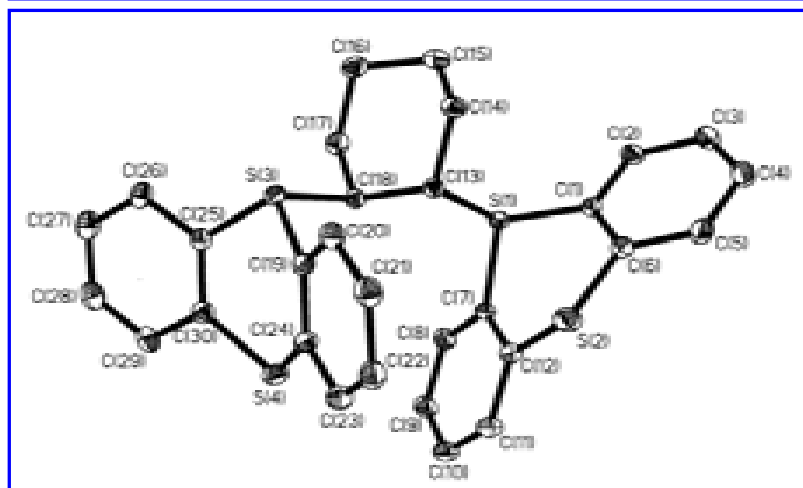
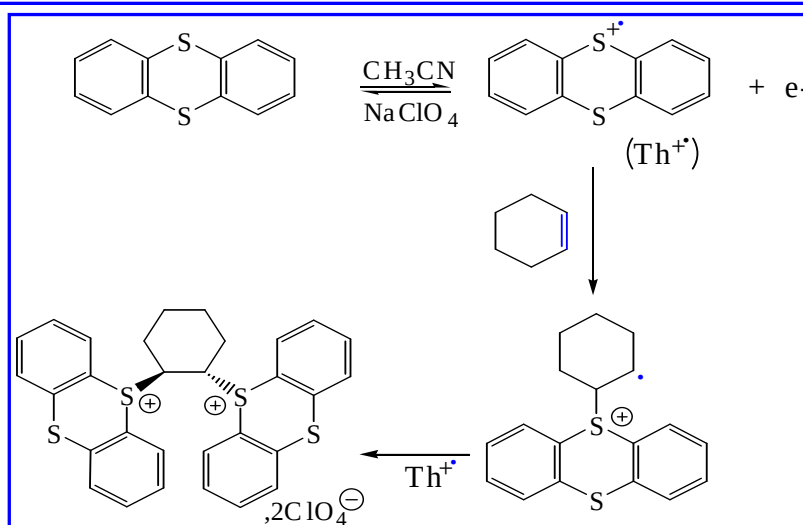
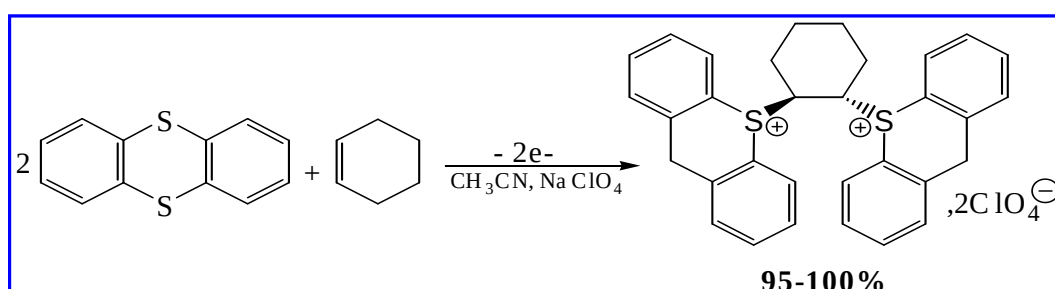




Με τη χημική μέθοδο:

- Είναι απαραίτητη η προσθήκη ισχυρού οξέος (εκρηκτικό)
- Η αντίδραση γίνεται με τη χρήση τετραχλωράνθρακα (τοξικός)
- Η απόδοση είναι μικρότερη από 50%
- Χρειάζεται περισσότερος χρόνος
- Δυσκολία στην απομόνωση του προϊόντος

Δ. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΔΙΣΟΥΛΦΟΝΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ





Με τη χημική μέθοδο:

- Χρήση τοξικών υλικών
- Η απόδοση είναι μικρότερη από 50%
- Χρειάζεται περισσότερος χρόνος
- Δυσκολία στην απομόνωση του προϊόντος

Ε. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟ CO₂

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ σε μεθανόλη θα επέτρεπε την μεταγενέστερη σύνθεση και άλλων οργανικών υλικών μεγάλης αξίας. Επίσης θα αποτελούσε και έναν αποδοτικό τρόπο για τη μείωση των εκπομπών του CO₂. Διάφορες πρόσφατες εργασίες έχουν δημοσιευτεί για την παραπάνω σύνθεση. Η όλη διαδικασία βασίζεται στην εφαρμογή υψηλής πίεσης στο διάλυμα αιθανόλης, νερού και υπερκρίσιμου CO₂, με χρήση ηλεκτρολύτη LiCl και μια κάθοδο Cu. Έτσι συνθέτεται μεθανόλη από την απευθείας ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ σύμφωνα με την αντίδραση:



Η μεθανόλη παράγεται στους 80°C υπό πίεση 68 bar, με απόδοση περίπου 40%. Η απόδοση όμως αυτή δεν επιτρέπει ακόμα την εμπορική εφαρμογή της μεθόδου. Αυτή η σύνθεση χρησιμοποιεί ένα φιλικό προς το περιβάλλον διαλυτικό σύστημα CO₂. Επιπλέον ο διαλύτης CO₂ χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη για τη σύνθεση.

ΣΤ. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ ΕΝΩΣΕΩΝ L-ΚΥΣΤΕΪΚΟ ΟΞΥ ΚΑΙ L-ΚΥΣΤΕΪΝΗΣ ΣΕ ΕΝΑ ΒΗΜΑ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ L-ΚΥΣΤΙΝΗΣ.

Η ηλεκτροχημική σύνθεση και των δύο αυτών ενώσεων ταυτόχρονα, βελτιώνει τις οικονομικές παραμέτρους της σύνθεσής τους. Το κυστεϊκό οξύ είναι ένας μεσάζοντας για διάφορες συνθέσεις και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία καλλυντικών και στη φαρμακευτική βιομηχανία. Αυτή η τεχνολογία είναι εμπορικά ενδιαφέρουσα λόγω της υψηλής απόδοσης στην παραγωγή του ζεύγους αυτού των προϊόντων σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Η



μέθοδος έχει αναπτυχθεί στο πανεπιστήμιο Alicante της Γερμανίας με πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων:

α) Το μοναδικό χρησιμοποιούμενο αντιδραστήριο είναι το ηλεκτρόνιο.

β) Έχει χαμηλό κόστος.

γ) Αποφεύγεται η ρύπανση λόγω μη χρήσης χημικών αντιδραστηρίων όπως συμβαίνει στην παραδοσιακή μέθοδο σύνθεσης.

δ) έχει υψηλή απόδοση παραγωγής (ταυτόχρονη παραγωγή δύο προϊόντων στο ίδιο χρονικό διάστημα).

Z. ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ CARBAMATES ΜΕ $O_2^{\cdot-}$ (ΣΟΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ) ΚΑΙ CO_2

Πρόσφατα αναφέρθηκε μία έμμεση σύνθεση καρβαμιδίων που περιλαμβάνει ηλεκτροχημική παραγωγή σουπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Το σουπεροξείδιο που παράγεται στην κάθοδο μετατρέπει στη συνέχεια τις πρωτοταγείς αμίνες σε καρβαμίδια και τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες σε carbonates. Τα οργανικά καρβαμίδια είναι χρήσιμα σαν μεσάζοντες για τη σύνθεση διαφόρων προϊόντων σε βιοχημικές εφαρμογές. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα γραμμικής σύνθεσης καρβαμιδίων είναι το ακόλουθο:



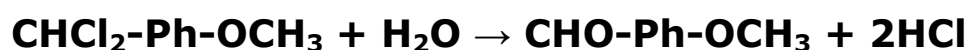
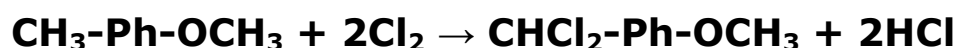
Τα γραμμικά καρβαμίδια παράγονται με τη διοχέτευση αερίου O_2 και CO_2 σε 0,1 M διάλυμα TEAM σε ακετονιτρίλιο (MeCN) χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Στο στοιχείο αυτό (Hg κάθοδος,, Pt άνοδος) διοχετεύονται O_2 και CO_2 στο τμήμα της καθόδου. Το σουπεροξείδιο που παράγεται είναι σχετικά σταθερό στο ακετονιτρίλιο και μετά από την ηλεκτρόλυση το υπόστρωμα προστίθεται στο διάλυμα. Η αλκυλίωση ολοκληρώνεται χρησιμοποιώντας EtI. Μία ανάλογη σύνθεση οδήγησε στην παραγωγή καρβαμιδίων όπως του 2-oxazolidinone. Οι αποδόσεις κυμαίνονται από 50% για τα κυκλικά καρβαμίδια έως και 90% για τα γραμμικά προϊόντα. Η εμπορική σύνθεση στηριζόταν στην αμμωνόλυση των cloroformates ή στην προσθήκη των αλκοολών σε



ισοκυανικά άλατα. Το φωσγένειο (COCl_2) συχνά χρησιμοποιόταν στην προετοιμασία αυτών των αντιδραστηρίων. Έτσι μια συνθετική διαδρομή ελεύθερη από φωσγένειο εμφανίζεται περιβαλλοντικά πολύ ελκυστική.

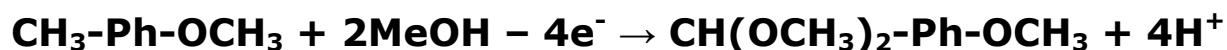
Η. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΧΛΩΡΙΟΥ

Διάφοροι οργανικοί μεσάζοντες, για τη σύνθεση διαφόρων προϊόντων, σχηματίζονται με συμβατικές μεθόδους μέσω της ενεργοποίησης με χλώριο. Κατά τη συμβατική διαδικασία παράγονται υποπροϊόντα όπως το HCl . Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το εξής: Σύνθεση της π-μεθοξυβενζαλδεΰδης από π-μεθοξυτολουόλιο.



Για κάθε mole προϊόντος παράγονται 4 mole HCl . Το HCl είναι ευδιάλυτο σε υδατικό διάλυμα κάνοντας δύσκολη την επανάκτηση του Cl_2 .

Η εταιρεία BASF έχει εμπορευματοποιήσει μια εναλλακτική ηλεκτροχημική σύνθεση αυτού του προϊόντος που εμφανίζεται να έχει λιγότερη περιβαλλοντική επίδραση. Η διαδικασία της BASF χρησιμοποιεί διαλύτη μεθανόλη με ηλεκτρολύτη σουλφονικό άλας νατρίου του βενζολίου.



Αυτή είναι μια άμεση ηλεκτροσύνθεση. Έτσι η επιλεκτικότητα και η μετατροπή εξαρτώνται από το ηλεκτροδιακό υλικό. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μεθανόλη είναι ένα αντιδραστήριο που αναπαράγεται σ' αυτή την ηλεκτροχημική διαδικασία με συνέπεια η αποδοτικότητα να φτάνει το 100%. **(οικονομία ατόμων).**

Επίσης φαίνεται καθαρά ότι η μέθοδος αυτή έχει εξαλείψει τη χρήση του Cl_2 και την παραγωγή του HCl .



ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΦΑΡΜΟΣΙΜΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΦΙΛΙΚΕΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΩΝ

ΠΡΟΙΟΝ	ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ	ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ
Acetoin	Butanone	BASF
Acetylenedicarboxylic Acid	1,4-Butynediol	BASF
Adipoin Dimethyl Acetal	Cyclohexanone	BASF
Adiponitrile	Acrylonitrile	Monsanto (Solutia), BASF, Asahi Chemical
4-Aminomethylpyridine	4-Cyanopyridine	Reilly Tar
Anthraquinone	Anthracene	L. B. Holliday, ECRC
Azobenzene	Nitrobenzene	?
Bleached Montan Wax	Raw Montan Wax	Hoechst
Calcium Gluconate	Glucose	Sandoz, India
Calcium lactobionate	Lactose	Sandoz, India
S-Carbomethoxymethylcysteine	Cysteine + Chloroacetic Acid	Spain
L-Cysteine	L-Cystine	Several
Diacetone-2-ketogulonic Acid	Diacetone-L-sorbose	Hoffman-LaRoche
Dialdehyde Starch	Starch	India, Others
1,4-Dihydronaphthalene	Naphthalene	Hoechst
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran	Furan	BASF
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuryl-1-ethanol	Furfuryl-1-ethanol	Otsuka
Dimethylsebacate	Monomethyladipate	Asahi Chemical
Gluconic Acid	Glucose	Sandoz, India
Hexafluoropropyleneoxide	Hexafluoropropylene	Hoechst
m-Hydroxybenzyl Alcohol	m-Hydroxybenzoic Acid	Otsuka
Mucic Acid	Galacturonic Acid	EDF
Perfluorinated hydrocarbons	Alkyl substrates	3M, Bayer, Hoechst
Phthalide + t-Butylbenzaldehyde Acetal	Dimethyl Phthalate + t-Butyltoluene	BASF
p-Methoxybenzaldehyde	p-Methoxytoluene	BASF
Polysilanes	Chlorosilanes	Osaka Gas
p-t-Butylbenzaldehyde	p-t-Butyltoluene	BASF, Givaudan
Salicylic Aldehyde	o-Hydroxybenzoic Acid	India
Succinic Acid	Maleic Acid	CERCI, India
3,4,5-Trimethoxybenzaldehyde	3,4,5-Trimethoxytoluene	Otsuka Chemical
3,4,5-Trimethoxytolyl Alcohol	3,4,5-Trimethoxytoluene	Otsuka Chemical



ΗΛΕΚΤΡΟΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΦΙΛΙΚΕΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΗ ΑΚΟΜΑ ΕΦΑΡΜΟΣΙΜΕΣ ΣΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ

ΠΡΟΙΟΝ	ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ	ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ
1-Acetoxynaphthalene	Naphthalene	BASF
Acetylenedicarboxylic Acid	2-Butyne-1,4-diol	BASF
2-Aminobenzyl Alcohol	Anthranilic Acid	BASF
Anthraquinone	Naphthalene, Butadiene	Hydro Quebec
Arabinose	Gluconate	Electrosynthesis Co.
1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid	Dimethyl Maleate	Monsanto
Ceftibuten	Cephalosporin C	Electrosynthesis Co., Schering Plough
3,6-Dichloropicolinic Acid	3,4,5,6-tetrachloro-picolinic Acid	Dow
Ditolyliodonium Salts	p-Iodotoluene, Toluene	Eastman Chemical, Electrosynthesis Co.
Ethylene Glycol	Formaldehyde	Electrosynthesis Co.
Glyoxylic Acid	Oxalic Acid	Rhone Poulenc, Steetley
Hydroxymethylbenzoic Acid	Dimethyl Terephthalate	Hoechst
Monochloroacetic Acid	Tri- and dichloroacetic Acid	Hoechst
Nitrobenzene	p-Aminophenol	India, Monsanto
5-Nitronaphthoquinone	1-Nitronaphthalene	Hydro Quebec
Partially Fluorinated Hydrocarbons	Alkanes and Alkenes	Phillips Petroleum
Pinacol	Acetone	BASF, Diamond Shamrock
Propiolic Acid	Propargyl Alcohol	BASF
Propylene Oxide	Propylene	Kellog, Shell
Substituted Benzaldehydes	Substituted Toluenes	Hydro Quebec, W.R. Grace



5.5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

5.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μέταλλα όταν βρίσκονται σε επαφή με το περιβάλλον γίνονται ασταθή δηλαδή σπάζουν, ραγίζουν, οξειδώνονται και γενικώς φθείρονται, με εξαίρεση τα ευγενή μέταλλα. Τα μέταλλα αποκτούν σταθερότητα όταν η επιφάνειά τους είναι απομονωμένη από το γήινο περιβάλλον. Έτσι τα περισσότερο στην πράξη χρησιμοποιούμενα μέταλλα, π.χ. ο Fe, το Al, ο Cu, το Ni και τα κράματά τους φθείρονται και χάνουν τις καλές μηχανικές τους ιδιότητες, όταν βρίσκονται σε άμεση επαφή με τον αέρα.

Η ατμόσφαιρα ως γνωστό, έχει σημαντική υγρασία και περιέχει CO₂. Στις παραθαλάσσιες περιοχές ο αέρας περιέχει πολύ περισσότερη υγρασία και πολλές φορές έχει αιωρούμενα σωματίδια από NaCl. Οι υδρατμοί μέσα στη γήινη ατμόσφαιρα αποκτούν ιοντική αγωγιμότητα, δηλ. εμφανίζουν ηλεκτρολυτική συμπεριφορά. Διαπιστώθηκε δε ότι η διάβρωση των μετάλλων, και συνεπώς η αστάθειά τους σε υγρό αέρα, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό και από διάφορους ρυπαντές που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα.

Διάβρωση λοιπόν είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων μεταφοράς ή διελεύσεως φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού του περιβάλλοντος.

A. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ:

1. Όταν ένα μέταλλο βρίσκεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, λόγω της εμφάνισης στην επιφάνειά του ενός υγρού υμενίου, που παίζει το ρόλο του ηλεκτρολυτικού αγωγού.
2. Όταν δύο διαφορετικά μέταλλα, που διαφέρουν ως προς το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής, έρθουν σε επαφή. Το ένα μέταλλο θα ηλεκτροδιαλύεται και το άλλο θα ηλεκτροαποτίθεται.
3. Όταν δύο διαφορετικές περιοχές του ίδιου του μετάλλου γίνουν τοπικά ημιστοιχεία οπότε στη μία περιοχή θα γίνεται ανοδική



αντίδραση και στην άλλη καθοδική. Η ύπαρξη τοπικών ημιστοιχείων σε ένα μέταλλο μπορεί να οφείλεται:

- σε μικρές προσμίξεις ξένων μετάλλων
- σε διαφορά τάσης (παραμόρφωσης) σε περιοχές του μετάλλου. Περιοχές μεγάλης τάσης, λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας ενέργειας, θα οξειδώνονται δηλαδή θα αποτελούν την άνοδο και περιοχές μικρής τάσης θα ανάγονται δηλαδή θα αποτελούν την κάθοδο.
- στην ύπαρξη διαφόρων σχισμών πάνω στο μέταλλο. Το τμήμα των σχισμών που βρίσκεται σε άμεση επαφή με τον αέρα θα ανάγεται ενώ παρακείμενες περιοχές με μικρότερη περιεκτικότητα σε ατμοσφαιρικό οξυγόνο θα οξειδώνονται.
- όταν δύο διαφορετικές περιοχές του ίδιου μετάλλου βρεθούν σε περιβάλλον με διαφορετική συγκέντρωση διαφόρων ιόντων ή διαφορετική συγκέντρωση του O_2 . Η περιοχή με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση θα λειτουργήσει ως κάθοδος, δηλαδή $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ γιατί εδώ δεσμεύονται γρηγορότερα τα e^- . Άρα θα υπάρχει μία ροή e^- από την περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης O_2 στην περιοχή μεγαλύτερης συγκέντρωσης.

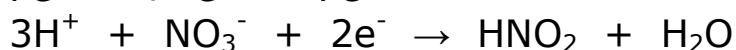
Ο δέκτης των e^- σε μια διαδικασία διάβρωσης βρίσκεται μέσα στο ηλεκτρολυτικό υγρό και μπορεί να είναι:

1) τα κατιόντα H^+ $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$ (όξινα διαλύματα)

2) το O_2 και τα H^+ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (όξινα διαλύματα)

3) το O_2 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (αλκαλικά διαλύματα)

4) άλλα ιοντικά ή μοριακά συστατικά όπως Fe^{+++} και NO_3^-



Όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα ηλεκτρονίωσης, τόσο η αντίδραση συμβάλλει στη διάβρωση. Αυτός είναι και ο λόγος που η διάβρωση, για παράδειγμα του Fe, σε οξυγονωμένα διαλύματα είναι εντονότερη απ' ότι σε μη οξυγονωμένα.





Β. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ:

- 1) Η φύση του μετάλλου π.χ. το Na διαβρώνεται έντονα ενώ ο Au σχεδόν καθόλου.
- 2) Το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής E° του μετάλλου. Όσο πιο αρνητικό είναι το E° του μετάλλου τόσο πιο έντονα οξειδώνεται.
- 3) Ύπαρξη του αέρα (δηλαδή ύπαρξη οξυγόνου).
- 4) Το ΡΗ του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.
- 5) Η συγκέντρωση O_2 .

Γ. ΚΟΙΝΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

- 1) Σπάσιμο ή ρωγμή στη βαφή ενός μεταλλικού αντικειμένου. Το εκτεθειμένο στο O_2 τμήμα του μετάλλου δρα σαν κάθοδος και το γειτονικό καλυμμένο δρα σαν άνοδος και οξειδώνεται. Βασίζεται στην αρχή διαφορετικής αραιώσεως.
- 2) Μεταλλικό αντικείμενο βρίσκεται βυθισμένο σε υδατικό περιβάλλον. Το τμήμα που βρίσκεται σε μικρότερο βάθος λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε O_2 λειτουργεί ως κάθοδος και υφίσταται αναγωγή, ενώ το τμήμα που βρίσκεται σε μεγαλύτερο βάθος λόγω μικρότερης περιεκτικότητας σε O_2 λειτουργεί ως άνοδος και υφίσταται οξείδωση.
- 3) Υπόγειοι σωλήνες που άλλα τμήματά τους διέρχονται από πηλώδεις ή αργιλλώδεις περιοχές και άλλα τμήματά τους διέρχονται από αμμώδεις περιοχές. Οι πρώτες λειτουργούν ως άνοδοι και οι δεύτερες ως κάθοδοι λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας O_2 σ' αυτές.
- 4) Υπόγειες μεταλλικές κατασκευές ή σωληνώσεις που βρίσκονται κάτω από ηλεκτροφόρους αγωγούς. Ηλεκτρικά ρεύματα μπαίνουν από τη μια πλευρά του μετάλλου και βγαίνουν από την άλλη. Δημιουργούν έτσι τοπικά ημιστοιχεία. Τέτοιες διαβρώσεις συμβαίνουν και στις οικιακές υδραυλικές εγκαταστάσεις, τις οποίες συνήθως καθιστούν γειώσεις στα σπίτια.
- 5) Μεταλλικά αντικείμενα εξωτερικού χώρου που συχνά έρχονται σε επαφή με το νερό. Η διάβρωση εδώ επιτείνεται και από τη ρύπανση της ατμόσφαιρας.



Δ. ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ:

Περίληπτικά οι διάφορες μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην πράξη για την προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση είναι:

1) Προστατευτική επικάλυψη: Αυτή μπορεί να γίνει με τέσσερις κυρίως τρόπους:

- **Επικάλυψη μετάλλου με οργανικά χρώματα και ειδικούς λιπαντικούς γράσσους.** Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το στρώμα επικάλυψης μπορεί να απομακρυνθεί σχετικά εύκολα ιδίως όταν ανέβει η θερμοκρασία.
- **Μέθοδος γαλβανοπλαστικής.** Με αυτή επικαλύπτονται πολλά μέταλλα με την ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου, κασσιτέρου, χαλκού, νικελίου και αργύρου. Η επικάλυψη με μέταλλα, ιδίως στην περίπτωση του Fe, μπορεί να γίνει και με τη διαβίβαση του αντικειμένου μέσα από τηγμένο μέταλλο, π.χ. μέσα από τηγμένο Zn.
- **Επικάλυψη μετάλλου με κεραμικά υλικά.** Οι επικαλύψεις αυτές είναι σκληρές και αντέχουν στη θερμοκρασία. Είναι όμως εύθραυστες και αποτελούν θερμικούς μονωτές.
- **Παθητικοποίηση μετάλλων.** Είναι ο σχηματισμός πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου λεπτού στρώματος από το οξείδιό του. Είναι ένα ηλεκτροχημικό φαινόμενο μετάβασης ενός μετάλλου από μια ασταθή κατάσταση σε παθητικοποιημένη σταθερή. Πρόκειται για τη λεγόμενη ανοδική προστασία κατά την οποία επιτρέπεται η διέλευση ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς τα έξω αλλά όχι και η διαφυγή των κατιόντων του μετάλλου. Αυτό το προστατευτικό περίβλημα από οξείδια μπορεί να ελαττώσει την παραπέρα ταχύτητα διάβρωσης του μετάλλου κατά τρεις ή περισσότερες τάξεις μεγέθους. Τέτοια άριστα προστατευτικά περιβλήματα σχηματίζονται σε πολλούς χάλυβες. Επίσης πολύ καλά προστατευτικά οξείδια σχηματίζονται και στις επιφάνειες του αργιλίου και του τιτανίου (από Al_2O_3 , και TiO_2 αντίστοιχα).

2) Παρεμπόδιση διάβρωσης με την προσθήκη ουσιών στο ηλεκτρολυτικό περιβάλλον: Σκοπεύει στη μείωση της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής ηλεκτροδιαλύσεως του μετάλλου και ηλεκτρονίωσης. Αυτή μπορεί να γίνει με τρεις κυρίως τρόπους:



- Εάν η ηλεκτρονίωση αντιστοιχεί στην ελευθέρωση H_2 , προσθέτονται φωσφορούχες, αρσενικούχες ή αντιμονιούχες ενώσεις. Εάν η ηλεκτρονίωση γίνεται με την αντίδραση αναγωγής του O_2 , τότε προσθέτονται θειώδη κυρίως ανιόντα που ελαττώνουν τη συγκέντρωση του O_2 .
- Προσθήκη ουσιών που προσροφώνται στις περιοχές του μετάλλου που διαβρώνεται (άνοδος). Οι ουσίες αυτές μπορεί να είναι μοριακές ή και ιοντικές και ονομάζονται παρεμποδιστές (inhibitors). Τέτοιες μπορεί να είναι αζωτούχες οργανικές ενώσεις, ιδίως αλειφατικές και αρωματικές αμίνες, θειούχες ενώσεις και διάφορες οξυγονούχες ουσίες όπως αλδεϋδες.
- Δημιουργία στερεών υμενίων που ελαττώνουν τις ανοδικές περιοχές του μετάλλου.

3)Πρόκειται για τον περιορισμό της διάβρωσης μέσω της εξωτερικής φόρτισης του μετάλλου με ηλεκτρόνια: Είναι η λεγόμενη καθοδική προστασία και μπορεί να γίνει με δύο κυρίως τρόπους:

- Εάν συνδέσουμε το προς προστασία μέταλλο με ένα άλλο πιο ενεργό μέταλλο. Μ' αυτόν τον τρόπο γίνεται διάβρωση σ' αυτό και τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται φθάνουν στο προς προστασία μέταλλο. Η βοηθητική αυτή άνοδος, δηλαδή το πιο ενεργό μέταλλο, μπορεί να αντικαθίσταται κατά καιρούς, εφόσον σιγά-σιγά καταστρέφεται θυσιαζόμενο για την προστασία του μετάλλου που μας ενδιαφέρει. Έτσι μπορούν να προστατευτούν πολύ αποτελεσματικά υπόγειοι σωλήνες, όταν συνδεθούν με ένα πιο δραστικό μέταλλο. Επίσης είναι γνωστή η τοποθέτηση στα πλευρά των πλοίων μεγάλων φύλλων από Zn, για να προστατευτούν από τη διάβρωση τα χαλύβδινα μέρη του πλοίου. Ο Zn λειτουργεί έντονα ανοδικά, σε σχέση με την έλικα του πλοίου, που δρα πολύ καθοδικά επειδή αποτελείται από κράμα Cu-Al. Κάτι ανάλογο γίνεται στα θερμοδοχεία (π.χ. boiler) όπου προσαρμόζονται ράβδοι Mg που θυσιάζονται για να αποφευχθεί η διάβρωση των θερμοδοχείων.
- Μπορούμε να στείλουμε ηλεκτρόνια στο προς προστασία μέταλλο καθιστώντας το κάθοδο με τη βοήθεια μικρής εξωτερικής πηγής. Την άνοδο στην περίπτωση αυτή την αποτελεί ένα αδρανές ηλεκτρόδιο.



5.5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

A. ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΘΕΡΜΟΔΟΧΕΙΩΝ - BOILER

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Η ενεργή καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα αποτελεί το πλέον αξιόπιστο σύστημα για την αντιδιαβρωτική προστασία θερμοδοχείων. Η μέθοδος χρησιμοποιείται περισσότερο από πενήντα χρόνια και θεωρείται ο απόλυτος τρόπος προστασίας χαλύβδινων κατασκευών σε οποιασδήποτε μορφής διαβρωτικό περιβάλλον. Πλην των θερμοδοχείων, η μέθοδος εφαρμόζεται σε πετρελαιοαγωγούς, πλοία, πλατφόρμες άντλησης, αγωγούς ύδρευσης, δεξαμενές κ.α. Η μέθοδος στηρίζεται στην ομοιόμορφη κατανομή συνεχούς ρεύματος συγκεκριμένης έντασης στην υπό προστασία μεταλλική επιφάνεια. Η επιφάνεια συνδέεται με την κάθοδο της πηγής και για τον λόγο αυτό προστατεύεται απόλυτα.

Για τον ίδιο λόγο η κατανομή του ρεύματος δεν είναι εφικτή σε δίκτυα σωληνώσεων για την προστασία των οποίων το σύστημα είναι απαραίτητο να συνδυαστεί με αντίστοιχη μονάδα ηλεκτρολυτικής διάλυσης αλουμινίου. Τα ιόντα αλουμινίου που εισέρχονται στο νερό αποτελούν έναν ισχυρό αναστολέα της διάβρωσης και δημιουργούν ένα λεπτό προστατευτικό επίστρωμα οξειδίου του αλουμινίου και πυριτίου μέγιστου πάχους 0,1 – 0,2 mm σε όλο το μήκος των μεταλλικών σωλήνων. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται προστασία από την διάβρωση ενώ παράλληλα αποτρέπεται και ο σχηματισμός ανθρακικών αποθέσεων (καθαλατώσεων).

ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Το σύστημα αποτελείται από ηλεκτρονικές μονάδες ελέγχου οι οποίες επιβάλλουν ρεύμα μεταξύ του τοιχώματος των θερμοδοχείων και ειδικών ανόδων κατασκευασμένων από τιτάνιο επικαλυμμένο με μίκτα οξείδια (Mixed Oxide Titanium Anodes). Οι τελευταίες εγκαθίστανται στο εσωτερικό των θερμοδοχείων, βάσει ειδικού σχεδιασμού, ο οποίος διαφοροποιείται για κάθε εγκατάσταση όσον αφορά τη μορφή των ανόδων (ράβδοι, σύρμα κλπ) αλλά και τα σημεία τοποθέτησής τους. Η εγκατάσταση γίνεται με χρήση



αντιστοιχών συνδέσμων ειδικά κατασκευασμένων από τιτάνιο, ανοξείδωτο χάλυβα και τεφλόν.

Η προστασία ελέγχεται με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl κατασκευασμένο από τεφλόν το οποίο εγκαθίσταται σε ειδική θέση εντός του θερμοδοχείου με βάση τον εκάστοτε σχεδιασμό. Το επιβαλλόμενο ρεύμα επιτρέπει την διατήρηση του δυναμικού του θερμοδοχείου σε τιμές μικρότερες των $- 800 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ τιμή η οποία αποτελεί το όριο όλων των διεθνών προδιαγραφών (ASTM, DIN, BS) για την επίτευξη πλήρους προστασίας του χάλυβα από την διάβρωση.

Το σύστημα είναι πλήρως αυτοματοποιημένο και παρέχει σειρά ενδείξεων κατάστασης λειτουργίας για κάθε θερμοδοχείο (επιβαλλόμενο ρεύμα, τάση, δυναμικό / βαθμός προστασίας) μέσω ψηφιακής οθόνης LCD η οποία ενσωματώνεται στην κεντρική μονάδα ελέγχου. Παράλληλα υφίσταται δυνατότητα παρακολούθησης και αυτόματης ρύθμισης της καλής λειτουργίας του συστήματος, όποτε και εάν αυτό απαιτείται, με την αποστολή και τον προγραμματισμό ειδικής ηλεκτρονικής κάρτας ελέγχου η οποία συνδέεται άμεσα και χωρίς καμία επέμβαση σε ειδική θέση στην πρόσοψη της κεντρικής μονάδας ελέγχου. Η διάρκεια ζωής των ανόδων υπερβαίνει τα 20 έτη διασφαλίζοντας πρακτικά απεριόριστο χρόνο ζωής στα υπό προστασία θερμοδοχεία

B. ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΔΙΚΤΥΩΝ ΝΕΡΟΥ ΧΡΗΣΗΣ

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Το σύστημα εξασφαλίζει την αντιδιαβρωτική προστασία θερμοδοχείων και δικτύων νερού χρήσης με την εφαρμογή της μεθόδου μικτής ενεργής καθοδικής προστασίας επιβαλλομένου ρεύματος και ηλεκτρολυτικής διάλυσης αλουμινίου. Το σύστημα κρίνεται απαραίτητο σε περιπτώσεις διαβρωτικότητας του χρησιμοποιούμενου νερού σε συνδυασμό με επιπρόσθετους επιβαρυντικούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στα θερμοδοχεία, οι οποίοι δημιουργούν εξαιρετικά διαβρωτικές συνθήκες. Παράλληλα, σε πληθώρα εφαρμογών η διατήρηση του θερμοδοχείου στην μέγιστη δυνατή θερμοκρασία είναι απαραίτητη για την αποθήκευση του μέγιστου ποσού θερμικής ενέργειας αλλά και την



διασφάλιση παραμέτρων υγιεινής και απολύμανσης του νερού (π.χ. αντιμετώπιση του προβλήματος της Λεγεωνέλλας). Αξίζει να σημειωθεί ότι η άνοδος της θερμοκρασίας κατά δέκα βαθμούς Κελσίου διπλασιάζει τον ρυθμό διάβρωσης.

Το βασικό πλεονέκτημα του συστήματος είναι η δυνατότητα προστασίας ήδη διαβρωμένων δικτύων με αποτέλεσμα την αποφυγή και διακοπή φαινομένων όπως η «κοκκινίλα» του εξερχόμενου νερού χωρίς την αλλοίωση της ποσιμότητας του.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Για την παράλληλη προστασία του δικτύου, άνοδοι αλουμινίου εγκαθίστανται σε ένα ή περισσότερα θερμοδοχεία και η αντίστοιχη ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου τροποποιείται κατάλληλα προκειμένου να επιβάλλει καθοδική προστασία στο δοχείο και παράλληλη διάλυση των ανόδων αλουμινίου, ανάλογα με την παροχή του νερού εισόδου. Η μονάδα λαμβάνει σήμα από παλμικό υδρόμετρο, τοποθετημένο στην είσοδο ψυχρού νερού και εξασφαλίζει σταθερή συγκέντρωση αλουμινίου στο νερό της τάξης των 0,1 - 0,2 ppm. Η τιμή αυτή επιτρέπει την δημιουργία της προστατευτικής στιβάδας οξειδίου του αλουμινίου σε όλο το μήκος του δικτύου παραμένοντας κάτω από τα διεθνή όρια ασφαλείας, σύμφωνα με τα οποία το νερό χαρακτηρίζεται ως πόσιμο.

Παράλληλα στην μόνιμη άνοδο παράγεται οξυγόνο που συμβάλλει στον σχηματισμό του προστατευτικού στρώματος και στην διατήρηση του νερού φρέσκου.

Το σύστημα είναι πλήρως αυτοματοποιημένο και παρέχει σειρά ηλεκτρονικών ενδείξεων επιβαλλόμενου ρεύματος, τάσεως, παροχής, θερμοκρασίας νερού καθώς και κατανάλωσης των ανόδων αλουμινίου. Παράλληλα επιτρέπεται η παρακολούθηση και αυτόματη ρύθμιση της καλής λειτουργίας του συστήματος με την αποστολή και προγραμματισμό ειδικής ηλεκτρονικής κάρτας ελέγχου.

Το κόστος λειτουργίας της μονάδας είναι αμελητέο ενώ απαιτείται αντικατάσταση ανόδων κάθε 2 με 3 χρόνια (με ηλεκτρονική ένδειξη κατανάλωσης).



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής διάλυσης αλουμινίου είναι επιστημονικά τεκμηριωμένη και εφαρμόζεται με επιτυχία εδώ και πολλές δεκαετίες. Ουσιαστικά δε αποτελεί την μοναδική αξιόπιστη αντιδιαβρωτική μέθοδο για την προστασία εκτεταμένων δικτύων σωληνώσεων μικρής σχετικά διαμέτρου.

Όντας επιστημονικά αποδεδειγμένο ότι οι άλλες μέθοδοι αντιδιαβρωτικής προστασίας, όπως για παράδειγμα οι άνοδοι μαγνησίου, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προστασία εκτεταμένου δικτύου σωληνώσεων μικρής διαμέτρου, τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου συνίστανται στα ακόλουθα:

- Μη αλλοίωση της ποιότητας του νερού. Το νερό εξακολουθεί να είναι πόσιμο μετά την επεξεργασία του καθώς η συγκέντρωση του αλουμινίου δεν ξεπερνά τα 0,2 ppm που είναι το όριο συγκέντρωσης του αλουμινίου στο πόσιμο νερό σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Διεθνούς Οργανισμού Υγείας (WHO) αλλά και της Ελληνικής νομοθεσίας (ΦΕΚ 53 1986).

- Μπορούν να προστατευτούν ήδη διαβρωμένα δίκτυα χωρίς καμία προκατεργασία.

- Το σύστημα απαιτεί ελάχιστη συντήρηση και έχει χαμηλό κόστος αναλώσιμων.

- Το κατάλληλα σχεδιασμένο ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου επιτρέπει την παρακολούθηση της καλής λειτουργίας και διορθωτικών παρεμβάσεων χωρίς την επίσκεψη ειδικού τεχνικού.

- Η εγκατάσταση του συστήματος γίνεται ύστερα από μελέτη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του δικτύου, της ποιότητας του νερού και των μηχανολογικών εγκαταστάσεων. Η μελέτη γίνεται από έμπειρους ειδικευμένους μηχανικούς με σκοπό την διασφάλιση της πιο αξιόπιστης και οικονομικής λύσης.

ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ – ΕΓΓΥΗΣΕΙΣ

Η μέθοδος της καθοδικής προστασίας επιβαλλομένου ρεύματος χρησιμοποιείται για περισσότερο από πενήντα χρόνια σε όλες τις κατασκευές που υπόκεινται σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον (πλοία, εξέδρες, αγωγοί, συστήματα ψύξης, θερμοδοχεία) και είναι η μόνη ενεργή μέθοδος προστασίας από την διάβρωση μεταλλικών κατασκευών.

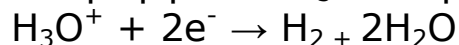


Ειδικά δε αναφορικά με την μέθοδο της ηλεκτρολυτικής διάλυσης αλουμινίου, θα πρέπει να αναφερθεί ότι το πρώτο σύστημα εγκαταστάθηκε το 1924 και βρίσκεται ακόμα σε λειτουργία. Σήμερα περισσότερα από 40.000 τέτοιες μονάδες βρίσκονται σε λειτουργία σε όλο τον κόσμο. Στην Δανία, όπου το σύστημα εφευρέθηκε, οι πολεοδομικές αρχές θεωρούν ως κατασκευαστικό σφάλμα εάν το δίκτυο θερμού νερού ενός νέου κτιρίου δεν προστατεύεται από σύστημα ηλεκτρολυτικής διάλυσης αλουμινίου.

Γ. ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΑΡΓΙΛΙΟ

Η ανοδική οξείδωση εφαρμόζεται για την απόθεση ενός αντιδιαβρωτικού στρώματος από Al_2O_3 πάνω σε διάφορες κατασκευές από Al . Το προς προστασία αντικείμενο τοποθετείται με ανάρτηση ως άνοδος σε διάλυμα H_2SO_4 .

Το διάλυμα εμπεριέχει H_3O^+ , SO_4^{2-} , και OH^- . Στην κάθοδο επιτελείται αναγωγή των H_3O^+ σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην άνοδο, το ρόλο του οποίου παίζει το αντικείμενο, επιτελείται οξείδωση των OH^- σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην επιφάνεια του αντικειμένου παράγεται αρχικά ατομικό οξυγόνο το οποίο είναι πολύ δραστικό και έτσι αντιδρά με το Al του αντικειμένου σύμφωνα με την αντίδραση:



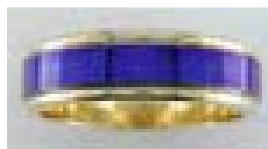
Το στρώμα αυτό του οξειδίου που σχηματίζεται είναι πολύ ανθεκτικό στην τριβή και τη διάβρωση.

Με τη μέθοδο αυτή η προστασία είναι τόσο επιτυχημένη ώστε τα μέταλλα αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μεταλλικά υλικά ακόμα και μέσα στη θάλασσα. Για παράδειγμα το Al χρησιμοποιείται για την κατασκευή πολύ ανθεκτικών θαλάσσιων σκαφών. Επίσης για την προστασία τεράστιων μεταλλικών δεξαμενών αποθήκευσης πετρελαιοειδών μέσα στις οποίες φυσικά υπάρχουν πάντοτε και μικρές ποσότητες νερού και κάποια όξινα συστατικά.



Δ. ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟ ΚΟΣΜΗΜΑΤΩΝ

Με τη διαδικασία της ανοδικής οξείδωσης, επιτυγχάνονται ποικίλοι χρωματισμοί, (μπλε, κίτρινο, κόκκινο, πράσινο, κτλ.)



Ε. ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΟ ΚΑΙ ΔΙΑΚΟΣΜΗΤΙΚΟ ΡΟΛΟ.

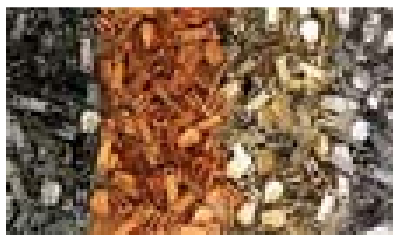


Η ηλεκτρολυτική εναπόθεση μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα των αλάτων τους εφαρμόζεται τεχνολογικά για την επιχάλκωση, επινικέλωση, επαργύρωση, επιχρύσωση κ.λ.π. διαφόρων αντικειμένων.

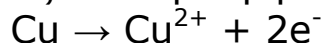
Στην επιχάλκωση για παράδειγμα το εξάρτημα που πρόκειται να επιμεταλλωθεί, τοποθετείται με ανάρτηση ως κάθοδος σε υδατικό διάλυμα CuSO_4 . Στην κάθοδο συμβαίνει αναγωγή των Cu^{2+} του διαλύματος σύμφωνα με την αντίδραση :



Ο χαλκός που παράγεται εναποτίθεται πάνω στο εξάρτημα.



Στην άνοδο τοποθετείται ένας χάλκινος οπλισμός τα άτομα του οποίου υφίστανται οξείδωση σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι ιόντα χαλκού εισέρχονται συνεχώς στο διάλυμα και μετακινούνται προς την κάθοδο. Το διάλυμα CuSO_4 ανανεώνεται συνεχώς, ενώ η χάλκινη άνοδος διαλύεται.





Τα μοντέρνα επίσης κοσμήματα επαργυρώνονται και επιχρυσώνονται με αυτή τη μέθοδο.



ΣΤ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΑΛΒΑΝΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΜΕ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ

Το κύριο συστατικό του γαλβανίσματος είναι ο Ψευδάργυρος. Αυτή η ζωτική ουσία έχει χρώμα ασημίζον μπλε-γκρί και εκτιμάται ότι καταλαμβάνει το 0.004% του φλοιού της γης.

Ο ψευδάργυρος είναι ουσιώδης για την ανάπτυξη και εξέλιξη της ζωής. Αναρίθμητα καταναλωτικά προϊόντα όπως φάρμακα για κρύωμα, αντηλιακά, κρέμες και συμπληρώματα διατροφής περιέχουν χρήσιμες ποσότητες ψευδαργύρου, κυρίως σε μορφή οξειδίων.

Ο ψευδάργυρος είναι απόλυτα ανακυκλώσιμος, με τον τρόπο που χρησιμοποιείται για το γαλβάνισμα. Η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την τήξη του ψευδαργύρου σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με την ποσότητα του ψευδαργύρου που ανακυκλώνεται.

Με την ιδιότητα του ψευδαργύρου να προστατεύει το σίδηρο / χάλυβα από τη διάβρωση, προστατεύονται κτίρια, αυτοκίνητα, πλοία, δρόμοι, γέφυρες και άλλες μεταλλικές κατασκευές από την ατμόσφαιρα, το νερό, το χώμα. Με αυτόν τον τρόπο το γαλβάνισμα μεγαλώνει τη διάρκεια ζωής του χάλυβα κι έτσι προστατεύει τις επενδύσεις. Μία τυπική επίστρωση ψευδαργύρου ενός γαλβανισμένου αντικειμένου μπορεί πλέον να αντέξει πάνω από 100-150 χρόνια χωρίς καμία συντήρηση και φθορά, στις περισσότερες ατμόσφαιρες πόλεων. Επιπλέον, με τον καιρό, το γαλβάνισμα διατηρεί την ακεραιότητα των σιδερένιων / χαλύβδινων κατασκευών, κι έτσι αυτές είναι πιο ασφαλείς.





Υπάρχουν εταιρίες και στην Ελλάδα τέτοιες όπως Η ΧΑΛΥΒΔΟΦΥΛΛΩΝ , Η ΤΣΙΝΓΚΟ ΕΛΛΑΣ, που διαθέτουν μία



σύγχρονη και υψηλής τεχνολογίας γαλβανιστική γραμμή, όπου γαλβανίζονται όλα τα εμπορικά είδη σιδήρου και χάλυβα , είδη οδικής ασφάλειας (στηθαία), στύλοι σήμανσης, ειδικές μεταλλικές κατασκευές, κάγκελα κλπ. Το γαλβάνισμα είναι υψίστης ποιότητας και αντοχής στη διάβρωση.

Η οικονομική και τεχνολογική ανάπτυξη μιας χώρας εξαρτάται ως κάποιο βαθμό και από τη σταθερότητα των μηχανών και γενικότερα των μεταλλικών κατασκευών κάτω από την επίδραση των δυσμενών σημερινών περιβαλλοντικών συνθηκών. Το συνολικό κόστος από τη διάβρωση των μετάλλων στις τεχνολογικά προηγμένες χώρες είναι τεράστιο, γι' αυτό ο έλεγχος και η αποφυγή της διάβρωσης των μετάλλων αποτελούν ένα θέμα με τεράστια τεχνολογική και οικονομική σημασία.

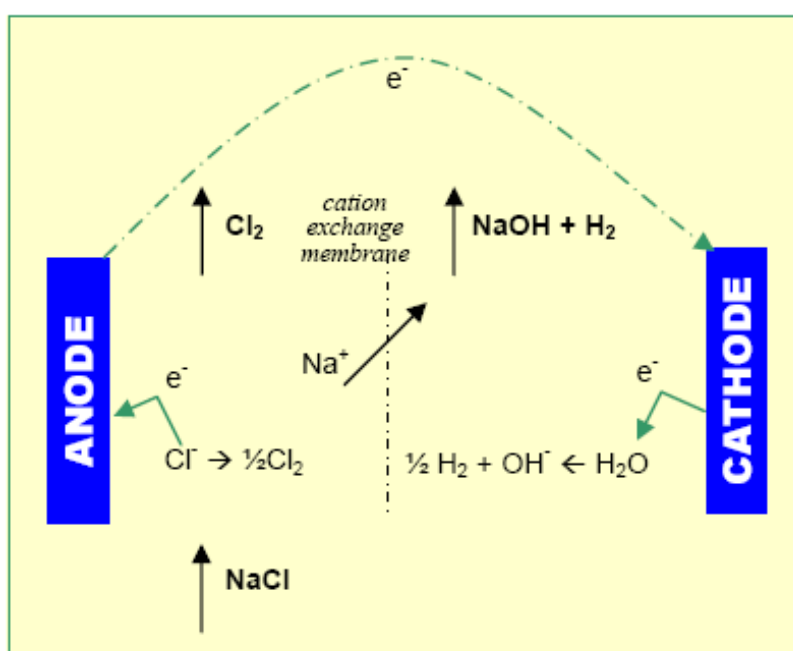
Η συμμετοχή της ηλεκτροχημείας στην πρόληψη και «θεραπεία» της διάβρωσης των μεταλλικών κατασκευών είναι σημαντική και πολύτιμη, κυρίως γιατί συνδυάζει τη μείωση του κόστους και την αειφορία των κατασκευών με μεθόδους αυστηρών προδιαγραφών ώστε να είναι φιλικές προς το περιβάλλον.



5.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

5.6.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ Cl_2 ΚΑΙ NaOH .

Η πρώτη ύλη, υδατικό διάλυμα NaCl , προωθείται στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο σε τμήμα μεταξύ της ανόδου και μιας διαπερατής μεμβράνης κατιόντων. Όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί, τα ανιόντα Cl^- , κατευθύνονται στην θετική άνοδο όπου και οξειδώνονται παράγοντας



Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού στοιχείου για βιομηχανική παραγωγή χλωρίου και καυστικού νατρίου

αέριο χλώριο, ενώ το νερό ανάγεται στην κάθοδο σε αέριο υδρογόνο και υδροξυλιοανιόντα (OH^-). Προκειμένου να διατηρηθεί ισορροπία φορτίων, πρέπει να υπάρξει μετανάστευση ιόντων, γι' αυτό και η μεμβράνη είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να επιτρέπει την μετακίνηση μόνο των Na^+ από την ανοδική περιοχή προς την κάθοδο. Εκεί επέρχεται

ο σχηματισμός NaOH από τα Na^+ και τα OH^- . Επίσης προκειμένου να υπάρχει ισορροπία φορτίου το ποσοστό μεταφοράς ηλεκτρονίων στα δύο ηλεκτρόδια θα πρέπει να είναι ίσο. Επομένως για κάθε mole χλωρίου που σχηματίζεται στην άνοδο, δύο mole NaOH σχηματίζονται στην κάθοδο.

Συνολικά ο στόχος της διαδικασίας, δηλαδή η μετατροπή του NaCl σε Cl_2 και NaOH , επιτυγχάνεται μέσω δύο εκλεκτικών αντιδράσεων ηλεκτροδίων και μιας εκλεκτικής διαδικασίας μεταφοράς κατιόντων μέσω της μεμβράνης.

Η τεχνολογία για τη διαδικασία επεξεργασίας χλωροαλκαλίων, συμπεριλαμβανομένου του σχεδιασμού των στοιχείων και της



ανάπτυξης υψηλής εμφάνισης και χρήσης των συστατικών τους, είναι ήδη γνωστή.

Η βιομηχανία παραγωγής χλωρίου καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας, μεγαλύτερο από το 1% της συνολικής παραγόμενης ενέργειας παγκοσμίως. Επομένως η κατανάλωση ενέργειας είναι ένα πολύ σημαντικό θέμα όσον αφορά την εκτίμηση επιλογής διαδικασιών και λειτουργικών μονάδων για αυτή την παραγωγή. Η υπάρχουσα τεχνολογία επιτρέπει την ανάπτυξη ιδιαίτερα βελτιστοποιημένων σχεδίων στοιχείων παραγωγής και των υψηλής απόδοσης ανοδικών και καθοδικών ηλεκτροδίων καθώς και διαχωριστών με σκοπό τη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας.

5.6.2 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ KMnO_4

Μια άλλη σημαντική ηλεκτρολυτική βιομηχανική παραγωγή είναι αυτή του υπερμαγγανικού καλίου. Η κατανάλωση ενέργειας στην περίπτωση αυτή δεν είναι πολύ σημαντικός οικονομικός παράγοντας για τον σχεδιασμό εκλεκτικών ηλεκτρολυτικών στοιχείων και συστατικών γι' αυτό και οι εγκαταστάσεις είναι παραδοσιακότερες.

5.6.3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΚΑΘΑΡΗΣ AsH_3

Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται για την επιτόπια παρασκευή της καθαρής αρσίνης για τη βιομηχανία της ηλεκτρονικής. Έχουν αναπτυχθεί κατάλληλα ηλεκτρολυτικά στοιχεία τα οποία είναι έτσι σχεδιασμένα ώστε να αποφεύγεται η αποθήκευση υψηλής τοξικότητας αερίων λόγω των αυτοματοποιημένων και ασφαλών μονάδων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή.

5.6.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

Μια σημαντική συνεισφορά της ηλεκτροχημείας είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πολλών οξειδωτικών ουσιών με αποδεδειγμένη αποδοτικότητα μέσα από «**πράσινες διαδικασίες**».

Ένα φιλικό προς το περιβάλλον οξειδωτικό σώμα θα πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:



- 1) Να είναι δραστικό οξειδωτικό.
- 2) Να μην παράγει ανεπιθύμητα προϊόντα κατά τη χρήση του.
- 3) Να είναι εύκολα διαθέσιμο.

Συνήθη οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση πόσιμου νερού, υδάτων πισινών, καταστροφή ανόργανων και οργανικών συστατικών στα απόβλητα είναι:

α) το όζον (O_3), β) το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), γ) το χλώριο (Cl_2), δ) το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2), ε) το υποχλωριώδες νάτριο και ασβέστιο ($NaClO$, $Ca(ClO)_2$), στ) το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$).

Τα πλεονεκτήματα της ηλεκτροχημικής παραγωγής των οξειδωτικών περιλαμβάνουν:

- 1) Στενός έλεγχος στην απόδοση παραγωγής και στην καθαρότητα μέσω του ελέγχου της εφαρμοζόμενης τάσης.
- 2) Ελαχιστοποίηση ή μηδενική παραγωγή χημικών υποπροϊόντων κατά τη διαδικασία σύνθεσης του οξειδωτικού.
- 3) Παραγωγή στο χώρο που το χρειαζόμαστε για να αποφευχθεί η μεταφορά και αποθήκευση που εγκυμονούν πιθανώς κινδύνους.
- 4) Οικονομικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους ιδιαίτερα σε μικρής κλίμακας εφαρμογές.

Τα πλεονεκτήματα του όζοντος ως οξειδωτικού είναι:

- 1) Είναι ισχυρό οξειδωτικό ($E^0 = 1,51V$).
- 2) Η διάσπασή του οδηγεί σε φιλικά προς το περιβάλλον προϊόντα (O_2).
- 3) Η αστάθειά του απαιτεί την παραγωγή του επί τόπου, μειώνοντας τις δαπάνες και τον κίνδυνο κατά τη μεταφορά του και την αποθήκευσή του.
- 4) Βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς όπως η κατεργασία ύδατος, η καύση ανθεκτικών οργανικών ουσιών, ο καθαρισμός αποβλήτων αποχέτευσης, η λεύκανση του χαρτοπολτού.

Μειονεκτήματα χρήσης του χλωρίου ως οξειδωτικό:

Οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες που παράγονται από τη χρήση του έχουν συνδεθεί με διάφορες καρκινογενέσεις, γι' αυτό και



αντικαθίστανται από το όζον (O_3) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), των οποίων η παραγωγή πρέπει να αυξηθεί και να βελτιωθεί. Ειδικότερα στην επεξεργασία του χαρτοπολτού υπήρξε μια αυξανόμενη απαίτηση για εναλλακτικές χρήσεις οξειδωτικού (O_3), ώστε να αντικατασταθεί το ClO_2 .

Η αντικατάσταση του ClO_2 από το O_3 ως συστατικό λεύκανσης οδήγησε στην ανάπτυξη της αποκαλούμενης TCF διαδικασίας (totally chlorine free), που είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση σημαντικών φορτίων ρύπανσης και πιθανών κινδύνων υγείας από τα παράγωγα του χλωρίου.

Χαρακτηριστικά του όζοντος:

Είναι ένα τριγωνικά διαμορφωμένο μόριο, ασταθές αέριο σε περιβαλλοντικές συνθήκες, με ισχυρή οξειδωτική δράση και χαρακτηριστική μυρωδιά που είναι αντιληπτή στον αέρα, π.χ. κοντά σε φωτοτυπικά μηχανήματα, σε συγκέντρωση κάτω από 0,01 ppm για τους περισσότερους ανθρώπους. Είναι το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μετά το φθόριο (F_2).

Δεδομένου ότι το O_3 είναι μη ρυπογόνο οξειδωτικό, (ανάγεται σε O_2 κατά τη διαδικασία οξείδωσης οργανικών ενώσεων), η χρήση του πλεονεκτεί αυτής του F_2 .

Παραγωγή όζοντος με ηλεκτρόλυση του νερού:

Οι συσκευές παραγωγής όζοντος που χρησιμοποιήθηκαν για δεκαετίες περιλαμβάνουν τους υπεριώδεις λαμπτήρες και ειδικές ηλεκτροχημικές γεννήτριες. Και οι δύο απαιτούν πηγή αέριου οξυγόνου για να παράγουν όζον. Εντούτοις αυτές οι μέθοδοι πάσχουν από διάφορα μειονεκτήματα, στα οποία συμπεριλαμβάνονται η απόδοση, η αξιοπιστία και το κόστος.

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού, το O_3 παράγεται στο τμήμα της ανόδου του ηλεκτρολυτικού στοιχείου. Τρεις είναι οι βασικές προϋποθέσεις για την ηλεκτροχημική παραγωγή του:

- 1) Το υλικό των ηλεκτροδίων πρέπει να παρουσιάζει καλή αγωγιμότητα και υψηλό δυναμικό για παραγωγή O_2 .
- 2) Τα ανιόντα και τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη να μην ανταγωνίζονται τις αντιδράσεις που γίνονται στα ηλεκτρόδια.

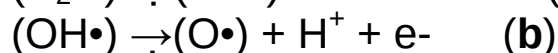
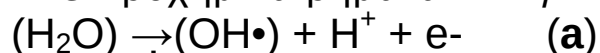


3) Το υλικό των ηλεκτροδίων να είναι τέτοιο ώστε να συνεχίζεται με τον ίδιο τρόπο η περαιτέρω δράση τους.

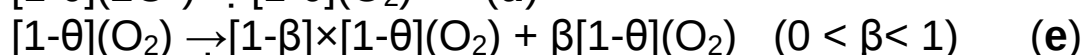
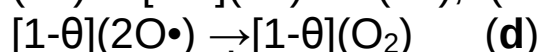
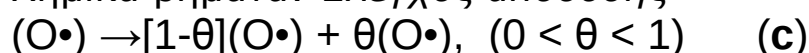
Διάφοροι μηχανισμοί έχουν προταθεί για την ηλεκτροχημική παραγωγή του, μέσω της διάσπασης του νερού. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια Pt και ηλεκτρολύτης διάλυμα H_2SO_4 . Μια σημαντική πρόοδο στην τεχνολογία της παραγωγής του, ήρθε με τη χρήση του PbO_2 ως άνοδος γιατί είναι πιο φθηνό υλικό και με καλύτερη απόδοση.

Ένας μηχανισμός που προτάθηκε πρόσφατα από τον Da Silva και περιλαμβάνει τη χρήση αδρανών ηλεκτροδίων π.χ. PbO_2 , είναι ο εξής :

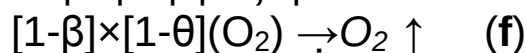
Ηλεκτροχημικά βήματα: *Κινητικός έλεγχος*



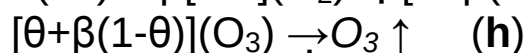
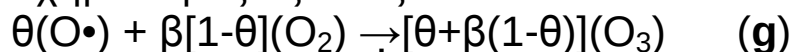
Χημικά βήματα: *Έλεγχος απόδοσης*



Παραγωγή οξυγόνου:



Σχηματισμός όζοντος:



Εμπορικό προϊόν που στηρίζεται στην ηλεκτροχημική παραγωγή του O_3 για τη χρήση του ως απολυμαντικό:

Στο τέλος της δεκαετίας του 1990, με τη βοήθεια ενός ερευνητικού προγράμματος που αναπτύχθηκε από το τμήμα υγείας και ανθρωπίνων υπηρεσιών του υπουργείου άμυνας της Αμερικής, ενός προγράμματος που χρηματοδοτήθηκε από τη ΝΑΣΑ, αναπτύχθηκε μια νέα ηλεκτροχημική μέθοδος για την παραγωγή όζοντος από το νερό και ερευνήθηκε η καταλληλότητά του σε ποικίλες εφαρμογές.

Η ηλεκτροχημική αυτή μέθοδος παρείχε πολλά ευδιάκριτα πλεονεκτήματα που δεν είναι διαθέσιμα από τις προαναφερθείσες



τεχνολογίες παραγωγής όζοντος. Μετά την εξασφάλιση της πνευματικής ιδιοκτησίας που συνδέθηκε με την ηλεκτροχημική αυτή παραγωγή, δύο εταιρείες (WaterPik A.E.- Lynntech) συνεργάστηκαν με αποτέλεσμα την παραγωγή και διάθεση στο εμπόριο προϊόντος που βασίζεται σ' αυτή την ηλεκτροχημική τεχνολογία. Το προϊόν αυτό (Aquia™) είναι μια επαναστατική οικιακή συσκευή που αποτελεί μία μη τοξική λύση αποστείρωσης που είναι ασφαλής να χρησιμοποιείται στα τρόφιμα, στις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, για να σκοτώνει τα επιβλαβή μικρόβια και για το αντιβακτηριδιακό ξέπλυμα φρούτων και λαχανικών. Επίσης μειώνει τον κίνδυνο βακτηριακής παράλληλης μόλυνσης κατά τη διάρκεια προετοιμασίας τροφίμων όπως ακατέργαστα κρέατα και πουλερικά. Το Aquia™ που αντιπροσωπεύει μια νέα κατηγορία στα οικιακά προϊόντα δημιουργεί το όζον μέσω της μετατροπής του νερού της βρύσης σε νερό εμπλουτισμένο σε όζον. Η ηλεκτροχημική αυτή μέθοδος είναι κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Το εμπλουτισμένο με όζον νερό που παράγεται είναι ισχυρότερο από το χλώριο και μπορεί αποτελεσματικά να σκοτώσει το 99.9% των κοινών βακτηριδίων συμπεριλαμβανομένων της E.Coli, σαλμονέλα, λιστέρια κ.λ.π. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι το χλώριο που έχει κατά κόρον χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση του ύδατος δίνει χλωριωμένους υδρογονάνθρακες που έχουν κατηγορηθεί για καρκινογενέσεις.

5.6.5 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



Η μη ύπαρξη καθαρού αέριου υδρογόνου, θέτει το πρόβλημα της παρασκευής του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου είναι πολυάριθμοι. Οι περισσότεροι περιέχουν τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης κατά την οποία μόρια νερού διασπώνται σε υδρογόνο και οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:



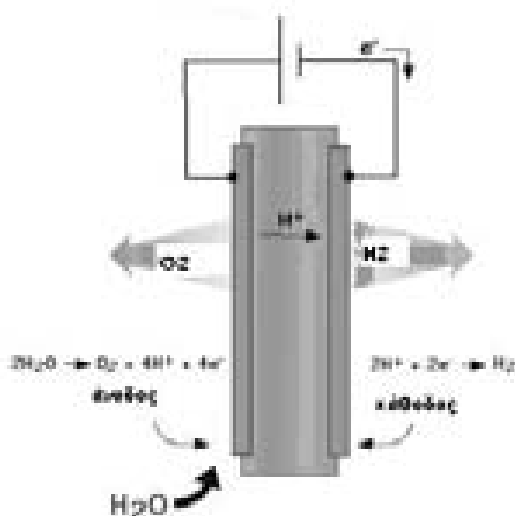
Οι μέθοδοι παρασκευής, ενδεικτικά, χωρίζονται σε 3 κατηγορίες, τις **θερμοχημικές, τις ηλεκτρολυτικές και τις φωτολυτικές.**

Η ηλεκτρόλυση του νερού, υπό την προϋπόθεση ότι η ενέργεια που απαιτείται προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές,



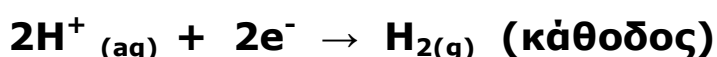
αποτελεί τη φιλικότερη προς το περιβάλλον μέθοδο παραγωγής υδρογόνου.

Κατά την ηλεκτρόλυση το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία που το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εν συγκρίσει με την αναμόρφωση του φυσικού αερίου με υδρατμούς εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται.



Κατά την ηλεκτρόλυση, στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται αντίστοιχα από τις παρακάτω αντιδράσεις:

Αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού στοιχείου



οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης:



Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί επίσης να εκμεταλλευτεί για βιομηχανική ή άλλη χρήση.

Θεωρητικά 1,23 V εφαρμοζόμενης τάσης αρκούν για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης. Πρακτικά, χρειάζεται περισσότερη τάση (1,55 V με 1,65 V).



Η αντίδραση της καθόδου, εμπλέκει όπως είδαμε 4 ηλεκτρόνια και η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη επιπλέον τάσης καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό. Η χρήση καταλύτη βοηθάει στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου.

Η απευθείας ηλεκτρόλυση νερού μέχρι και τη δεκαετία του '50 είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα, ένα μικρό μόνο ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατά αυτόν τον τρόπο σε εφαρμογές, κυρίως όπου χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο παράλληλα παρατηρείται μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυτών σε συνδυασμό με εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακής ή αιολικής).

A. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Το υδρογόνο ως γνωστό χρησιμοποιείται ευρέως στην πράξη σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, τέτοιες όπως η υδρογόνωση των ελαίων, η σύνθεση της αμμωνίας, της μεθυλικής αλκοόλης, του μεθανίου και πολλών άλλων οργανικών ενώσεων. Αυτά χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παρασκευή άλλων προϊόντων όπως εκρηκτικά, λιπάσματα, αντιψυκτικά κ.λ.π. Η τεχνολογία τροφίμων χρησιμοποιεί το υδρογόνο για την παρασκευή υδρογονανθράκων. Επίσης μεγάλες ποσότητες αυτού χρησιμοποιούνται για την υδρογόνωση του άνθρακα προς παρασκευή συνθετικής βενζίνης. Μεγάλη εφαρμογή βρίσκει και στη σύγχρονη μεταλλουργία σαν αναγωγική ουσία. Με τις αναγωγικές αυτές διεργασίες στη μεταλλουργία αποφεύγεται η ρύπανση του περιβάλλοντος.

Χρησιμοποιείται και από την επιστήμη της φυσικής με εφαρμογή στη μελέτη στοιχειωδών σωματιδίων, ενώ με τη μορφή υγρού βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας.

Σήμερα το υδρογόνο χρησιμοποιείται ευρύτατα και σαν καύσιμη ύλη στις νέες ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας, δηλαδή στα στοιχεία καύσης Υδρογόνου-Οξυγόνου.



Ενδεικτικά η Ισλανδία προβλέπει σε μια υποδομή πλήρως βασισμένη στο H_2 μέχρι το 2030-2040, ενώ μέχρι το 2030 στόχος του Υπουργείου Ενέργειας των Η.Π.Α είναι η αντικατάσταση του 10% της ενεργειακής κατανάλωσης από ενέργεια υδρογόνου.

Η μεγάλη όμως οικονομική και ενεργειακή σημασία του υδρογόνου έγκειται στο γεγονός ότι αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μεταφορέας της ενέργειας από τους τόπους παραγωγής στους τόπους κατανάλωσης.

Ως γνωστό η μεταφορά και η διανομή της ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ δαπανηρή. Η δαπάνη αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση στην οποία πρέπει να μεταφερθεί η ηλεκτρική ενέργεια. Ακόμη λοιπόν και αν στο μέλλον χρησιμοποιηθούν μεγάλες εγκαταστάσεις για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τις πυρηνικές αντιδράσεις ή με τη δέσμευση της ηλιακής ακτινοβολίας, θα χρειαστεί ευκολότερος και φθηνότερος τρόπος μεταφοράς της ενέργειας αυτής στους τόπους κατανάλωσης, που θα βρίσκονται πολύ μακριά από τους τόπους παραγωγής. Η χρησιμοποίηση του υδρογόνου θεωρείται γι' αυτό το σκοπό η πλέον ευνοϊκή και συμφέρουσα λύση.

Στους τόπους παραγωγής ενέργειας, δηλαδή στους μεγάλους πυρηνικούς και ηλιακούς σταθμούς, θα γίνεται η ηλεκτρόλυση του νερού και το παραγόμενο υδρογόνο θα στέλνεται με αγωγούς σωλήνες στους τόπους κατανάλωσης ενέργειας. Εκεί θα λειτουργούν στοιχεία καύσης H_2-O_2 και θα δίνουν ηλεκτρική ενέργεια με σύγχρονη παραγωγή νερού.

Το υδρογόνο θα μπορούσε να στέλνεται στους τόπους κατανάλωσης και μέσα σε ειδικές φιάλες και να χρησιμοποιείται και απευθείας σαν καύσιμο για την παραγωγή θερμότητας ή σαν πρώτη ύλη στη βιομηχανία. **Τόσο η ηλεκτροχημική όσο και η απλή καύση του υδρογόνου δεν δημιουργούν φυσικά κανένα πρόβλημα ρύπανσης περιβάλλοντος.** Τα γαλβανικά στοιχεία καύσης του H_2 λειτουργούν σήμερα με απόδοση πάνω από 80%. Αλλά και η απλή θερμική καύση του δίνει σχεδόν 100% της ενέργειάς του σαν θερμότητα.

Τεράστια είναι και η σημασία του στην αποθήκευση ενέργειας. Άπαξ και η ηλεκτρική ενέργεια «μετατραπεί» σε H_2 αυτό μπορεί να αποθηκευτεί για οσοδήποτε χρονικό διάστημα, πριν να μετατραπεί και πάλι σε ηλεκτρική. Με μια τέτοια δυνατότητα αποθήκευσης της ενέργειας θα μπορούσαν οι πυρηνικοί αντιδραστήρες να λειτουργούν

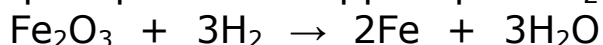


συνέχεια με τον ίδιο ρυθμό για ολόκληρο το εικοσιτετράωρο και για επτά ημέρες την εβδομάδα, δηλαδή με τον καλύτερο τρόπο οικονομικής απόδοσης.

Έτσι μπορούμε να πούμε ότι στο μέλλον η ηλεκτρική ενέργεια, που θα παράγεται πολύ μακριά από τις κατοικημένες περιοχές θα μετατρέπεται σε χημική ενέργεια κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή του H_2 . Το H_2 θα στέλνεται στους τόπους κατανάλωσης με αγωγούς αερίων ή με ειδικές φιάλες και εκεί η χημική ενέργεια του H_2 θα γίνεται πάλι ηλεκτρική με τη λειτουργία γαλβανικών στοιχείων καύσης $H_2 - O_2$. Έτσι θα παράγεται και πόσιμο νερό.

Χάριν του άριστου αυτού τρόπου μεταφοράς ενέργειας και του περιορισμού της ρύπανσης του περιβάλλοντος με τη χρησιμοποίηση του υδρογόνου, γίνονται σήμερα εντατικές προσπάθειες τελειοποιήσεως αφενός μεν των ηλεκτρολυτικών μεθόδων παραγωγής του H_2 και αφετέρου των γαλβανικών στοιχείων καύσης. Να γιατί τόσο οι αντιδράσεις ηλεκτρολυτικής παραγωγής H_2 όσο και εκείνες της ηλεκτρονίωσης του O_2 έχουν σήμερα τεράστια σημασία στην ηλεκτροχημική έρευνα γενικά των νέων ενεργειακών μετατροπών.

Τεράστια ακόμα είναι η σημασία του ηλεκτρολυτικά παραγομένου υδρογόνου και στην χωρίς ρύπανση παραγωγή των μετάλλων. Όλα τα μέταλλα μπορούν σήμερα να παραχθούν από την αναγωγή των αντίστοιχων οξειδίων τους με H_2 . Για παράδειγμα ο σίδηρος μπορεί να παράγεται από την αναγωγή των οξειδίων του με το ηλεκτρολυτικά λαμβανόμενο H_2 :



Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η τρομακτική ρύπανση και επιβάρυνση του αέρα από τα εξερχόμενα αέρια CO και CO_2 στις βιομηχανικές περιοχές παραγωγής σιδήρου με αναγωγικό συστατικό τον άνθρακα. Κατά την αναγωγική διεργασία των οξειδίων του σιδήρου με H_2 το μόνο παραπροϊόν που βγαίνει είναι το νερό, που εύκολα μπορεί να συμπυκνωθεί και να σταλεί ξανά στην ηλεκτρολυτική εγκατάσταση.

Σήμερα, υπάρχουν μεγάλες εταιρίες που δραστηριοποιούνται αποκλειστικά με το υδρογόνο, ενώ τα «υδρογονικά» αυτοκίνητα όλων σχεδόν των κατασκευαστών κυκλοφορούν άνετα και αθόρυβα στους δρόμους. Δίχως υπερβολή, η χρήση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας στις ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί να παρομοιαστεί σαν κίνηση με τη χρήση της ψηφιακής τεχνολογίας στη μετάδοση



πληροφορίας. Η επονομαζόμενη «Οικονομία του Υδρογόνου» χρειάζεται ακόμα την ώθηση που θα την βγάλει από το περιθώριο της «μη βιώσιμης εφαρμογής» και θα την καταστήσει αφετηρία της «Εποχής του Υδρογόνου» με γνώμονα το όφελος της ανθρωπότητας και του πλανήτη.

B. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Το ότι υπάρχει ένας σαφής προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου δεν είναι τυχαίο.

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120,7 KJ/g και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.
- Κάνει καθαρή καύση. Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 79% άζωτο, παράγονται επίσης μερικά οξείδια του αζώτου σε αμελητέο ωστόσο βαθμό.
- Για το λόγο ότι κάνει καθαρή καύση δε συμβάλλει στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση είναι τέτοιο ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και μη ικανό επομένως να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή δεδομένης ακόμα και μαζικής χρήσης.
- Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο σε απουσία αέρα με θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης τους 585°C (230°C με 480°C η αντίστοιχη της βενζίνης).
- Μπορεί να συμβάλλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των περιορισμένων φυσικών καυσίμων. Αν και σε πολλές περιπτώσεις αυτά τα ίδια καύσιμα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου το ενεργειακό όφελος είναι μεγάλο. Μάλιστα η πιο συμφέρουσα οικονομικά αυτή τη στιγμή μέθοδος παρασκευής υδρογόνου βασίζεται στη μετατροπή του μεθανίου του φυσικού αερίου.
- Μπορεί να παρασκευαστεί με πάρα πολλές μεθόδους σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος κι επομένως μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντροποιημένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει

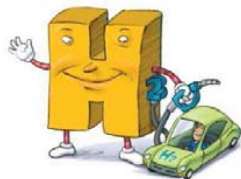


φτωχότερα και λιγότερο αναπτυγμένα κράτη τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα ισχυρότερα. Επιπλέον, η περίπτωση δυσλειτουργίας ενός συστήματος παραγωγής ενέργειας δε θα επηρεάσει τη λειτουργία των άλλων.

Γ. ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Όσον αφορά τώρα τα μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, τα περισσότερα έχουν να κάνουν με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση.

- Ένα πρόβλημα είναι αυτό της αποθήκευσης του. Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση.
- Δεύτερο πρόβλημα αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του.
- Λόγω του παραπάνω και η τιμή του επίσης είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου. Η περισσότερο διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η μετατροπή του φυσικού αερίου. Ωστόσο όσο εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι, όπως η μετατροπή της αιολικής ενέργειας, το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται.
- Επίσης αν και στο μεγαλύτερο μέρος των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο. Για παράδειγμα, μπορεί να εκτοπίσει το οξυγόνο ενός χώρου και να δράσει ως ασφυξιογόνο.
- Αυξημένη είναι και η τιμή των κυψέλων καυσίμου με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο. Επιπλέον η τεχνολογία τους δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη αφού προς το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν αξιόπιστες λύσεις. Κυψέλες προσανατολισμένες για οικιακή και μεταφορική χρήση χαρακτηρίζονται από μικρή ανοχή σε καύσιμα μη υψηλής καθαρότητας. Αυτό με τη σειρά του αυξάνει

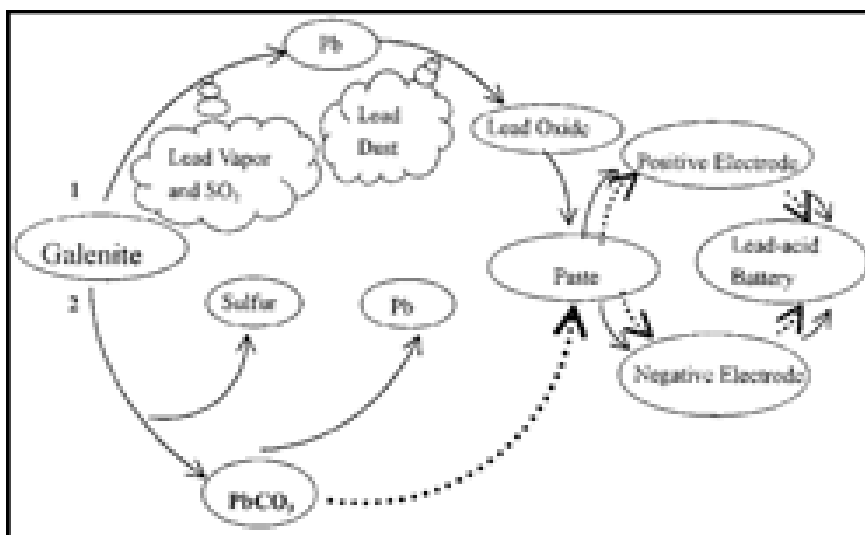


το κόστος παραγωγής του καυσίμου. Κυψέλες καυσίμου προσανατολισμένες για βιομηχανική χρήση πάλι χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

5.6.6 ΜΙΑ «ΠΡΑΣΙΝΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ» ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ.

Όπως είναι γνωστό κατά τη διάρκεια της παραδοσιακής θερμικής μεταλλουργίας του Pb, υπάρχουν εκπομπές ατμού Pb και SO₂ που οδηγούν σε σοβαρή ατμοσφαιρική ρύπανση. Εν τω μεταξύ η σκόνη Pb βλάπτει όχι μόνο την υγεία των εργαζομένων αλλά και προκαλεί ρύπανση του αέρα και των υδάτων κατά την προετοιμασία των ηλεκτροδίων μπαταριών Pb. Για να ελεγχθεί και να εξαφανιστεί η ρύπανση στη θερμική μεταλλουργία, μια νέα προσέγγιση στην υδρομεταλλουργία Pb χωρίς εκπομπές ατμών Pb και SO₂ προτάθηκε και μικρής κλίμακας παραγωγή μ' αυτή την πράσινη τεχνολογία έχει πραγματοποιηθεί με επιτυχία από την Κινέζικη ακαδημία επιστημών. Σ' αυτή την διαδικασία ο γαληνίτης (PbS), μετασχηματίζεται σε PbCO₃. Στη συνέχεια S, Pb και διάφορες ενώσεις Pb παράγονται από τον PbCO₃ κάτω από κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασία 50-60°C.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η παραδοσιακή μέθοδος προετοιμασίας και η προτεινόμενη. Οι εκπομπές ατμών Pb και SO₂ καθώς και η εκπομπή σκόνης Pb αποφεύγονται με τη νέα αυτή διαδικασία. Επιπλέον η νέα μέθοδος είναι απλούστερη από την παραδοσιακή και μειώνει την κατανάλωση ενέργειας.





Διαπιστώθηκε ότι μικροηλεκτρόδια που προετοιμάστηκαν από PbCO_3 στη λειτουργία των ημιστοιχείων PbSO_4/Pb και $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$, λειτούργησαν εξίσου καλά όπως αυτά που φτιάχτηκαν από PbO . Κατά συνέπεια αυτή η φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ευρέως.

5.7 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ

5.7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βιοανιχνευτές είναι αναλυτικά εργαλεία που έχουν ενσωματωμένο ένα βιολογικό ή βιολογικά προερχόμενο στοιχείο ανίχνευσης (π.χ. ένζυμο, αντιγόνο, μικροοργανισμό ή DNA) το οποίο συνδέεται με ένα φυσικοχημικό, συνήθως ηλεκτροχημικό ανιχνευτή. Εξαιτίας μιας σειράς πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, όπως εξειδίκευση, ανθεκτικότητα, μεγάλη διάρκεια ζωής, ευκολία ενσωμάτωσης σε φορητά αναλυτικά συστήματα, μικρού μεγέθους συσκευές σε σχέση με τα παραδοσιακά όργανα, γρήγορους χρόνους απόκρισης, χαμηλό κόστος, ευκολία χειρισμού, μείωση συμμετοχής του ανθρώπου και άρα αποφυγή επαφής με τα ρυπογόνα δείγματα κ.λ.π., είναι δυνατόν να βρουν πολλές εφαρμογές. Όσον αφορά στον περιβαλλοντικό έλεγχο, εφαρμογές αναφέρονται στη διαχείριση υγρών αποβλήτων, στον έλεγχο του μετασχηματισμού τοξικών προϊόντων, στην εκτίμηση της επικινδυνότητας απόθεσης αποβλήτων, στον έλεγχο των τασενεργών στο περιβάλλον, στον προσδιορισμό θειούχων ενώσεων, στην ανίχνευση μικροβιακής μόλυνσης, στην ανίχνευση μικροοργανισμών. Ωστόσο η περαιτέρω ερευνητική προσπάθεια εστιάζεται στην αύξηση της απόδοσής τους λόγω της συρρίκνωσης του μεγέθους τους.

Οι αμπερομετρικοί βιοανιχνευτές έχουν επικρατήσει τόσο στην έρευνα όσο και εμπορικά εξαιτίας της απλότητας και της ευελιξίας τους. Σ' αυτούς χρησιμοποιείται ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων: ένα ηλεκτρόδιο εργασίας στο οποίο εφαρμόζεται ένα δυναμικό, ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο μέσα από το οποίο διέρχεται ρεύμα. Όποια ουσία οξειδώνεται ή ανάγεται με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ανιχνεύεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας.



Η κουλομετρία μετρά το συνολικό φορτίο που μεταφέρεται, ενώ η ποτενσιομετρία, μετρά τη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και σε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς σε μηδενική ροή ρεύματος. Τα εξειδικευμένα ηλεκτρόδια ιόντων λειτουργούν με βάση τις αρχές της ποτενσιομετρίας και έχουν βρει αρκετές εφαρμογές στον τομέα των βιοανιχνευτών.

Η εφαρμογή αυτών των ανιχνευτών δεν περιορίζεται μόνο στην αναλυτική χημεία, αλλά και σε τομείς όπως η κλινική χημεία, η βιοτεχνολογία, η φαρμακευτική, η περιβαλλοντική χημεία.

5.7.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΒΙΟΑΝΙΧΝΕΥΤΩΝ ΣΤΟΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ

Το περιβάλλον συνεχώς ρυπαίνεται λόγω της αλόγιστης χρήσης διαφόρων χημικών ουσιών, οπότε και απαιτείται ένας διαρκής έλεγχος της ποιοτικής κατάστασής του. Η ρύπανση αναφέρεται στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος τα οποία βρίσκονται σε μια δυναμική ισορροπία μεταξύ τους, μια και η ρύπανση της μιας φάσης επηρεάζει τη ρύπανση στις άλλες δύο.

A. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) είναι από τις δοκιμές που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μέτρηση της οργανικής ρύπανσης. Οι παραδοσιακές δοκιμές περιλάμβαναν μεγάλους χρόνους παραμονής, μέχρι και πέντε μέρες. Με τη μέθοδο αυτή οι δοκιμές έγιναν ταχύτερες και η δειγματοληψία αυτοματοποιήθηκε. Η μέθοδος βασίζεται στην ακινητοποίηση μικροοργανισμών πίσω από μια μεμβράνη. Όταν εισάγεται στο σύστημα οργανικό υλικό, αυτό καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα τη μείωση του οξυγόνου στο διάλυμα. Αυτή η μείωση, καταγράφεται από ένα ηλεκτρόδιο Clark και κατόπιν γίνεται συσχέτιση με την ποσότητα του οργανικού υλικού που είναι παρούσα.

B. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Τα φυτοφάρμακα ως γνωστό είναι βασικό εργαλείο των γεωργών για τον έλεγχο του πληθυσμού των εντόμων, των μυκήτων και των ζιζανίων. Τόσο όμως τα φυτοφάρμακα, όσο και τα προϊόντα



αποικοδόμησής τους, μπορούν να αποτελέσουν άμεση απειλή για τη υγεία του ανθρώπου. Πολλοί βιοανιχνευτές φυτοφαρμάκων βασίζονται στην αναστολή του ενζύμου χοληνεστεράση από τις οργανοφωσφορικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στα φυτοφάρμακα.

1. Ένας βιοανιχνευτής, για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών και καρβαμιδικών εντομοκτόνων, βασίζεται στη δράση δύο ενζύμων, της ακετυλοχοληνεστεράσης και της οξειδάσης της χολίνης. Η ακετυλοχοληνεστεράση δρα στην ακετυλοχολίνη για να σχηματιστεί χολίνη, ενώ η οξειδάση της χολίνης, εξιδρώνει τη χολίνη προς βεταΐνη. Ταυτόχρονα παράγεται και υπεροξειδίο του υδρογόνου. Η αναστολή της ακετυλοχοληνεστεράσης από τα φυτοφάρμακα μετριέται με βάση τη μείωση στο σχηματισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο καταγράφεται αμπερομετρικά στα 700 mV με ηλεκτρόδιο Ag/AgCl.

2. Ένας άλλος αμπερομετρικός ανιχνευτής μπορεί και ανιχνεύει το παραόξον σε επίπεδα των 1,5 mg/l και το επτανόφορ σε επίπεδα των 8,4 mg/l, μέσα σε 3 λεπτά. Η ακετυλοχοληνεστεράση ή η βουτυρυλοχοληνεστεράση ακινητοποιείται σε πλέγμα νάιλον. Η αναστολή της ακετυλοχοληνεστεράσης ή της βουτυρυλοχοληνεστεράσης από τα φυτοφάρμακα υπολογίζεται από τη μείωση του προϊόντος της ακετυλοθειοχολίνης ή της βουτυρυλοθειοχολίνης, δηλαδή της θειοχολίνης. Η παραγωγή της θειοχολίνης, καταγράφεται με απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση στα 300 mV. Η χρήση ενός τροποποιημένου ηλεκτροδίου από φθαλοκυανικό κοβάλτιο, βοήθησε να ξεπεραστεί το πρόβλημα της ανάγκης για πολύ υψηλό δυναμικό, που θα απαιτούνταν για ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου.

Γ. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

Οι φαινόλες χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγική διαδικασία μιας μεγάλης ποικιλίας προϊόντων, όπως, φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικών ειδών, πλαστικοποιητών, τασενεργών ουσιών, εκρηκτικών κ.λ.π. Επίσης πηγή φαινολών αποτελούν οι βιομηχανίες χαρτοπολτού και πολλά φυτοφάρμακα έχουν ως βάση το φαινολικό σκελετό με αποτέλεσμα η αποικοδόμησή τους να δίνει φαινόλες.

1. Η παρακολούθηση της περιεκτικότητας των φαινολών σε υδατικά και μη υδατικά μέσα, γίνεται κυρίως με την παρακολούθηση της



δράσης του ενζύμου τυροσινάση. Η τελευταία καταλύει την οξείδωση των φαινολών προς κατεχόλες και κατόπιν προς κινόνες. Η οξείδωση των φαινολών γίνεται με τον ταυτόχρονο σχηματισμό των κινονών και την κατανάλωση οξυγόνου. Οι φαινολικοί ανιχνευτές είτε μετρούν τη μείωση του οξυγόνου με ένα ηλεκτρόδιο οξυγόνου τύπου Clark, είτε το σχηματισμό κινονών χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο με αρνητικό δυναμικό.

2. Έχει χρησιμοποιηθεί η ανίχνευση φαινολών με βιοανιχνευτές που βασίζονται στην αναγωγή των κινονών. Πάνω σε μια, ηλεκτροχημικά προερχόμενη μεμβράνη πολυπυρολίου, ακινητοποιείται η τυροσινάση εμφανίζοντας όρια ανίχνευσης για τη φαινόλη 0,47 ppb. Νωρίτερα, το 1990 χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα με τετρακυανοκινονομεθάνιο, με το οποίο είχε επιτευχθεί όριο ανίχνευσης 22 ppb. Αργότερα ένα σύστημα έγχυσης ροής που βασίζονταν στην άμεση ηλεκτροχημική αναγωγή των προϊόντων των κινονών, μπορούσε να ανιχνεύσει φαινόλη στο επίπεδο των 0,282 ppb. Η τυροσινάση σ' αυτή την περίπτωση ήταν ακινητοποιημένη στην επιφάνεια ενός ενεργοποιημένου με καρβοδιιμίδιο ηλεκτρόδιο γραφίτη που παρείχε σταθερή απόκριση για μέχρι και 50 διαδοχικές εγχύσεις φαινόλης 0,01 mM.

Δ. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΡΥΠΩΝ

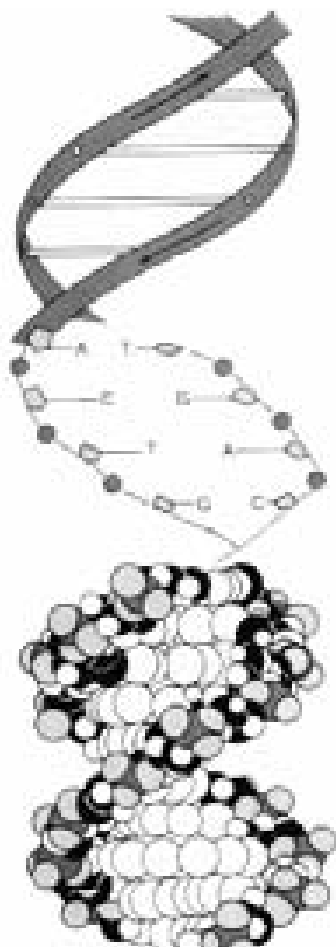
1. Βιοανιχνευτές βαρέων μετάλλων, όπως καδμίου, αργύρου, ψευδαργύρου, υδραργύρου κ.λ.π., χρησιμοποιούν ακινητοποιημένες οξειδάσες και δεϋδρογονάσες ως ένζυμα που χάνουν τη δραστηριότητά τους. Τα ένζυμα αυτά είναι δεσμευμένα με γλουταραλδεϋδη πάνω σε μια μεμβράνη και συζευγμένα με ένα ηλεκτρόδιο οξυγόνου τύπου Clark. Όταν υπάρχει υπόστρωμα, καταγράφεται μείωση στα επίπεδα οξυγόνου. Προσθήκη βαρέων μετάλλων αναστέλλει τη δράση του ενζύμου, με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης του οξυγόνου.

2. Με ανάλογο τρόπο έχουν αναπτυχθεί συστήματα ανίχνευσης και άλλων ρύπων όπως: ανίχνευση νιτρικών στα νερά, προσδιορισμός ανόργανου φωσφόρου, προσδιορισμός αρωματικών πολυκυκλικών υδρογονανθράκων, ανίχνευση κυανιούχων σε υδατικά μέσα, προσδιορισμός νιτροαρωματικών ενώσεων κ.λ.π.



5.7.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΩΝ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΕΤΑΛΛΑΞΕΩΝ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΓΕΝΕΤΙΚΕΣ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ

Οι ηλεκτρικοί βιοαισθητήρες DNA, είναι συσκευές που μετασχηματίζουν τις χημικές πληροφορίες που διαβάζουν (αλληλουχίες νουκλεοτιδίων), σε αναλυτικά χρήσιμο σήμα. Οι χημικοί αυτοί αισθητήρες περιέχουν συνήθως δύο βασικά συστατικά που συνδέονται μεταξύ τους: ένα ηλεκτροχημικό σύστημα αναγνώρισης που χρησιμοποιεί ένα βιοχημικό μηχανισμό (για την ανάγνωση αλληλουχίας νουκλεοτιδίων σε ένα μόριο DNA) και ένα φυσικό μετατροπέα.



Είναι γνωστό ότι ο προσδιορισμός της αλληλουχίας νουκλεοτιδίων σε ένα μόριο DNA σε βιολογικά δείγματα μπορεί να οδηγήσει στην έγκαιρη διάγνωση κληρονομικών ανθρώπινων ασθενειών τέτοιων όπως η μεσογειακή αναιμία, η δρεπανοκυτταρική αναιμία, η κυστική ίνωση κ.λ.π. Επίσης η δυνατότητα προσδιορισμού συγκεκριμένης αλληλουχίας νουκλεοτιδίων σε ένα βιολογικό δείγμα οδηγεί στη διάγνωση ασθενειών που οφείλονται σε ιούς όπως το AIDS, η ηπατίτιδα C κ.λ.π.

Σε γενικές γραμμές η όλη διαδικασία της παραδοσιακής μοριακής μεθόδου ανίχνευσης, απαιτεί τρία βήματα: προετοιμασία δειγμάτων, ενίσχυση συγκεκριμένων τμημάτων DNA που φέρουν την πληροφορία που μας ενδιαφέρει με τη μέθοδο της PCR (Polymerase change reaction) και ανίχνευση.

Η παραδοσιακή αυτή μέθοδος ανίχνευσης αλληλουχιών DNA είναι η ηλεκτροφορητική μέθοδος όπου η διαδικασία της υβριδοποίησης για την ταυτοποίηση των τμημάτων DNA γίνεται με ραδιενεργά επισημασμένες φθορίζουσες ουσίες. Υπάρχουν βέβαια και εναλλακτικές μέθοδοι ταυτοποίησης προκειμένου να αποφευχθεί η χρήση των ραδιενεργών ουσιών, οι οποίες όμως είναι διαδικασίες μακροχρόνιες με περίπλοκα βήματα και με υψηλό κόστος.



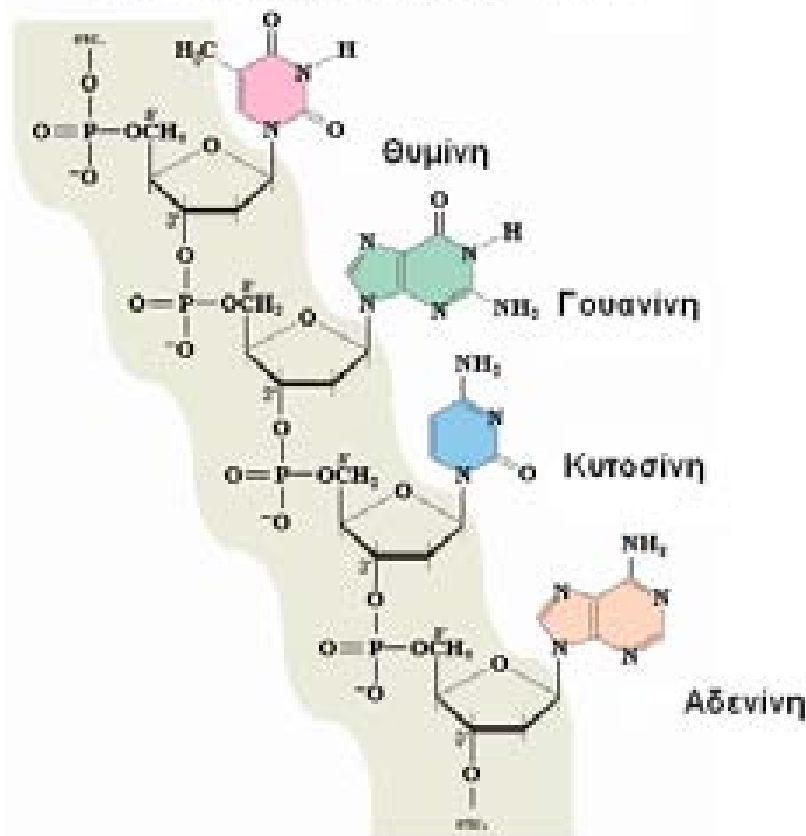
Μια νέα, ευαίσθητη, χαμηλού κόστους μέθοδος υβριδοποίησης νουκλεϊκού οξέος για την ανίχνευση συγκεκριμένων αλληλουχιών νουκλεοτιδίων είναι η χρησιμοποίηση των λεγόμενων ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων DNA.

Πρόκειται για πλήρως αυτοματοποιημένα συστήματα ανίχνευσης όπου δείγματα αίματος χρησιμοποιούνται και οι διαδικασίες προετοιμασίας, ενίσχυσης και ανίχνευσης ολοκληρώνονται αυτόματα. Δεν χρησιμοποιούνται ραδιενεργές ουσίες, η μέθοδος είναι λιγότερο χρονοβόρα και είναι ευαίσθητη. Ωστόσο ένα μειονέκτημα εξακολουθεί να είναι το κόστος, γι' αυτό και ο στόχος των ερευνητικών προσπαθειών είναι η δημιουργία τέτοιων τσιπ DNA χαμηλότερου κόστους με σκοπό να κερδίσουν την εμπορική αποδοχή σε σχέση με τις παραδοσιακές διαγνωστικές μεθόδους.

Οι ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες DNA αποτελούν μεγάλη υπόσχεση για φαρμακευτικές, κλινικές, περιβαλλοντικές και δικαστικές εφαρμογές (τεστ πατρότητας).

ΣΥΝΔΕΣΗ ΝΟΥΚΛΕΟΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΦΩΣΦΟΔΙΕΣΤΕΡΙΚΟ ΔΕΣΜΟ

Δεσοξυριβονουκλεϊκό οξύ DNA





5.8 ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΠΡΑΣΙΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS (RTILs)

5.8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ



Είναι γνωστό ότι ο στόχος της πράσινης χημείας είναι η δημιουργία μιας καθαρής και βιώσιμης χημείας υπό την έννοια της μείωσης και της αντικατάστασης χημικών αντιδραστηρίων, επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, καθώς και την εξοικονόμηση ενέργειας.

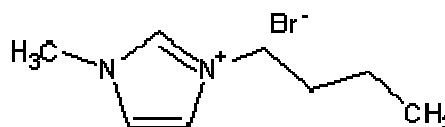
Πρόσφατα έχει διαπιστωθεί ότι σε αυτό το στόχο συμβάλλουν και τα ιοντικά υγρά. Η χρήση των ιοντικών υγρών [ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS (RTIL)] είναι πολύ ελπιδοφόρα γιατί αποτελούν μια κατηγορία ενώσεων με πολλές ελκυστικές ιδιότητες για την πράσινη χημεία.

5.8.2. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα που αποτελούνται από ογκώδη οργανικά κατιόντα και ανόργανα ανιόντα. Έχουν σημεία τήξης κάτω από τους 100°C και συχνά κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου, πράγμα που σημαίνει ότι διατηρούνται υγρά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πρόσφατα υιοθετούνται όλο και περισσότερο ως υποκατάστατα των παραδοσιακών οργανικών διαλυτών στις χημικές αντιδράσεις. Τα πιο κοινά ιοντικά υγρά είναι παράγωγα του ιμιδαζολίου (imidazolium) και της πυριδίνης (pyridinium) αλλά και ενώσεις του τετρακυλαμμωνίου (tetralkylammonium).

1-Butyl-3-methylimidazolium bromide

CAS Reg. No.	85100-77-2
Formula	C ₈ H ₁₅ N ₂ .Br
Molecular Weight	219.13
Appearance	White solid





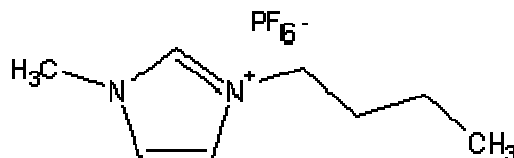
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

CAS Reg. No. 174501-64-5

Formula $C_8H_{15}N_2.PF_6^-$

Molecular Weight 284.18

Appearance Clear, colourless viscous liquid



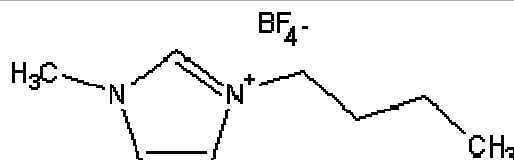
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

CAS Reg. No. 174501-65-6

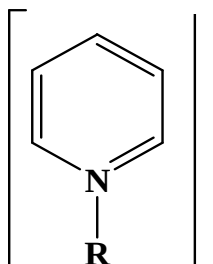
Formula $C_8H_{15}N_2.BF_4^-$

Molecular Weight 226.02

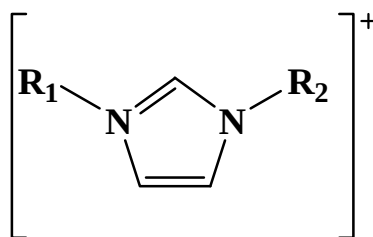
Appearance Clear, colourless viscous liquid



Τυπικά κατιόντα ιοντικών υγρών



N-alkylpyridinium



1,3-dialkylimidazolium

Τυπικά ανιόντα ιοντικών υγρών

- $[PF_6]^-$ for moisture stable, water immiscible IL
- $[BF_4]^-$ for moisture stable, but water miscible IL
- $[AlCl_4]^-$ (or other Lewis acids) decomposes in water

κατιόντα	ανιόντα
	BF_4^- PF_6^-
NR_4^+ PR_4^+	NO_3^- SO_4^{2-} $CF_3SO_3^-$
	$CuCl_2^-$ $AlCl_4^-$

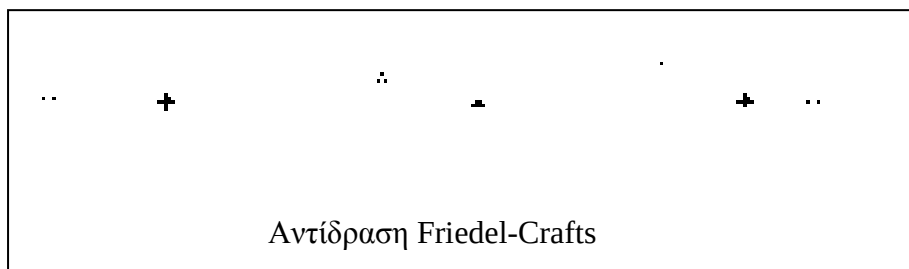
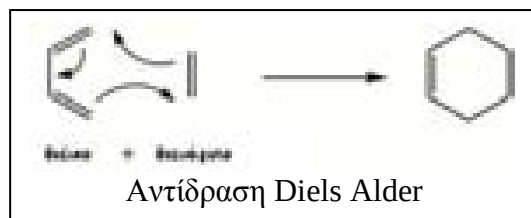
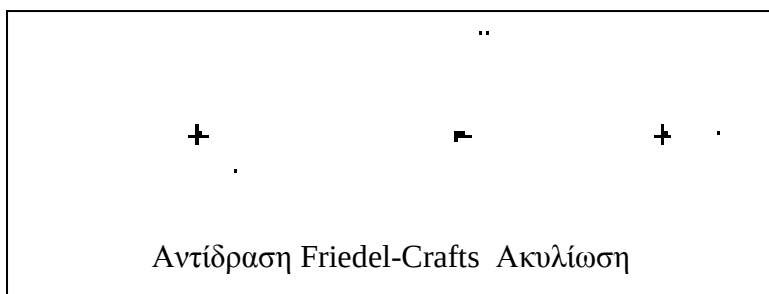


Οι σημαντικότερες ιδιότητές τους είναι:

- α) Πολύ καλή διαλυτική συμπεριφορά για ανόργανες και οργανικές ενώσεις.
- β) Υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα.
- γ) Μικρή πτητικότητα.
- δ) Άφλεκτες ενώσεις.
- ε) Υψηλή αγωγιμότητα.
- στ) Φυσικές και χημικές ιδιότητες που καθορίζονται από το συνδυασμό κατιόντων και ανιόντων.

Χρήσεις ιοντικών υγρών :

- α) Ως διαλύτες για καταλυτικούς και συνθετικούς σκοπούς όπως στις αντιδράσεις Diels-Alder, Friedel-Crafts, πυρηνόφιλες αρωματικές υποκαταστάσεις, αντιδράσεις ακυλίωσης και αλκυλοποίησης, ενζυματική βιοκατάλυση και πολυμερισμός





β) Ως διφασικά συστήματα σε σχέση με ένα οργανικό διαλύτη ή το νερό στις τεχνολογίες εξαγωγής και διαχωρισμού

γ) Ως ηλεκτρολύτες στην ηλεκτροχημεία με εφαρμογές :

- I. Στη σύνθεση οργανικών μορίων όπως στην παραγωγή φαρμακευτικών, αγροχημικών κ.λ.π.**
- II. Στη μετατροπή οργανικών ενώσεων κατά τη διαδικασία επεξεργασίας αποβλήτων.**
- III. Στη σύνθεση χρήσιμων οργανικών προϊόντων από την πετροχημική βιομηχανία.**

Πλεονεκτήματα χρήσης ιοντικών υγρών:

- α) Βελτιστοποίηση σύνθετων χαρακτηριστικών (πυκνότητα, αγωγιμότητα, ιξώδες, υδροφοβικότητα, οξύτητα Lewis) μέσω της δυνατότητας επιλογής του ανιόντος και του κατιόντος μετά από κατάλληλους συνδυασμούς.
- β) Αύξηση απόδοσης αντίδρασης με υψηλή επιλεκτικότητα.
- γ) Αντικατάσταση πτητικών οργανικών ενώσεων σε χημικές διεργασίες.
- δ) Εύκολη απομόνωση προϊόντων με απόσταξη, λόγω της μικρής πτητικότητας των ιοντικών υγρών.
- ε) Τα κατιόντα και τα ανιόντα είναι ανθεκτικά στην οξείδωση και την αναγωγή γι' αυτό και πλεονεκτεί η χρήση τους σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές.

5.8.3. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

A. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Μια μέθοδος φιλική προς το περιβάλλον για την πλήρη οξείδωση χλωριωμένων υγρών αποβλήτων με χρήση ιοντικών υγρών είναι η εξής:

Το δραστικό οξειδωτικό μέσο της επεξεργασίας είναι το ιόν του σουπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$), που παράγεται σε απρωτικό ιοντικό υγρό θερμοκρασίας δωματίου χρησιμοποιώντας μία κατάλληλη κάθοδο. Πετυχαίνουμε έτσι την οξείδωση των αποβλήτων σε χαμηλή θερμοκρασία μέσω της ηλεκτροχημικής παραγωγής του μεσάζοντα σουπεροξειδίου στα νέα αυτά ιοντικά υγρά. Η οξείδωση των υγρών αποβλήτων σε χαμηλή θερμοκρασία είναι μια σημαντική εναλλακτική



λύση για τους αποτεφρωτήρες αποβλήτων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, των οποίων η λειτουργία περιπλέκεται πολύ από τις απαιτήσεις ρύθμισης και τις κατάλληλες περιοχές εντόπισης. Αντίθετα τα ιοντικά υγρά είναι αμετάβλητα, άφλεκτα και μπορούν έτσι να ελαχιστοποιήσουν τα προβλήματα των δευτεροβάθμιων υγρών αποβλήτων και να συμβάλλουν στην απομόνωση χρήσιμων προϊόντων απ' αυτά.

B. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Μια οικονομική και βιώσιμη διαδικασία στην οξείδωση οργανικών ενώσεων είναι η εξής:

Το δραστικό οξειδωτικό μέσο της επεξεργασίας είναι το ιόν του σουπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$), που παράγεται μέσα σε ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου. Η οξείδωση των οργανικών υποστρωμάτων που ακολουθεί, γίνεται επίσης στα RTILs. Τα RTILs είναι φιλικό προς το περιβάλλον διαλύτες αντίδρασης για την επίτευξη της ηλεκτροοργανικής χημικής διαδικασίας. Γίνονται προσπάθειες να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία με την επιλογή των κατάλληλων RTILs. Επιπλέον προτάθηκε και η χρήση αντιδραστήρων μεμβρανών που αυξάνει την τρέχουσα αποδοτικότητα της ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή του μεσάζοντα σουπεροξειδίου. Ο νέος αυτός αντιδραστήρας χρησιμοποιεί μια λεπτή πολυμερική μεμβράνη που χωρίζει την άνοδο από την κάθοδο. Οι μέχρι τώρα μέθοδοι για την παραγωγή μεσαζόντων που χρησιμοποιούνται σε χημικές εφαρμογές, όπως είναι το σουπεροξείδιο, απαιτούν τη χρήση οργανικών διαλυτών, ακριβών καταλυτών ή ακόμα και χρήση φωσγενίου. Κατά συνέπεια υπάρχει ένα ισχυρό κίνητρο για καλύτερες και βιώσιμες προσεγγίσεις στην παραγωγή αυτών των μεσαζόντων.

Γ. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Η ηλεκτροαπόθεση του αργιλίου από τα υδατικά διαλύματα των ενώσεων του αργιλίου περιπλέκεται από το γεγονός ότι το υδρογόνο παράγεται προτού αποτεθεί αργίλιο. Το αργίλιο και πολλά από τα κράματά του μπορούν να ηλεκτροαποτεθούν με τη βοήθεια ιοντικών υγρών chloroaluminate όπως του $AlCl_3$ -EtMelmCl. Πρόσφατη έρευνα στο Ερευνητικό Εργαστήριο του Πανεπιστημίου Mississippi, έχει κατευθυνθεί στην ηλεκτροαπόθεση κραμάτων αργιλίου με



μεταβατικά μέταλλα, με την όξινη σύνθεση αυτού του ιοντικού υγρού. Τα κράματα που παίρνουμε με τη χρήση των ιοντικών υγρών είναι ανθεκτικότερα στη διάβρωση από το καθαρό αργίλιο και επομένως θεωρούνται πολύ καλά αντιδιαβρωτικά επιστρώματα για τις επιφάνειες των μετάλλων που εκτίθενται σε διαλύματα αλάτων.

Τα κράματα που έχουν ερευνηθεί μέχρι σήμερα περιλαμβάνουν:

Al-Hf , Al-Mo , Al-Ti , Al-Zr , Al-W.

Επειδή η διαλυτότητα των μετάλλων μεταβατικής κατάστασης (Hf, Mo, Ti, Zr, W) είναι οριακή, προετοιμάζουν αυτά τα κράματα με θερμικές μεθόδους επεξεργασίας, λιώσιμο και ιονική εμφύτευση. Αντίθετα η παραγωγή τους με τα ιοντικά υγρά chloroaluminate, γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον.

Δ. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Μεγάλες ποσότητες υδατικών ραδιενεργών αποβλήτων προκύπτουν από την επεξεργασία των καυσίμων πυρηνικών αντιδραστήρων. Τα κύρια συστατικά αυτών των αποβλήτων είναι τα ιόντα των μακρόβιων ραδιενεργών ισοτόπων όπως Cs-137 και Sr-90. Η έρευνα στο Εθνικό Εργαστήριο Oak Ridge, έχει διαπιστώσει ότι ορισμένοι αιθέρες κορωνών όπως Calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo crown-6), είναι αποδοτικά και εκλεκτικά μέσα εξαγωγής για Cs^+ , ενώ οι αιθέρες κορωνών όπως dicyclohexyl-18-crown-6, είναι αποδοτικά και εκλεκτικά μέσα εξαγωγής για Sr^{++} , όταν διαλύονται στα ιοντικά υγρά, όπως 1-ethyl-3-methylimidazolium Tf_2N^- ή PF_6^- . Εντούτοις η ανάπτυξη μιας οικονομικής μεθόδου για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων βασισμένη στα ιοντικά υγρά αντιμετωπίζει προς το παρόν διάφορα εμπόδια. Ένα τέτοιο εμπόδιο είναι η ανακύκλωση του διαλύτη εξαγωγής.

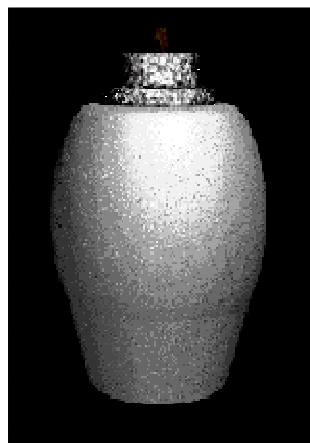




ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Η πρώτη μπαταρία;

Υπάρχει ένα έκθεμα στο Εθνικό Μουσείο του Ιράκ, είναι ένα είδος πήλινου βάζου στο μέγεθος μιας ανθρώπινης γροθιάς.



Το μικρό βάζο στη Βαγδάτη αφήνει υπόνοιες ότι ο Volta δεν ήταν ίσως αυτός που ανακάλυψε πρώτος την μπαταρία. Απλά την ξανασανακάλυψε !

Ο πρώτος που περιέγραψε το βάζο είναι ο Γερμανός αρχαιολόγος Wilhem Konig το 1938. Δεν έχει εξακριβωθεί αν ο Konig είναι αυτός που βρήκε το βάζο κατά τη διάρκεια κάποιων ανασκαφών ή το εντόπισε σαν έκθεμα στο μουσείο της Βαγδάτης. Το σίγουρο είναι ότι βρέθηκε μαζί με διάφορα άλλα αντικείμενα στην περιοχή Khujiut Rabu, έξω

ακριβώς από την Ιρακινή πρωτεύουσα. Χρονολογείται ότι είναι ηλικίας 2200 ετών. Είναι ένα κοίλο βάζο 5,5 ίντσες (14,30 εκ.) ύψος και 3 ίντσες (7,80 εκ.) πλατύ. Αποδίδεται στην αυτοκρατορία των Parthian ενός αρχαίου ασιατικού λαού που κυβέρνησε το μεγαλύτερο μέρος της Μέσης Ανατολής από το 247 π.Χ. έως το 228 μ.Χ. Οι Parthian ήταν αξιόλογοι πολεμιστές, όμως δεν είχαν αξιόλογα τεχνολογικά κατορθώματα. Στο πάνω μέρος του το βάζο κλείνει από ένα πώμα σαν στερεή πίσσα. Μέσω του πώματος εισέρχεται από την κορυφή μια ράβδος σιδήρου, η οποία στο εσωτερικό του βάζου περιβάλλεται από ένα κύλινδρο χαλκού. Η ράβδος του σιδήρου εισέρχεται ακριβώς στο κέντρο του χάλκινου κυλίνδρου. Ο κύλινδρος αυτός στο κάτω μέρος σταθεροποιήθηκε από ποσότητα στερεής πίσσας, ενώ στις άκρες του συγκολλήθηκε από ένα κράμα μολύβδου (60%) και κασσιτέρου (40%). Όπως η σύγχρονη ύλη συγκόλλησης..



Ο Konig κατέληξε ότι η κατασκευή αυτή έμοιαζε με ηλεκτρική μπαταρία και δημοσίευσε ένα άρθρο γι' αυτό. Ο ίδιος ανακάλυψε στο μουσείο της Βαγδάτης και άλλα βάζα από χαλκό καλυμμένα με ασήμι.



Αυτά προέρχονταν από περιοχές των Σουμερίων στο νότιο Ιράκ και χρονολογούνται ότι είναι ηλικίας 2500 ετών. Όταν τα βάζα τρυπήθηκαν ή ξύστηκαν λίγο, αποκολλήθηκε από την επιφάνειά τους μια μικρή μπλε φλούδα, που είναι χαρακτηριστική του ασημιού, όταν αυτό επιμεταλλώνεται πάνω σε χαλκό με την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης.

Αργότερα αποκαλύφθηκε ότι οι Parthian κληρονόμησαν τις μπαταρίες τους από έναν από τους πιο πρόωρους γνωστούς πολιτισμούς. Των Sassanian στην Περσία. Ο πολιτισμός αυτός αποτέλεσε και το τέλος του αρχαίου κόσμου και την αρχή της επιστημονικότερης μεσαιωνικής εποχής.

Η έλευση του Β' Παγκοσμίου πολέμου σταμάτησε τις έρευνες, οι οποίες επαναλήφθηκαν με το τέλος του από τον Αμερικανό μηχανικό Willard F.M. του ηλεκτρικού εργαστηρίου του Pittsfield της Μασαχουσέτης. Ο Willard κατασκεύασε κάποια αντίγραφα της μπαταρίας της Βαγδάτης και πειραματίστηκε με αυτά. Σε ένα από τα πειράματά του χρησιμοποίησε σαν ηλεκτρολύτη τον χυμό των σταφυλιών και κατάφερε να παράγει ρεύμα 2 Volt.

Πάντως, δεν αποδέχονται όλοι οι επιστήμονες ότι το βάζο της Βαγδάτης είναι μια "ηλεκτρική μπαταρία", και προβάλλουν μια σειρά από ερωτήματα για το που την χρησιμοποίησαν και με ποιο τρόπο.

Η ύπαρξη της μπαταρίας της Βαγδάτης είναι κάτι που συναρπάζει, ειδικά τους ερευνητές αρχαίων τεχνολογικών επιτευγμάτων. Και η μπαταρία αυτή αποτελεί για την εποχή της "υψηλή τεχνολογία". Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κοινά στην προέλευσή τους, και η κατασκευή μέσα στα πλαίσια των δυνατοτήτων που είχαν οι λαοί εκείνη την εποχή. Αυτό που είναι εκπληκτικό με αυτά τα πήλινα βάζα, είναι ότι κάποιος υπολόγισε πώς να τοποθετήσει σωστά αυτά τα υλικά, με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μια λειτουργική συσκευή με ένα αποτέλεσμα που δεν είναι προφανές. Εκτός αν οι μπαταρίες είναι το αποτέλεσμα μιας απομονωμένης και τυχαίας ανάπτυξης. Άραγε σε τι να έχουν χρησιμοποιηθεί ; Ο Γερμανός Αιγυπτιολόγος ερευνητής Δρ Arne Eggebrecht χρησιμοποίησε αντίγραφα των μπαταριών για να επιμεταλλώσει με ηλεκτρόλυση κάποια μέταλλα. Η διαδικασία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης χρησιμοποιεί ένα μικρό ηλεκτρικό ρεύμα για να βάλει ένα λεπτό στρώμα ενός μετάλλου (π.χ. χρυσό), πάνω στην επιφάνεια ενός άλλου (π.χ. ασημί). Ο Eggebrecht πιστεύει ότι διάφορα χρυσά



αντικείμενα σε πολλά μουσεία του κόσμου είναι στην πραγματικότητα επίχρυσο ασήμι. Αυτό συμβαίνει και με τις μπαταρίες; Εκεί χρησιμοποιήθηκαν; Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα. Το σίγουρο είναι ότι οι ηλεκτρικές μπαταρίες χρησιμοποιήθηκαν το λιγότερο πριν από 1800 από την στιγμή που ο Alessandro Volta τις "ανακάλυψε".

Κανείς δεν ξέρει τι μπορεί να έχει συμβεί στο μουσείο της Βαγδάτης εξαιτίας των βομβαρδισμών και κυρίως των λεηλασιών.

Ένας πόλεμος μπορεί να καταστρέψει πολύ περισσότερα από ανθρώπους, στρατούς, ηγέτες. Ο πολιτισμός, η παράδοση και η ιστορία βρίσκονται επίσης στην πρώτη γραμμή του πυρός.

Το Ιράκ έχει πλούσια εθνική κληρονομιά. Ο κήπος της Εδέμ και ο πύργος της Βαβέλ λέγεται ότι βρίσκονται στο έδαφος αυτό.

Σε οποιοδήποτε πόλεμο η πιθανότητα να χαθούν μεγάλοι και ανεκτίμητοι θησαυροί είναι σημαντική. Το ίδιο συμβαίνει και στο μουσείο της Βαγδάτης. Τόσο η μπαταρία όσο και η άλλοι θησαυροί αν στην καλύτερη περίπτωση δεν έχουν καταστραφεί ή κλαπεί κινδυνεύουν !

Η μπαταρία δείχνει ότι σ' αυτήν την περιοχή οι πολιτισμοί που πέρασαν και που ανακάλυψαν εκτός των άλλων την ρόδα και την γραφή, μπορεί να είχαν εφεύρει και τα ηλεκτρικά στοιχεία περισσότερο από 2200 χρόνια πριν !

Το έδαφος του Ιράκ αποτελεί ένα ατέλειωτο πεδίο ερευνών για τους ανά τον κόσμο αρχαιολόγους. Πολλοί από αυτούς σκάβουν στις αρχαίες μεσοποτάμιες περιοχές, ψάχνοντας και αναλύοντας τις αναφορές της Βίβλου, όπως το δέντρο της γνώσης, και του Κατακλυσμού του Νώε.

ΚΑΠΟΙΕΣ ΑΠΟΨΕΙΣ

Αν και η μπαταρία βρέθηκε έξω από την Βαγδάτη η βασική της προέλευση είναι ο Περσικός πολιτισμός και επιστήμη. Δεν μπορεί να απαντηθεί όμως πώς οι Πέρσες κατάφεραν να συλλάβουν τις βασικές αρχές του ηλεκτρισμού. Δεν είναι πάντως λίγοι οι αρχαιολόγοι υποστηρικτές του τυχαίου, συμπτωματικού γεγονότος. Και αναφέρουν σαν παράδειγμα την πυρίτιδα, που πριν χρησιμοποιηθεί από τους Κινέζους σαν εκρηκτικό, την χρησιμοποιούσαν για φαρμακευτικούς και θεραπευτικούς λόγους.

Στο κολέγιο Smith των ΗΠΑ οι σπουδαστές της αρχαίας ιστορίας υπό την καθοδήγηση του Δρ Margorie Senechal, καθηγητή της ιστορίας



της επιστήμης και της τεχνολογίας, προχώρησαν σε έρευνες και πειράματα βάση του ευρήματος της Βαγδάτης. Κατασκεύασαν πολλά αντίγραφα της μπαταρίας και κατάφεραν να παράγουν ρεύμα τάσεως από 0,8 έως 2 Volt.

Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι συγκεκριμένες τάσεις θα μπορούσαν να γίνουν πολλαπλάσιες αν συνδέονταν πολλές μπαταρίες στη σειρά. Βέβαια αυτό έκανε απαραίτητη την ύπαρξη "καλωδίων", δηλαδή κάποιων υλικών που θα έκαναν τις μπαταρίες να λειτουργούν σα μια, με παραγωγή ρεύματος πολλών Volt. Το μεγάλο ερωτηματικό για τους επιστήμονες είναι ότι δεν έχουν βρεθεί τέτοια υλικά, κάτι που τους κάνει να αμφισβητούν τον ρόλο και τον λόγο ύπαρξης της μπαταρίας, καθώς οι χαμηλές τάσεις δεν έχουν κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα. "Είναι λυπηρό για μάς που δεν έχουν βρεθεί καλώδια", επισημαίνει ο Δρ Craddock, ένας από τους ερευνητές του θέματος. Πάντως δηλώνει σίγουρος ότι είναι μια μπαταρία, απλά δεν έχουν βρεθεί ακόμα "καλώδια", ή αυτά μπορεί να βρίσκονται στο μουσείο της Βαγδάτης ή κάποιο άλλο μουσείο και έχουν χαρακτηριστεί αλλιώς. (Τους έχει αποδοθεί άλλη χρησιμότητα).

ΠΙΘΑΝΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ

Υπάρχουν μερικοί επιστήμονες και ερευνητές που πιστεύουν ότι η μπαταρία της Βαγδάτης είχε σκοπό θεραπευτικό.

Οι Αρχαίοι Έλληνες είχαν αναφερθεί στα κείμενά τους για τον φριχτό πόνο που προκαλούν τα ηλεκτρόψαρα αν κάποιος πατούσε άθελά του με τα πέλματα πάνω τους.

Οι Κινέζοι είχαν αναπτύξει τον βελονισμό και η εφαρμογή με τα αποτελέσματά του είχε να κάνει και με την ύπαρξη ηλεκτρικού ρεύματος. Ίσως κάτι τέτοιο να γινόταν και με τη μπαταρία καθώς σε κάποια σημεία βρέθηκαν μυτερές σαν βελόνες προεξοχές. Βέβαια αν η τάση που παρήγαγε ήταν αυτή που φαίνεται από πρώτη άποψη, τότε σίγουρα δεν θα είχε καταπραϋντικά αποτελέσματα απέναντι σε δυνατό, οξύ πόνο. Γι' αυτό και χρησιμοποιούσαν άλλα παυσίπονα, γνωστά στους αρχαίους λαούς. όπως η κάνναβη, το όπιο, και το κρασί.

Η άλλη κυρίαρχη άποψη είναι αυτή που έχουμε αναφέρει, η επιστροφή των μετάλλων. Μιλάμε για ακριβά μέταλλα στην μορφή κοσμημάτων, που με την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και



επίστρωσης του ενός πάνω στο άλλο (π.χ. ο χρυσός πάνω στο ασήμι, επιχρύσωση), ενισχυόταν η ομορφιά και η αξία τους. Η άποψη αυτή είναι πολύ ελκυστική επειδή στην ουσία καταλυτικό ρόλο παίζει η μητέρα πολλών εφευρέσεων : το χρήμα.

Η επιμετάλλωση θα μπορούσε να γίνει με δύο τρόπους : Με την σφυρηλάτηση πολύ λεπτών λωρίδων του πολύτιμου μετάλλου πάνω στο άλλο, και με την ηλεκτρόλυση. Έτσι πιθανόν η μπαταρία να ήταν το εργαλείο για τον δεύτερο τρόπο. Στο σημείο αυτό, και θέλοντας να σταθούμε στο πόσο ρευστά είναι τα πράγματα όσον αφορά την χρήση της μπαταρίας, θα αναφερθούμε στην διαμάχη δύο επιστημόνων στο τέλος της δεκαετίας του 1970. Του Δρ Arne Eggebrecht που ήταν διευθυντής του μουσείου Roemer & Pelizaeus στο Χίλντεσχαιμ, και του καθηγητή Bettina Scmitz ερευνητή στο ίδιο μουσείο.

Ο πρώτος υποστήριξε ότι κατάφερε με την χρήση του χυμού του σταφυλιού σαν ηλεκτρολύτη να επιχρυσώσει με μια πολύ λεπτή φέτα χρυσού ένα κομμάτι ασήμι. Ο δεύτερος αμφισβήτησε εντελώς τα πειράματα του πρώτου, μίλησε για πλήρη ανεπάρκεια καταγεγραμμένων στοιχείων, και όσα από αυτά παρουσιάστηκαν (π.χ. κάποιες φωτογραφίες), τα χαρακτήρισε "αξιολύπητα".



Υπάρχει κάποια άλλη ερμηνεία για την χρήση των μπαταριών που θεωρείται εξίσου πιθανή: Ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, ένα σύνολο από μπαταρίες, που αθροιστικά θα απέδιδαν μια ορισμένη τάση, και με τη μεσολάβηση σ' αυτό το κύκλωμα ενός ή περισσότερων μεταλλικών αγαλμάτων ή άλλων πολύτιμων αντικειμένων που θα κοσμούσαν έναν ναό, έναν ιερό χώρο , ένα παλάτι. Μια μικρή ανεξήγητη ενόχληση έως ένας κλονισμός θα ήταν η προειδοποίηση για κάποιον που θα

τολμούσε να αγγίξει, να ασεβήσει, να επιχειρήσει να κλέψει αυτά τα αγάλματα ή τα αντικείμενα. Ταυτόχρονα αυτή η αποτροπή θα ερχόταν να επιβεβαιώσει την ύπαρξη ανώτερων, μυστηριωδών θεϊκών δυνάμεων που προστάτευαν τους ιερούς χώρους και τα



αντικείμενα μέσα σ' αυτούς. Ακόμα θα μπορούσαν οι ιερείς να κατευθύνουν την σκέψη και την δράση κάποιων που κατέφευγαν σ' αυτούς για μια συμβουλή ή την χάραξη κάποιας πολιτικής, στρατιωτικής, κοινωνικής ή θρησκευτικής κατεύθυνσης. Με την διαδικασία της διακοπής ή όχι της παροχής ρεύματος στο κύκλωμα, ο ιερέας θα μπορούσε να "κατευθύνει" την "εύνοια" ή την "δυσανασχέτηση" των θεών, γι' αυτόν που θα άπλωνε το χέρι του στο ομοίωμα του θεού ζητώντας την κρίση του.

Λέγεται ότι στον αμύητο, η επιστήμη δεν διακρίνεται από την μαγεία. Ο Δρ Craddock ισχυρίζεται ότι στην Αίγυπτο αυτό συνέβη με την μηχανή του Ήρωνα. Αυτή η κατασκευή χρησιμοποιούσε ατμό.

(Δεν έχει βρεθεί κάποιο αντίγραφο της, ωστόσο θεωρείται σίγουρο ότι υπήρχε). Μια τέτοια μηχανή σε συνδυασμό με την χρήση των μπαταριών, θα μπορούσε να είναι ότι περίπου και το μαντείο των Δελφών, με τον ίδιο σεβασμό, καθώς θα ήταν "φορτισμένο" από τις ευσεβείς δυνάμεις των θεών.

Με ένα τρεμούλιασμα στην άκρη των δαχτύλων ή έναν έντονο πόνο, οι θεοί μιλούσαν, αποδοκίμαζαν και επικροτούσαν μέσω ενός θεϊκού μηχανήματος" που ξεπηδούσε μέσα από τον καπνό.

Το ότι οι μπαταρίες ήταν μέρος ενός μαγικού τελετουργικού δεν είναι αποδεδειγμένο. Σίγουρα χρειάζονται πολλά πειστικά στοιχεία, πολλές αναζητήσεις και έρευνες στα ερείπια που άφησαν οι αρχαίοι πόλεμοι.

2. Επιμετάλλωση και Αρχαιότητα

Στο Περού στην πεδιάδα του Τσαν Τσαν βρέθηκαν νομίσματα του προϊνκαϊκού πολιτισμού των Τσιμους. Τα νομίσματα αυτά είναι χάλκινα εσωτερικά αλλά επίχρυσα και επάργυρα! Κάτι ανάλογο πετύχαιναν και στην Κολομβία οι Τσίμπτσας. Σήμερα κάτι τέτοιο γίνεται σχετικά εύκολα με ηλεκτρόλυση. Τότε όμως πώς τα κατάφεραν; Με ατμούς χρυσού ή ασημιού ίσως;

Στην Αίγυπτο έχουν επίσης βρεθεί αρκετά επίχρυσα αντικείμενα με υπερβολικά λεπτό πάχος επιχρύσωσης σαν να έγιναν κι αυτά με σύγχρονη ηλεκτρολυτική μέθοδο.

Εικάζεται τώρα ότι κάποιοι αρχαίοι γνώριζαν την χρήση της μπαταρίας στον γαλβανισμό των μετάλλων, ειδικά αν συνυπολογίσουμε ότι βρέθηκαν μπαταρίες στην Αίγυπτο αλλά και στην Βαγδάτη.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Δ. Α. Γιαννακουδάκη, *Εφαρμογές Ηλεκτροχημικών Συστημάτων*, Α.Π.Θ. 1984.

Eckhard Ignatowitz Dr.Ing, *Τεχνική και επαγγελματική χημεία*, Μετάφραση Γερολυμάτου Τ. Εκδόσεις ΕΤΕ 1997.

James Clark and Duncan Macquarrie, *Handbook of Green Chemistry & Technology*, Blackwell science 2002.

Isaac Asimov, *Το Χρονικό των Επιστημονικών Ανακαλύψεων*, 2^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 1998.

Σ. Λιοδάκης, *Χημεία Β' Κατεύθυνσης Λυκείου*, ΟΕΔΒ 2005.

Σ. Λιοδάκης, *Χημεία Γ' Κατεύθυνσης Λυκείου*, ΟΕΔΒ 2005.

Β. Περάκη, *Βιολογία Γ' Γενικής Λυκείου*, ΟΕΔΒ 1995.

Α. Αρδίτσογλου –Κ. Φυτιάνος, *Βιοανιχνευτές στον Περιβαλλοντικό Έλεγχο*, Χημικά Χρονικά, Ιανουάριος 2004, Τεύχος 1, Τόμος 66.

Δ. Κατάκης *Υδρογόνο: Καύσιμο για το άμεσο μέλλον*, Χημικά Χρονικά, Φεβρουάριος 2001, Τεύχος 2, Τόμος 63.

Εφαρμογές ηλεκτροχημείας για την επεξεργασία λυμάτων, Ιούλιος 2004, Τεχνική Επιθεώρηση.

Παραγωγή Υδρογόνου για βιομηχανία και ενέργεια, Ιούνιος 2002, Τεχνική Επιθεώρηση

Κ. Πούλος, *Πράσινη και Βιώσιμη Χημεία*, Περιοδικό Περιβάλλον 21.

Π. Σκαρλάτος, *Οι εξελίξεις στην Επιστήμη της Χημείας Βασικός Παράγοντας για την επίτευξη των στόχων της Βιώσιμης ανάπτυξης της Χημικής Βιομηχανίας*, 1^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πράσινη χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη.

J. Grimm, D. Bessarabov and R. Sanderson, *Review of Electro-assisted methods for water purification*, *Desalination* 115 (1998) 285-294.

K. Juttner, U. Calla, H. Schmieder, *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2575-2594.

Z.-X. Dai, D.-H. Wang, J.-Y. Zou, and Y.-H. Zhou, *A Green Route to prepare Electrodes for Lead-Acid Batteries*, *Electrochemistry and Solid-State Letters*, 3(4) 180-182 (2000).

Michael A. Matthews, *Green Electrochemistry Examples and Challenges*, *Pure Appl. Chem.* Vol. 73, No 8, pp. 1305-1308 2001.

Leonardo M. da Silva e Mario H.P. Santana Julien F.C. Boodts, *Electrochemistry and Green chemical processes :Electrochemical ozone production*, *Quim. Nova*, Vol 26, No.6, 880-888, 2003.



<http://www.allforums.gr/alito/modules.php?name=News&file=print&sid=77>
http://www.geocities.com/sfetel/gr/metals_g.htm#lathe
<http://www.fctec.com/index.asp>
http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
<http://www.iupac.org/publications/pac/2001/pdf/7308x1305.pdf>
<http://www.chem.monash.edu.au/green-chem/undergrad/CHM3971.doc>
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600017
http://www.sc.doe.gov/bes/brochures/BES_CRAs/CRA_19_Chemical_Energy_and_Chemical_Engineering.pdf
<http://www.turchemsoc.org/icce/web/proceeding-3.pdf>
<http://www.chemistry.upatras.gr/hgcn/todiktyo.htm>
<http://www.electrosynthesis.com/>
<http://www.toyota.gr/>
<http://www.electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-001-org-ind.html>
<http://www.hy2.gr/>
http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Fluka___Riedel_Home.html
http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Fluka___Riedel_Home/Organic___Synthetic/Ionic_Liquids.html
<http://www.olemiss.edu/depts/chemistry/web/hussey.html>