



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων
κατεργασίας βρώσιμης ελιάς

Ηλίας Ν. Στύπας
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Μαντζαβίνος

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη

Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή	1
1.1. Παραγωγή Επιτραπέζιων Ελιών	1
1.2. Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης	2
1.2.1 Φωτοκατάλυση	3
Κεφάλαιο 2 - Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία υγρών αποβλήτων	4
2.1. Φωτοηλεκτροχημικό Φαινόμενο	4
2.2. Φωτοκαταλυτική Οξείδωση	7
2.3. Ημιαγώγιμα Υλικά- Καταλύτες	11
Κεφάλαιο 3 - Διεργασίες UV/H₂O₂	13
Κεφάλαιο 4 - Φαινόλες	14
Κεφάλαιο 5 - Πειραματικό μέρος	16
5.1. Αντιδραστήρια	16
5.2. Πειραματική Διαδικασία	18
5.3. Αναλύσεις	22
5.3.1. Μέτρηση pH	22
5.3.2. Φυγοκέντρωση	22
5.3.3. Ζύγιση	23
5.3.4. Μέτρηση Ολικών Στερεών (TS)	23
5.3.5. Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (C.O.D.)	23
5.3.6. Μέτρηση χρώματος	25
5.3.7. Μέτρηση Φαινολών	25
Κεφάλαιο 6 - Αποτελέσματα και Σχολιασμός	26
6.1. Χαρακτηριστικά Αποβλήτου	26
6.2. Φωτοκατάλυση Αποβλήτου Βρώσιμης Ελίας	27

6.2.1. Μελέτη της προσρόφησης	27
6.2.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του αποβλήτου στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου/καταλύτη	30
6.2.3. Επίδραση συγκέντρωσης του αποβλήτου με παράλληλη μεταβολή της συγκέντρωσης του καταλύτη	32
6.2.4. Επίδραση διαφορετικών καταλυτών TiO_2	36
6.2.5. Επίδραση της συγκέντρωσης του συνθετικού καταλύτη TiO_2	39
6.2.6. . Επίδραση της τιμής του pH	43
6.2.7. Επίδραση του αερισμού στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία	48
6.2.8. Επίδραση της ανακύκλωσης του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος	52
6.2.9. Επίδραση των ολικών στερεών	55
6.3. Επίδραση της προσθήκης H_2O_2 στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα	58
Κεφάλαιο 7 - Συμπεράσματα	62
Βιβλιογραφία	67

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη συγκεκριμένη προπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η επεξεργασία αποβλήτου βρώσιμης ελιάς με φωτοκατάλυση. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις προσδιορισμού των χαρακτηριστικών του αποβλήτου όπως μέτρηση pH, χρώματος, συγκέντρωσης φαινολών, συγκέντρωση διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), συγκέντρωσης αρωματικών ενώσεων καθώς και συγκέντρωσης ολικών στερεών. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων εφαρμόστηκε ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία και ως πρώτο στάδιο διερευνήθηκε η απόδοση του συστήματος συναρτήσει της συγκέντρωσης αποβλήτου στο υπό επεξεργασία υδατικό διάλυμα. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση διαφορετικών καταλυτών TiO_2 καθώς και η μεταβολή της απόδοσης της διεργασίας με τη χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη. Μελετήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στη φωτοκαταλυτική οξείδωση με την διεξαγωγή πειραμάτων σε όξινο, ουδέτερο και βασικό περιβάλλον. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό την διερεύνηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας συναρτήσει τόσο του αερισμού όσο και της συγκεντρώσεως των ολικών στερεών στο υπό επεξεργασία υδατικό διάλυμα. Η επίδραση της ανακύκλωσης του καταλύτη στην απόδοση του συστήματος ήταν ένας ακόμα παράγοντας που μελετήθηκε. Επιπλέον μελετήθηκε και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, με την χρησιμοποίηση διαφόρων ποσοτήτων υπεροξειδίου του υδρογόνου σε συνδυασμό με γνωστή ποσότητα TiO_2 .

Σε γενικές γραμμές διαπιστώθηκε ικανοποιητική απομάκρυνση των φαινολών, η οποία έφτασε μέχρι και σε ποσοστό 98%. Ομοίως παρατηρήθηκε υψηλή απομάκρυνση του χρώματος με σχεδόν πλήρη απομάκρυνση, δηλαδή 97%, καθώς και των αρωματικών ενώσεων με ποσοστό 67%. Ικανοποιητικά αλλά όχι τόσο υψηλά ήταν και τα ποσοστά απομάκρυνσης του C.O.D. το οποίο έφτασε μέχρι το 47%. Ωστόσο, τα αποτελέσματα διαφοροποιήθηκαν σε αξιολογικό ποσοστό, κυρίως ανάλογα με το είδος του καταλύτη, που χρησιμοποιήθηκε, την συγκέντρωση του καταλύτη, την συγκέντρωση του καταλύτη στο υδατικό διάλυμα, την τιμή του pH, την παρουσία η μη αερισμού κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας καθώς και την συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΩΝ ΕΛΙΩΝ

Η παραγωγή ελαιολάδου και επιτραπέζιων ελιών είναι πολύ σημαντική για την οικονομία των Μεσογειακών κυρίως χωρών, αποτελώντας μια από τις μείζονες αγροτικές δραστηριότητες σε χώρες όπως η Ελλάδα, η Ιταλία, η Ισπανία, η Τουρκία και η Τυνησία. Ωστόσο και οι δυο αυτές διαδικασίες οδηγούν στην παραγωγή άκρως ρυπαντικών και δύσκολων στην επεξεργασία αποβλήτων με αντιμικροβιακές και φυτοτοξικές ιδιότητες, τα οποία αντιστέκονται στη βιοαποικοδόμηση κυρίως λόγω του υψηλού περιεχομένου τους σε φαινόλες και οργανικές ουσίες. Παρόλο που τα απόβλητα των μονάδων παραγωγής ελαιολάδου έχουν μελετηθεί διεξοδικά και έχουν προταθεί πολλές εφαρμόσιμες μέθοδοι επεξεργασίας τους, μόλις πρόσφατα το ερευνητικό ενδιαφέρον άρχισε να στρέφεται στην επεξεργασία αποβλήτων από παραγωγή επιτραπέζιων ελιών.

Η παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιων ελιών, που επικεντρώνεται κυρίως στο Μεσογειακό χώρο, αυξάνεται και κατά το παραγωγικό έτος 2001-02 έφτασε στο 1.426.000 τόνους. Μόνο στην Ελλάδα παράγονται ετησίως περίπου 45.000 τόνοι μαύρες ελιές και περίπου 20.000 τόνοι πράσινες σε 75 εργοστάσια κατά προσέγγιση [15]. Η παραγωγή μαύρων ελιών περιλαμβάνει τη συλλογή τους, τον καθαρισμό, τη ζύμωση με χρήση χλωριούχου νατρίου (άλμη) και τη συσκευασία και κατανέμεται σε ολόκληρο σχεδόν το έτος. Σε όλα τα στάδια απαιτούνται μεγάλες ποσότητες καθαρού νερού και παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, οι οποίες στην περίπτωση των μαύρων ελιών φτάνουν τα 0,9-1,9 m³/τόνο, ανάλογα με την ποικιλία, την ωριμότητα και τη μέθοδο επεξεργασίας [15].

Προς το παρόν τα απόβλητα από την επεξεργασία των επιτραπέζιων ελιών διατίθενται ανεπεξέργαστα στο περιβάλλον, σε ποτάμια, μικρότερα υδάτινα ρεύματα και τη θάλασσα. Σε κάποιες περιπτώσεις εναποτίθενται σε λίμνες εξάτμισης όπου γρήγορα δημιουργούνται αναερόβιες συνθήκες οδηγώντας σε δυσοσμία, ανάπτυξη εντόμων και σε κίνδυνο μόλυνσης επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Έχει προταθεί μια ποικιλία μεθοδολογιών για την επεξεργασία των αποβλήτων αυτών. Οι ερευνητές έχουν προτείνει αερόβιες και αναερόβιες βιολογικές διεργασίες, προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (συμπεριλαμβανομένων οζονισμού, UV, Fenton και φώτο-

Fenton), υπερδιήθηση ή συνδυασμένη βιολογική και χημική επεξεργασία με ποικίλους βαθμούς επιτυχίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι βιολογικές διεργασίες περιελάμβαναν μικροβιακούς πληθυσμούς από λάσπη βιολογικού καθαρισμού ή από αναερόβιους χωνευτές, με περιορισμένη δυνατότητα βιολογικής απομείωσης φαινολών. Τα φαινολικά μίγματα είναι γνωστό ότι είναι τοξικά σε βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας και η παρουσία τους μειώνει τη βιοδιασπασιμότητα πολλών αποβλήτων φυσικής προέλευσης.

1.2.ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Η ανάπτυξη των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης έχει επιταχυνθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για επεξεργασία επικίνδυνων οργανικών ενώσεων σε υγρά απόβλητα και υπόγεια νερά. Έχουν την ικανότητα να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες, ικανοποιώντας έτσι τους ολοένα και αυστηρότερους κανονισμούς που ρυθμίζουν περιβαλλοντικά ζητήματα.

Στις διεργασίες αυτές περιλαμβάνονται ο οζονισμός, η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), η φωτοκατάλυση, η σονόλυση και οι συνδυασμοί όζοντος με υπεριώδη ακτινοβολία (O_3/UV) ή υπεροξείδιο του υδρογόνου (O_3/H_2O_2), υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H_2O_2), υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου και όζον ($UV/H_2O_2/O_3$) και τέλος η χρήση αντιδραστηρίου Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) μόνου του ή σε συνδυασμούς με όζον και υπεριώδη ακτινοβολία[18].

Οι μέθοδοι αυτές είναι αποτελεσματικές λόγω του γεγονότος ότι δημιουργούν ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot) που είναι ένα από τα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα, ενώ παράλληλα δε ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) οδηγώντας στη δημιουργία υπεροξειδικών ριζών. Αυτές προκαλούν θερμικές οξειδωτικές αντιδράσεις που καταλήγουν τελικά στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ουσιών σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό.

Μερικά από τα πιο αποτελεσματικά οξειδωτικά για την οξείδωση οργανικών ενώσεων είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot), το όζον (O_3) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), με πιο ισχυρό πρακτικά τις ρίζες υδροξυλίου. Αυτές έχουν

δυναμικό οξειδοαναγωγής 2,8V και μικρή εκλεκτικότητα στα μόρια που οξειδώνουν, κάτι που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Αυτό που έχει μεγάλη σημασία κατά την εφαρμογή προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των αποβλήτων, έτσι ώστε σε συνδυασμό με κάποια κλασσική μέθοδο επεξεργασίας χαμηλού κόστους να προκύψουν τα βέλτιστα αποτελέσματα με παράλληλο περιορισμό του κόστους.

Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης εφαρμόζονται σε περιπτώσεις:

- προεπεξεργασίας μικρού όγκου αποβλήτων βαριά ρυπασμένων που εν συνεχεία θα υποβληθούν σε βιολογική επεξεργασία,
- επεξεργασίας υπόγειων νερών που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες,
- επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τα οποία δεν μπορούν να υποστούν βιολογική επεξεργασία λόγω ύπαρξης τοξικών συστατικών,
- τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με σκοπό την περαιτέρω μείωση της τοξικότητας τους,
- επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών.

1.2.1.ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Ο ορισμός της φωτοκατάλυσης αποτελεί σημαντικό σημείο διαφωνίας μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με το θέμα, έτσι ώστε να μην υπάρχει μια απόλυτα κοινή πρόταση. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη. Πιο αναλυτικά μπορούμε να πούμε ότι φωτοκατάλυση είναι η αλλαγή του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης υπό την επίδραση του φωτός με την παρουσία ουσιών (φωτοκαταλυτών) που απορροφούν κβάντα φωτός και λαμβάνουν μέρος στους χημικούς μετασχηματισμούς των συμμετεχόντων στην αντίδραση. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διάφορων οργανικών και ανόργανων ρύπων και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών χωρίς περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης. Παρουσιάζει

σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Η ανάμειξη του αποβλήτου με έναν ημιαγωγικό καταλύτη, χημικά και βιολογικά αδρανή, και ο φωτισμός με τεχνητό ή ηλιακό φως επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον αφού μιμείται τις διαδικασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει τη διεργασία κατά πολλές τάξεις μεγέθους [28].

Όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος έχει σημαντικά πλεονεκτήματα στα οποία συγκαταλέγονται :

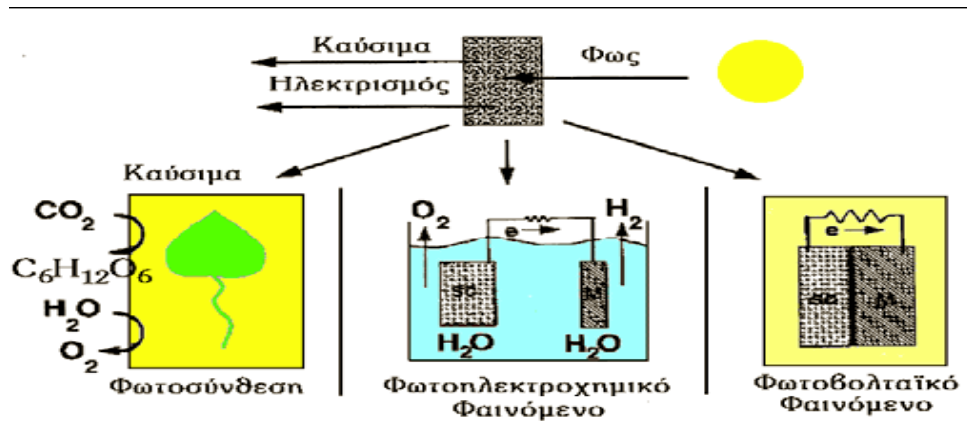
- η πλήρης φωτοκαταλυτική οξείδωση των οργανικών μορίων,
- η χρήση και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων,
- το γεγονός ότι οι καταλύτες είναι χημικά και βιολογικά αδρανή υλικά,
- το σχετικά χαμηλό κόστος των καταλυτών,
- η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης τους που βοηθά στον περιορισμό του κόστους και στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους,
- η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός, που είναι ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα για περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια,
- η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

2.ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1.ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο είναι το φαινόμενο εκείνο στο οποίο ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου ή στο ρεύμα που ρέει στη διεφασική περιοχή.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, δηλαδή στο φωτισμό της ετεροεπαφής (διεφασική περιοχή) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος που περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί τον έναν από τους τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (οι άλλοι δυο είναι το φωτοβολταϊκό φαινόμενο και η φωτοσύνθεση).



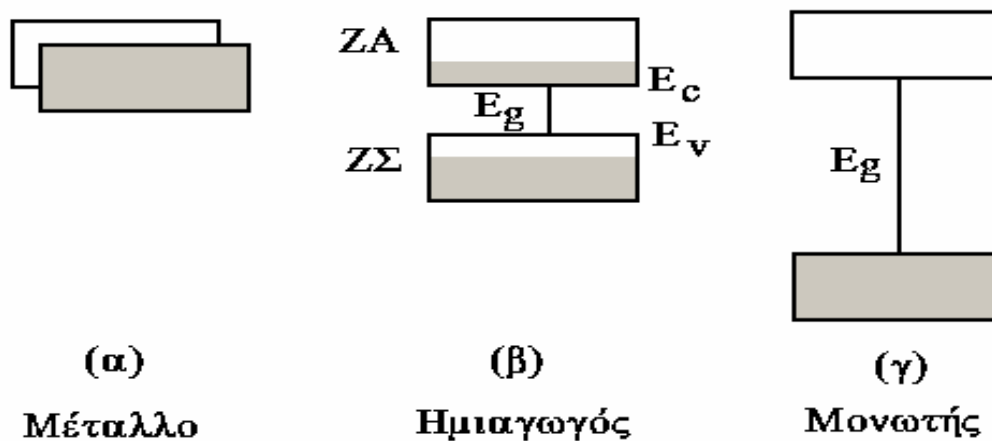
Σχ.1 : Τρόποι μετατροπής ηλιακής ενέργειας

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Η διαφοροποίηση αυτή είναι εμφανής μέσω των οπτικών, ηλεκτρικών και ηλεκτροχημικών-φωτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους. Μακροσκοπικά η διαφοροποίηση εστιάζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή αντίστασης από τη θερμοκρασία. Για τα μέταλλα η ειδική αντίσταση (ρ) έχει τιμή, σε θερμοκρασία δωματίου, της τάξης των 10^{-6} Ohm.cm, ενώ για τους μονωτές βρίσκεται στην περιοχή των 10¹⁴-10²² Ohm.cm. Οι ημιαγωγοί βρίσκονται κάπου στο μέσο (10^{-2} - 10^9 Ohm.cm).

Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών προσδιορίζονται από το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών ή των ενεργειακών ζωνών που περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με αυτό μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών στη ζώνη αγωγιμότητας παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι ζώνη (ή στοιβάδα) σθένους είναι η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 Kelvin. Επίσης, ζώνη αγωγιμότητας (ή διεγερμένη στοιβάδα) είναι μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων τα οποία σχηματίζουν ένα στέρεο σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα (ή σχεδόν

ελεύθερα). Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αντιστοιχεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα της διεγερμένης στοιβάδας και της κορυφής της στοιβάδας σθένους.

Όταν ισχύει $E_g \ll k \cdot T$ ή αλλιώς όταν μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές, τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα μέταλλα. Για μεγαλύτερες τιμές του E_g ($\sim 1\text{eV}$) η ζώνη σθένους είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από ηλεκτρόνια ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κενή. Τα υλικά αυτά κατατάσσονται στους ημιαγωγούς. Τέλος, όταν $E_g > 1,5\text{ eV}$ η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, λόγω θερμικής διέγερσης στη ζώνη σθένους, είναι τόσο χαμηλή ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι μονωτές.



Σχ.2 : Μέταλλα – ημιαγωγοί -μονωτές σύμφωνα με μοντέλο ενεργειακών τροχιακών

Ημιαγώγιμες ιδιότητες σε ένα στερεό μπορούν να επιτευχθούν και μέσω της παρουσίας προσμίξεων. Ανάλογα με το είδος τους, εάν ο ημιαγωγός έχει πλεονάζοντες φορείς αρνητικού φορτίου ονομάζεται n-τύπου ενώ αν έχει πλεονάζοντες φορείς θετικού φορτίου p-τύπου.

Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι η διαφορετική ηλεκτροχημική και κατ' επέκταση φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου προϋποθέτει τα εξής : (i) ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να τη μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος και (ii) ταυτόχρονη ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου

ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

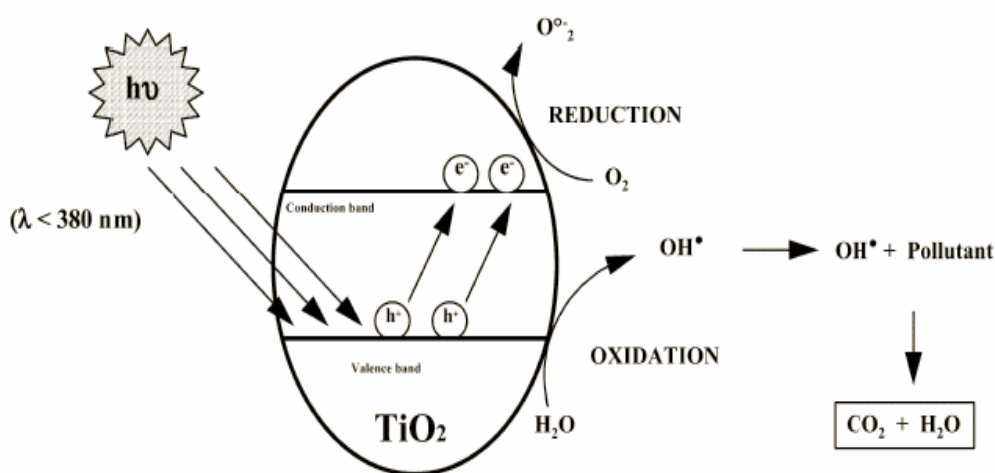
Όπως προαναφέρθηκε, το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής ενός φωτοευαίσθητου ημιαγωγικού υλικού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Κατά το φωτισμό του συστήματος με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές στη ζώνη σθένους. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται από τη σχέση : $h\nu \rightarrow e^- + h^+$. (2.1)

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών / ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στη περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού τα ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το οξειδοαναγωγικό σύστημα. Αυτά τα φωτοδημιουργούμενα σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που υπάρχουν διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

2.2.ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

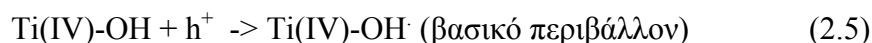
Ο κάθε κόκκος ημιαγωγικής κόνεως που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη όπου συνυπάρχουν η κάθοδος και η άνοδος. Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος οδηγεί στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων και οπών τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι οπές αντιδρούν με ιόντα OH^- ή με τα μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα [28]. Λόγω του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και την αέρια φάση. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες στη συνέχεια

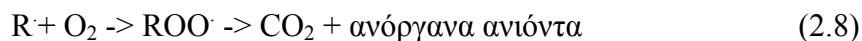
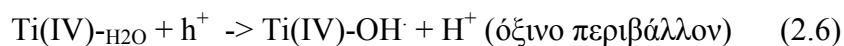
αποδομούνται προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO₂ και διάφορα ανόργανα ιόντα. Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το οξυγόνο δίνοντας H₂O₂ ή H₂O. Αυτές οι παράλληλες αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο καταλυτικό. Πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να παραχθούν και μετά από φωτοδιάσπαση του H₂O₂, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.



Σχ.3 : Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής κόνεως με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

Στην περίπτωση χρησιμοποίησης TiO₂ ως ημιαγωγού ισχύουν οι παρακάτω αντιδράσεις.





Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ημιαγώγιμων στερεών, μπορεί να γίνει με το μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood που ισχύει για τις αντιδράσεις στερεού-αερίου, αν αυτό τροποποιηθεί κατάλληλα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ταχύτητα (R) μιας μονομοριακής αντίδρασης στην επιφάνεια του στερεού είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη χημική ένωση (θ).

$$R = -dC/dt = K_r \cdot \theta = K_r \cdot K \cdot C_o / (1 + K \cdot C_o) \quad (2.9)$$

Όπου, K_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία αντιπροσωπεύει την τάση για μετατροπή της ουσίας όταν αυτή είναι προσροφημένη.

θ : ο βαθμός επικάλυψης (το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από το ρύπο)

K : ο συντελεστής προσρόφησης (ή σταθερά ισορροπίας προσρόφησης) του ρύπου

C_o : η αρχική συγκέντρωση του ρύπου.

Όταν η συγκέντρωση του διαλύτη (C_s) είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας (C_o) και συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε ότι παραμένει πρακτικά σταθερή, το μέρος της επιφάνειας του καταλύτη που καλύπτεται από το διαλύτη είναι κατά προσέγγιση αμετάβλητο για διάφορες τιμές συγκέντρωσης της ουσίας (ρύπου).

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης προκύπτει

$$\ln C_o / C + K (C_o - C) = K_r \cdot K \cdot t \quad (2.10)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι άθροισμα εξισώσεων μηδενικής και πρώτης τάξης. Η αντίδραση που περιγράφει εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση C_0 . Όταν αναφερόμαστε σε πολύ αραιά διαλύματα ο δεύτερος όρος γίνεται σημαντικά μικρότερος του πρώτου και, χωρίς σημαντικό σφάλμα, οι εξισώσεις μπορούν να απλοποιηθεί στην εξίσωση

$$\ln C_0/C = k' \cdot t \quad (2.11)$$

όπου $k' = K_r \cdot K$ η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Η εξίσωση αυτή είναι η εξίσωση που προκύπτει αν ολοκληρωθεί η σχέση

$$-dC / dt = k' \cdot C \quad (2.12)$$

που είναι η κινητική εξίσωση των αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης. Στην εξίσωση k' είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης και C η εκάστοτε συγκέντρωση της ουσίας, σε χρόνο t από τη έναρξη της αντίδρασης.

Συνάγεται λοιπόν από τα παραπάνω ότι η ετερογενής φωτοκαταλυτική αποδόμηση μιας ουσίας μπορεί να μελετηθεί, χωρίς σημαντικό σφάλμα, σαν αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης. Στην περίπτωση αυτή η k' θα είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και, όπως προκύπτει από τις προηγούμενες σχέσεις, θα ισούται με $k' = K_r \cdot K$.

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού των αντιδράσεων πρώτης τάξης δίνεται από την σχέση

$$t_{1/2} = 0,693 / k \quad (2.13)$$

και είναι ο χρόνος αντίδρασης για τη μείωση της συγκέντρωσης κατά το ήμισυ. Επομένως, ο χρόνος υποδιπλασιασμού των αντιδράσεων πρώτης τάξης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος συστατικού. Για το λόγο αυτό ο χρόνος $t_{1/2}$ αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος της αντίδρασης και χρησιμοποιείται συχνά αντί της σταθεράς k' .

2.3. ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ-ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων ρόλο αποφασιστικής σημασίας έχει ο ημιαγωγός. Οι φυσικές και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αποτελούν παραμέτρους που επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Στον περιβαλλοντικό αλλά και στον ενεργειακό τομέα ως ημιαγώγιμες ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον τα : TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . Μελέτες με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το TiO_2 , που είναι ημιαγωγός n-τύπου, ακολουθούμενο από το ZnO αποτελούν τους πιο αποτελεσματικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 εκτός από μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσιάζει, σε σχέση με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, και μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον, είναι βιολογικά αδρανές υλικό.

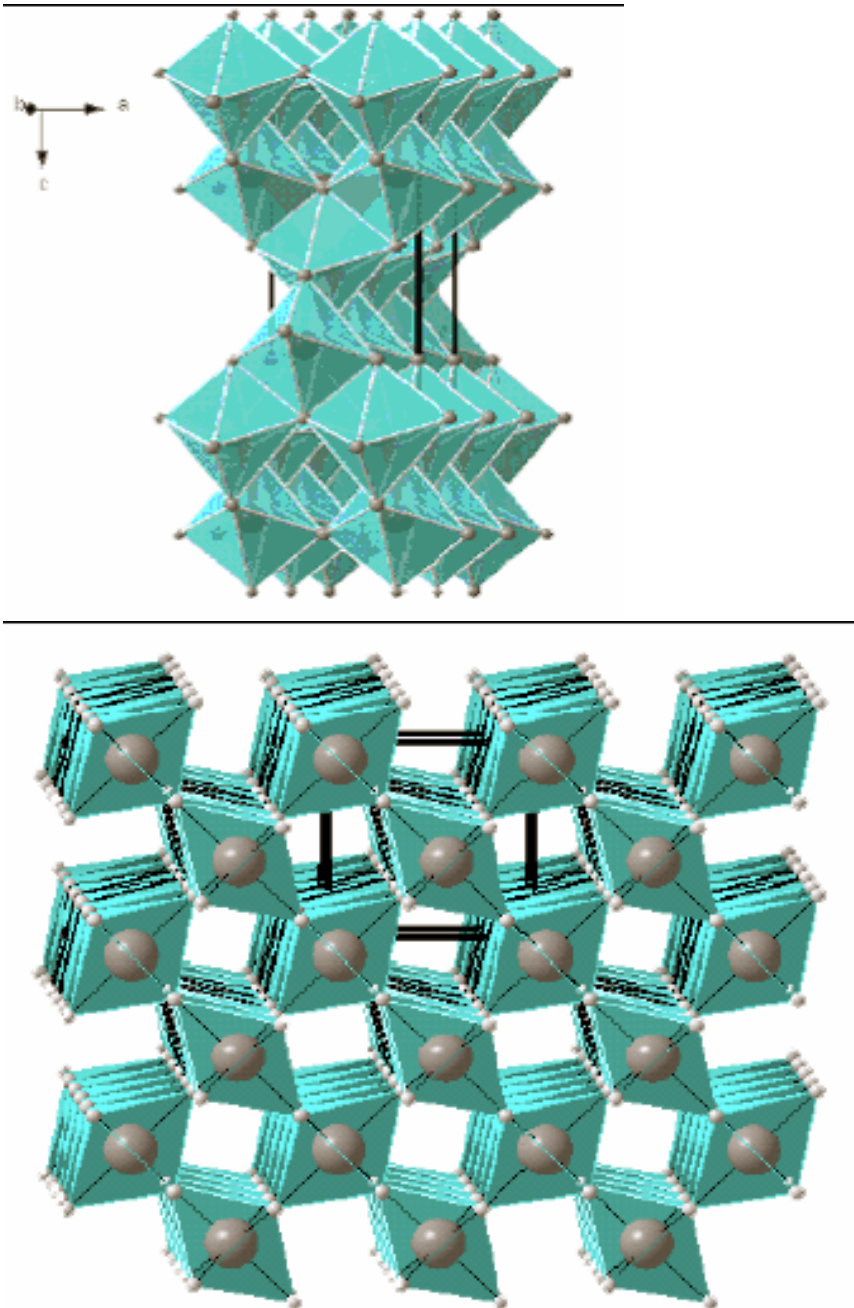
Μεγάλο μειονέκτημα του TiO_2 είναι το μεγάλο του ενεργειακό χάσμα, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm, οπότε καθίσταται δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 5%). Ημιαγωγοί με μικρότερο ενεργειακό χάσμα όμως, ενώ απορροφούν μεγαλύτερο μέρος του ορατού φάσματος, παρουσιάζουν εύκολη φωτοδιάβρωση με αποτέλεσμα την απελευθέρωση τοξικών προϊόντων.

Από τις διάφορες δομές του TiO_2 (anatase, rutile, brookite) υπερτερεί ως προς τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα η anatase [30] λόγω ισχυρότερης προσρόφησης OH^- και H_2O στην επιφάνεια της και λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των διεγερμένων e^- και h^+ .

Το TiO_2 προσδιορίζεται πρωταρχικά από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες όπως η μορφολογία, η κρυσταλλική δομή, το μέγεθος σωματιδίων, η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η θερμική σταθερότητα. Ο ακριβής έλεγχος αυτών των ιδιοτήτων (ιδίως μορφολογία και κρυσταλλική δομή) κατά την προετοιμασία του TiO_2 σε νανομέγεθος αποτελεί θέμα κλειδί στον τομέα της φωτοκατάλυσης.

Η δομή anatase είναι θερμοδυναμικά ασταθής και μπορεί, με θέρμανση στους 500-600 °C, να μετασχηματιστεί σε rutile. Ο μετασχηματισμός της κρυσταλλικής

δομής συνήθως συνοδεύεται από ισχυρή σύντηξη και επομένως ανάπτυξη κρυστάλλων μεγαλύτερου μεγέθους με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Το anatase με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα προτιμάται στη φωτοκατάλυση αφού υψηλή κρυσταλλικότητα σημαίνει λιγότερες ατέλειες για την επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων e^- και h^+ .



Σχ.4 : Άνω εικόνα δομή anatase, κάτω εικόνα δομή rutile

Βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να επιτευχθεί με i) θερμική κατεργασία υπό κενό ή ατμόσφαιρα H_2 , ii) απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων Pt, Au, Pd, Ag, iii) δημιουργία μεικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$, iv) φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου καθιστώντας δυνατή την εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση υπάρχει το μειονέκτημα της ταυτόχρονης καταστροφής τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας, v) προσθήκη προσμείξεων από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe κ.α. με στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

3.ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ UV / H₂O₂

Ο συνδυασμός υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου μελετάται ευρέως και εφαρμόζεται σε καθαρισμό νερού και αποβλήτων [24]. Οι διεργασίες μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορες περιπτώσεις όπως :

απομάκρυνση μικρο- και μακρορύπων από πόσιμο νερό,

απομάκρυνση των υποπροϊόντων απολύμανσης και των πρόδρομων τους από πόσιμο νερό,

επεξεργασία τοξικών οργανικών σε χαμηλή συγκέντρωση σε εδαφικά νερά,

επεξεργασία μικρού όγκου αλλά υψηλής δραστηριότητας αποβλήτων για απομάκρυνση τοξικών ουσιών και βελτιωμένη αποδομησιμότητα,

επεξεργασία μολυσμένων νερών από εδαφική έκπλυση.

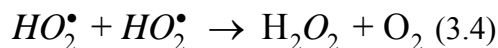
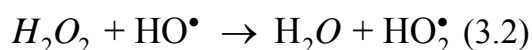
Οι διεργασίες UV / οξείδωσης γενικά περιλαμβάνουν δημιουργία ριζών υδροξυλίου μέσω φωτόλυσης υπεροξειδίου του υδρογόνου ή / και όζοντος. Οι περισσότερες πληροφορίες που σχετίζονται με αυτές τις τεχνικές προέρχονται από εργαστηριακά πειράματα. Ωστόσο, εμπορικές εφαρμογές πλήρους κλίμακας είναι επίσης διαθέσιμες. Επίσης υπάρχει προσφορά διεργασιών που συνδυάζουν όζον και υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Η πιο άμεση μέθοδος για παραγωγή ριζών υδροξυλίου είναι ο διαχωρισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η φωτόλυση του υπεροξειδίου αποδίδει ρίζες

υδροξυλίου μέσω μιας άμεσης διαδικασίας όπου υπάρχει παραγωγή δυο ριζών ανά φωτόνιο.



Προκειμένου να υπάρξει ένα αρκούντως υψηλό επίπεδο ριζών υδροξυλίου σε ένα διάλυμα που περιέχει ισχυρούς απορροφητές φωτονίων, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου πρέπει να είναι σχετικά υψηλή. Οι πιο συνηθισμένες πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας είναι χαμηλής πίεσης λάμπες αερίου υδραργύρου με κορυφή της εκπομπής στα 254 nm. Η μέγιστη απορρόφηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου γίνεται στα 220 nm περίπου. Εάν χρησιμοποιούνται λάμπες χαμηλής πίεσης είναι αναγκαία η υψηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου για παραγωγή επαρκών ριζών υδροξυλίου λόγω του χαμηλού συντελεστή απορρόφησης. Ωστόσο, υψηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου απομακρύνει τις ρίζες, κάνοντας τη διαδικασία λιγότερο αποδοτική.



Για να ξεπεραστούν οι περιορισμοί της χαμηλής απορρόφησης του υπεροξειδίου που προκύπτουν από το μήκος κύματος των 254 nm, κάποιιοι ερευνητές χρησιμοποιούν υψηλής έντασης, μέσης πίεσης λάμπες UV ευρέος φάσματος. Η τρίτη επιλογή είναι υψηλής έντασης λάμπες ξένο, των οποίων η φασματική απόδοση μπορεί να προσαρμοστεί ώστε να ταιριάζει στα χαρακτηριστικά απορρόφησης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

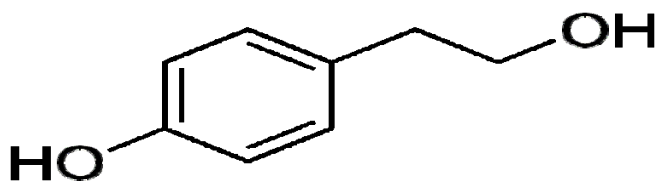
4.ΦΑΙΝΟΛΕΣ

Τα πλεονεκτήματα των επιτραπέζιων ελιών στη διατροφή συνδέονται, μεταξύ άλλων συνιστωσών, και με τα φαινολικά μείγματα. Το φαινολικό κλάσμα των επιτραπέζιων ελιών είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και μπορεί να ποικίλλει τόσο σε ποσότητα όσο και σε ποιότητα, αφού εξαρτάται από τη μέθοδο επεξεργασίας, την καλλιέργεια, το σύστημα άρδευσης και το βαθμό ωρίμασης. Οι σημαντικότερες

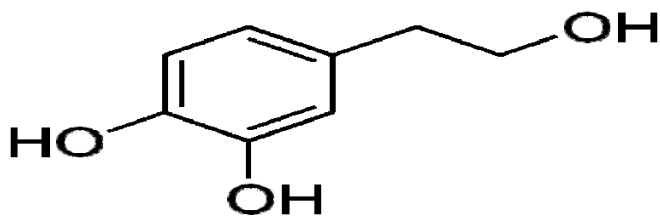
μεταβολές στο φαινολικό κλάσμα οφείλονται στην ελάττωση της ελαιοέυρωπαϊνης κατά την ανάπτυξη του ελαιοκάρπου και στην αύξηση συγκέντρωσης της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης. Τα κυριότερα φαινολικά μείγματα στις επιτραπέζιες ελιές είναι τα τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη (3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθανόλη) και ολεανολικό οξύ.

Ο ελληνικός τρόπος επεξεργασίας είναι σχετικά ήπιος και περιλαμβάνει πλύσιμο, φυσική ζύμωση σε άλμη, οξείδωση σε αέρα για βελτίωση του χρώματος, ταξινόμηση κατά μέγεθος και συσκευασία. Όλες αυτές οι διαδικασίες έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής ποσότητας φαινολών.

Το φαινολικό περιεχόμενο των επιτραπέζιων ελιών που ανήκουν στις σημαντικότερες ποικιλίες που παράγονται στην Ελλάδα έχει μελετηθεί τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Έτσι προέκυψαν δεδομένα που δείχνουν περιεχόμενο (ανάλογα με την ποικιλία ελιάς) υδροξυτυροσόλης 2-114 mg/100g, ολεανολικού οξέος 12-38 mg/100g, τυροσόλης 1-21 mg/100g στη σάρκα του καρπού και 0,7-81 mg/100g υδροξυτυροσόλης, 0.7-22 mg/100g τυροσόλης στον πυρήνα [31,32]. Τόσο στη σάρκα όσο και στον πυρήνα εντοπίστηκαν οι φαινόλες τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη και τα φαινολικά οξέα καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, n-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ, n-υδροξυ-φαινυλ-οξικό οξύ, n-υδροξυ-φαινυλο-προπανικό οξύ, proto-catechuic acid, n-κουμαρικό οξύ, κινναμωμικό οξύ, 3,4-διυδροξυ-φαινυλ-οξικό οξύ και βανιλλικό οξύ, ενώ ολεανολικό οξύ εντοπίστηκε μόνο στη σάρκα.



Σχ.5 : Χημική δομή τυροσόλης



Σχ.6 : Χημική δομή υδροξυτυροσόλης

5.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1.ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια :

- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) Degussa P25 της εταιρίας Degussa δομής 80% anatase και 20% rutile με μέγεθος σωματιδίων 20 nm και ειδική επιφάνεια 50 m²/g,
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) Tronox A-K-1 της εταιρίας Kerr McGee Chemicals δομής anatase με μέγεθος σωματιδίων 20 nm και ειδική επιφάνεια 90 m²/g,
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) της εταιρίας Aldrich δομής anatase με σύσταση 99+%,
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) Hombikat UV 100 της εταιρίας Sachtleben δομής anatase με μέγεθος σωματιδίων 5 nm και ειδική επιφάνεια >250 m²/g,
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) Millenium της εταιρίας Millenium Inorganic Chemicals δομής anatase με μέγεθος σωματιδίων 5-10 nm και ειδική επιφάνεια 287 m²/g,
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) Tronox T-R της εταιρίας Kerr McGee Chemicals δομής rutile με μέγεθος σωματιδίων 300nm και ειδική επιφάνεια 5,5 m²/g,
- Φθοριωμένο διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) Hombikat UV 100 της εταιρίας Sachtleben δομής anatase με μέγεθος σωματιδίων 5 nm και ειδική επιφάνεια >250 m²/g.

Η φθορίωση γίνεται με τον εξής τρόπο : 2 gr TiO₂ (Hombikat UV) αραιώνονται σε 1 L διαλύματος NaF (40 mM) και HF (20 mM). Το pH του

διαλύματος έχει ρυθμιστεί στο 3.5 με χρήση HCl. Ύστερα το διάλυμα αναδεύεται για μια ώρα απουσία φωτός και στη συνέχεια τα φθοριωμένα σωματίδια του TiO₂ διαχωρίζονται μέσω φυγοκέντρησης και παραλαμβάνονται μετά από θέρμανση στους 80°C για 2 ώρες.

- Συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) του οποίου η παρασκευή γίνεται ως εξής [27]:

50 gr τετραχλωριούχου τιτανίου (TiCl₄) προστίθενται αργά σε 500 ml αιθανόλης σε θερμοκρασία 0 °C υπό συνεχή ανάδευση. Για τον λόγο αυτό το διάλυμα της αιθανόλης βρίσκεται σε ποτήρι ζέσεως 1 L μέσα σε παγόλουτρο προκειμένου να διατηρείται η θερμοκρασία στους 0 °C. Κατά την διάρκεια της προσθήκης του τετραχλωριούχου τιτανίου (TiCl₄) η μέγιστη διακύμανση της θερμοκρασίας ήταν 2-3 °C. Ταυτόχρονα παρατηρείται έκλυση σημαντικής ποσότητας αερίων, κυρίως EtCl και HCl λόγω της αντίδρασης του TiCl₄ με την αιθανόλη και της μερικής υδρόλυσης του TiCl₄ του εναπομένοντος νερού. Η προσθήκη του TiCl₄ διήρκησε περίπου 80 λεπτά. Στη συνέχεια, κατόπιν ανάμιξης σε ήπιες συνθήκες για 2 ώρες, παράγεται διαφανές διάλυμα κίτρινης απόχρωσης. Το διάλυμα αυτό θερμαίνεται στους 87 °C για 3 μέρες σε θερμόλουτρο το οποίο περιέχει λάδι (API SC/CC, Motor oil premium SAE 10 Electronic) παρέχοντας έτσι τελικά το συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου.

- Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας industrial grade 35% v:v solution,
- Διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1M,
- Διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1M.

Δεν υπήρξε περαιτέρω καθαρισμός των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ στα διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από ειδικό σύστημα καθαρισμού ύδατος.

5.2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός λαμπτήρας εκκενώσεως υψηλής πίεσης Hg OSRAM HQL® MBF-U ισχύος 400 W ο οποίος τοποθετούνταν μέσα σε γυάλινη κυλινδρική υποδοχή που εφαρμοζόταν στο κέντρο του αντιδραστήρα με το υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Για κάθε πείραμα προετοιμάζονταν 350 mL υδατικού διαλύματος του αποβλήτου και ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιούνταν διοξείδιο του τιτανίου σε μορφή σκόνης, απουσία ή παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Μέσω εσωτερικού κυκλώματος της γυάλινης κυλινδρικής υποδοχής διατηρούταν συνεχής κυκλοφορία νερού, με σκοπό τη διατήρηση της θερμοκρασίας του υδατικού διαλύματος σε χαμηλά επίπεδα. Ο αντιδραστήρας ήταν πλήρως καλυμμένος με αλουμινόχαρτο ώστε η μοναδική πηγή φωτός να είναι ο λαμπτήρας. Επιπλέον, μέσω ειδικού στομίου του αντιδραστήρα, εξασφαλιζόταν και η εισαγωγή αέρα στο διάλυμα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λόγω της γνωστής καταλυτικής δράσης του οξυγόνου στην φωτόλυση. Το δείγμα αναδεύονταν σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, για να υπάρχει αιώρηση του καταλύτη ώστε να είναι μεγαλύτερη η διαθέσιμη επιφάνεια, να προάγεται η μεταφορά μάζας και να μειώνεται το πάχος του οριακού στρώματος στην επιφάνεια του καταλύτη.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα ετερογενούς φωτοκατάλυσης με καταλύτη TiO_2 , Degussa P25 της εταιρίας Degussa, διατηρώντας σταθερή την συγκέντρωση του καταλύτη (1g/L), μεταβάλλοντας όμως την συγκέντρωση του αποβλήτου (20%v:v, 10%v:v, 5%v:v). Τα πειράματα της φωτοκατάλυσης διαρκούσαν 3,5 ώρες. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τα ποσοστά μείωσης των φαινολών, του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.) καθώς και του χρώματος για τις διάφορες συγκεντρώσεις του αποβλήτου, καταλήξαμε στο συμπέρασμα πώς για συγκέντρωση 5% v:v προκύπτουν τα καλύτερα αποτελέσματα. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων με χρήση διαφόρων καταλυτών TiO_2 , διατηρώντας όμως σταθερή την συγκέντρωση του καταλύτη καθώς και την συγκέντρωση του αποβλήτου (5% v:v). Συγκρίνοντας πάλι τα ποσοστά μείωσης των παραπάνω παραμέτρων καταλήξαμε πώς οι καταλύτες με την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι το συνθετικό TiO_2 και ο καταλύτης Hombikat UV 100. Για την συνέχεια των πειραμάτων έπρεπε να αποφασιστεί η χρήση ενός από των 2 καταλυτών. Μετά από σύγκριση καταλήξαμε στην αποκλειστική

χρησιμοποίηση του συνθετικού TiO_2 μιας και παρουσίασε τα καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης φαινολών, που μας ενδιαφέρει περισσότερο αφού αυτές οι ουσίες είναι και οι πιο τοξικές.

Μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του συνθετικού TiO_2 στην ετερογενή φωτοκαταλυτική μέθοδο του αποβλήτου, με την συγκέντρωση να κυμαίνεται από 0,25 g/L έως και 3 g/L. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας συγκρίθηκαν με μετρήσεις των φαινολών, του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.) καθώς και του χρώματος. Εν συνεχεία, για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v και 1,5 g/L καταλύτη διεξήχθησαν πειράματα με διήθηση καθώς και ανακύκλωση του αποβλήτου. Πρέπει να σημειωθεί πως σε αυτά και στα επόμενα πειράματα υπεισέρχεται και η μέτρηση των αρωματικών ενώσεων ως μια από τις παραμέτρους.

Μεταβάλλοντας πάλι την συγκέντρωση του αποβλήτου σε 2,5% v:v πραγματοποιήσαμε μια νέα σειρά πειραμάτων. Μελετήθηκε και πάλι η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του συνθετικού TiO_2 (1g/L και 1,5g/L αντίστοιχα) στην ετερογενή φωτοκαταλυτική μέθοδο του αποβλήτου. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι όπως και προηγουμένως. Για συγκέντρωση του καταλύτη 1 g/L έγινε ρύθμιση pH με χρήση HClO_4 1M στην τιμή 3 μιας και το φυσικό pH του αποβλήτου είναι 4,5. Με χρήση NaOH 1M έγινε ρύθμιση του pH στην τιμή 6 και 10 και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα. Προκειμένου να αποδειχτεί η μεγάλη σημασία του παράγοντα αερισμού κατά την διεξαγωγή της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας πραγματοποιήσαμε 2 πειράματα με σταθερή συγκέντρωση αποβλήτου (2,5% v:v) και σταθερή συγκέντρωση καταλύτη (1 g/L) με και χωρίς αερισμό αντίστοιχα.

Επιπροσθέτως, μελετήθηκε η επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε συνδυασμό με καταλύτη, συνθετικό TiO_2 , στην ετερογενή φωτοκατάλυση του υπό επεξεργασία υγρού αποβλήτου. Με συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v και συγκέντρωση καταλύτη 1 g/L διεξήχθησαν πειράματα μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του H_2O_2 από 25 mg/L έως και 150 mg/L και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα σε σχέση με το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών, του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), του χρώματος καθώς και των αρωματικών ενώσεων. Τέλος, στόχος μας ήταν να αποδείξουμε και την σπουδαιότητα της ταυτόχρονης δράσης του καταλύτη, του H_2O_2 και του λαμπτήρα στην φωτοκατάλυση του υγρού αποβλήτου μας. Αυτό το καταφέραμε διατηρώντας

σταθερή την συγκέντρωση του H_2O_2 αλλά προσθέτοντας κάθε φορά και έναν από τους παραπάνω παράγοντες, δηλαδή καταλύτη και λαμπτήρα κατά σειρά.



Σχ.5.2.1: Απόβλητο πριν την αραίωση



Σχ.5.2.2: Απόβλητο μετά την αραίωση



Σχ.5.2.3: Η πειραματική διάταξη εκτός λειτουργίας



Σχ.5.2.4: Η πειραματική διάταξη σε λειτουργία

5.3.ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων διενεργήθηκαν οι κάτωθι αναλύσεις :

5.3.1.ΜΕΤΡΗΣΗ pH

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε στο ψηφιακό πεχάμετρο MP 225 pH Meter 209 της εταιρείας METTLER TOLEDO.



Σχ.5.3.1: Ψηφιακό πεχάμετρο της Mettler Toledo

5.3.2.ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΣΗ

Η φυγοκέντρωση έγινε με σκοπό την απομάκρυνση του καταλύτη κατά την διάρκεια των πειραμάτων ώστε να αποφύγουμε την αλλοίωση των αποτελεσμάτων που συνήθως αυτός προκαλεί κατά την αιώρηση του. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf.

5.3.3.ΖΥΓΙΣΗ

Η ζύγιση των στερεών έγινε σε ζυγό SCB 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g.

5.3.4.ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TS)

Για τη μέτρηση των ολικών στερεών έγινε διήθηση υπό κενό. Γνωστή ποσότητα αποβλήτου διηθείται μέσω ενός προζυγισμένου διηθητικού φίλτρου. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να είναι ξηραμένο το φίλτρο αυτό. Στη συνέχεια το φίλτρο τοποθετείται στο φούρνο στους 105°C για μία ώρα. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει ξανά τη ζύγιση του φίλτρου. Τέλος, η ποσότητα των ολικών στερεών υπολογίζεται από την διαφορά βάρους που προκύπτει μεταξύ των δυο ζυγίσεων διαιρούμενη με τη γνωστή ποσότητα του αποβλήτου.

5.3.5.ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΩΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (C.O.D.)

Οι τιμές του C.O.D. των δειγμάτων προσδιορίστηκαν μέσω της χρωματομετρικής μεθόδου. Κάθε δείγμα πρέπει να αραιώνεται κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην περιοχή τιμών C.O.D. 0-1500mg/L. Στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα 2 mL σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH, το οποίο περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Κατόπιν τοποθετείται στον αντιδραστήρα C.O.D. Reactor HACH Model 45600 και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150 οC. Αφού το δείγμα ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ακολουθεί ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο Portable Datalogging Spectrophotometer DR/2010 της εταιρείας HACH σε μήκος κύματος 620nm και στο πρόγραμμα 435. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως η μετατροπή της τιμής της απορρόφησης του δείγματος στην αντίστοιχη τιμή του C.O.D. έγινε μέσω

καμπύλης βαθμονόμησης η οποία δημιουργήθηκε με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων γνωστών τιμών C.O.D..



Σχ.5.3.2: Χωνευτής C.O.D. HACH Model 45600



Σχ.5.3.3: Φασματοφωτόμετρο DR/2010 της εταιρείας HACH

5.3.6.ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Το χρώμα του νερού αναφέρεται στο «πραγματικό χρώμα», δηλαδή σε αυτό από το οποίο έχει απομακρυνθεί η θολότητα. Έχει κριθεί απαραίτητο το χρώμα να απομακρύνεται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν την απόρριψη τους σε υδάτινους πόρους. Κάθε δείγμα μετράται στο μήκος κύματος όπου αυτό παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση. Έτσι τα δείγματα από απόβλητο βρώσιμης ελιάς παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση στα 550 nm. Οι μετρήσεις της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονται με φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό, όπου λαμβάνουμε ένα γράφημα με την βοήθεια του προγράμματος Origin 75. Το γράφημα αυτό παρουσιάζει την διακύμανση του χρώματος για το εύρος 800-200 nm. Επομένως υπάρχει μια πλήρης άποψη της απορρόφησης του χρώματος και ειδικά στα 550 nm που κατεξοχήν ενδιαφέρουν.

5.3.7.ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

Η μέτρηση των φαινολών γίνεται σύμφωνα με γνωστή μέθοδο [26]. Κατά τη μέθοδο αυτή παρασκευάζεται διάλυμα γαλλικού οξέος και ανθρακικού νατρίου.

Διάλυμα γαλλικού οξέος: Σε μια ογκομετρική φιάλη των 100 mL διαλύονται 0,5 gr ξηρού γαλλικού οξέος σε 10 mL αιθανόλη κ συμπληρώνονται μέχρι τελικού όγκου με νερό. Αυτό διατηρείται για 2 εβδομάδες.

Διάλυμα ανθρακικού νατρίου: Διαλύονται 200 gr άνυδρου ανθρακικού νατρίου σε 800 mL νερού και βράζονται. Αφού αφεθούν να ψυχθούν, προστίθενται μερικοί κρύσταλλοι ανθρακικού νατρίου. Ύστερα από 24 ώρες γίνεται φιλτράρισμα και προστίθεται νερό μέχρι 1 L.

Εφόσον έχουν προετοιμαστεί κατάλληλα τα δείγματα, δημιουργείται μια καμπύλη βαθμονόμησης.

Τέλος, για τη μέτρηση των φαινολών θα πρέπει να προετοιμαστούν κατάλληλα τα δείγματα του αποβλήτου. Σε 20μL διαλύματος προστίθενται 1,58 mL νερό. Στη συνέχεια προστίθενται 100μL από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu και ακολουθεί καλή ανάμιξη. Αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα μεταξύ 30 δευτερολέπτων με 8 λεπτά προστίθενται 300 μL διαλύματος ανθρακικού νατρίου. Στη

συνέχεια γίνεται ανάμιξη και τα διαλύματα μένουν για 2 ώρες στους 20 °C απουσία φωτός. Τέλος, οι μετρήσεις της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονται με φασματοφωτόμετρο UV mini 1240 της εταιρείας Shimadzu έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό. Η απορρόφηση των φαινολών γίνεται στα 765 nm.

6.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

6.1.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ

Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προέρχεται από την εταιρία “ Χαρισάκης Α.Ε. “ που εδρεύει στις Βουκολιές Χανίων και λαμβάνεται μετά την επεξεργασία μαύρης βρώσιμης ελιάς της ποικιλίας Καλαμών. Κατά την επεξεργασία αυτή, κάθε βαρέλι γεμίζεται με 90-100 kg νερό καθώς και 130-140 kg βρώσιμης ελιάς. Επίσης προστίθενται NaCl σε ποσότητα που αντιστοιχεί σε 5 kg / 50 lt νερού και CaCl σε ποσότητα που αντιστοιχεί σε 240 gr/100 lt νερού.

Το απόβλητο είναι όξινο (pH 4,5), με ηλεκτρική αγωγιμότητα ίση με 111,5 ms/cm. Το χρώμα του είναι σκούρο καφέ και εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 550 nm. Το φαινολικό του φορτίο είναι αρκετά υψηλό, φτάνοντας τα 3,6 g/L, ενώ και η συγκέντρωση ολικών στερεών είναι αυξημένη (6,9 g/L). Τέλος, η συγκέντρωση του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου μετρήθηκε στα 40 g/L.

6.2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΒΡΩΣΙΜΗΣ ΕΛΙΑΣ

6.2.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία διενεργήθηκε μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων με σκοπό να αξιολογηθεί η προσροφητική ικανότητα του TiO_2 . Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα σύμφωνα στα οποία χρησιμοποιήθηκε ο συνθετικός εργαστηριακός καταλύτης χωρίς την επίδραση της ακτινοβολίας, δηλαδή χωρίς να ανάψει η λάμπα. Και στις δυο περιπτώσεις η συγκέντρωση του αποβλήτου ρυθμίστηκε στο 2,5% v/v ενώ η ποσότητα καταλύτη που προστέθηκε ήταν 1 και 1,5 g/L. Η χρονική διάρκεια του πειράματος προσδιορίστηκε στις 2 ώρες και σε όλη τη διάρκεια του υπήρχε συνεχής παροχή αέρα, ενώ το pH βρισκόταν στο 4,5.

Μελετώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν μπορούμε να καταλήξουμε σε ικανοποιητικά συμπεράσματα σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου. Στο πρώτο πείραμα (1 g/L), εξετάζοντας αρχικά την απομάκρυνση των φαινολών βλέπουμε ότι φτάνει στα πρώτα 10 λεπτά στο 19%, διατηρεί την ίδια τιμή και στα 20 λεπτά και με τη συμπλήρωση του πρώτου ημιώρου του πειράματος επιτυγχάνεται η τιμή 35%. Μετά από το σημείο εκείνο η απομάκρυνση πέφτει απότομα στο 3% με τη συμπλήρωση της πρώτης ώρας και η διαδικασία ολοκληρώνεται με νέα άνοδο και τελική μείωση του φαινολικού φορτίου κατά 19%.

Περνώντας στην επόμενη μετρούμενη παράμετρο, το χρώμα, παρατηρούμε ότι στα πρώτα 10 λεπτά υπάρχει μείωση κατά 29%, ποσοστό που αυξάνεται σε 34% στα 20 λεπτά, σε 44% με τη συμπλήρωση του ημιώρου και ακόμα λίγο σε 46% στο τέλος της πρώτης ώρας. Το πείραμα ολοκληρώνεται με τελικό αποχρωματισμό σε ποσοστό 45%, όποτε είναι προφανές ότι μετά τα 30 λεπτά δεν υπήρξε κάποια σημαντική μεταβολή στην απόδοση της διεργασίας ως προς την υπό παρατήρηση παράμετρο.

Στη συνέχεια μελετώνται τα αποτελέσματα ως προς τις αρωματικές ενώσεις, όπου σε γενικές γραμμές εμφανίζεται μια παρόμοια εικόνα. Στο πρώτο δεκάλεπτο η μείωση ανέρχεται σε 7%, αυξάνεται σε 9% στα 20 λεπτά ενώ για τις επόμενες 3

μετρήσεις οι τιμές απομάκρυνσης είναι -2%, -4% και 1% (30 λεπτά, 1 ώρα και τελική απομάκρυνση αντίστοιχα).

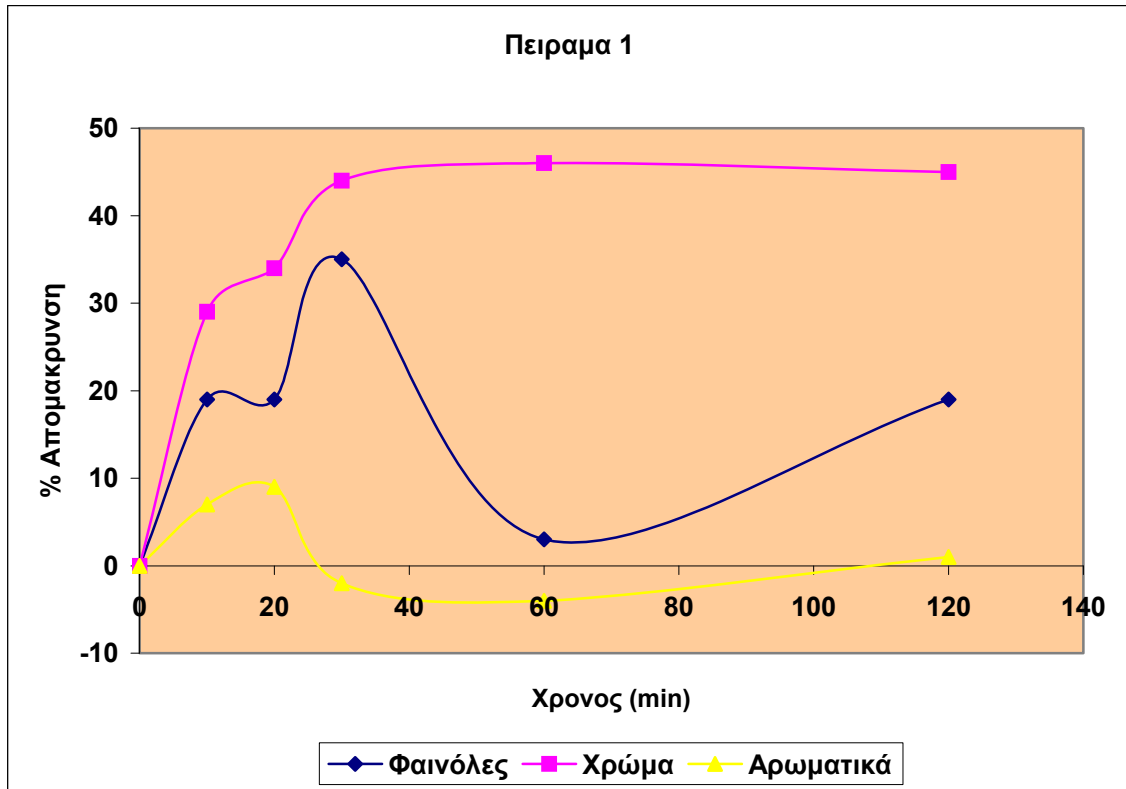
Από το πρώτο πείραμα επομένως προκύπτει το συμπέρασμα ότι με τη συμπλήρωση του πρώτου ημιώρου έχει επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή απόδοση που μπορεί να προσφέρει η διεργασία υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες δηλαδή χωρίς την ύπαρξη υπερϊόδους ακτινοβολίας. Προκειμένου να υπάρξει επιβεβαίωση αυτής της παρατήρησης θα μελετηθούν τα αποτελέσματα και του δεύτερου πειράματος στο οποίο μεταβλήθηκε η ποσότητα του καταλύτη (αυξήθηκε στο 1,5 g/L).

Και εδώ αρχικά θα εξεταστεί η απόδοση με κριτήριο τη μείωση του φαινολικού φορτίου του αποβλήτου. Ξεκινάμε με μείωση 4% στα 10 λεπτά που ακολουθείται από 14% στα 20, 21% στα 30 λεπτά και τη 1 ώρα και ολοκληρώνεται το πείραμα με μικρή αύξηση στο 25%.

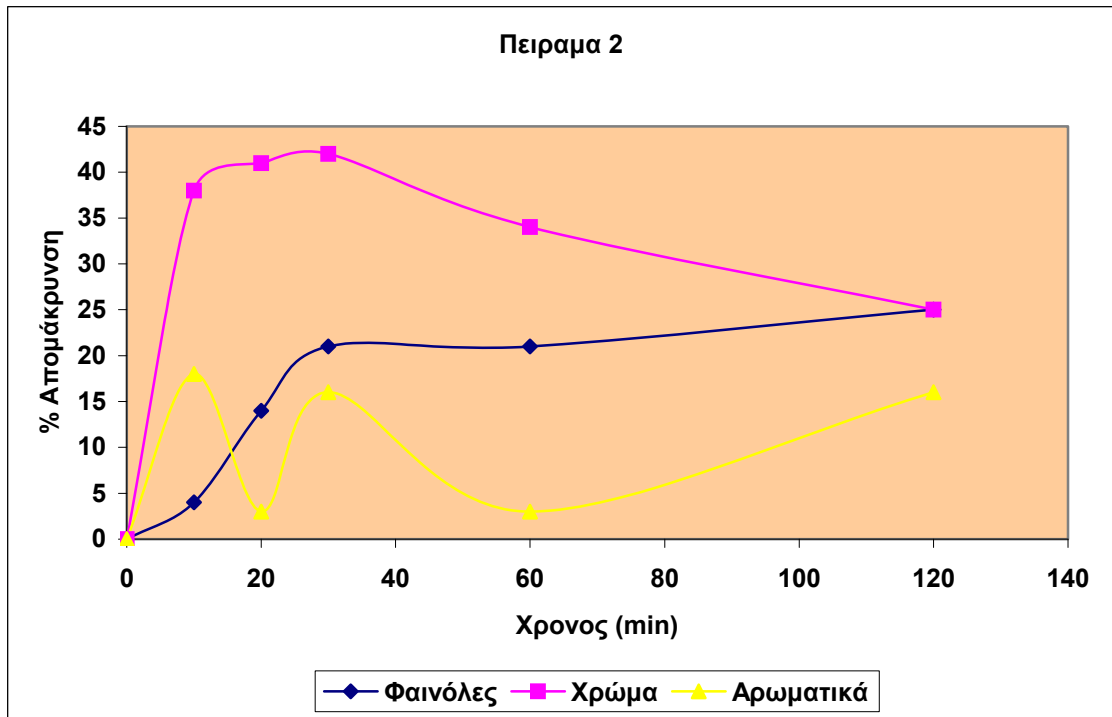
Όσον αφορά το χρώμα, ο αποχρωματισμός στα 10 λεπτά από την έναρξη φτάνει στο 38%, αυξάνεται στο 41% στα 20 λεπτά και αγγίζει το 42% στο ημίωρο. Στη συνέχεια η πρώτη ώρα ολοκληρώνεται με αποχρωματισμό στο 34% και το πείραμα με τελική απόδοση στο 25%.

Όπως αναμένεται παρόμοια είναι η εικόνα και ως προς τα αρωματικά οργανικά. Εδώ οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται είναι κατά σειρά 18%, 3%, 16%, 3% και 16% στα προαναφερθέντα χρονικά διαστήματα.

Επομένως με το δεύτερο πείραμα επαληθεύεται η γενική εικόνα που έχει σχηματιστεί, δηλαδή μετά το πέρας του πρώτου ημιώρου η απόδοση ως προς τις μετρούμενες παραμέτρους δε βελτιώνεται, παραμένοντας πρακτικά σταθερή ή ακόμα και βαίνοντας μειούμενη. Η παρατήρηση αυτή γίνεται ευκολότερα αντιληπτή μέσω των διαγραμμάτων που ακολουθούν.



Διάγραμμα 6.2.1: Δεδομένα 1^{ου} πειράματος προσρόφησης (1 g/L TiO₂)



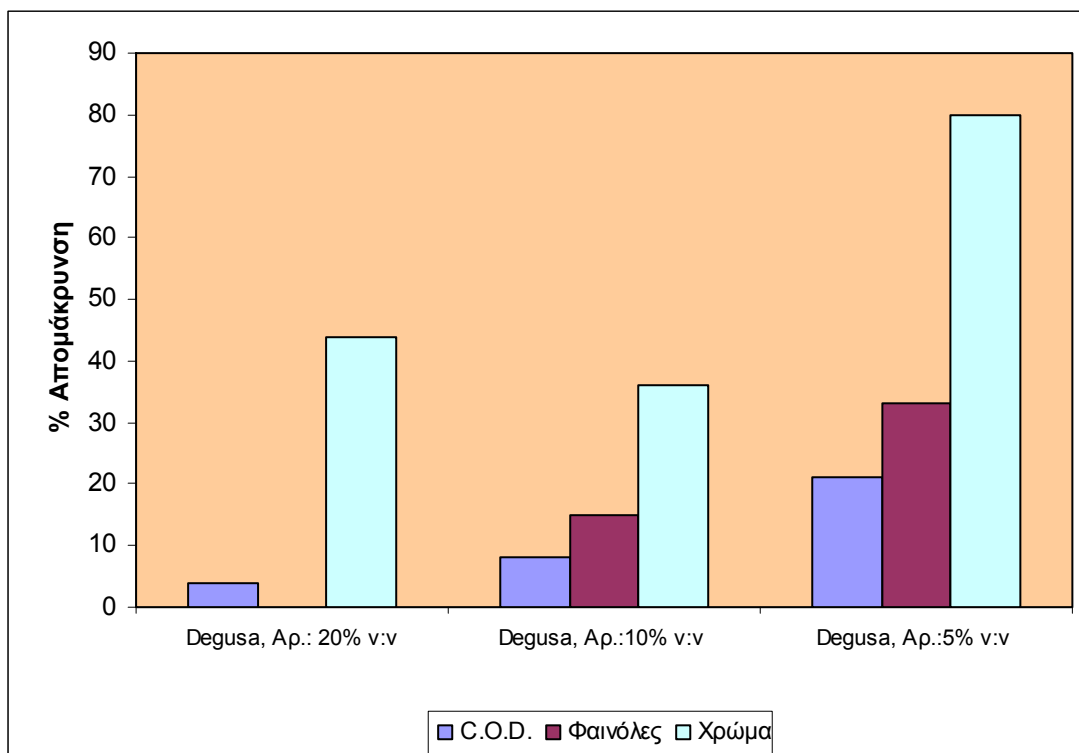
Διάγραμμα 6.2.2 : Δεδομένα 2^{ου} πειράματος προσρόφησης (1,5 g/L TiO₂)

Με βάση τα δεδομένα που αναλύθηκαν ανωτέρω επομένως καταλήξαμε στην απόφαση να προηγείται κάθε πειράματος ένα ημίωρο διάστημα μεταξύ της προσθήκης του καταλύτη στο διάλυμα και της στιγμής που η λάμπα τίθεται σε λειτουργία. Κατά το διάστημα αυτό το διάλυμα υποβάλλεται σε συνεχή ανάδευση με χρήση μαγνητικού μέσου προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης εξισορρόπηση της προσρόφησης και της αντίστροφης της διαδικασίας για τα οργανικά στην επιφάνεια του καταλύτη.

6.2.2.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΤΟ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ/ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Για την κατάλληλη φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου βρώσιμης ελιάς πρωταρχικός μας στόχος ήταν η εύρεση της συγκέντρωσης του αποβλήτου, στην οποία θα προέκυπταν τα κατάλληλα ποσοστά μείωσης των παραμέτρων που μας ενδιαφέρουν. Για την περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης TiO_2 , Degussa P25 της εταιρίας Degussa, σε συγκέντρωση 1 g/L. Το pH ήταν το φυσικό pH του αποβλήτου, της τιμής 4,5 και τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 3,5 ωρών, με χρήση αερισμού. Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα με συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v, 10% v:v, 20% v:v διερευνώντας την φωτοκαταλυτική οξείδωση του αποβλήτου.

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 6.2.3, η αποδοτικότητα του καταλύτη αυξάνεται με την μείωση της συγκέντρωσης του αποβλήτου, με το ποσοστό μείωσης των φαινολών να αυξάνεται από 0% σε 15% και σε 33% για συγκεντρώσεις αποβλήτου 20% v:v, 10% v:v και 5% v:v αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για τα ποσοστά μείωσης του C.O.D. Παρατηρούνται ποσοστά μείωσης 4%, 8% και 21% αντίστοιχα. Τέλος, όσον αφορά το χρώμα παρατηρείται αρχικά μια μείωση του ποσοστού μείωσης για συγκέντρωση αποβλήτου 10% v:v, η οποία όμως θεωρητικά αγνοείται μιας και το ποσοστό μείωσης του χρώματος για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v, ανέρχεται στο 80%, από 44% που προκύπτει για συγκέντρωση αποβλήτου 20% v:v.



Διάγραμμα 6.2.3: Επίδραση της συγκέντρωσης αποβλήτου με χρήση καταλύτη TiO_2 , Degussa (1 g/L)

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν επικράτησαν σταθερές συνθήκες με συγκέντρωση του καταλύτη στο 1 g/L, η οποία θεωρείται κατάλληλη σε πολλές περιπτώσεις για την φωτοκαταλυτική οξειδωση υγρών αποβλήτων σε εργαστηριακή κλίμακα, με pH του αποβλήτου μεταξύ 4,5, δηλαδή πολύ κοντά στο ιδανικό για φωτοκατάλυση το οποίο είναι 3-4, και συνεχή αερισμό καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Επομένως παρατηρείται πως επικρατούν ιδανικές συνθήκες για φωτοκατάλυση.

Είναι γνωστό πως στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του αποβλήτου, μειώνεται και ο ρυθμός αποδόμησης του αποβλήτου με την προϋπόθεση όμως πως οι υπόλοιποι παράμετροι παραμένουν σταθεροί. Αυτό εξηγείται από το γεγονός πως για συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη (σε αυτή την περίπτωση 1g/L) υπάρχει σταθερός αριθμός ενεργών κέντρων ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του αποβλήτου. Έτσι αυξάνοντας την συγκέντρωση του αποβλήτου, δηλ 10% v:v και 20% v:v, αυξάνονται και οι οργανικές ενώσεις, οι οποίες με την

μορφή ιόντων προσροφόνται στην επιφάνεια του καταλύτη. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι να καταλαμβάνονται τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα του καταλύτη παρεμποδίζοντας τελικά την παραγωγή OH^* , τα οποία ως γνωστόν οφείλονται κυρίως για την διάσπαση των οργανικών ενώσεων σε CO_2 και ανόργανα άλατα.

Παράλληλα, με την αύξηση της συγκέντρωσης του αποβλήτου αυξάνονται και οι οργανικές ενώσεις στο υπό επεξεργασία διάλυμα. Το γεγονός αυτό επιδρά αρνητικά στην φωτοκαταλυτική διεργασία αφού θα πρέπει να απομακρυνθούν ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες οργανικών ενώσεων με την ίδια συγκέντρωση καταλύτη. Έτσι για το διάλυμα με συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v είναι λογικό να υπάρχει μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικών ενώσεων αφού υπάρχουν λιγότερες οργανικές ενώσεις να διασπαστούν με την ίδια συγκέντρωση καταλύτη συγκριτικά με την συγκέντρωση αποβλήτου 10% v:v και 20% v:v. Τέλος, να προστεθεί πως όσο αραιώνεται το διάλυμα υπάρχουν πιο πολλά μόρια νερού, H_2O με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου λόγω της φωτοδιάσπασης μέσω UV των H_2O . Επομένως θα υπάρχει μεγαλύτερη απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων σε περισσότερο αραιωμένα διαλύματα.

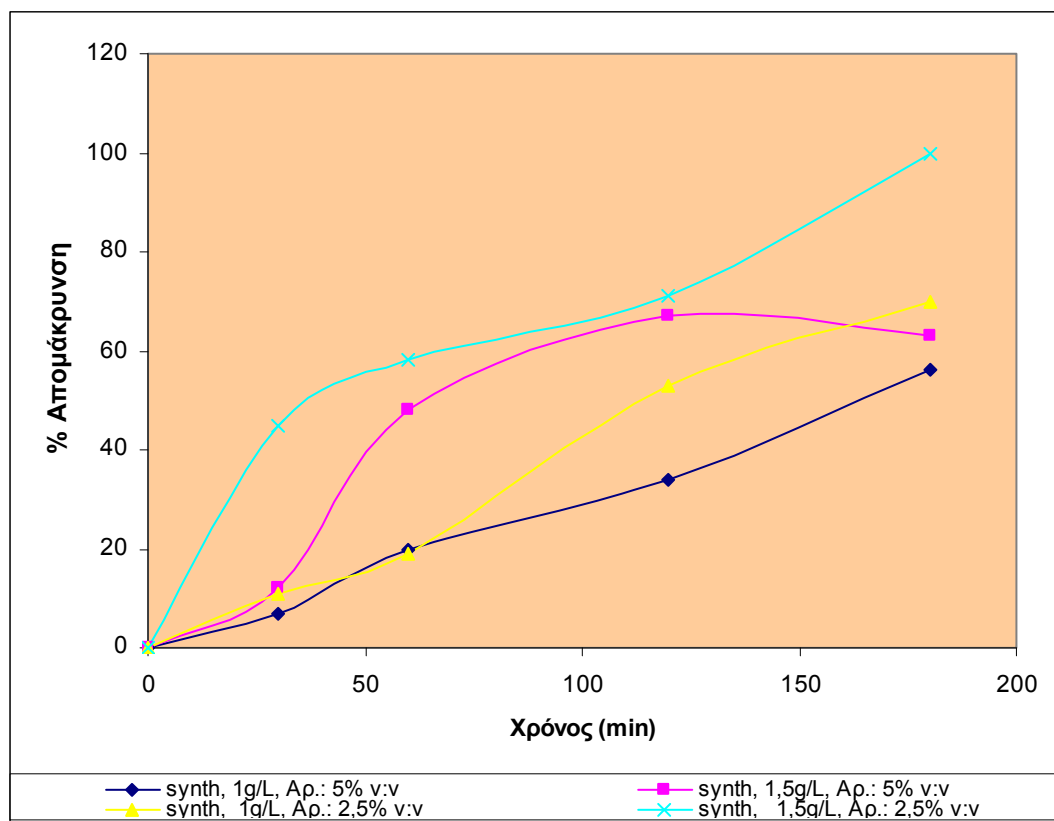
6.2.3.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕ ΠΑΡΑΛΛΗΛΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Προκειμένου να φανεί ακόμα καλύτερα η επίδραση της συγκέντρωσης του αποβλήτου στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων όπου μεταβάλλεται η συγκέντρωση του καταλύτη καθώς και η συγκέντρωση του αποβλήτου. Συγκεκριμένα, έγιναν 2 πειράματα για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v όπου η συγκέντρωση του καταλύτη είναι 1g/L και 1,5g/L αντίστοιχα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν άλλα 2 πειράματα όπου αυτή την φορά η συγκέντρωση του αποβλήτου ήταν 2,5% v:v για συγκέντρωση καταλύτη 1g/L και 1,5g/L. Επιλέχθηκε δηλαδή συγκέντρωση αποβλήτου χαμηλότερη απ' ότι σε προηγούμενα πειράματα για να φανεί καλύτερα το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν αυτά. Για την διεξαγωγή των τεσσάρων αυτών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε αυτή την φορά συνθετικός καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου στις συγκεντρώσεις που

προαναφέρθηκαν. Το pH ήταν το φυσικό pH του αποβλήτου, δηλαδή 4,5 και τα πειράματα ήταν διάρκειας 3,5 ωρών με χρήση αερισμού. Οι παράμετροι για τις οποίες εξετάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης εξακολουθούν να είναι οι φαινόλες, το διαλυμένο χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (C.O.D.) και το χρώμα ενώ υπεισέρχεται και η παράμετρος των αρωματικών ενώσεων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 6.2.4, για συγκέντρωση καταλύτη 1g/L η απομάκρυνση των φαινολών τα πρώτα 30 λεπτά είναι 11% για συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v και 7 % για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v. Διαπιστώνεται πως μέχρι τα 60 λεπτά η απομάκρυνση των φαινολών και για τις δύο περιπτώσεις είναι σχεδόν ίδια. Στη συνέχεια όμως είναι ευδιάκριτο πως για συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v υπάρχει μεγαλύτερη απομάκρυνση φαινολών που φτάνει το 70%, ενώ η αντίστοιχη απομάκρυνση για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v είναι 56%. Επομένως, η μεγαλύτερη απομάκρυνση φαινολών παρουσιάζεται για συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v. Το γεγονός αυτό έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τις διαπιστώσεις που έχουν παρατηρηθεί και προηγουμένως, δηλαδή μεγαλύτερη αραίωση συνεπάγεται και καλύτερα αποτελέσματα.

Το ίδιο ακριβώς παρατηρείται και για συγκέντρωση καταλύτη 1,5g/L. Βέβαια, σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ήδη από τα πρώτα 30 λεπτά η μεγάλη διαφορά μεταξύ των δύο συγκεντρώσεων. Για συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v, η απομάκρυνση των φαινολών είναι 45% ενώ για συγκέντρωση 5% v:v είναι 12%. Αυτή η διαφορά εμφανίζεται καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος με τελικά ποσοστά απομάκρυνσης 100% και 63% αντίστοιχα. Δηλαδή συμπεραίνουμε πως τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης φαινολών εμφανίζονται για συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v σε σχέση με 5%v:v.



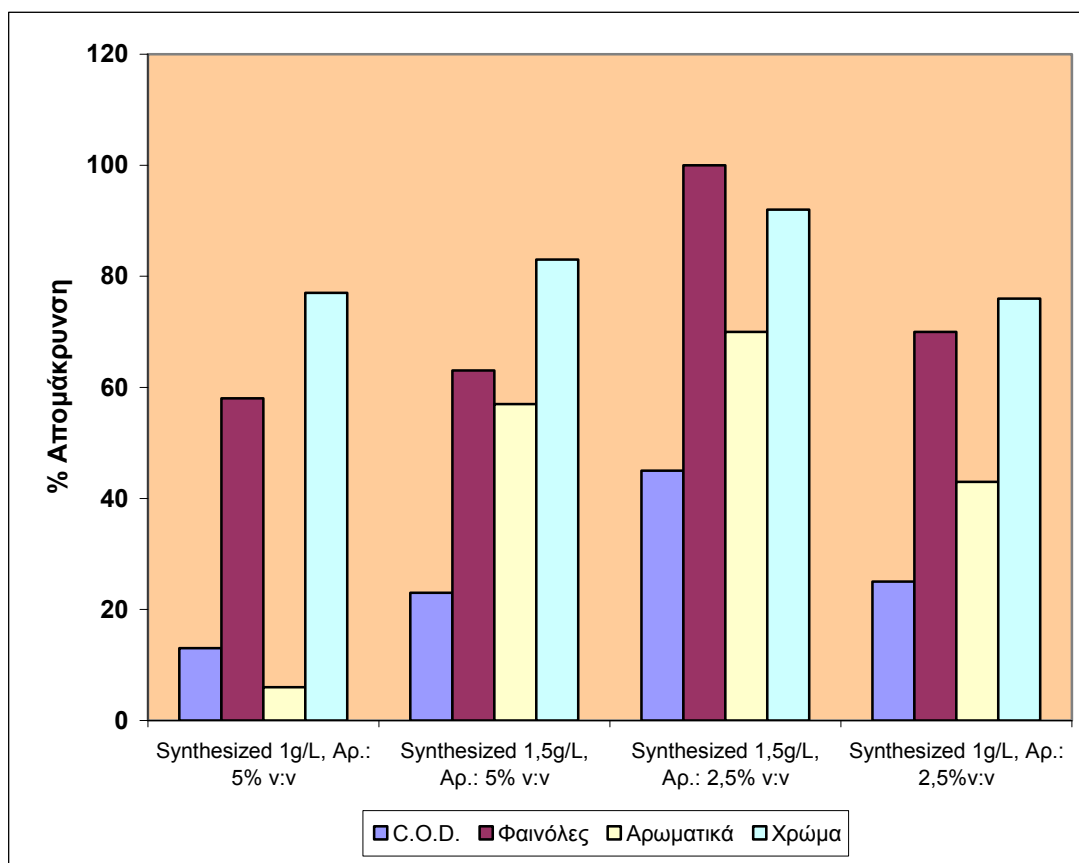
Διάγραμμα 6.2.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του αποβλήτου με μεταβολή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απομάκρυνση φαινολών.

Εξετάζοντας και τις υπόλοιπες παραμέτρους καταλήγουμε στα ίδια συμπεράσματα (Διάγραμμα 6.2.5). Συγκεκριμένα το ποσοστό μείωσης του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου είναι σχεδόν διπλάσιο (25%) για συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v απ' ότι είναι για συγκέντρωση 5% v:v (13%) με χρήση συνθετικού καταλύτη τιτανίου συγκέντρωσης 1 g/L. Στη συνέχεια, αυξάνοντας την συγκέντρωση του καταλύτη προκύπτουν παρόμοια αποτελέσματα. Δηλαδή για συγκέντρωση 1,5 g/L και συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v επιτυγχάνεται απομάκρυνση του C.O.D. 45%, σχεδόν διπλάσιο σε σχέση με την απομάκρυνση με συγκέντρωση 5% v:v, που φτάνει το 23%. Για τις αρωματικές ενώσεις πάλι τα αποτελέσματα είναι ξεκάθαρα. Για συγκέντρωση καταλύτη 1g/L και συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v η απομάκρυνση φτάνει το 43% ενώ για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v επιτυγχάνεται απομάκρυνση πολύ χαμηλότερη, 6%. Μεταβάλλοντας όμως την συγκέντρωση του καταλύτη σε 1,5 g/L μεταβάλλονται και τα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα παρατηρείται μια διαφορά αλλά όχι τόσο μεγάλη όπως προηγουμένως. Για

συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v παρουσιάζεται απομάκρυνση 70% ενώ για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v η απομάκρυνση φτάνει το 57%.

Όσον αφορά την παράμετρο του χρώματος τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται λίγο χωρίς όμως να εμφανίζονται σημαντικές διαφορές. Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση καταλύτη 1 g/L και συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v παρουσιάζονται σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα απομάκρυνσης σε σχέση με αραιώση 2,5% v:v, δηλαδή 77% και 76% αντίστοιχα. Με συγκέντρωση όμως καταλύτη 1,5 g/L το αποτέλεσμα είναι για μια ακόμα φορά καλύτερο για συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v αφού το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 92% ενώ για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v το αντίστοιχο ποσοστό είναι 83%, που σαφώς όμως παραμένει πολύ υψηλό.

Συμπερασματικά προκύπτει πως το ιδανικό θα ήταν να προτιμηθεί συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v και για τις συγκεντρώσεις του καταλύτη (1 g/L και 1,5 g/L) μιας και τα αποτελέσματα απομάκρυνσης όλων των παραγόντων είναι πολύ υψηλά σε αυτή την περίπτωση. Πάντως ακόμα και για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά και μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν.

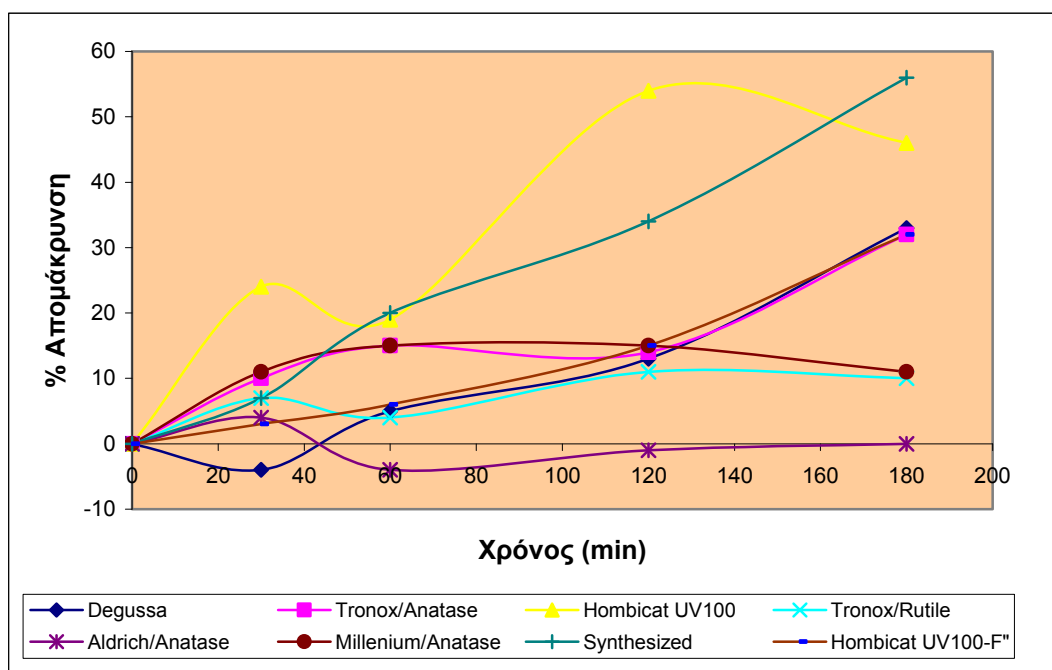


Διάγραμμα 6.2.5:Συνολική επίδραση της συγκέντρωσης του αποβλήτου με παράλληλη μεταβολή της συγκέντρωσης του καταλύτη.

6.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ TiO₂

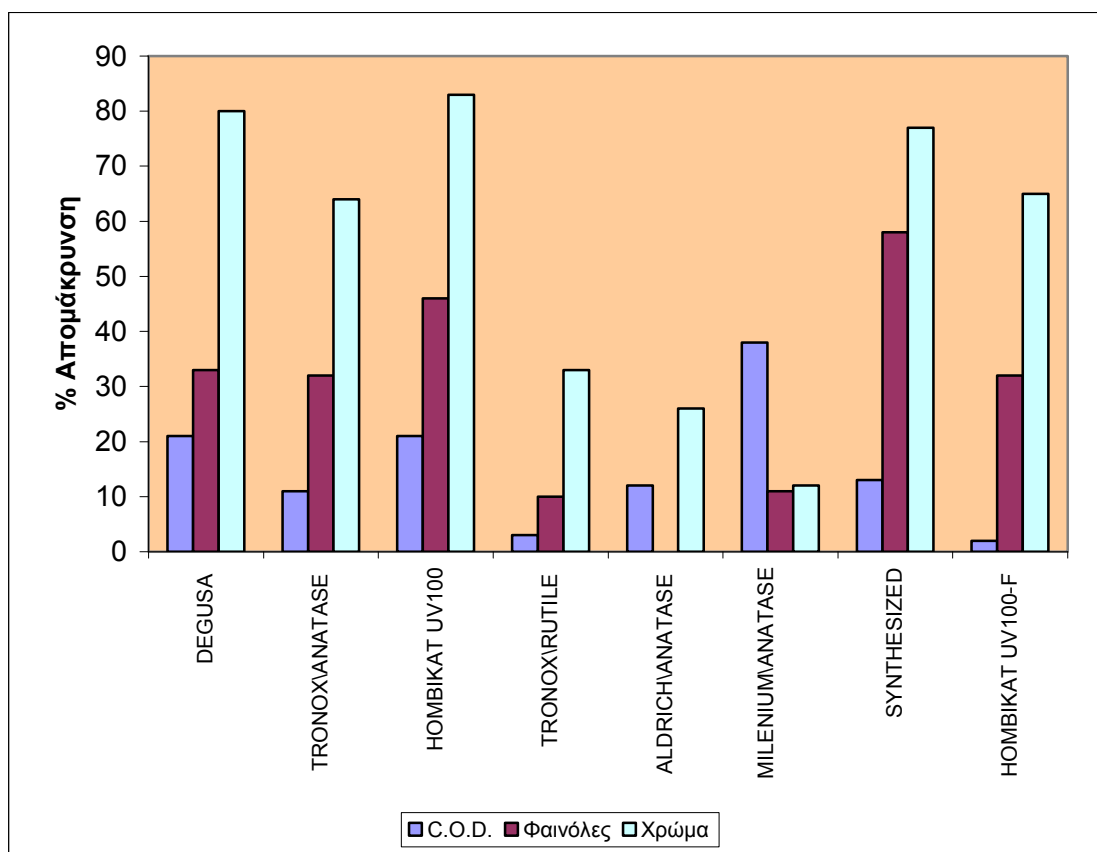
Μελετάται η επίδραση διαφορετικών καταλυτών TiO₂ στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου βρώσιμης ελιάς, με σκοπό την εύρεση και χρησιμοποίηση του καταλύτη TiO₂ με τα καλύτερα αποτελέσματα, κυρίως όσον αφορά την απομάκρυνση των φαινολών και των υπολοίπων παραμέτρων ακολούθως. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων η συγκέντρωση του αποβλήτου ήταν σταθερή και ίση με 5% v:v. Η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν και αυτή σταθερή και ίση με 1g/L. Όσον αφορά το pH, η τιμή του ήταν 4,5, δηλαδή αυτό του φυσικού pH του υδατικού διαλύματος. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 3,5 ώρες με συνεχή αερισμό. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα διαγράμματα 6.2.6 και 6.2.7.

Όπως παρατηρείται, οι καταλύτες που παρουσιάζουν αρκετά ψηλά ποσοστά μείωσης των παραμέτρων που μας απασχολούν(φαινόλες, C.O.D. και χρώμα) είναι 4. Ο καταλύτης που παρουσιάζει την μεγαλύτερη απομάκρυνση των φαινολών είναι το συνθετικό TiO₂ του οποίου το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών έφτασε το 56%, η οποία είναι μια πολύ σημαντική μείωση. Αμέσως μετά ακολουθεί ο καταλύτης Hombicat UV100 με ποσοστό μείωσης 46%. Όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα 6.2.4 το ποσοστό απομάκρυνσης του συγκεκριμένου καταλύτη έφτασε το 54% στα 120 λεπτά αλλά στη συνέχεια έπεσε στο 46% στα 180 λεπτά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι με την διάσπαση των φαινολών μπορεί να σχηματίστηκαν κάποια καινούργια παραπροϊόντα. Ο τρίτος κατά σειρά καταλύτης με το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών, είναι ο Degussa P25, με ποσοστό απομάκρυνσης 33%, ελάχιστα δηλαδή πιο πολύ από τον καταλύτη Tronox A-K-1 και τον φθοριωμένο καταλύτη Hombicat UV100, που και οι δύο αυτοί καταλύτες παρουσίασαν ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών 32%. Ίδια περίπου μεταξύ τους ποσοστά απομάκρυνσης παρουσίασαν και οι καταλύτες Millenium και Tronox T-R, με 11% και 10% αντίστοιχα. Τέλος όσον αφορά τον καταλύτη TiO₂ δομής anatase παρουσίασε τελικά 0% απομάκρυνση.



Διάγραμμα 6.2.6: Επίδραση διαφορετικών καταλυτών TiO₂ στην απομάκρυνση φαινολών.

Εξετάζοντας τους καταλύτες ως προς την επίδρασή τους στο διαλυμένο χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.) και στο χρώμα παρατηρούνται τα εξής (Διάγραμμα 6.2.7).



Διάγραμμα 6.2.7:Συνολική Επίδραση διαφορετικών καταλυτών TiO₂.

Ο καταλύτης Millenium παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης C.O.D. αλλά την χαμηλότερη απομάκρυνση του χρώματος σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Στη συνέχεια παρατηρείται πως ο καταλύτης Hombicat UV100 και ο καταλύτης Degussa παρουσιάζουν το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης C.O.D. που ανέρχεται στο 21%. Μάλιστα οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν και ελάχιστη διαφορά στο ποσοστό απομάκρυνσης του χρώματος που ισούται με 83% και 80% αντίστοιχα. Αξιοπρόσεκτα καθώς και κοντινά στα προηγούμενα ποσοστά απομάκρυνσης, εμφανίζει και το συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου, με 13% ποσοστό απομάκρυνσης C.O.D. και 77% χρώματος. Βέβαια ο καταλύτης αυτός έχει και το πλεονέκτημα της μεγάλης απομάκρυνσης των φαινολών, που μας ενδιαφέρει και πιο

πολύ αφού πρόκειται για τις πιο τοξικές ουσίες που βρίσκονται στο υπό επεξεργασία απόβλητο. Λίγο χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης παρατηρείται να εμφανίζει ο καταλύτης Trolox A-K-1 με 11% απομάκρυνση του C.O.D. και 64% απομάκρυνση του χρώματος. Στο σημείο αυτό να αναφέρουμε πως ο καταλύτης TiO_2 , της εταιρίας Aldrich δομής anatase, παρουσίασε ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης C.O.D. ίσο με 12% αλλά πολύ χαμηλό ποσοστό μείωσης χρώματος ίσο με 26%. Από την άλλη, οι καταλύτες Trolox T-R και ο φθοριωμένος Hombicat UV100 δεν έδωσαν καθόλου ικανοποιητικά αποτελέσματα με το ποσοστό απομάκρυνσης του C.O.D. να μην ξεπερνάει το 3% και 2% αντίστοιχα. Ίδια εικόνα για τον καταλύτη Trolox T-R όσον αφορά και την μείωση του χρώματος με ποσοστό 33%. Τέλος ο φθοριωμένος Hombicat UV100 έδωσε ικανοποιητικό αποτέλεσμα για μείωση του χρώματος με ποσοστό 65%.

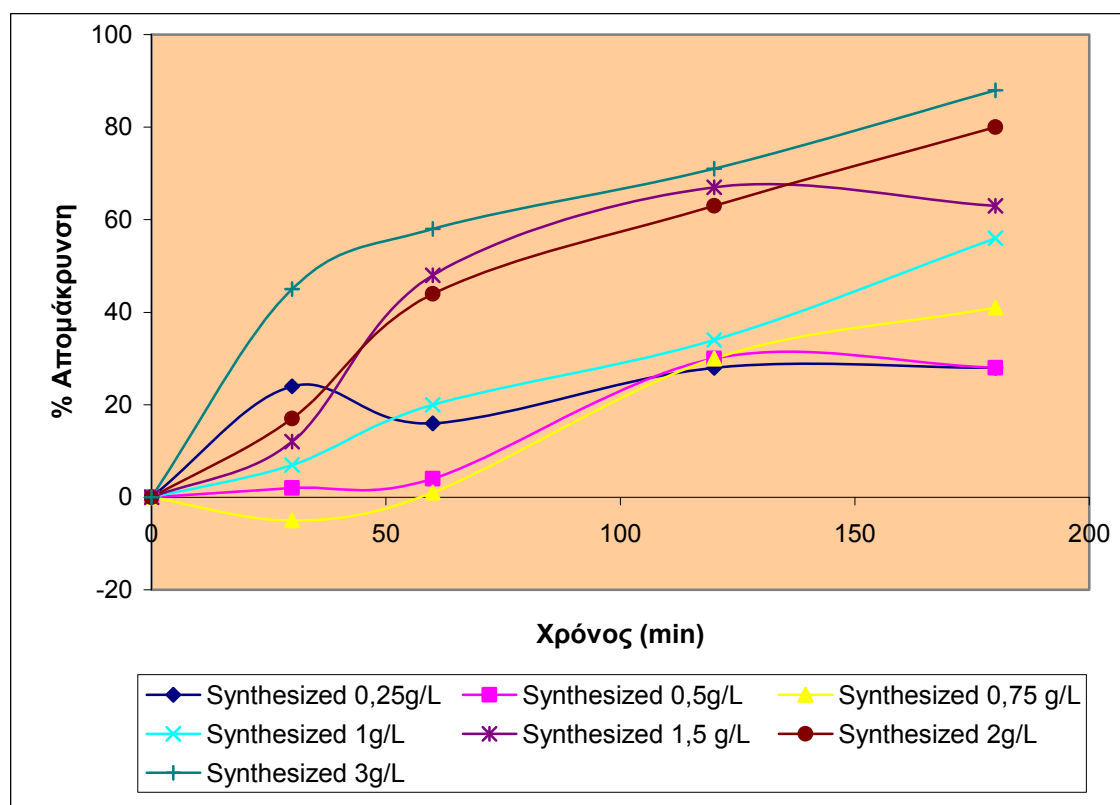
6.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO_2

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αρκετά σημαντική. Έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ευθέως ανάλογος με την αρχική συγκέντρωση του καταλύτη. Με άλλα λόγια, η διάσπαση των οργανικών ενώσεων των αποβλήτων αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ημιαγωγού, επιβεβαιώνοντας τη θετική επίδραση της αύξησης των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη. Ωστόσο πάνω από μία συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης του καταλύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται και γίνεται ανεξάρτητος από αυτή. Το οριακό αυτό σημείο αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσό συγκέντρωσης του καταλύτη στο οποίο όλα τα σωματίδια της επιφάνειας που εκτίθενται στην ακτινοβολία απορροφούν ολοκληρωτικά την ακτινοβολία αυτή. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξασθενεί λόγω αδυναμίας του φωτός να διεισδύσει σε ολόκληρη τη μάζα του αιωρήματος λόγω αδιαφάνειάς του και εξαιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων τα οποία μειώνουν και αυτά με τη σειρά τους τα ενεργά κέντρα του καταλύτη αφού μειώνουν τη διαθέσιμη επιφάνεια.

Βάσει των αποτελεσμάτων που αναλύθηκαν ανωτέρω επιλέγεται ο εργαστηριακός συνθετικός καταλύτης για να εξεταστεί η επίδραση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας του στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό διενεργήθηκαν τα εξής πειράματα : συνθετικός καταλύτης χρησιμοποιήθηκε σε ποσότητες 0,25 – 0,5 – 0,75 – 1 – 1,5 – 2 – 3 gr/L. Η συγκέντρωση του αποβλήτου καθορίστηκε στο 5% v/v, το pH βρισκόταν στο 4,5 και τα πειράματα ήταν 3,5 ώρες με χρήση αερισμού. Στην περίπτωση του 1 gr/L το πείραμα διενεργήθηκε τέσσερις φορές για λόγους επιβεβαίωσης της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων και στην τελική σύγκριση μεταξύ των διάφορων ποσοτήτων καταλύτη χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα τέσσερα αυτά πειράματα.

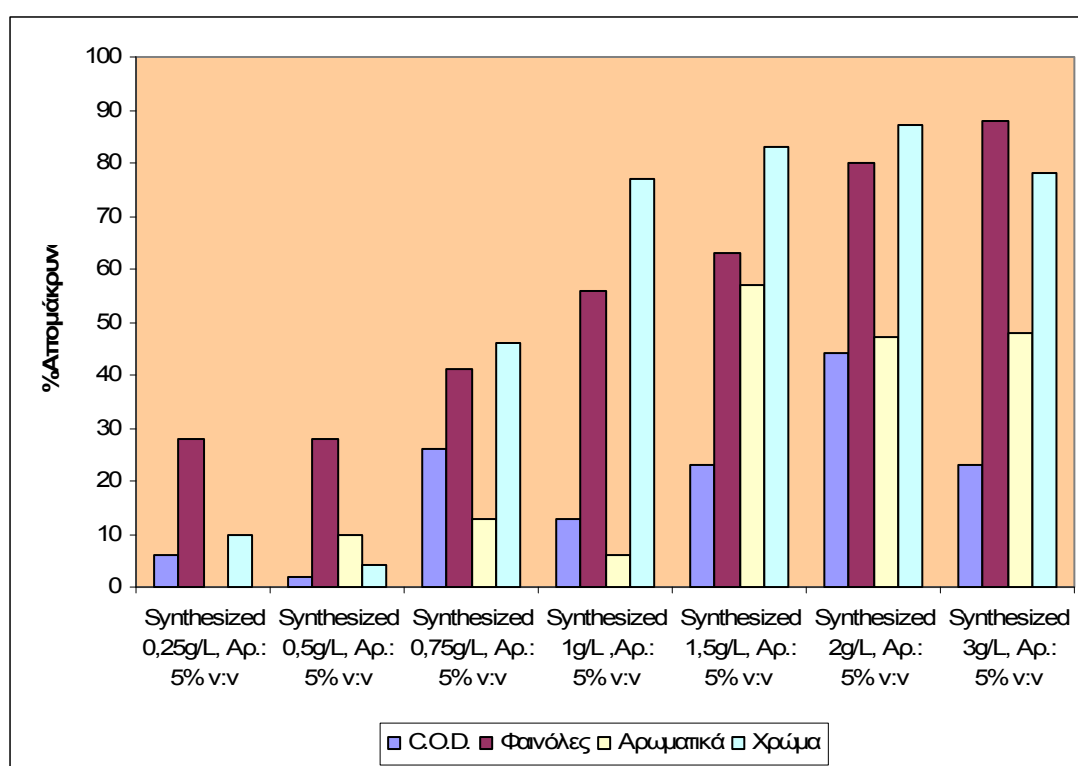
Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα, καταρχήν όσον αφορά τις φαινόλες, φαίνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 6.2.8: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απομάκρυνση φαινολών.

Όπως βλέπουμε, οι ποσότητες 0,25 και 0,5 gr/L επιτυγχάνουν παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης φαινόλων (28% και στις 2 περιπτώσεις) και στη συνέχεια υπάρχει μια αύξηση της απομάκρυνσης που συνοδεύει την αύξηση των χρησιμοποιούμενων ποσοτήτων καταλύτη (0,75 gr/L- 41%, 1gr/L – 56%, 1,5 gr/L – 63% και 2 gr/L – 80%) . Έτσι προκύπτει ότι από τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων την καλύτερη απόδοση ως προς τις φαινόλες είχαν τα 3 gr/L συνθετικού καταλύτη (88%).

Ακολουθεί ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που απεικονίζει τα αποτελέσματα αυτής της σειράς πειραμάτων ως προς όλες τις μετρούμενες παραμέτρους.



Διάγραμμα 6.2.9: Συνολική επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Μελετώντας το ως προς τη μείωση του C.O.D. παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη τιμή της επιτυγχάνεται για συγκέντρωση καταλύτη 2 gr/L (44%), ενώ αυξάνοντας ή μειώνοντας την ποσότητα καταλύτη έχουμε μικρότερη μείωση (1,5 gr/L και 3 gr/L -23%). Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται και γύρω από τα 0,75 gr/L καταλύτη (26%), που προσφέρουν μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με τις

γειτονικές τιμές (0,5 gr/L – 2% και 1 gr/L – 13%). Τέλος, για συγκέντρωση 0,25 gr/L η μείωση του COD ανέρχεται σε ποσοστό 6%.

Παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του COD παρουσιάζουν και οι τιμές της μείωσης του χρώματος. Πιο συγκεκριμένα και εδώ η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται στα 2 gr/L (87%) ενώ αυξάνοντας ή μειώνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη γύρω από αυτήν την τιμή παρατηρείται μικρότερη μείωση των οργανικών ουσιών που είναι υπεύθυνες για το χρώμα (1,5 gr/L – 83% και 3 gr/L – 78%). Στη συνέχεια ακολουθεί η συγκέντρωση 1 gr/L στην απομάκρυνση, με ποσοστό 77%, με τα 0,75 gr/L να ακολουθούν (46%) και στα 0,5 gr/L η απομάκρυνση να φτάνει στο 4%. Τέλος, χαμηλά αποτελέσματα και σε αυτή την παράμετρο επιτυγχάνουν τα 0,25 gr/L με απομάκρυνση 10%.

Όσον αφορά τα αρωματικά, παρατηρείται ότι μέχρι τη συγκέντρωση καταλύτη 1 gr/L δεν προκύπτει ιδιαίτερη μείωση τους (0,25 gr/L – 0%, 0,5 gr/L – 10%, 0,75 gr/L – 13% και 1 gr/L – 6%). Από εκεί και πάνω όμως η απομάκρυνση αυξάνεται απότομα, επιτυγχάνοντας τη μέγιστη τιμή στο 1,5 gr/L (57%) και εμφανίζοντας σταθερότητα στα 2 και 3 gr/L (47 και 48% αντίστοιχα).

Μελετώντας τα αποτελέσματα διαπιστώνουμε επομένως ότι για τις φαινόλες, που κατεξοχήν μας ενδιαφέρουν, επαληθεύεται απόλυτα η θεωρία που αναπτύχθηκε προηγουμένως για αύξηση της απόδοσης της διεργασίας με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Σε γενικές γραμμές τα ίδια ισχύουν και για τις οργανικές ουσίες που είναι υπεύθυνες για το χρώμα και για τα αρωματικά. Η χαμηλότερη συγκριτικά μείωση του COD που εμφανίστηκε σε όλα ανεξαιρέτως τα πειράματα είναι πιθανό να οφείλεται σε αδυναμία οξείδωσης κάποιων συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων ή ίσως και στη δημιουργία οργανικών παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

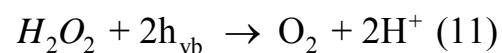
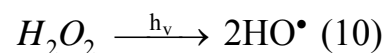
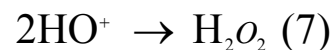
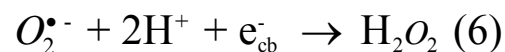
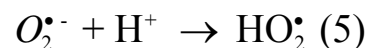
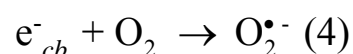
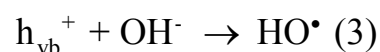
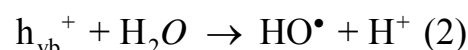
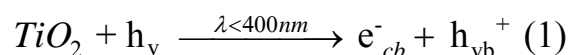
Ενώ είναι εμφανές ότι στην απομάκρυνση των φαινολών τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν με χρήση καταλύτη σε συγκέντρωση 3 gr/L, στην περαιτέρω εξέλιξη της έρευνας μας θα επικεντρωθούμε στη χρησιμοποίηση 1 gr/L συνθετικού καταλύτη. Αυτό γίνεται αφενός διότι σε μεγάλη κλίμακα η χρήση τόσο μεγάλης ποσότητας καταλύτη θα απέβαινε οικονομικά ασύμφορη και αφετέρου διότι σε αυτό το στάδιο της έρευνας μας δεν επιθυμούμε την ολοκληρωτική απομάκρυνση των φαινολών προκειμένου να υπάρχει η δυνατότητα διερεύνησης της επίδρασης και άλλων παραγόντων που θα μελετηθούν παρακάτω.

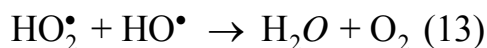
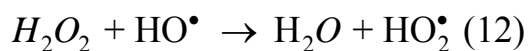
6.2.6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ ΤΟΥ pH

Η επίδραση της τιμής του pH που εφαρμόζεται κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος καθώς επιδρά καθοριστικά στην συνολική απόδοση της επεξεργασίας. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων στην οποία μεταβάλλεται η τιμή του pH.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν χρονικής διάρκειας 3,5 ωρών. Η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν σταθερή και ίση με 1g/L. Επίσης σταθερή παρέμεινε και η συγκέντρωση του αποβλήτου, 2,5% v:v. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και αερισμού. Οι τιμές του pH που μελετήθηκαν ήταν αυτή του υδατικού διαλύματος, δηλαδή 4,5, η τιμή 3, 6 καθώς και η τιμή 10. Το υδατικό διάλυμα οξινίζεται προσθέτοντας σταγόνες διαλύματος 1 M HClO₄, ενώ το βασικό pH επιτυγχάνεται προσθέτοντας σταγόνες διαλύματος 1 M NaOH. Το όξινο pH του διαλύματος σταθεροποιείται γύρω στην τιμή 3 ενώ το βασικό pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή 6 και 10.

Είναι γνωστό πως κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας λαμβάνουν μέρος οι εξής αντιδράσεις :





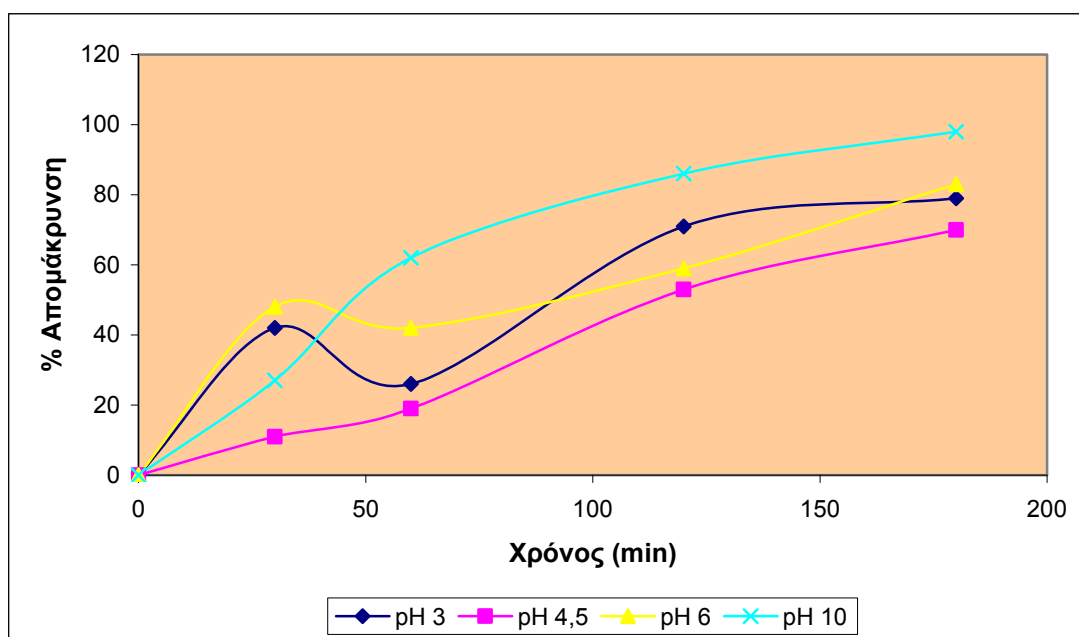
Παρατηρείται πώς με την επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας στον συνθετικό καταλύτη δημιουργούνται ηλεκτρόνια καθώς και θετικές οπές, οι οποίες είναι καθοριστικές για την παραγωγή ριζών υδροξυλίων. Σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2) και (3) αναμένεται να υπάρχει μεγαλύτερη παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε βασικό υδατικό διάλυμα αφού σε ένα τέτοιο διάλυμα υπάρχουν μεγαλύτερες ποσότητες ιόντων υδροξυλίου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα θεωρητικά δεδομένα. Παρατηρείται πως σε βασικό περιβάλλον η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων είναι μεγαλύτερη από αυτήν σε όξινο περιβάλλον.

Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 6.2.10) η απομάκρυνση των φαινολών για τιμή του pH 10, είναι σχεδόν πλήρης. Ήδη στα πρώτα 30 λεπτά παρατηρείται ποσοστό μείωσης των φαινολών 27% το οποίο συνεχώς αυξάνεται φτάνοντας 62% από τα πρώτα κιόλας 60 λεπτά. Στα 120 λεπτά το ποσοστό είναι 86% και τελικά φτάνει το 98% στα 180 λεπτά επεξεργασίας, δηλαδή επιτεύχθηκε πλήρης απομάκρυνση των φαινολών.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για pH 6 με μικρότερα όμως ποσοστά μείωσης. Στα πρώτα 30 λεπτά η απομάκρυνση των φαινολών είναι ήδη 48%. Από το χρονικό αυτό όμως σημείο, το ποσοστό απομάκρυνσης δεν αυξάνεται ιδιαίτερα πολύ φτάνοντας έτσι το 59% στα 120 λεπτά. Στη συνέχεια, παρατηρείται μια σημαντική και πάλι απομάκρυνση φτάνοντας το 83% στα 180 λεπτά. Όσον αφορά το φυσικό pH του διαλύματος, δηλαδή για την τιμή 4,5, και σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά αλλά σαφώς κατώτερα από τις 2 προηγούμενες περιπτώσεις. Πιο ειδικά, για τα πρώτα 30 λεπτά η απομάκρυνση είναι 11% και 19% στα 60 λεπτά. Στη συνέχεια, αυξάνεται αρκετά η απομάκρυνση με τιμή 53% στα 120 λεπτά. Το τελικό ποσοστό μείωσης είναι 70% για 180 λεπτά πειράματος.

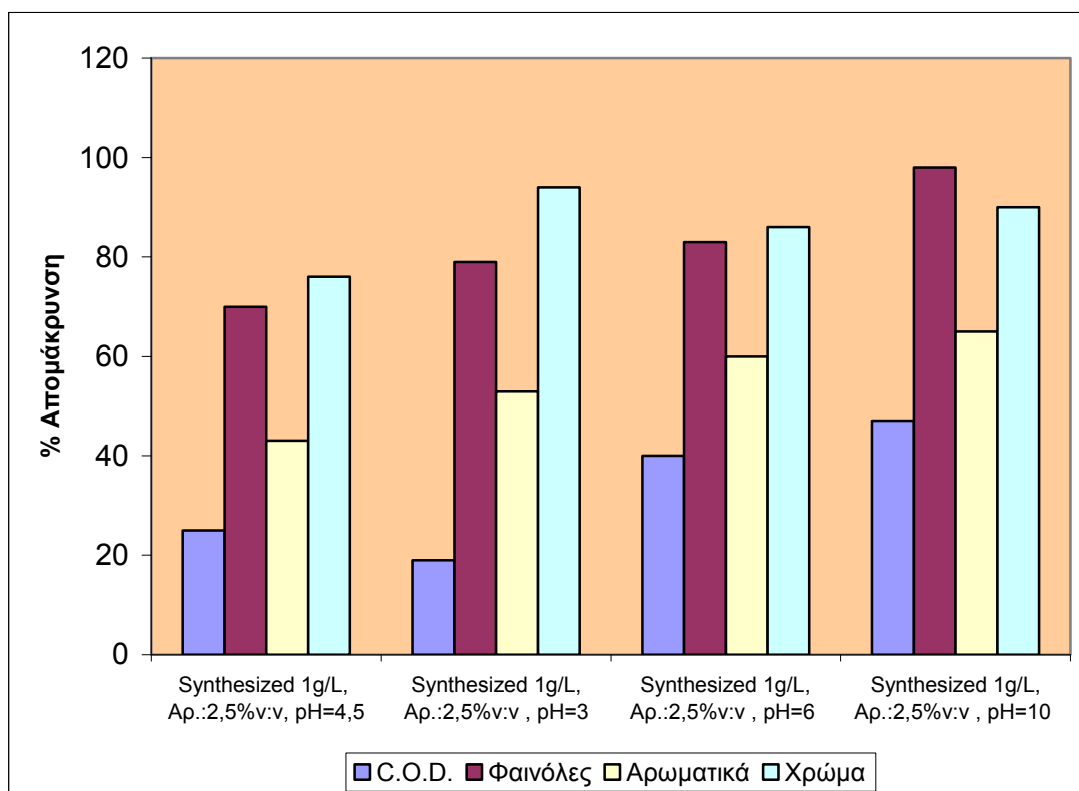
Τέλος, και στο πολύ όξινο περιβάλλον, δηλαδή με pH 3, παρατηρείται μια πολύ καλή απομάκρυνση των φαινολών. Το γεγονός αυτό συμβαίνει γιατί η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη σε τόσο όξινο περιβάλλον με αποτέλεσμα την ισχυρή δράση των θετικών οπών που σχηματίζονται καθώς και των

ρίζων υδροξυλίου που δημιουργούνται από τις οπές αυτές. Στα πρώτα 30 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 42%. Μετά από 120 λεπτά είναι 71 % φτάνοντας τελικά το 79% στα 180 λεπτά. Είναι δηλαδή σαφές ότι όσο πιο βασικό είναι το περιβάλλον του υδατικού διαλύματος τόσο πιο αποτελεσματική είναι και φωτοκαταλυτική επεξεργασία λόγω των αυξημένων ιόντων υδροξυλίου που δίνουν την δυνατότητα για περισσότερη παραγωγή ριζών υδροξυλίων.



Διάγραμμα 6.2.10: Επίδραση της τιμής pH στην απομάκρυνση φαινολών.

Ίδια είναι και η συμπεριφορά για τις υπόλοιπες παραμέτρους όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα :

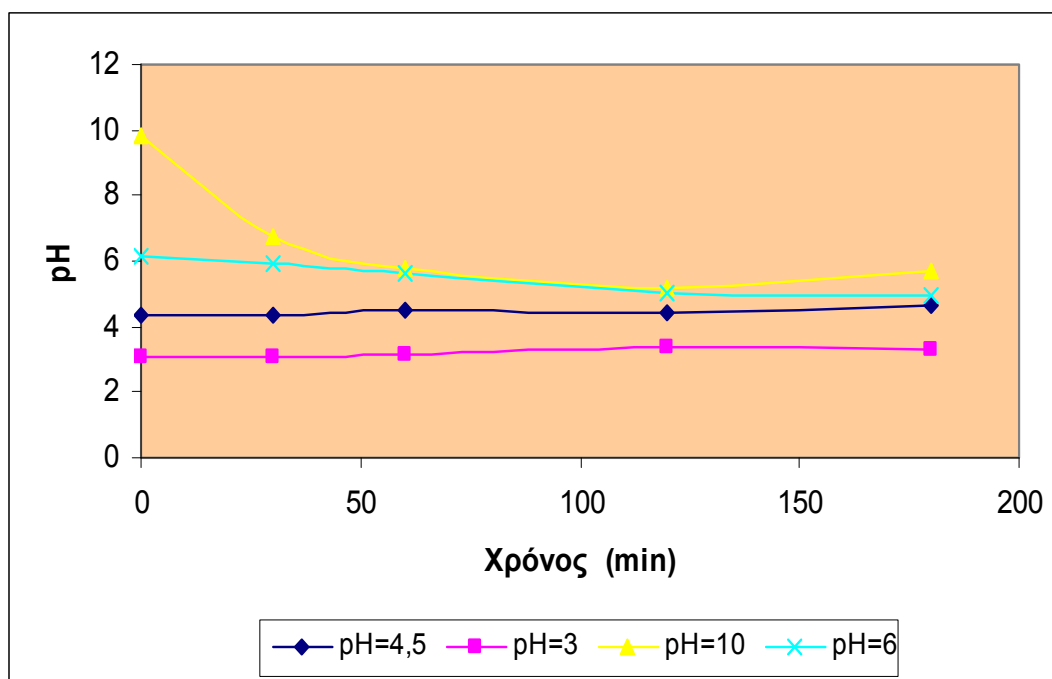


Διάγραμμα 6.2.11: Συνολική επίδραση της τιμής του pH.

Το C.O.D. παρουσιάζει καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης σε βασικό περιβάλλον. Για pH 10 το ποσοστό μείωσης είναι 47%. Για χαμηλότερες τιμές pH παρατηρείται και μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης. Για pH 6 η απομάκρυνση είναι 40% ενώ για το φυσικό pH του διαλύματος η απομάκρυνση είναι 25%. Τέλος, για pH 3 το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται και άλλο με τελική τιμή 19%. Το ίδιο βέβαια παρατηρείται και για τις αρωματικές ενώσεις. Σε pH 10 συναντάται η καλύτερη απομάκρυνση, η οποία είναι 65%. Στη συνέχεια για pH 6 το ποσοστό αυτό μειώνεται και φτάνει το 60%. Στο φυσικό pH του διαλύματος το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 43% ενώ για pH 3 το ποσοστό είναι 53%. Η απομάκρυνση του χρώματος για pH 10 είναι και σε αυτή την περίπτωση πολύ υψηλή και ίση με 90%. Μειώνοντας την τιμή του pH σε 6 μειώνεται και το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης σε 86%. Στο φυσικό pH του διαλύματος η απομάκρυνση έχει μειωθεί και άλλο σε 76%. Τέλος, για πολύ όξινο περιβάλλον η απομάκρυνση αυξήθηκε φτάνοντας τελικά το 94%.

Βέβαια μελετώντας και τα υπόλοιπα αποτελέσματα των πειραμάτων προκύπτει ένα σημαντικό συμπέρασμα. Από το παρακάτω διάγραμμα(Διάγραμμα

6.2.12) παρατηρείται πώς για όξιμες τιμές του pH και συγκεκριμένα για τις τιμές 3, 4,5 και 6 το pH διατηρείται περίπου σταθερό καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων. Σε αντίθεση βέβαια, με την τιμή του pH 10 όπου κατά την διάρκεια του πειράματος αυτή συνεχώς μειώνεται και φτάνοντας τελικά την όξινη τιμή του 5,73. Το γεγονός αυτό εξηγείται με την εξίσωση (2) στη σελίδα 43, όπου παράγονται συνεχώς κατιόντα υδρογόνου με αποτέλεσμα να οξειδώνεται το υδατικό διάλυμα ρίχνοντας έτσι την αρχική τιμή του pH. Αυτό βέβαια δεν ισχύει για το pH 3 αφού για να επιτευχθεί η τιμή αυτή προστέθηκε HClO_4 το οποίο στη συνέχεια διασπάται σε ανιόντα χλωρίου και σε κατιόντα υδρογόνου. Η ποσότητα των κατιόντων υδρογόνου όμως που παράγονται με pH 3 είναι μικρής ποσότητας με αποτέλεσμα να μην οξειδώνουν το διάλυμα όπως στην περίπτωση για pH 10, με αποτέλεσμα να παραμένει σχεδόν σταθερό, δηλαδή τελική τιμή pH 3,3.



Διάγραμμα 6.2.12: Μεταβολή της τιμής του pH.

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται καθαρά ο αποχρωματισμός του αποβλήτου μετά από 180 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας του αποβλήτου.



Σχ. 6.2.1 : Αποχρωματισμός του αποβλήτου με pH= 4,5

6.2.7. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

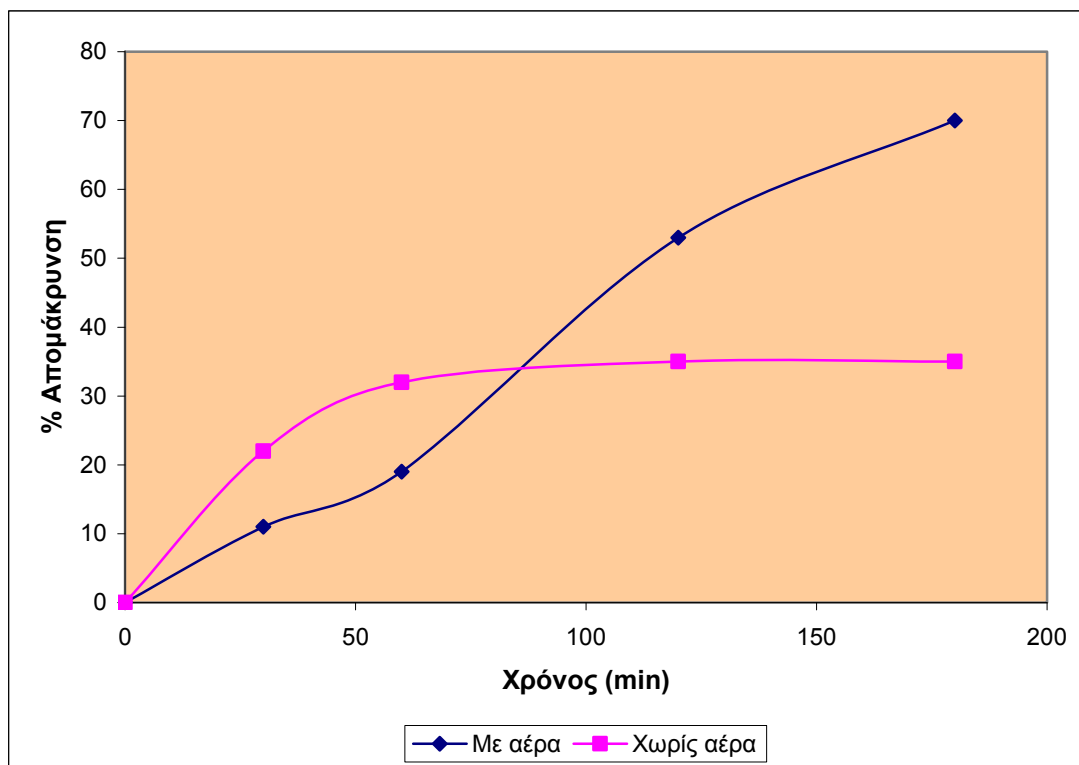
Ένα πρακτικό πρόβλημα που παρουσιάζεται με την χρήση του συνθετικού TiO_2 κατά την χρήση του ως φωτοκαταλύτη, είναι η ανεπιθύμητη επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων η οποία παρατηρείται με την απουσία κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων. Οι δέκτες αυτοί έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παγιδεύονται, να παράγουν επιπλέον ρίζες και οξειδωτικά, να αυξάνουν τον ρυθμό οξείδωσης των ενδιαμέσων προϊόντων καθώς και να αποφεύγονται προβλήματα από την χαμηλή συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα.

Τέτοιου είδους δέκτη ηλεκτρονίων αποτελεί το μοριακό οξυγόνο αποτρέποντας έτσι την επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων. Παράλληλα, ευνοεί την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου οι οποίες αποτελούν και το βασικό οξειδωτικό μέσο. Επομένως, το μοριακό οξυγόνο κρίνεται απαραίτητο για την μεταφορά των ηλεκτρονίων καθώς και για την δημιουργία ενεργών ριζών οξυγόνου. Οι ενεργές αυτές ρίζες οξυγόνου έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τις ρίζες υδροξυλίου δηλαδή έχουν την ικανότητα να διασπάσουν δραστικά και αποδοτικά πολλές οργανικές ενώσεις στην όλη φωτοοξειδωτική επεξεργασία οργανικών ρύπων.

Έτσι, για την μελέτη της επίδρασης του αερισμού στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με χρήση συνθετικού TiO_2 ως καταλύτη, συγκέντρωσης 1g/L. Η συγκέντρωση του αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα ήταν 2,5% v:v, με τιμή pH=4,5 και η χρονική διάρκεια της φωτοκατάλυσης ήταν 3,5 ώρες. Όπως και στα προηγούμενα πειράματα τα αποτελέσματα θα αξιολογηθούν κυρίως με βάση τις μετρήσεις των φαινολών και ύστερα με βάση των υπολοίπων παραμέτρων.

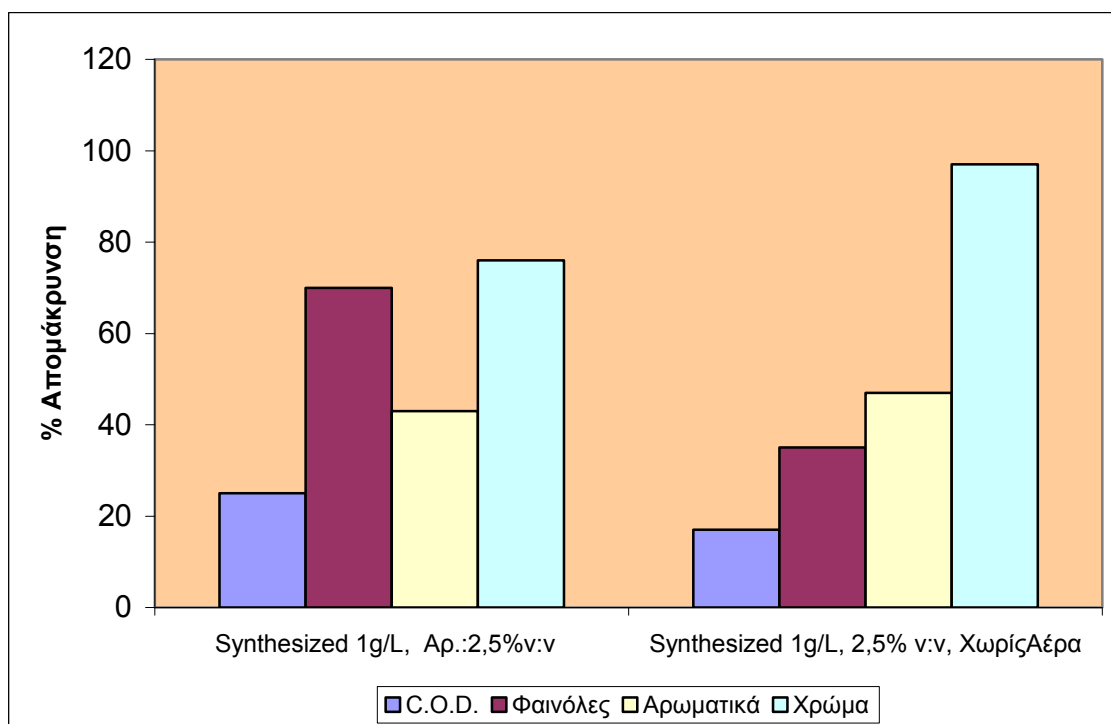
Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 6.2.13, η συνεχής παροχή αέρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού των φαινολών. Ήδη, από τα πρώτα 30 λεπτά παρατηρούμε πως το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 11%. Ακόμα, παρατηρείται πως στα επόμενα 30 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσης σχεδόν διπλασιάζεται και φτάνει το 20%. Στη συνέχεια, η απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται σχεδόν σταθερά φτάνοντας τελικά το 70% στα 180 λεπτά. Από την άλλη, χωρίς δηλαδή την παρουσία αέρα, τα αποτελέσματα είναι σαφώς κατώτερα. Εδώ παρατηρείται πως μετά από 30 λεπτά φωτοκατάλυσης υπάρχει μια σημαντική μείωση των φαινολών της τάξης του 22% και στα επόμενα 30 λεπτά η απομάκρυνση φτάνει το 32%. Στην συνέχεια όμως το ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά με αποτέλεσμα να φτάνει το 35% ύστερα από 180 λεπτά. Η μεγάλη αυτή αρχική μείωση μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η όποια διάσπαση των φαινολών οφείλεται κυρίως στην δράση του λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνδυασμό με την ύπαρξη καταλύτη. Έτσι, δημιουργούνται ρίζες υδροξυλίου οι οποίες οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις. Στην συνέχεια όμως απουσία μοριακού οξυγόνου, δηλαδή δέκτη ηλεκτρονίων, υπάρχει επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την αδρανοποίηση του καταλύτη. Παράλληλα, δεν δημιουργούνται νέες ρίζες υδροξυλίου παρά ελάχιστες, μέσω του λαμπτήρα, με αποτέλεσμα να είναι λογική και η ελάχιστη μείωση των φαινολών που παρατηρείται μετά τα πρώτα 60 λεπτά.

Από την άλλη όμως, με την παρουσία αέρα παρατηρείται μία συνεχόμενη αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των φαινολών. Αυτό οφείλεται στην μη αδρανοποίηση του καταλύτη, μέσω της αποφυγής της επανασύνδεσης οπών – ηλεκτρονίων, καθώς και στην συνεχόμενη δημιουργία οξειδωτικών μέσων δηλαδή ρίζες υδροξυλίου και ενεργές ρίζες οξυγόνου. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως η τελική μείωση των φαινολών παρουσία αέρα είναι διπλάσια από αυτήν με απουσία αέρα.



Διάγραμμα 6.2.13: Επίδραση του αερισμού στην απομάκρυνση φαινολών.

Στη συνέχεια, εξετάζοντας την απουσία και παρουσία αέρα ως προς την επίδρασή του στο τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), του χρώματος και των αρωματικών ενώσεων παρατηρούνται τα εξής (Διάγραμμα 6.2.14).



Διάγραμμα 6.2.14: Συνολική επίδραση του αερισμού.

Με την παρουσία αέρα το ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.) φτάνει το 25% ύστερα από 180 λεπτά φωτοκατάλυσης. Από την άλλη όμως, δηλαδή απουσία αέρα κατά την διάρκεια του πειράματος το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 17%. Επομένως παρατηρείται και για αυτήν την παράμετρο μια αξιόλογη διαφορά για την ύπαρξη η μη αέρα και έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τις διαπιστώσεις που προαναφέρθηκαν. Όσον αφορά όμως το ποσοστό απομάκρυνσης του χρώματος τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της απουσίας του αέρα παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση σε σχέση με την παρουσία του αέρα. Προκύπτει ποσοστό απομάκρυνσης 97% για την πρώτη περίπτωση και 76% για την δεύτερη. Ανάλογα είναι και τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων με την διαφορά όμως πως τα αποτελέσματα δεν απείχαν τόσο πολύ. Με την απουσία αέρα το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε το 47% ενώ με παρουσία αέρα το 43%.

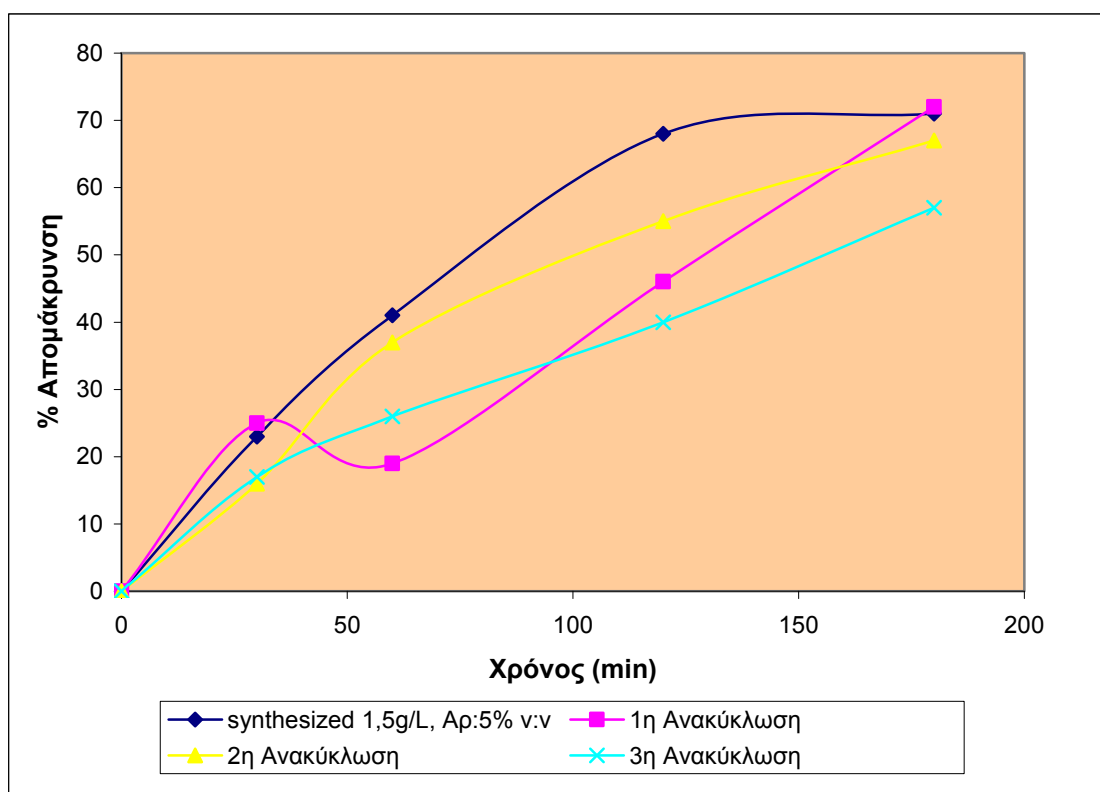
6.2.8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το TiO_2 έκτος από το γεγονός πως παρουσιάζει μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, έχει και την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση ακόμα και σε πολύ όξινες συνθήκες, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσής του. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία αφού επιτρέπει την εξοικονόμηση σημαντικού κόστους εφαρμογής της μεθόδου. Παράλληλα, συντελεί και στην προστασία του περιβάλλοντος αφού με την ανακύκλωση αποφεύγεται επιπλέον επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

Πρώτα πραγματοποιήθηκε ένα αρχικό πείραμα και στην συνέχεια ανακυκλώθηκε ο καταλύτης για επιπλέον τρεις φορές, για να μελετηθεί η ιδιότητα της ανθεκτικότητας και της μη απενεργοποίησης του καταλύτη. Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 1,5g/L, η συγκέντρωση του αποβλήτου ήταν 5% v:v, με τιμή του pH 4,5 και συνεχή αερισμό. Ο καταλύτης συλλεγόταν από το ετερογενές διάλυμα φυγοκεντρικά ως ίζημα, μετά από κάθε πείραμα και επαναχρησιμοποιούνταν στο επόμενο πείραμα. Με αυτόν τον τρόπο γινόταν η ανακύκλωσή του με προσοχή ώστε να μην χάνεται σημαντική ποσότητα από την αρχική συγκέντρωση και διαφοροποιηθούν έτσι στη συνέχεια τα αποτελέσματα αφού θα έχει διαφοροποιηθεί και η συγκέντρωση του καταλύτη.

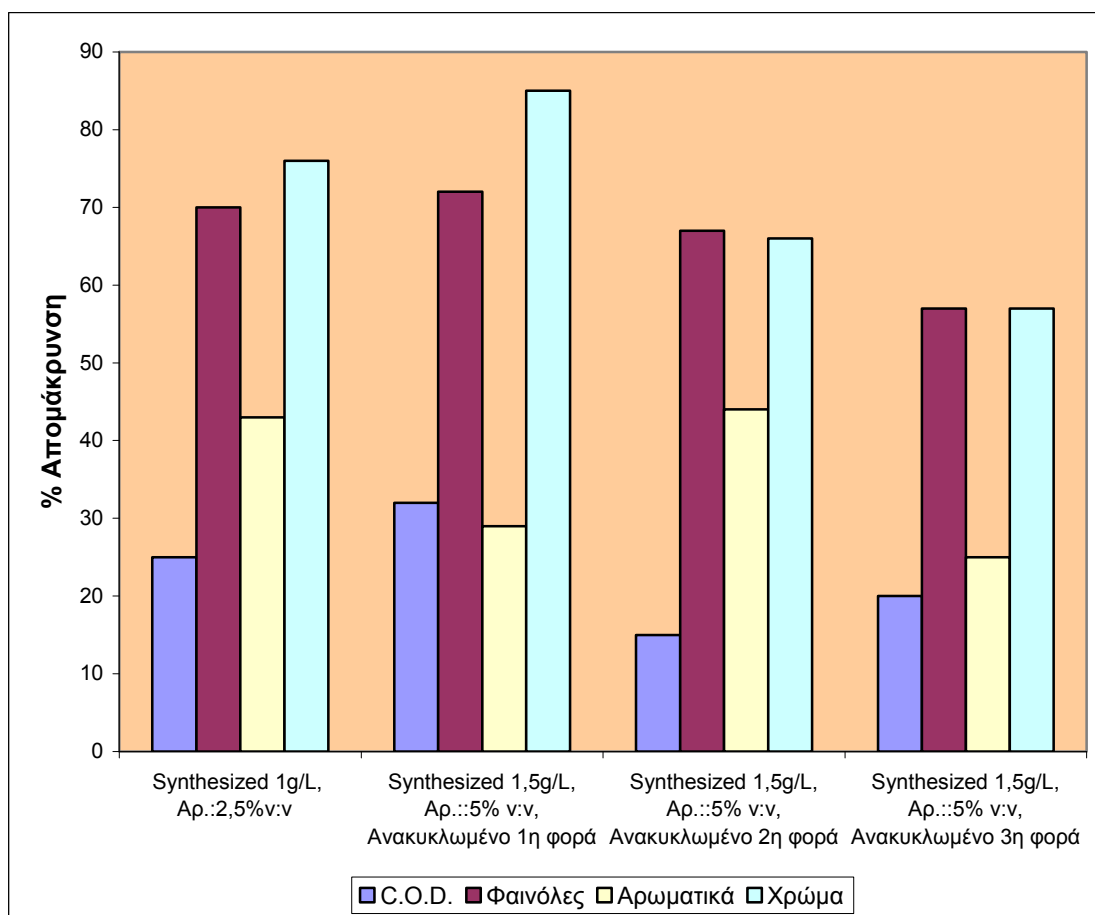
Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί, επιβεβαιώνεται και πειραματικά πως ο καταλύτης δεν απενεργοποιήθηκε σημαντικά ακόμα και μετά από τρεις φορές ανακύκλωσής του, σε σχέση με το αρχικό πείραμα. Πιο συγκεκριμένα, ενώ στο αρχικό πείραμα η απομάκρυνση των φαινολών έφτασε το 71% σε 180 λεπτά, στην πρώτη ανακύκλωση έφτασε το 72%, δηλαδή μηδαμινή διαφορά. Πολύ καλό όμως αποτέλεσμα παρουσιάστηκε και με την δεύτερη ανακύκλωση με το ποσοστό απομάκρυνσης να φτάνει το 67%. Ακόμα και με την τρίτη ανακύκλωση, το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών παραμένει υψηλό φτάνοντας το 57% (Διάγραμμα 6.2.15). Παρατηρείται δηλαδή πως η προσρόφηση του αποβλήτου στην επιφάνεια του καταλύτη δεν δέσμευσε δραστικό αριθμό ενεργών κέντρων αυτού, και η ενεργότητα του καταλύτη είναι μεγάλη ακόμη και μετά από τις τρεις επιπλέον φορές χρησιμοποίησής του. Βέβαια, μεταξύ του αρχικού πειράματος και της τρίτης

ανακύκλωσης του καταλύτη παρατηρήθηκε μια διαφορά 14%. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται σε συνδυασμό της μείωσης των δραστικών ενεργών κέντρων του καταλύτη, με τις παρεμποδίσεις που προέκυψαν από τον καταλύτη, που βρισκόταν σε αιώρηση κατά την ανάλυση των δειγμάτων στο φασματοφωτόμετρο και ήταν αδύνατο να διατηρηθεί σε μορφή ιζήματος μετά την φυγοκέντρισή του.



Διάγραμμα 6.2.15: Επίδραση της ανακύκλωσης του καταλύτη στην απομάκρυνση φαινολών.

Εξετάζοντας τώρα την επίδραση της ανακύκλωσης του καταλύτη και στις υπόλοιπες παραμέτρους παρατηρούνται τα εξής (Διάγραμμα 6.2.16).



Διάγραμμα 6.2.16: Συνολική επίδραση της ανακύκλωσης του καταλύτη.

Το διαλυμένο χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (C.O.D.) απομακρύνεται κατά 23% στο αρχικό πείραμα. Στη πρώτη ανακύκλωση απομακρύνεται κατά 32%. Στη συνέχεια, στην δεύτερη ανακύκλωση το ποσοστό απομάκρυνσης πέφτει στο 15% με τελική όμως μείωση 20% στην τρίτη ανακύκλωση. Παρατηρείται δηλαδή μια ελάχιστη διαφορά στο ποσοστό απομάκρυνσης παρά την συνεχόμενη ανακύκλωση του καταλύτη. Όσον αφορά το χρώμα η επίδραση της ανακύκλωσης είναι παρόμοια με αυτήν στις φαινόλες. Δηλαδή ενώ για το αρχικό πείραμα η απομάκρυνση είναι 84%, για την πρώτη ανακύκλωση είναι 85%, επομένως μηδαμινή διαφορά. Ακολούθως, το ποσοστό απομάκρυνσης του χρώματος μειώνεται στο 66% για την δεύτερη ανακύκλωση και 57% για την τρίτη ανακύκλωση. Παρατηρείται πως υπάρχει σημαντική διαφορά στην απομάκρυνση σε σχέση με το αρχικό πείραμα, παρόλου αυτά ο καταλύτης δεν έχει απενεργοποιηθεί παρά την επαναλαμβανόμενη χρησιμοποίησή του για τους λόγους που έχουν προαναφερθεί. Από την άλλη, για τις αρωματικές ενώσεις το ποσοστό απομάκρυνσης στο αρχικό πείραμα είναι 43%.

Παρατηρείται πως μέχρι και την δεύτερη ανακύκλωση του καταλύτη το ποσοστό σχεδόν ίδιο (44%) το οποίο δείχνει ξεκάθαρα την ικανότητα του καταλύτη για επαναχρησιμοποίηση με πολύ καλά αποτελέσματα. Βέβαια στη τρίτη ανακύκλωση το ποσοστό μειώθηκε στο 25%, γεγονός όμως το οποίο είναι λογικό.

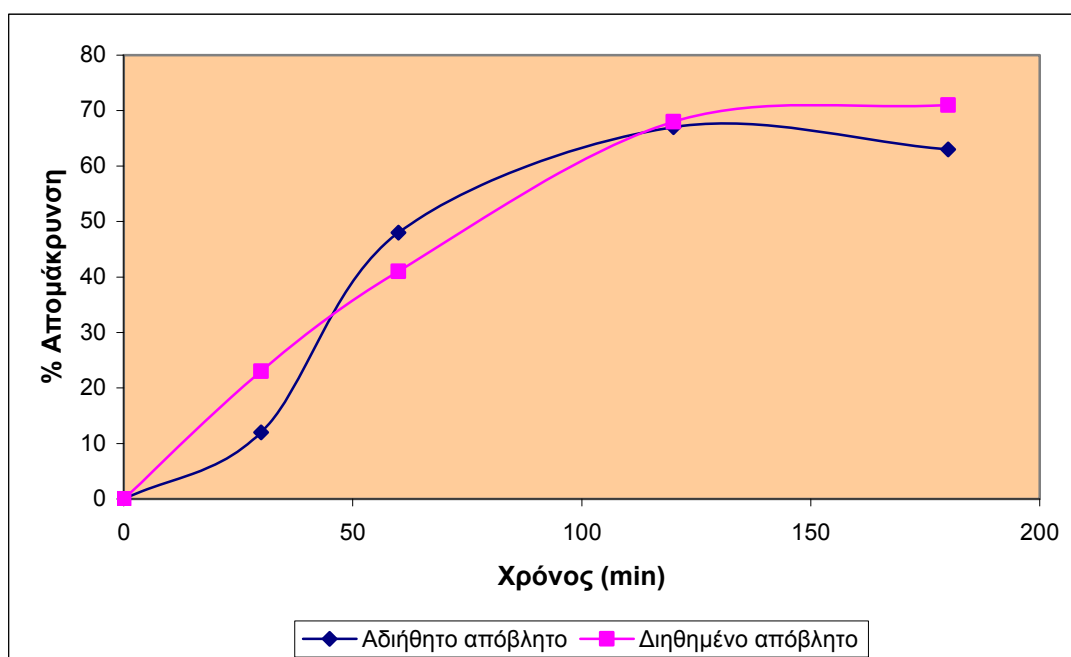
6.2.9. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ

Μία ιδιαίτερα κρίσιμη παράμετρος στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί η ποσότητα των ολικών στερεών του υδατικού διαλύματος. Οι υψηλές συγκεντρώσεις ολικών στερεών επιδρούν αρνητικά στη απόδοση της φωτοκατάλυσης λόγω της παρεμποδιστικής τους δράσης στην ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη. Σε τέτοιες περιπτώσεις το υδατικό διάλυμα είναι αδιαφανές, ευνοείται η δημιουργία συσσωματωμάτων και γίνεται ανέφικτη η διείσδυση της ακτινοβολίας σε όλη τη μάζα του αιωρήματος. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι η ελάττωση της διαθέσιμης ενεργής επιφάνειας του φωτοκαταλύτη, δηλαδή η μερική ή πλήρης, σε ακραίες περιπτώσεις πολύ υψηλών συγκεντρώσεων ολικών στερεών, αδρανοποίησή του, προκαλώντας ως φυσικό επακόλουθο τη μείωση των οξειδωτικών μέσων στο υδατικό διάλυμα και συνεπώς τη μειωμένη συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Έτσι, η απομάκρυνση των ολικών στερεών σε υψηλές συγκεντρώσεις αποτελεί αναγκαία προεπεξεργασία για την πραγματοποίηση φωτοκατάλυσης υγρών αποβλήτων με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Προκειμένου να διερευνηθεί το κατά πόσο ισχύουν τα ανωτέρω και σε ποιο βαθμό, διενεργήθηκαν δυο πειράματα. Και στα δυο χρησιμοποιήθηκε ο συνθετικός καταλύτης που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο σε συγκέντρωση 1,5 gr/L, σε υδατικό διάλυμα 5% v/v με pH 4,5. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν τρίωρη με συνεχή παροχή αέρα κατά τη διάρκεια τους. Στο ένα πείραμα το απόβλητο προστέθηκε αδιάθιτο ενώ στο άλλο διηθήθηκε.

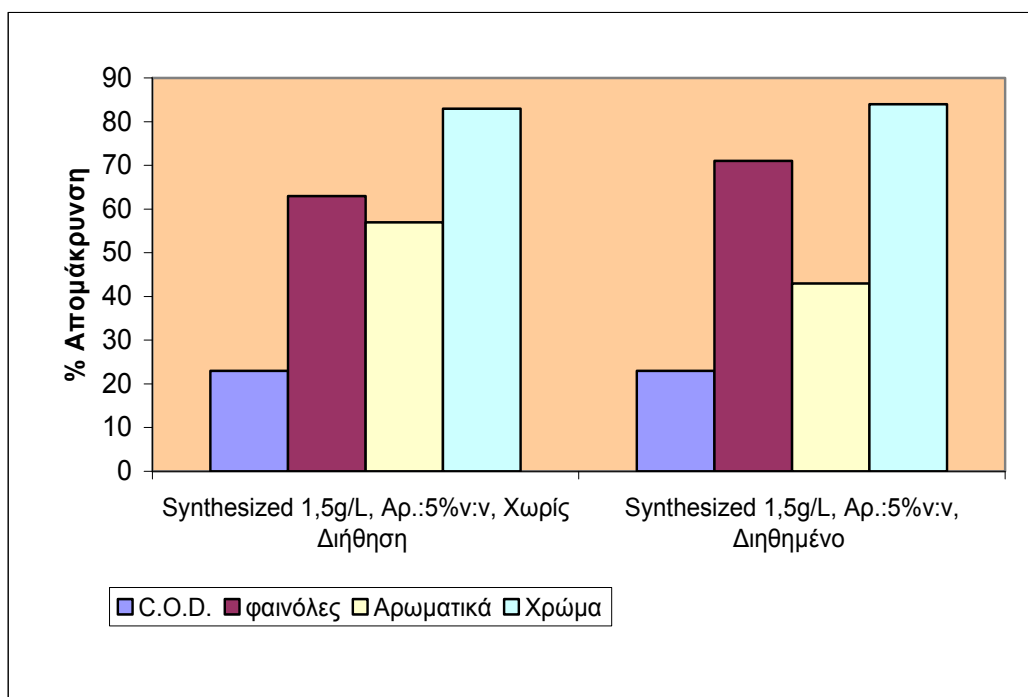
Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα, καταρχήν όσον αφορά τις φαινόλες, φαίνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί. Μελετώντας το διάγραμμα 6.2.15 φαίνεται ότι στο αδιάθιτο απόβλητο η απομάκρυνση των φαινολών αυξάνεται με μεγάλο

ρυθμό στο διάστημα μεταξύ 30 και 60 λεπτών περίπου, ακολουθούμενη από μια φάση απομάκρυνσης με μικρότερο ρυθμό έως τα 120 περίπου λεπτά όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη απομάκρυνση, για να επέλθει στη συνέχεια μικρή πτώση μέχρι την τελική τιμή στα 180 λεπτά (63% απομάκρυνση). Το διηθημένο απόβλητο εμφανίζει μια ομαλή καμπύλη μέχρι τα 120 λεπτά περίπου, σημείο στο οποίο έχει σχεδόν επιτευχθεί η μέγιστη απομάκρυνση που παραμένει σταθερή μέχρι το τέλος του πειράματος (71% απομάκρυνση).



Διάγραμμα 6.2.17: Επίδραση των ολικών στερεών στην απομάκρυνση φαινολών.

Ακολουθεί ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που απεικονίζει τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων ως προς όλες τις μετρούμενες παραμέτρους.



Διάγραμμα 6.2.18: Συνολική επίδραση των ολικών στερεών.

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει, πέραν της προαναφερθείσας ελαφρά καλύτερης απόδοσης του διηθημένου στην απομάκρυνση των φαινολών, απόλυτη ισορροπία στις τιμές μείωσης του C.O.D. (23 % και στις δυο περιπτώσεις) και στην απομάκρυνση των οργανικών που ευθύνονται για το χρώμα (χωρίς διήθηση – 83%, διηθημένο – 84 %). Τέλος, όσον αφορά την απομάκρυνση των αρωματικών παρατηρείται μια υπεροχή του αδιήθητου αποβλήτου με 57% έναντι 43% του διηθημένου.

Με βάση τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν είναι προφανές ότι οι μεταξύ των 2 πειραμάτων διαφορές είναι σχετικά μικρές. Επομένως μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση των ολικών στερεών στο συγκεκριμένο απόβλητο δεν ανέρχεται στο υψηλό εκείνο επίπεδο που απαιτείται για να υπάρξει παρεμποδιστική τους επίδραση στη διεργασία της φωτοκατάλυσης.

6.3.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ H₂O₂ ΣΤΟ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό μέσο και δέκτη ηλεκτρονίων όπως και το οξυγόνο με τα ίδια θετικά αποτελέσματα στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Δρα συνεργιστικά με τον καταλύτη στα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας αφού είναι ικανό να δεσμεύσει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από τον καταλύτη στην ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) και ταυτόχρονα να δημιουργήσει επιπλέον ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου όπως φαίνεται στις αντιδράσεις (9), (10) στη σελίδα 43 καθώς και την παρακάτω αντίδραση:



Ενώ το υπεροξείδιο του υδρογόνου παγιδεύει τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας, επιτυγχάνει ταυτόχρονα την αποφυγή της επανασύνδεσης του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα σχηματισμού ριζών υδροξυλίου. Ωστόσο η αρκετά υψηλή συγκέντρωση H₂O₂ έχει δράση «διπλής» κατεύθυνσης στην αντίδραση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Αυτό σημαίνει ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου ο ρυθμός οξείδωσης επηρεάζεται αρνητικά πιθανότατα λόγω της αυτοαποικοδόμησης του H₂O₂ σε οξυγόνο και νερό και της απομάκρυνσης των ριζών υδροξυλίου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου(αντίδραση (12) στη σελίδα 44 και (6.2)).



Προκειμένου να διερευνηθεί επακριβώς η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε συνθετικός εργαστηριακός καταλύτης σε συγκέντρωση 1 gr/L σε διάλυμα 2,5% v/v σε απόβλητο. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν τρίωρη με συνεχή παροχή αέρα και το pH βρισκόταν στο 4,5. Πραγματοποιήθηκαν 4 πειράματα με προσθήκη 25, 50, 100

και 150 mg/L H₂O₂ και τα αποτελέσματα τους συγκρίθηκαν με ένα πείραμα ιδίων συνθηκών στο οποίο δεν υπήρξε προσθήκη H₂O₂.

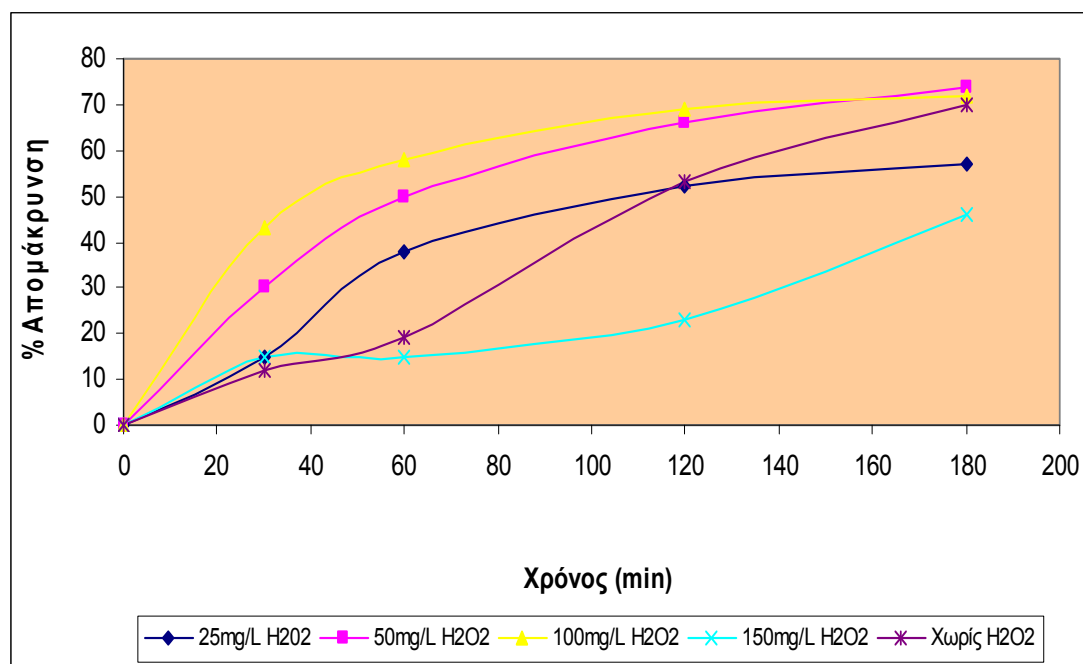
Παρατηρώντας το διάγραμμα (6.3.1) είναι εμφανές ότι οι καμπύλες που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 25 και 50 mg/L είναι πρακτικά παράλληλες, με την καμπύλη των 50 mg/L να είναι μετατοπισμένη προς τα πάνω, γεγονός αναμενόμενο λόγω της καλύτερης απόδοσης που προσφέρει η υψηλότερη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αυτή η ομοιότητα των καμπυλών είναι ενδεικτική της παρόμοιας συμπεριφοράς που εκδηλώνουν οι δυο διαφορετικές ποσότητες H₂O₂ ως προς την απομάκρυνση των φαινολών. Η απομάκρυνση αυξάνεται με σταθερό ουσιαστικά ρυθμό μέχρι το τέλος της πειραματικής διαδικασίας για τα 50 mg/L και μέχρι τα 130 περίπου λεπτά για τα 25 mg/L (στη συνέχεια αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό) και οι μέγιστες τιμές μείωσης των φαινολών επιτυγχάνονται και στις 2 περιπτώσεις στα 180 λεπτά (57% για τα 25 και 74% για τα 50 mg/L).

Στην περίπτωση των 100 mg/L παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση της απομάκρυνσης μέχρι τα 30 λεπτά, ενώ μετά από εκείνο το σημείο ο ρυθμός αύξησης μειώνεται μέχρι να επιτευχθεί η μέγιστη απομάκρυνση φαινολών στα 180 λεπτά (72%). Η μείωση αυτή του ρυθμού από τα 30 λεπτά και μετά πιθανώς να οφείλεται στο ότι τα 100 mg/L είναι αρκετά υψηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου, όποτε αρχίζουν να εμφανίζονται τα φαινόμενα παρεμπόδισης της διεργασίας που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Συγκεκριμένα ίσως από το σημείο εκείνο να αρχίζει η απομάκρυνση κάποιων ριζών υδροξυλίου από το H₂O₂ αλλά όχι ακόμα σε βαθμό τέτοιο που να εμποδίζει την αύξηση της απόδοσης της φωτοκατάλυσης.

Στα 150 mg/L η μορφή της καμπύλης αλλάζει. Παρατηρείται μικρή μείωση των φαινολών μέχρι τα 30 λεπτά περίπου, ακολουθεί ένα διάστημα χωρίς επιπρόσθετη απομάκρυνση που διαρκεί μέχρι τα 60 περίπου λεπτά και μετά επέρχεται απομάκρυνση με διαρκώς αυξανόμενο ρυθμό μέχρι το τέλος της διεργασίας, όποτε και επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή (46%). Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της παρεμποδιστικής δράσης που αναπτύσσει το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε υψηλές συγκεντρώσεις και μπορεί πιθανώς να εξηγηθεί με την κατανάλωση αρκετής πλεονάζουσας ποσότητας H₂O₂ σε εξώθερμες αντιδράσεις με τις οργανικές ενώσεις του αποβλήτου κατά το χρονικό διάστημα που δεν υπάρχει ουσιαστική απομάκρυνση φαινολών, έτσι ώστε στη συνέχεια να ελαττωθεί η παρεμποδιστική δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και να υπάρξει αυξημένος ρυθμός οξειδωσης.

Οι λόγοι που εξηγούν τη συμπεριφορά της καμπύλης που αντιστοιχεί στο πείραμα όπου δεν υπάρχει υπεροξειδίο του υδρογόνου αλλά μόνο συνθετικός καταλύτης εξηγούνται σε άλλο σημείο της εργασίας. Αυτό που εξετάζεται εδώ είναι η διαφορά στην απόδοση μεταξύ των πειραμάτων με και χωρίς H_2O_2 . Αυτό που προκύπτει είναι ότι χωρίς υπεροξειδίο η απομάκρυνση των φαινολών φτάνει στο 70%, δηλαδή υστερεί έναντι των πειραμάτων με προσθήκη 50 και 100 mg/L υπεροξειδίου του υδρογόνου και υπερτερεί έναντι αυτών με προσθήκη 25 και 150 mg/L. Αυτή η διαπίστωση συμβαδίζει με τα αναμενόμενα αποτελέσματα αφού αποδεικνύει την ενίσχυση της οξειδωσης με τη συνεργαστική δράση υπεροξειδίου – καταλύτη εκτός των περιπτώσεων που έχουμε προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας H_2O_2 , όπου δεν υποβοηθάτε ουσιαστικά η διαδικασία, ή των περιπτώσεων όπου η συγκέντρωση του υπεροξειδίου είναι πολύ υψηλή, οπότε δρα παρεμποδιστικά. Η σχετικά μικρή ωστόσο βελτίωση της απόδοσης πιθανώς να οφείλεται στο ότι η αρκετά υψηλή χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλύτη επιφέρει ήδη πολύ καλά αποτελέσματα που είναι αρκετά δύσκολο να βελτιωθούν θεαματικά. Επομένως η θετική επίδραση της χρήσης υπεροξειδίου του υδρογόνου θα μπορούσε ίσως πιο εύκολα να γίνει αντιληπτή με χρήση μικρότερης ποσότητας καταλύτη.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα, καταρχήν όσον αφορά τις φαινόλες, φαίνονται στο διάγραμμα (6.3.1) που ακολουθεί.



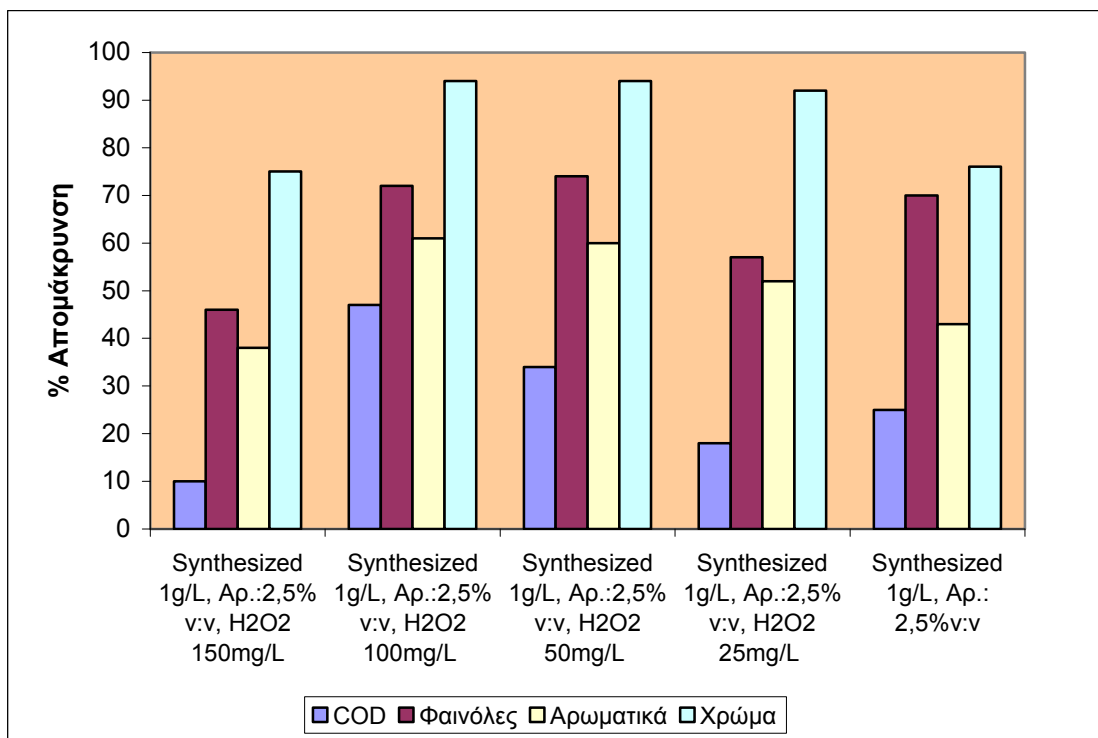
Διάγραμμα 6.3.1: Συγκριτική απόδοση απομάκρυνσης φαινολών

Εξετάζοντας τα υπόλοιπα αποτελέσματα προκύπτει ότι για τη μείωση του C.O.D. εμφανίζεται ακριβώς η ίδια τάση που παρατηρήθηκε και στην απομάκρυνση των φαινολών. Και εδώ η χρήση μόνο καταλύτη (μείωση C.O.D. 25%) υπερτερεί έναντι των 25 mg/L H₂O₂ (18%) και των 150 mg/L (10%), ενώ υστερεί έναντι των 50 και των 100 mg/L H₂O₂ (34% και 47% αντίστοιχα). Ακόμη, και εδώ τα χειρότερα αποτελέσματα εμφανίζουν τα 150 mg/L υπεροξειδίου του υδρογόνου ακολουθούμενα από τα 25 mg/L. Είναι προφανές ότι η αιτιολόγηση αυτών των αποτελεσμάτων συμπίπτει με τα προαναφερθέντα για την περίπτωση των φαινολών.

Στην απομάκρυνση των αρωματικών βλέπουμε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζουν τα 100 mg/L υπεροξειδίου του υδρογόνου (61% μείωση) μαζί με τα 50 mg/L (60%) και ακολουθούν τα 25 mg/L (52%), ο καταλύτης μόνος του (43%) και τα 150 mg/L H₂O₂ (38%). Παρατηρείται επομένως, για ακόμη μια φορά, η παρεμποδιστική δράση της υψηλής συγκέντρωσης υπεροξειδίου, ενώ το ότι αρκετές τιμές βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση μεταξύ τους ίσως είναι ένα δείγμα του ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν μπορεί να επιφέρει σημαντική βελτίωση στην ήδη επιτευχθείσα απομάκρυνση των αρωματικών.

Τέλος, όσον αφορά τον αποχρωματισμό παρατηρούνται υψηλότερες αποδόσεις που αγγίζουν το 92% για τα 25 mg/L H₂O₂ και το 94% για τα 50 και τα 100 mg/L, ενώ στο πείραμα όπου προστέθηκε μόνο καταλύτης η μείωση ήταν 76% και στα 150 mg/L H₂O₂ 75%. Παρατηρούμε δηλαδή ότι η, ήδη πολύ καλή, επίδοση του καταλύτη επεκτείνεται μέχρι το σχεδόν ολικό αποχρωματισμό με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου, ενώ η μείωση της απόδοσης λόγω υπερβολικής ποσότητας υπεροξειδίου εδώ εμφανίζεται με καθήλωση στα αποτελέσματα του απλού καταλύτη και όχι με μείωση σε σχέση με αυτά. Επομένως εδώ η παρεμπόδιση εκδηλώνεται σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες μετρούμενες παραμέτρους.

Ακολουθεί ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που απεικονίζει τα αποτελέσματα αυτής της σειράς πειραμάτων ως προς όλες τις μετρούμενες παραμέτρους.



Διάγραμμα 6.3.2: Συγκριτική παρουσίαση σειράς πειραμάτων

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μπορούμε να καταλήξουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Το υπό επεξεργασία απόβλητο παρουσιάζει αρκετά υψηλή συγκέντρωση φαινόλων, δηλαδή 3,6 g/L, υψηλό οργανικό φορτίο, 6,9 g/L καθώς και αρκετά υψηλή συγκέντρωση C.O.D., 40 g/L. Για τον λόγο αυτό ερευνήθηκε η εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.
- Για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου βρώσιμης ελιάς μεταβλήθηκε η συγκέντρωση του αποβλήτου με σκοπό την διερεύνηση της καταλληλότερης συγκέντρωσης με τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης

τοξικών ουσιών. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως καταλύτης διοξείδιο του τιτανίου Degussa P25 σε συγκέντρωση 1g/L με pH το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, τιμής 4,5 και με χρήση αερισμού. Τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης εμφανίστηκαν για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v με ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών 33%, του C.O.D. με 21% και του χρώματος με 80%. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου και μειώνοντας και άλλο την συγκέντρωση του αποβλήτου σε 2,5 % v:v προέκυψαν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα με τελική απομάκρυνση φαινολών 70%, του C.O.D. με 25%, του χρώματος με 76% καθώς και των αρωματικών ενώσεων με 43%.

- Για την εύρεση του καταλληλότερου καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά είδη καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου. Η συγκέντρωση κατά την διάρκεια των πειραμάτων ήταν σταθερή και ίση με 5% v:v , με pH 4,5 ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν επίσης σταθερή και ίση με 1 g/L. Τα πειράματα ήταν διάρκειας 3,5 ωρών με παρουσία αερισμού. Ο συνθετικός καταλύτης του διοξειδίου του τιτανίου παρουσίασε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών (56%) γι'αυτό και προτιμήθηκε, μιας και οι φαινόλες είναι και οι πιο τοξικές ουσίες.
- Λόγω της σημαντικής επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη μελετήθηκε η απόκριση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις του συνθετικού TiO₂. Οι συγκεντρώσεις ήταν 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, και 3 g/L. Η συγκέντρωση του αποβλήτου ήταν 5% v:v, το pH 4,5 και τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 3,5 ωρών με χρήση αερισμού. Από τα αποτελέσματα, η καλύτερη απομάκρυνση φαινολών επιτυγχάνεται με συγκέντρωση καταλύτη 3 g/L με ποσοστό 88% ενώ για το C.O.D. ευνοϊκότερη είναι η συγκέντρωση 2g/ απομάκρυνση 44%. Παρόλου αυτά επιλέγουμε για την περαιτέρω εξέλιξη της έρευνας συγκέντρωση 1 g/L για λόγους οικονομίας αλλά καθώς και γιατί είναι ήδη ικανοποιητικά τα αποτελέσματα με απομάκρυνση φαινολών 56%, απομάκρυνση C.O.D. με 13% και το χρώματος με 77%.

- Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκέντρωση αποβλήτου 2,5% v:v σε τιμές pH 3, 4,5, 6 και 10 με συγκέντρωση του συνθετικού TiO₂ 1g/L. Και στα πειράματα αυτά έγινε χρήση αερισμού και ήταν χρονικής διάρκειας 3,5 ωρών. Από τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση των φαινολών, C.O.D., χρώματος και αρωματικών ενώσεων παρατηρείται πως σε όλα υπερτερεί η τιμή του pH ίση με 10 με ποσοστά απομάκρυνσης 98%, 47%, 90% και 65% αντίστοιχα. Πολύ καλά αποτελέσματα προκύπτουν και με pH 6 και pH 3 χωρίς μεγάλες αποκλίσεις
- Κατά την μελέτη της επίδραση του αερισμού πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με συγκέντρωση συνθετικού καταλύτη 1g/L όπου στο ένα πείραμα υπήρχε παροχή αέρα ενώ στο άλλο όχι. Η συγκέντρωση του αποβλήτου είναι 2,5% v:v. Οι υπόλοιπες συνθήκες των πειραμάτων παραμένουν ίδιες όπως και στα προηγούμενα πειράματα. Βάσει των πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι η συνεχή παροχή αέρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας αποτελεί καθοριστική παράμετρος, με τα αποτελέσματα να διαφοροποιούνται στις δύο περιπτώσεις σε μεγάλο ποσοστό. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση των φαινολών με χρήση αερισμού φτάνει το 70% ενώ χωρίς αερισμό είναι 35%. Για το C.O.D., με αερισμό έχουμε 25% απομάκρυνση ενώ χωρίς αερισμό είναι 17%.
- Μία ακόμα διερεύνηση που έγινε και αφορούσε τον καταλύτη ήταν η επίδραση της ανακύκλωσής του. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε συνθετικός καταλύτης σε συγκέντρωση 1,5 g/L και η συγκέντρωση του αποβλήτου ήταν 5% v:v με συνεχή αερισμό και pH 4,5. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ ικανοποιητικά αποδεικνύοντας και στην πράξη πως το διοξείδιο του τιτανίου πράγματι αντέχει στην φωτοδιάβρωση και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία. Συγκεκριμένα, με την πρώτη χρήση του καταλύτη επιτυγχάνεται ποσοστό απομάκρυνση 71%, ενώ μετά από τρεις ανακυκλώσεις επιτυγχάνεται απομάκρυνση 57%, όχι πολύ μεγάλη απόκλιση δηλαδή. Η απομάκρυνση του C.O.D. στο αρχικό πείραμα είναι 23% και στην 3^η ανακύκλωση είναι 20%. Παρόμοια αποτελέσματα και για το χρώμα όπου στο αρχικό πείραμα

επιτυγχάνεται απομάκρυνση 84% και στην 3^η ανακύκλωση 85%. Τέλος, για τις αρωματικές ενώσεις τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 43% και 25% αντίστοιχα.

- Εφόσον το υπό επεξεργασία απόβλητο εμφανίζει αρκετά υψηλή συγκέντρωση ολικών στερεών, διερευνήθηκε η επίδραση των ολικών στερεών με την διεξαγωγή πειραμάτων με, αλλά και χωρίς, φιλτραρισμένου υδατικού διαλύματος. Χρησιμοποιήθηκε συνθετικός καταλύτης 1,5g/L με συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v και οι υπόλοιπες σταθερές παραμένουν ίδιες με προηγουμένως. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ωστόσο, υποδεικνύουν πως αν και υπάρχει αρκετά μεγάλη συγκέντρωση ολικών στερεών, αυτή δεν ανέρχεται σε τέτοιο επίπεδο ώστε να παρεμποδίζει σε μεγάλο βαθμό την φωτοκαταλυτική επεξεργασία. Πιο συγκεκριμένα, με αδιήθητο απόβλητο η απομάκρυνση των φαινολών είναι 63% ενώ για διηθημένο είναι 71%. Για το C.O.D. και το χρώμα δεν υπάρχει ουσιαστικά καμία διαφορά αφού τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 23% και στις δύο περιπτώσεις για το COD και για το χρώμα είναι σχεδόν το ίδιο (83%-αδιήθητο απόβλητο και 84%-διηθημένο). Για τις αρωματικές ενώσεις το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 57% και 43% αντίστοιχα.
- Τέλος, κατά την εφαρμογή ετερογενούς φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτου βρώσιμης ελιάς μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων H₂O₂ και πραγματοποιήθηκε μια σύγκριση των συγκεντρώσεων αυτών με την φωτοκαταλυτική δράση απουσία H₂O₂. Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε συνθετικός καταλύτης με συγκέντρωση 1 g/L και η συγκέντρωση του αποβλήτου ήταν 2,5% v:v με τις υπόλοιπες συνθήκες να παραμένουν σταθερές. Με βάση τα αποτελέσματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται με ποσότητα H₂O₂ 50 mg/L και 100 mg/L, προτιμώντας βέβαια την συγκέντρωση των 100 mg/L, αφού συνολικά προκύπτουν καλύτερα αποτελέσματα. Για συγκέντρωση 100 mg/L H₂O₂ παρουσιάζεται απομάκρυνση φαινολών 72%, απομάκρυνση του C.O.D. με 47%, απομάκρυνση του χρώματος με 61% και των αρωματικών ενώσεων 76%. Αξίζει να σημειωθεί ότι για συγκέντρωση 150 mg/L H₂O₂ παρατηρείται μία μείωση σε όλες τα ποσοστά απομακρύνσεων των παραμέτρων σε σχέση με τα 100 mg/L, γεγονός που υποδεικνύει την παρεμποδιστική δράση

μεγάλης ποσότητας H_2O_2 . Στη σύγκριση που έγινε με την απουσία H_2O_2 καταλήγουμε στο συμπέρασμα πώς υστερεί σε σχέση με την ύπαρξη ποσοτήτων 50 και 100 mg/L H_2O_2 αλλά με μικρή διαφορά που προφανώς οφείλεται στην πολύ καλή δράση του συνθετικού καταλύτη στη συγκεκριμένη συγκέντρωση (1 g/L).

Βιβλιογραφία

1. Bhatkhande S.D., Pangarkar G. V., Beenackers A., (2001), “ Photocatalytic degradation of environmental applications- a review”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 77, pp. 102-106
2. Hermann J., (1999), “Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, Catalysis Today, Vol.53, pp.115-129.
3. Αλμπάνης Α. Τ., Σάκκας Α.Β., «Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον: φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_2 και ηλιακού φωτός», Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας, Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
4. Bandara J., Mielczarski J.A., Kiwi J., Langmuir 15 (1999) 7680.
5. Hoffman M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Chem.Rev. 95(1995) 69.
6. Kabra K., Chaoudhary R., Saheny R., (2004), “Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous- phase photocatalysis : A review”, American chemical society, Ind.Eng Chem Res.Vol.43, No 24, pp.7683-7693.
7. Γκότση Μ., (2005), «Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτοχημική οξείδωση», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.
8. Πούλιος Ι., (2004), «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α)», Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
9. Πούλιος Ι., (2004), «Ετερογενής Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτροκαταλυτική Αποικοδόμηση Ρύπων», Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
10. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J.T., (1995), “ Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected results “, Chem Rev. Vol. 95, pp. 735-758.

11. Kyun H., Lee J., Choi W., (2005), "Simultaneous and Synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible light", American chemical society, Environ Sci & Technol.
12. Sauer T., Neto G., Jose J. H., Moreira R., (2002), "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor", Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 149, pp. 147-154.
13. Φωτιάδης X., (2006), «Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία Αποβλήτων Εκκοκκιστηρίου (Παραγωγή Βαμβακέλαιου)», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.
14. Benitez F.J., Acero J.L., Gonzalez T., Garcia J., "Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures", Process Biochem (2001), Vol 37, pp. 257-265.
15. Kosidas G.C., "Wastewater from the preparation of table olives", Water Res (1992), Vol 36, pp. 629-631.
16. Beltran F.J., Encinar J.M., Gonzalez J.F., (1997b), "Industrial wastewater advanced oxidation. 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide", Water Res., Vol 31, pp. 2415-2428.
17. Kopsidas G.C. (1990), "Treatment of table olive industry wastewater in Greece", *Symposium of the Commission of the European Communities on Treatment and Use of Sewage Sludge and Liquid Agricultural Wastes*, pp.293-297.
18. Fernando J., Beltran F.J., Juan F., Garcia-Araya, Frades J., Alvarez P., Gimeno O., (1998), "Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of the debittering table olive industrial wastewaters", Water Res., Vol 33, No.3, pp. 723-732.
19. Kuriakou A., Lasaridi K.E., Kotsou M., Balis C., Pilidis G.,(2005), "Combined bioremediation and advanced oxidation of the green table olive processing wastewater", Process Biochemistry 40, pp.1401-1408.
20. Konstantinou I., Albanis t., (2004), "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review.", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 49, pp. 1-14.
21. Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T., Wat.Res. 34, (2000), 27.
22. Vinodropal K., Kamat P., Chemtech. 4, (1996), 18.

23. Kang Y.W., Cho M.J., Hwang K.Y., “Correlation of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test”, *Water Res.*,(1999), Vol 33, pp.1247-1251.
24. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., “The chemistry of water treatment process involving ozone,hydrogen peroxide and ultraviolet radiation”, *Ozone Sci. Eng.* 9, (1987), pp. 335-352.
25. Ruppert G., Bauer G., Heisler G., “UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-Frnton reaction-comparison of advanced oxidation processes of wastewater treatment”, *Chemosphere* 28, (1994), pp.1447-1454.
26. Slinkard K., Singleton V.L., “Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods”, *American Journal of Enology and Viticulture*,28, (1997), pp. 49-55.
27. Li G., Li L., Boerio-Goates J.,Woodfield B.F., (2005), *J.Am.Chem.Soc.*, 127,8659.
28. Parsons S., (2004), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing.
29. Kuo W.S., Ho P.H., *Chemosphere* 45, (2001), 77
30. Guangshe Li, Liping Li, Juliana Boerio-Goates, Brian F. Woodfield, “High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystals: Near Room-Temperatue Synthesis, Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry”, *Journal of Jacs Articles*, (2005)
31. Brenes M., Montano A., Garido A., “Ultrification of green table olive: influence of operating parameters and effect on polyphenol composition”, *J Food Sci*, (1990),55(1), 214-7
32. Brenes M., Rejano L., Garcia P., Sanchez AH., Garrido A., “Biochemical changes in phenolic compounds during Spanish-style green olive processing, *J Argic Food Chem*, (1995), 43, 2702-6
33. Pekakis P.A., Xekoukoulotakis N.P., Mantzabinos D., “Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis”, *Water REs* 40 (2006), pp. 1276-1286