



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης  
«Περιβαλλοντική & Υγειονομική Μηχανική»

Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία Αποβλήτων Εκκοκκιστηρίου  
(Παραγωγή Βαμβακελαίου)

---

Χρήστος Δ. Φωτιάδης  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δ. Μαντζαβίνος

Χανιά, Ιανουάριος 2006

## Πίνακας Περιεχομένων

### Περίληψη

Κεφάλαιο 1 – Φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων	1
1.1. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	1
1.2. Ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση	5
1.3. Ομογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση (Αντιδράσεις Photo – Fenton)	9
1.4. Ημιαγώγιμα Υλικά – Καταλύτες	11
Κεφάλαιο 2 – Διάγραμμα ροής παραγωγής βαμβακελαίου	14
Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό μέρος	16
3.1. Αντιδραστήρια	16
3.2. Αναλύσεις	17
3.2.1. Μέτρηση pH	18
3.2.2. Ζύγιση	18
3.2.3. Φυγοκέντριση	18
3.2.4. Μέτρηση Ολικών Στερεών (TS)	18
3.2.5. Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου – C.O.D.	18
3.2.6. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα – T.O.C.	19
3.2.7. Μέτρηση αερόβιας βιοαποδομησιμότητας	20
3.3. Πειραματική διαδικασία	20
Κεφάλαιο 4 – Αποτελέσματα και Σχολιασμός	23
4.1. Χαρακτηριστικά αποβλήτου εκκοκκιστηρίου	23
4.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση αποβλήτου εκκοκκιστηρίου	25

4.2.1. Επίδραση διαφορετικών καταλυτών $TiO_2$ στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου/ $TiO_2$	25
4.2.2. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων αποβλήτου εκκοκκιστηρίου στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου/ $TiO_2$	26
4.2.3. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου/ $TiO_2$	29
4.2.4. Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου	30
4.2.5. Επίδραση του αερισμού στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου	37
Επίδραση των ολικών στερεών στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου	39
4.3. Ομογενής φωτοκατάλυση αποβλήτου εκκοκκιστηρίου	42
4.3.1. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου	42
Κεφάλαιο 5 - Συμπεράσματα	46
Βιβλιογραφία	50

## Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου μέσω φωτοκατάλυσης. Έγιναν αναλύσεις προσδιορισμού των χαρακτηριστικών του αποβλήτου (μέτρηση χρώματος, pH, συγκέντρωσης φαινολών, συγκέντρωσης ολικών στερεών, συγκέντρωση διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα, συγκέντρωση αρωματικών ενώσεων) καθώς και έλεγχος της βιοαποδομησιμότητάς του. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αρχικά, εφαρμόστηκε ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία και ως πρώτο στάδιο διερευνήθηκε η επίδραση διαφορετικών καταλυτών  $TiO_2$  στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου/ημιαγωγού. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η απόδοση του συστήματος συναρτήσει της συγκέντρωσης αποβλήτου στο υπό επεξεργασία υδατικό διάλυμα καθώς επίσης και η μεταβολή της απόδοσης της διεργασίας με τη χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη. Μελετήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στην φωτοκαταλυτική οξειδωση, με διεξαγωγή πειραμάτων σε όξινο, βασικό και ουδέτερο περιβάλλον. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα, με στόχο την διερεύνηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας συναρτήσει τόσο του αερισμού όσο και της συγκεντρώσεως των ολικών στερεών στο υπό επεξεργασία υδατικό διάλυμα του εν λόγω αποβλήτου. Τέλος, εφαρμόστηκε και ομογενής φωτοκαταλυτική διεργασία με χρήση δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, όπου διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη συνολική απόδοση της διεργασίας.

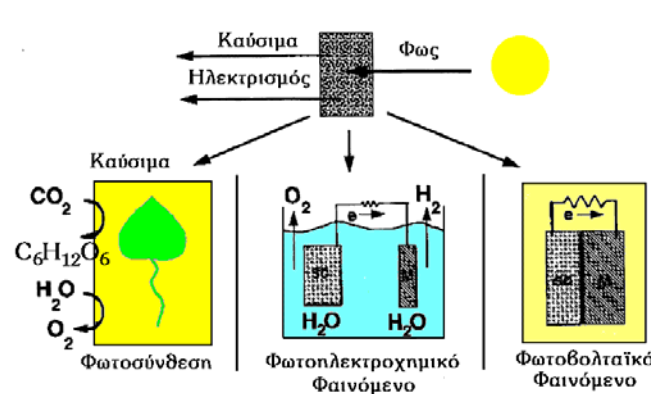
Σε γενικές γραμμές, διαπιστώθηκε ικανοποιητική απομάκρυνση του C.O.D., η οποία έφτασε ακόμη και σε ποσοστό 94%. Ομοίως, παρατηρήθηκε υψηλή απομάκρυνση και του T.O.C., καθώς και των αρωματικών ενώσεων. Ωστόσο, τα αποτελέσματα διαφοροποιήθηκαν σε αξιόλογο ποσοστό, κυρίως ανάλογα με το είδος του καταλύτη, που χρησιμοποιήθηκε, τη συγκέντρωση του καταλύτη, τη συγκέντρωση του αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα, την τιμή του pH καθώς και την παρουσία ή μη αερισμού κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

## Κεφάλαιο 1

### Φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων

#### 1.1 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διαφόρων οργανικών ρύπων βασίζεται στο **φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο**, δηλαδή στο φαινόμενο που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής (διφασικής περιοχής) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, ο οποίος περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (Σχήμα 1.1.1).



**Σχήμα 1.1.1:** Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική.

Γενικά, ως **φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο** ορίζεται το φαινόμενο εκείνο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοικτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Παρακάτω θα δοθούν με τρόπο πολύ συνοπτικό οι γενικές αρχές που διέπουν ένα τέτοιο σύστημα.

Ως γνωστόν, τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Συγκεκριμένα χωρίς να υπεισέλθουμε στη φυσική των ημιαγωγών, θεωρείται σκόπιμο να αναφερθούν ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, λόγω του ότι η διαφορετικότητα τους αυτή

αντικατοπτρίζεται και στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες τους.

Μακροσκοπικά, η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από τη θερμοκρασία. Για τα μέταλλα η ειδική αντίσταση ( $\rho$ ), σε θερμοκρασία δωματίου, έχει τιμές της τάξεως των  $10^{-6}$  Ohm•cm, για δε τους μονωτές κυμαίνεται μεταξύ  $10^{14}$  -  $10^{22}$  Ohm•cm. Στους ημιαγωγούς που αποτελούν μία ενδιάμεση κατάσταση η  $\rho$  βρίσκεται στην περιοχή  $10^{-2}$ - $10^9$  Ohm•cm.

Μικροσκοπικά, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ZΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ZA) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται **απαγορευμένη ζώνη** ή αλλιώς **απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα** ( $E_g$ ). Όταν  $E_g \ll kT$ , ή αλλιώς όταν μεταξύ της ζώνης σθένους (ZΣ) και της ζώνης αγωγιμότητας (ZA) δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα μέταλλα (Σχήμα 2.2 (α)).

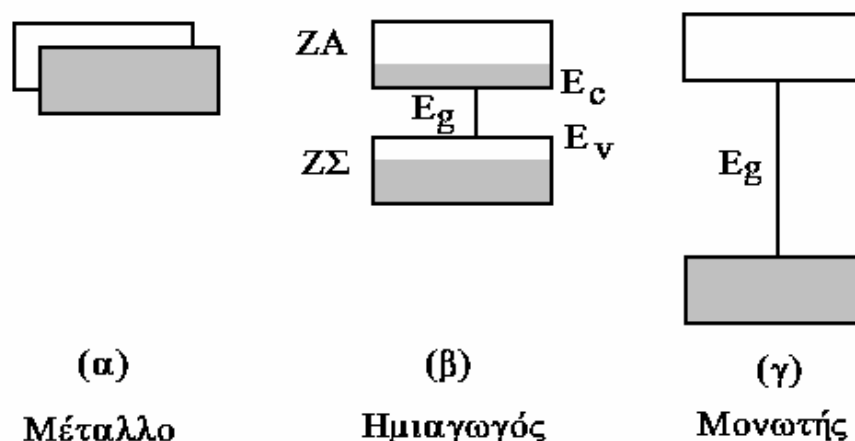
Για μεγαλύτερες τιμές του  $E_g$  ( $\sim 1$  eV) η ZΣ είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από  $e^-$ , ενώ η ZA κενή (Σχήμα 1.1.2(β)). Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών. Τέλος σε ενώσεις με  $E_g > 1.5$  eV η συγκέντρωση των  $e^-$  στη ZA, λόγω θερμικής διέγερσης στη ZΣ, είναι τόσο χαμηλή, ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι ηλεκτρικοί μονωτές (Σχήμα 1.1.2(γ)).

Πρέπει να σημειωθεί ότι, ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, οι διαφορές μεταξύ των τελευταίων και των μονωτών είναι περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο

ποιοτικής φύσης. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μία σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει την συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητές τους.

Ένα επιπλέον σημαντικό χαρακτηριστικό για κάθε ημιαγωγό είναι και η **ενέργεια ή επίπεδο Fermi ( $E_F$ )**, που αποτελεί το χαρακτηριστικό ενεργειακό "σύνορο" μεταξύ των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας και δίνει την ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Με ηλεκτροχημική ορολογία, η ενέργεια Fermi αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό.

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



**Σχήμα 1.1.2:** Διαχωρισμός των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών.

**α:** μέταλλο, **β:** ημιαγωγός, **γ:** μονωτής

**ZΣ:** ζώνη σθένους, **ZΛ:** ζώνη αγωγιμότητας.

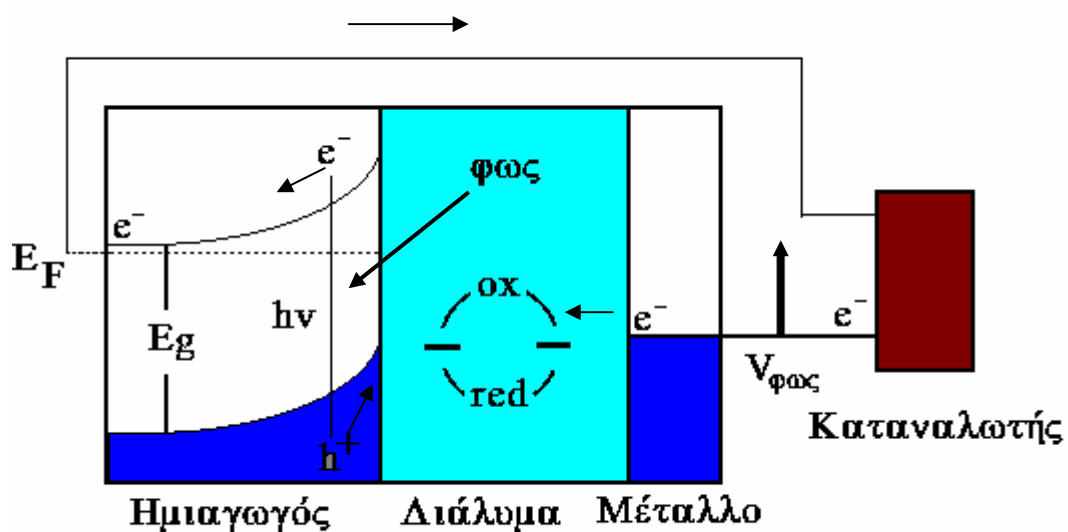
Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική ηλεκτροχημική και κατ' επέκταση φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους.

Η εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου προϋποθέτει (α) την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν

τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος ( $e^-/h^+$ ), καθώς και ( $\beta$ ) την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται κατά τον φωτισμό της ετεροεπαφής ενός φωτοευαίσθητου ημιαγωγίου υλικού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ταινίας σθένους διεγείρονται, απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ( $h\nu \geq E_g$ ), και μεταπηδούν στην ταινία αγωγιμότητας δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ταινία σθένους:



**Σχήμα 1.1.3:** Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου

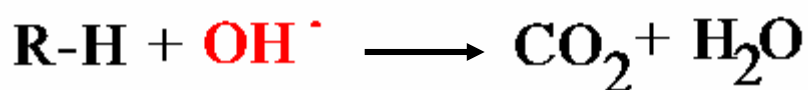
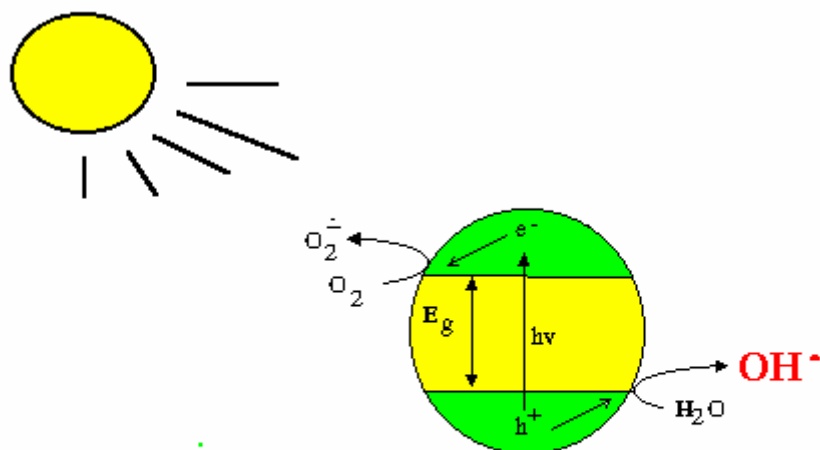
Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το



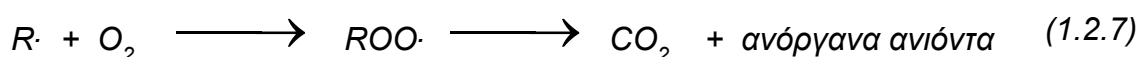
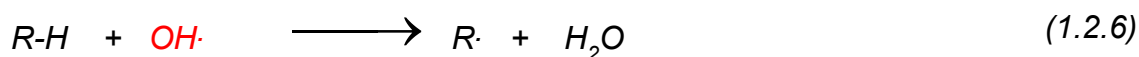
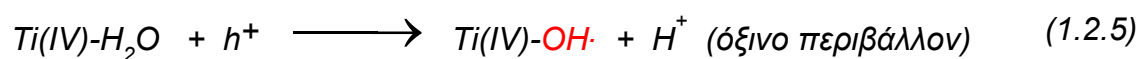
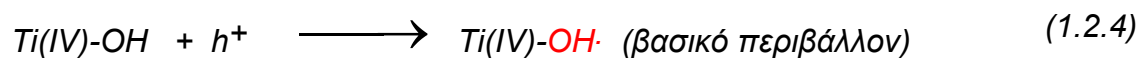
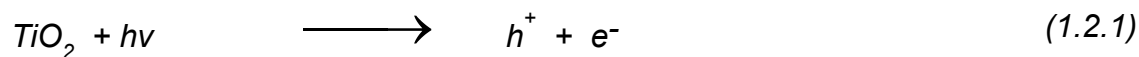
εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

## **1.2. Ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση**

Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ), που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Σχήμα 1.2.1). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου, όπως και προηγουμένως, ζεύγη ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) και οπών ( $h^+$ ) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα  $\text{OH}^-$  ή με τα μόρια του  $\text{H}_2\text{O}$  που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες **ρίζες του υδροξυλίου ( $\text{OH}\cdot$ )**. 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  $\text{CO}_2$  και ανόργανα άλατα (βλέπε αντιδράσεις 1-7). Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8 V ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΚΗΥ), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποδομούνται στη συνέχεια οξειδωτικά, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (αλδεΐδες, οξέα) που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς  $\text{CO}_2$  και διάφορα ανόργανα ιόντα.



**Σχήμα 1.2.1:** Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο. Υπό την επίδραση του φωτός δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους. Στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το  $\text{TiO}_2$  ισχύει :



Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ημιαγωγικών 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 ( $\theta$ ).

$$R = -dC/dt = K_r \cdot \theta = K_r \cdot K \cdot C_0 / (1 + K \cdot C_0) \quad (1.2.8)$$

- όπου
- $K_r$  : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία αντιπροσωπεύει την τάση για μετατροπή της ουσίας όταν αυτή είναι προσροφημένη.
  - $\theta$  : ο βαθμός επικάλυψης (το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από το ρύπο)
  - $K$  : ο συντελεστής προσρόφησης (ή σταθερά ισορροπίας προσρόφησης) του ρύπου
  - $C_0$  : η αρχική συγκέντρωση του ρύπου

Όταν η συγκέντρωση του διαλύτη  $C_S$ , είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας  $C_0$  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 (1.2.8) προκύπτει

$$\ln C_0/C + K(C_0 - C) = K_r \cdot K \cdot t \quad (1.2.9)$$

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

$$\ln C_0/C = k' \cdot t \quad (1.2.10)$$

όπου  $k' = K_r \cdot K$  η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

Η εξίσωση αυτή είναι η εξίσωση που προκύπτει αν ολοκληρωθεί η σχέση

$$- dC / dt = k' \cdot C \quad (1.2.11)$$

που είναι η κινητική εξίσωση των αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης.

Στην εξίσωση (1.2.11),  $k'$  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

$$t_{1/2} = 0,693 / k \quad (1.2.12)$$

και είναι ο χρόνος αντίδρασης για τη μείωση της συγκέντρωσης κατά το ήμισυ.

Δηλαδή, 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  $k'$ .

### 1.3. Ομογενής φωτοκαταλυτική οξειδωση

#### (Αντιδράσεις *Photo-Fenton*)

Η ονομασία “αντιδραστήριο Fenton” ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ ) αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Το 1894 ο Fenton ανέφερε ότι παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων αλάτων του σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου το ταρταρικό οξύ οξειδώνεται σε διυδρόξυ μαλικό οξύ. Αργότερα έδειξε ότι μερικά άλλα υδρόξυ-οξέα οξειδώνονται επίσης με την παρουσία αυτού του αντιδραστήριου. Στη συνέχεια, το 1934 προτάθηκε ότι κατά την αποικοδόμηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που καταλύεται από άλατα του σιδήρου, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου  $OH\cdot$  ως ενεργά ενδιάμεσα, μέσω της οξειδωσης των ιόντων σιδήρου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου:

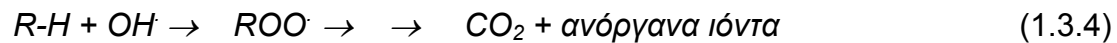
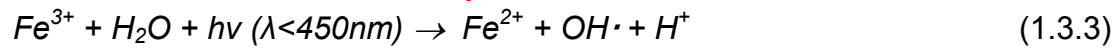
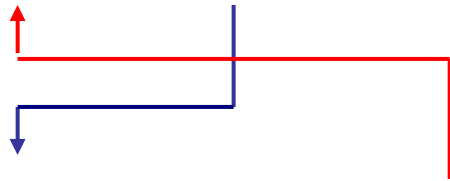


Υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η αντίδραση Fenton παίζει σημαντικό ρόλο στις οξειδώσεις που λαμβάνουν χώρα στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού.

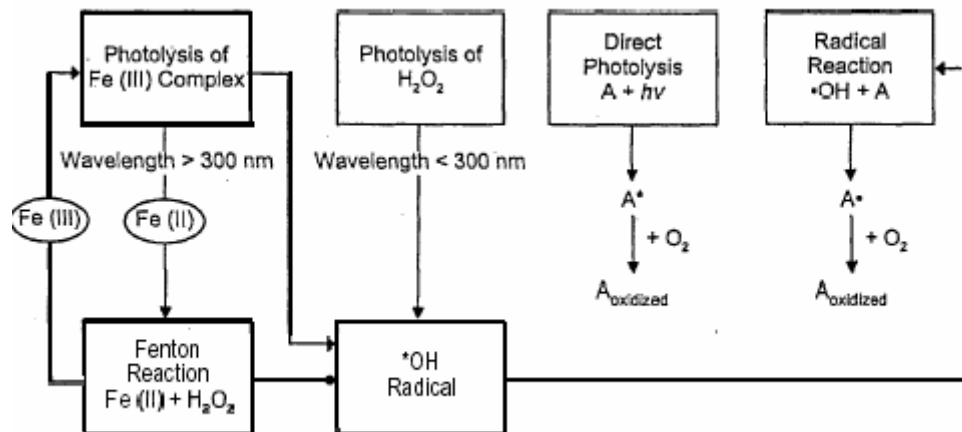
Το αντιδραστήριο Fenton είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Μειονέκτημα της μεθόδου όμως, αποτελεί το γεγονός ότι η οξειδωτική δράση του συστήματος  $H_2O_2/Fe^{+2}$  μειώνεται δραστικά, από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή (βλέπε αντίδραση 1.3.2). Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος κατά την διαδικασία καθαρισμού, είναι η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, καθώς και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης.

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου αυξάνεται σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (**αντιδραστήριο *Photo-Fenton***). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών του  $OH\cdot$ , η μικρότερη ποσότητα λάσπης λόγω της ανακύκλωσης του καταλύτη ( $Fe^{2+}$ ) ως αποτέλεσμα του φωτισμού, καθώς και η

πλήρης οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων (βλέπε αντιδράσεις 2.15-17).



Η αντίδραση 1.3.3. κλείνει έναν καταλυτικό κύκλο που παράγει δυο ρίζες υδροξυλίου για κάθε μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου που διασπάται.



**Σχήμα 1.3.1:** Μηχανιστική παρουσίαση των αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση Fenton, Photo-Fenton, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV και στη φωτόλυση.

Τα στάδια μιας διαδικασίας οξείδωσης μέσω του αντιδραστήριου Photo-Fenton είναι τα εξής: καθορισμός του pH, αντίδραση οξείδωσης παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός, ουδετεροποίηση και κροκίδωση και κατακάθιση. Συνεπώς οι οργανικές ενώσεις απομακρύνονται στα στάδια της οξείδωσης και της κροκίδωσης.

Το pH λειτουργίας της αντίδρασης αυτής είναι κάτω από 4 γιατί σε υψηλότερες τιμές ο σίδηρος καθιζάνει ως υδροξείδιο.

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την επαναενεργοποίηση του καταλύτη ( $\text{Fe}^{+3}$ ) αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων και καθιστά δυνατή την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις. Επιπλέον επιτρέπει την ουσιαστική συμβολή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

#### **1.4. Ημιαγώγιμα Υλικά – Καταλύτες**

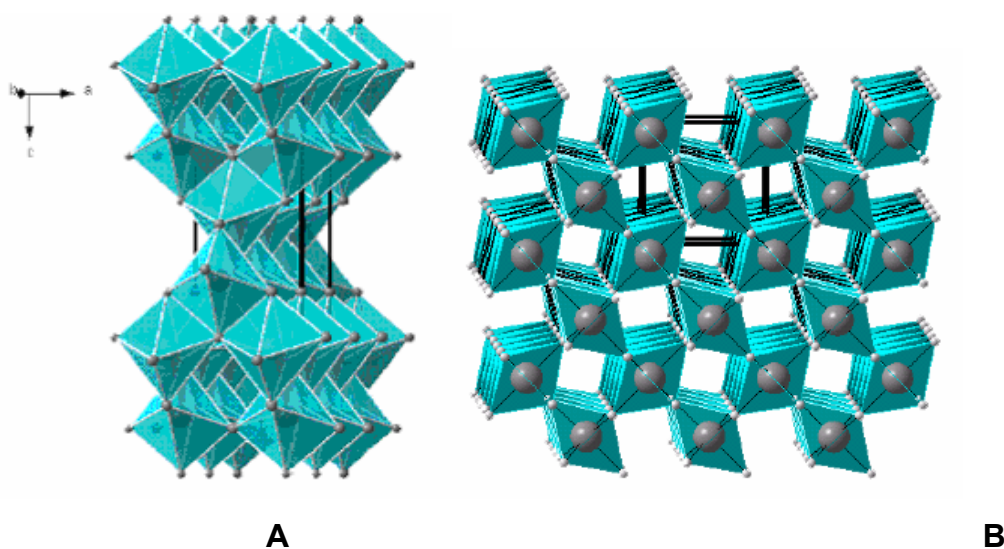
Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ . Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξειδίο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) (ημιαγωγός n-τύπου) και συγκεκριμένα η μορφή anatase, ακολουθούμενο από το οξειδίο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το  $\text{ZnO}$ , αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του  $\text{TiO}_2$ , δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH.

Ένα μεγάλο μειονέκτημα τόσο του  $\text{TiO}_2$  όσο και του  $\text{ZnO}$  είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%).

Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

Ημιαγωγοί όπως το CdS, CdSe, Si, κ. α. με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάσματος, μειονεκτούν λόγω της εύκολης φωτοδιάβρωσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον τοξικών προϊόντων (π.χ.  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{SeO}_3^{-2}$ ). Για το λόγο αυτό οι προσπάθειες επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στο στην βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του  $\text{TiO}_2$ .

Από τις 3 μορφές του  $\text{TiO}_2$  δηλαδή του anatase, rutile και του brookite εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι η πρώτη, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των  $\text{OH}^-$  και  $\text{H}_2\text{O}$  στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων  $e^-$  και  $h^+$ .



**Σχήμα 1.4.1:** (A) *Anatase*, (B) *rutile*

Παρά ταύτα, πρέπει να τονισθεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μορφή rutile δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, π.χ. η οξείδωση των  $\text{CN}^-$  και η αναγωγή των χρωμικών γίνεται ευκολότερα με το rutile παρά με το anatase.

Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του  $\text{TiO}_2$  μπορεί να γίνει με του εξής τρόπους:

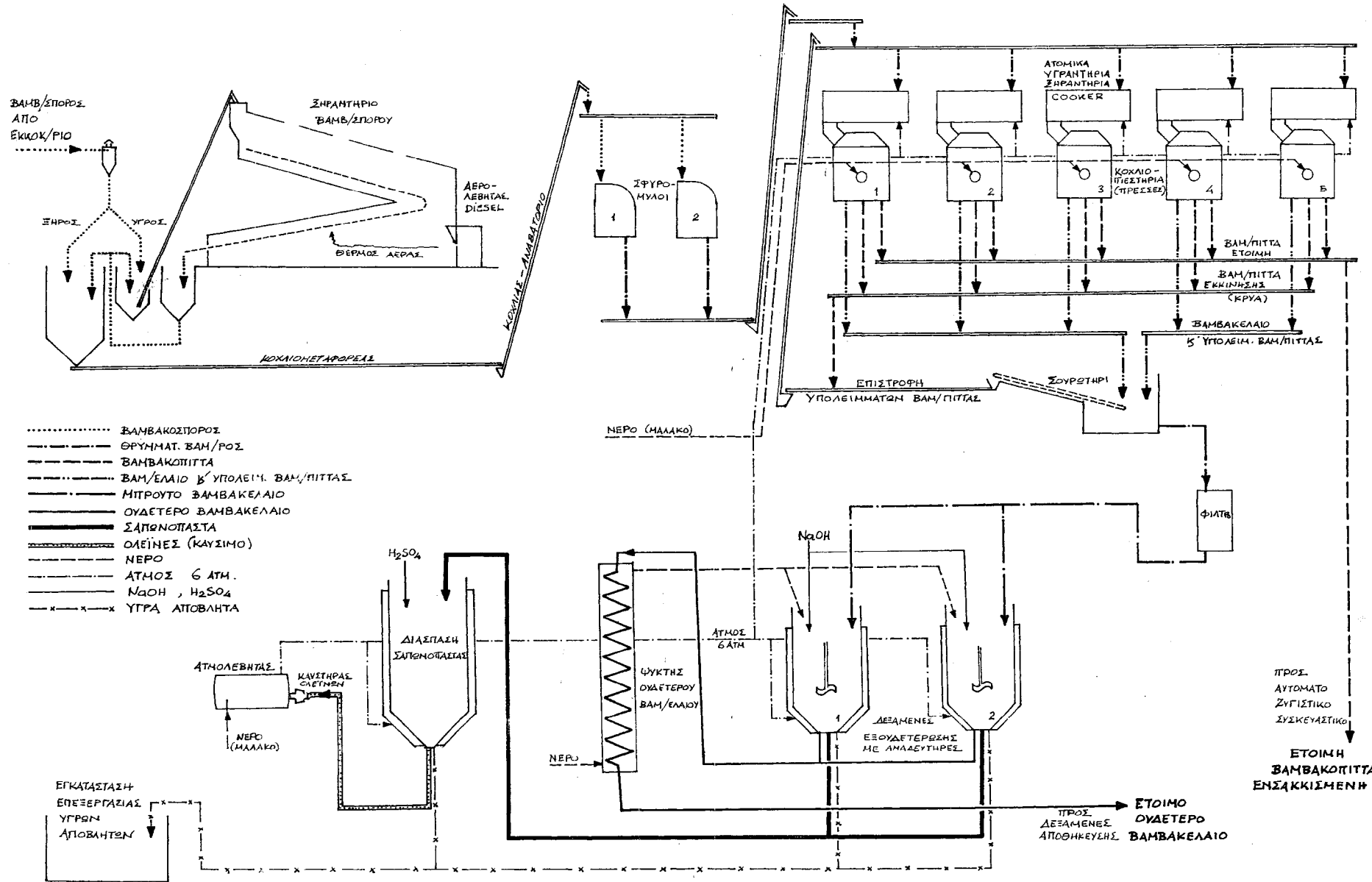


- ✘ Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα  $H_2$ .
- ✘ Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- ✘ Δημιουργία μικτών οξειδίων από  $TiO_2/Al_2O_3$ ,  $TiO_2/SiO_2$ ,  $TiO_2/WO_3$ .
- ✘ Η φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών, οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας.
- ✘ Προσθήκη προσμείξεων (doping) με διάφορα μεταλλικά ιόντα, όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.ά., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του  $TiO_2$  καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

## Κεφάλαιο 2

### Διάγραμμα ροής παραγωγής βαμβακελαίου

Το υπό επεξεργασία υγρό απόβλητο προέρχεται από διεργασία παραγωγής βαμβακελαίου. Σύμφωνα με το διάγραμμα ροής (διάγραμμα 2.1), ο βαμβακόσπορος, ύστερα από το εκκοκκιστήριο, ξηραίνεται πλήρως με θερμό αέρα και οδηγείται στους σφυρόμυλους προς θρυμματισμό. Κατόπιν, μία διάταξη από πέντε κοχλιοπιεστήρια (πρέσες), μετατρέπουν το θρυμματισμένο βαμβακόσπορο σε έτοιμη βαμβακόπιτα, βαμβακόπιτα εκκίνησης (κρύα) και βαμβακέλαιο. Η έτοιμη βαμβακόπιτα οδηγείται προς αυτόματο ζυγιστικό και συσκευαστικό σύστημα. Η βαμβακόπιτα εκκίνησης διαχωρίζεται από το τυχόν βαμβακέλαιο, που πιθανότατα να περιέχει και οδηγείται ξανά μαζί με το θρυμματισμένο βαμβακόσπορο στη διάταξη των πρέσων. Η συνολική ποσότητα του βαμβακελαίου, αρχικά διέρχεται από μία διάταξη φίλτρων, για την πλήρη απομάκρυνση των υπολειμμάτων της βαμβακόπιτας και στη συνέχεια καταλήγει σε δεξαμενές, όπου με χρήση NaOH γίνεται η διαδικασία εξουδετέρωσης. Το ουδέτερο βαμβακέλαιο, αφού ψυχθεί, καταλήγει στις δεξαμενές αποθήκευσης, ενώ η παραγόμενη σαπωνόπαστα οδηγείται σε δεύτερη δεξαμενή, όπου με χρήση H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> διασπάται και διαχωρίζεται σε ολεΐνες και υγρά απόβλητα. Οι ολεΐνες χρησιμοποιούνται ως καύσιμο σε ατμολέβητα για την παραγωγή ατμού (6 atm), εκμετάλλευση του οποίου γίνεται στις διατάξεις των πρέσων και των δεξαμενών εξουδετέρωσης καθώς και στην δεξαμενή διάσπασης της σαπωνόπαστας. Τα υγρά απόβλητα της δεξαμενής διάσπασης της σαπωνόπαστας και των δεξαμενών εξουδετέρωσης του βαμβακελαίου, κυρίως από το ξέπλυμα του βαμβακελαίου με νερό, αποτελούν τα υπό επεξεργασία απόβλητα της εν λόγω μεταπτυχιακής διατριβής. Η ημερήσια παραγωγή των υγρών αυτών αποβλήτων υπολογίζεται περίπου στα 3 m<sup>3</sup>/d.



Διάγραμμα 2.1 : Διάγραμμα ροής παραγωγής βαμβακελαίου

## Κεφάλαιο 3

### Πειραματικό Μέρος

#### 3.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναφέρονται παρακάτω.

- Διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , Degussa P25 της εταιρείας Degussa, δομής 80% anatase και 20% rutile με μέγεθος σωματιδίων 20 nm και ειδική επιφάνεια  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , Tronox A-K-1 της εταιρείας Kerr McGee Chemicals, δομής anatase με μέγεθος σωματιδίων 20 nm και ειδική επιφάνεια  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , της εταιρείας Aldrich, δομής anatase με σύσταση 99+%.
- Διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , Hombikat UV 100 της εταιρείας Sachtleben, δομής anatase με μέγεθος σωματιδίων 5 nm και ειδική επιφάνεια  $>250 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , Millennium της εταιρείας Millennium Inorganic Chemicals, δομής anatase με μέγεθος σωματιδίων 5-10 nm και ειδική επιφάνεια  $287 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , Tronox T-R της εταιρείας Kerr McGee Chemicals, δομής rutile με μέγεθος σωματιδίων 300 nm και ειδική επιφάνεια  $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , η παρασκευή του οποίου γίνεται ως εξής:

50 g τετραχλωριούχου τιτανίου ( $\text{TiCl}_4$ ) προστίθενται αργά σε 500 mL αιθανόλης στους  $0^\circ\text{C}$  σε ένα παγόλουτρο με ταυτόχρονη ανάδευση. Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, εκλύεται σημαντική ποσότητα αερίων, κυρίως  $\text{EtCl}$  και  $\text{HCl}$ , λόγω της αντίδρασης του  $\text{TiCl}_4$  με την

αιθανόλη και της μερικής υδρόλυσης του  $\text{TiCl}_4$  του εναπομένουτος νερού. Κατόπιν ανάμιξης σε ήπιες συνθήκες για 2 ώρες, παράγεται διαφανές διάλυμα κίτρινης απόχρωσης, που τοποθετείται σε φούρνο και θερμαίνεται στους  $87^\circ\text{C}$  για 3 ημέρες, παρέχοντας τελικά το συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου.

- Φθοριωμένο διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , Hombikat UV 100 της εταιρείας Sachtleben, δομής anatase με μέγεθος σωματιδίων 5 nm και ειδική επιφάνεια  $>250 \text{ m}^2/\text{g}$ . Η φθορίωση γίνεται ως εξής:

2 g  $\text{TiO}_2$  (Hombikat UV) αραιώνονται σε 1L διαλύματος NaF (40mM) και HF (20mM), το pH του οποίου έχει ρυθμιστεί στη τιμή 3.5 με χρήση HCl. Το διάλυμα αναδεύεται για 1 ώρα απουσία φωτός και στη συνέχεια τα φθοριωμένα σωματίδια του  $\text{TiO}_2$  διαχωρίζονται μέσω φυγοκέντρησης και παραλαμβάνονται ύστερα από θέρμανση στους  $80^\circ\text{C}$  για 2 ώρες.

- Υπεροξείδιο του υδρογόνου, ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), του οίκου Merck, με βαθμό καθαρότητας industrial grade, 35% v: v solution.
- Επταένυδρο θειικό σίδηρο, ( $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), του οίκου Aldrich, καθαρότητας 99+%.
- Εξαένυδρο τριχλωριούχο σίδηρο, ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), του οίκου Riedel – de Haen, καθαρότητας 99+%.
- Αζίδιο του νατρίου ( $\text{NaN}_3$ ), του οίκου Aldrich, καθαρότητας 99%.
- Διάλυμα NaOH, συγκεντρώσεως 1M.

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό, ενώ στα διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από ειδικό σύστημα καθαρισμού ύδατος.

### 3.2 Αναλύσεις

Οι παρακάτω αναλύσεις έγιναν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

### **3.2.1 Μέτρηση pH**

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

### **3.2.2. Ζύγιση**

Η ζύγιση των στερεών, που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, έγιναν σε ζυγό SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης του ζυγού 80/220g και ελάχιστο βάρος 0,001 g.

### **3.2.3. Φυγοκέντριση**

Η απομάκρυνση του καταλύτη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της απορρόφησης, έγινε μέσω φυγοκέντρισης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf.

### **3.2.4. Μέτρηση Ολικών Στερεών (TS)**

Η μέτρηση των ολικών στερεών έγινε με διήθηση υπό κενό. Για το σκοπό αυτό, γνωστή ποσότητα του υγρού αποβλήτου διηθήθηκε μέσω ξηραμένου προζυγισμένου διηθητικού φίλτρου. Το φίλτρο, κατόπιν, τοποθετήθηκε στον φούρνο για 1 ώρα στους 105°C και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ξανά ζύγιση. Η διαφορά βάρους του φίλτρου, διαιρούμενη με τη γνωστή ποσότητα του αποβλήτου παρέχει την τιμή των ολικών στερεών στο απόβλητο.

### **3.2.5. Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου – C.O.D.**

Οι τιμές του C.O.D. των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με τη χρωματομετρική μέθοδο. Κάθε δείγμα, αφού αραιωθεί κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην περιοχή C.O.D. από 0 – 1500 mg/L, προστίθεται σε ποσότητα 2 mL σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH, το οποίο

περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξειδίο του χρωμίου. Κατόπιν τοποθετείται στον αντιδραστήρα C.O.D., C.O.D. Reactor HACH, Model 45600, και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150 °C. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, Portable Datalogging Spectrophotometer της εταιρείας HACH, DR/2010, σε μήκος κύματος 620 nm στο πρόγραμμα 435. Εδώ, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μετατροπή της τιμής της απορρόφησης του δείγματος στην αντίστοιχη τιμή του C.O.D., έγινε μέσω καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία δημιουργήθηκε με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων γνωστών τιμών C.O.D.

Τα όργανα μέτρησης του C.O.D. φαίνονται στην Εικόνα 3.2.1:



**Εικόνα 3.2.1:** (α) Αντιδραστήρας C.O.D. και (β) Φασματοφωτόμετρο, για τη μέτρηση του C.O.D.

### 3.2.6. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα – T.O.C.

Ο προσδιορισμός των τιμών ολικού οργανικού άνθρακα (T.O.C.) των δειγμάτων είναι αντίστοιχος με αυτόν των τιμών του C.O.D. Κάθε δείγμα, αφού αραιωθεί κατάλληλα, ώστε να βρίσκεται στην περιοχή τιμών 20 – 700 mg/L C, προστίθεται σε ποσότητα 0,3 mL σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο της εταιρείας HACH (Reagent Set cat. number 27604-45). Στη συνέχεια προστίθεται υπερθειικό οξύ (T.O.C. – Persulfate) ενώ στο τέλος τοποθετείται και ο δείκτης ανίχνευσης διοξειδίου του άνθρακα, ο οποίος βρίσκεται σε κυλινδρικό δοχείο μέσα στο αντιδραστήριο, χωρίς όμως να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα. Το αντιδραστήριο τοποθετείται στον προαναφερόμενο

αντιδραστήρα C.O.D. (βλ. 3.2.4) και θερμαίνεται για 2 ώρες στους 105 °C. Κατόπιν ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 ώρα και ακολουθεί ανάλυση στο προαναφερόμενο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 600 nm στο πρόγραμμα 425.

### **3.2.7. Μέτρηση αερόβιας βιοαποδομησιμότητας**

Για τον προσδιορισμό της αερόβιας βιοαποδομησιμότητας των διαφόρων διαλυμάτων του αποβλήτου, τοποθετήθηκε σε κωνικές φιάλες των 250 mL γνωστή ποσότητα υγρού αποβλήτου μαζί με 4 mL ενεργούς ιλύος, η οποία προήλθε από τις δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων της πόλης των Χανίων. Οι κωνικές φιάλες αναδεύονταν στις 150 rpm σε θερμοκρασία 20 °C για αρκετές μέρες ενώ περιοδικά πραγματοποιούνταν παραλαβή δειγμάτων, τα οποία, αφού φιλτράρονταν σε φίλτρο RC 0,45 μm, χρησιμοποιούνταν τόσο για τον προσδιορισμό του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.) όσο και για τον προσδιορισμό της ανάπτυξης της βιομάζας. Ο τελευταίος προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε μέσω μέτρησης της απορρόφησης του δείγματος σε μήκος κύματος 660 nm σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (Helios Unicam UV-Vis Spectrophotometer).

### **3.3. Πειραματική διαδικασία**

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός λαμπτήρας εκκενώσεως υψηλής πίεσης Hg, OSRAM HQL<sup>®</sup> 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 διοξειδίο του τιτανίου, σε μορφή σκόνης, καθώς και σίδηρος, δισθενής ( $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) και τρισθενής ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), απουσία ή παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (PhotoFenton). Μέσω εσωτερικού κυκλώματος της γυάλινης κυλινδρικής υποδοχής διατηρούνταν συνεχής κυκλοφορία νερού, με σκοπό



την 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 δραστηριότητας του οξυγόνου στην φωτόλυση. Το δείγμα αναδευόταν 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 πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων φωτοκατάλυσης με χρήση διάφορων καταλυτών  $\text{TiO}_2$ , διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του καταλύτη (0,5 g/L). Η συγκέντρωση του αποβλήτου στο διάλυμα παρέμεινε, επίσης, σταθερή (10% v:v) και η διεργασία της φωτοκατάλυσης διήρκεσε 4 ώρες παρουσία αερισμού. Από τα ποσοστά μείωσης του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), που παρατηρήθηκαν για τους διάφορους καταλύτες, έγινε σύγκριση, με σκοπό την εύρεση του καταλύτη με την καλύτερη δυνατή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης Millennium, της εταιρείας Millennium Inorganic Chemicals καθώς και ο καταλύτης Trolox A-K-1 της εταιρείας Kerr McGee Chemicals βρέθηκαν να έχουν τις αποτελεσματικότερες εφαρμογές. Για τους συγκεκριμένους καταλύτες, πραγματοποιήθηκε εκ νέου σειρά πειραμάτων, με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη (0,5 g/L), παρουσία αερισμού για 4 ώρες, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του αποβλήτου στο υπό επεξεργασία διάλυμα (10% v:v, 20%v:v, 100% v:v).

Μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη Millennium στην ετερογενή φωτοκαταλυτική μέθοδο του αποβλήτου, με τη συγκέντρωση να κυμαίνεται από 0,1 g/L έως και 2 g/L. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας συγκρίθηκαν με μετρήσεις τόσο του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.) όσο και του ολικού οργανικού άνθρακα (T.O.C.). Για συγκεντρώσεις του καταλύτη 0,25 g/L και 0,5 g/L, έγινε ρύθμιση pH με χρήση NaOH 1M στη τιμή 6 και 10 και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα.

Κατά την ομογενή φωτοκαταλυτική διεργασία, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων με χρήση τρισθενούς σιδήρου με τη μορφή του εξαένυδρου

τριχλωριούχου σιδήρου ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ως καταλύτη με συγκέντρωση αποβλήτου 10% v:v παρουσία αερισμού για 4 ώρες. Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (50, 100, 200 ppm) στο ποσοστό απομάκρυνσης του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.) καθώς και στο ποσοστό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (T.O.C.).

Επιπροσθέτως, μελετήθηκε η επίδραση του δισθενούς σιδήρου με τη μορφή του επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ως καταλύτη στην φωτοκατάλυση του υπό επεξεργασία υγρού αποβλήτου. Διεξήχθησαν πειράματα, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη (50, 100, 200 ppm), και μετρήθηκαν τα ποσοστά μείωσης του C.O.D.

Σε όλα τα πειράματα, τα δείγματα, που λαμβάνονταν, φυγοκεντρίζονταν, προκειμένου να κατακρατηθούν τα σωματίδια του καταλύτη ως ίζημα στο πυθμένα των φιαλιδίων και να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις αποτελεσμάτων.

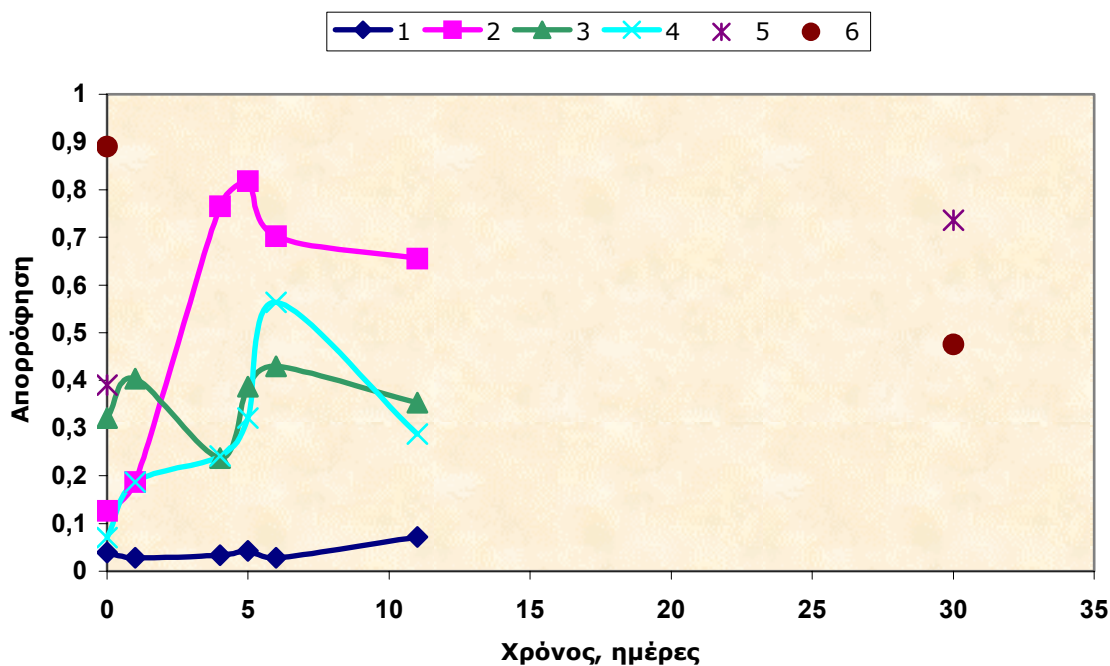
## Κεφάλαιο 4

### Αποτελέσματα και Σχολιασμός

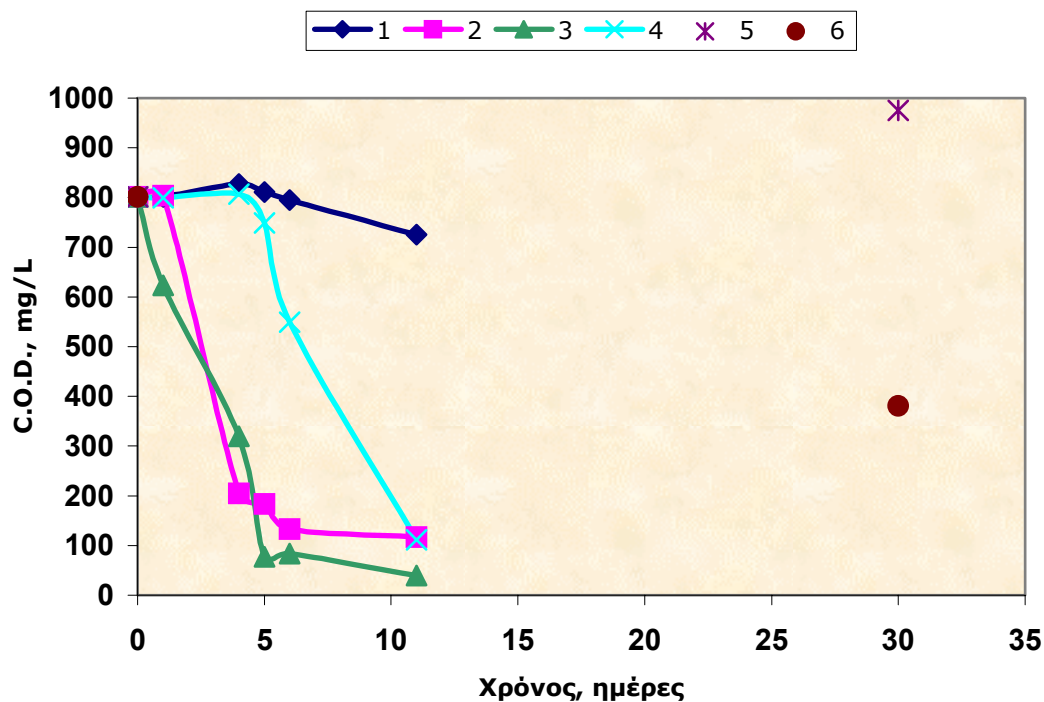
#### 4.1. Χαρακτηριστικά αποβλήτου εκκοκκιστηρίου

Το υπό επεξεργασία απόβλητο εμφανίζει ένα υποκίτρινο χρώμα. Η απορρόφηση, που παρατηρείται στα 410 nm, είναι ίση με 0,07, που υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει ιδιαίτερα έντονος χρωματισμός. Με τιμή pH 2.0, είναι αρκετά όξινο, ενώ, σύμφωνα με μετρήσεις, που πραγματοποιήθηκαν, εμφανίζει συγκέντρωση σε ολικά στερεά ίση με 200 ppm. Επιπλέον, εμφανίζει εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση φαιολών, η οποία φτάνει μόνο τα 40 ppm. Ωστόσο, η συγκέντρωση τόσο του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, διότι φτάνει τα 8000 ppm. Ομοίως, η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα είναι υψηλή και ίση με 6100 ppm.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις αερόβιας βιοαποδομησιμότητας (βλ. 3.2.8., διαγράμματα 4.1.1-2.), το εν λόγω απόβλητο δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερα βιοδιασπάσιμο. Συγκεκριμένα, χωρίς αραίωση και με χρήση ενεργούς ιλύος, απαιτήθηκαν 30 ημέρες για να σημειωθεί απομάκρυνση του C.O.D. κατά 52% . Στην παρόμοια περίπτωση αραιωμένου αποβλήτου κατά λόγο 1:10, η απομάκρυνση έγινε συγκριτικά πιο γρήγορα, φτάνοντας στο 85% σε 11 ημέρες. Ωστόσο, παρόλο που, ο ρυθμός μείωσης του C.O.D. αυξήθηκε, εξακολουθεί να θεωρείται, αντικειμενικά, αργός, διότι έφτασε σε μείωση κατά 74% μόνο ύστερα από 4 ημέρες. Επιπλέον, στην περίπτωση υδατικού διαλύματος με συγκέντρωση αποβλήτου 10% v:v, με ρύθμιση pH στην τιμή 7.0 και χρήση ενεργούς ιλύος, ο ρυθμός απομάκρυνσης παρέμεινε σταθερός, παρέχοντας μείωση κατά 90% μετά το πέρας 5 ημερών. Τέλος, υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης αποβλήτου 10% v:v με χρήση ενεργούς ιλύος και  $\text{NaN}_3$  συγκεντρώσεως 100 ppm, η απομάκρυνση έγινε με πολύ αργούς ρυθμούς, αναμφισβήτητα εξαιτίας της παρουσίας του  $\text{NaN}_3$ . Πάντως, λόγω της χαμηλής τιμής της συγκέντρωσης του  $\text{NaN}_3$ , παρατηρήθηκε μείωση C.O.D. κατά 86%, αλλά ύστερα από χρονικό διάστημα 11 ημερών.



- 1: Υδατικό διάλυμα αποβλήτου συγκεντρώσεως 10% v:v
- 2: Υδατικό διάλυμα αποβλήτου συγκεντρώσεως 10% v:v + 4 mL ενεργούς ιλύος
- 3: Υδατικό διάλυμα αποβλήτου συγκεντρώσεως 10% v:v + 4 mL ενεργούς ιλύος με pH 7.0
- 4: Υδατικό διάλυμα αποβλήτου συγκεντρώσεως 10% v:v + 4 mL ενεργούς ιλύος + 100 ppm  $\text{NaN}_3$
- 5: Απόβλητο χωρίς αραίωση (Η τιμή του C.O.D. στο διάγραμμα είναι 1/10 της πραγματικής)
- 6: Απόβλητο χωρίς αραίωση + 4 mL ενεργούς ιλύος (Η τιμή του C.O.D. στο διάγραμμα είναι 1/10 της πραγματικής)



**Διαγράμματα 4.1.1-2:** Μετρήσεις απορρόφησης και C.O.D. σε διαφορετικά υδατικά διαλύματα του αποβλήτου

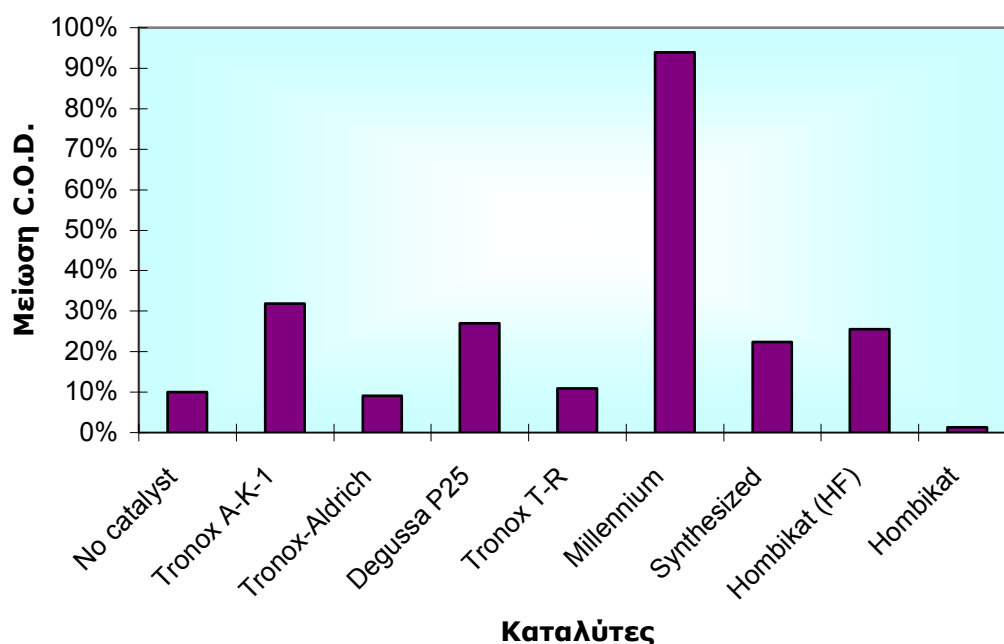
Καταλήγουμε, λοιπόν, στο συμπέρασμα ότι, η βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων εκκοκκιστηρίου δεν μπορεί να προσφέρει μόνη της ικανοποιητικά αποτελέσματα σε επιθυμητά χρονικά διαστήματα. Συνεπώς, επιβάλλεται η διερεύνηση εφαρμογής μίας νέας διεργασίας, όπως της φωτοκατάλυσης, ή ο συνδυασμός των παραπάνω, ώστε η βιοαποδόμηση του εν λόγω αποβλήτου να είναι εφικτή σε ελκυστικές συνθήκες οικονομικού κόστους και χρόνου.

## **4.2.Ετερογενής φωτοκατάλυση αποβλήτου εκκοκκιστηρίου**

### **4.2.1. Επίδραση διαφορετικών καταλυτών $TiO_2$ στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου/ $TiO_2$ .**

Για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά είδη καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου, με σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους. Η συγκέντρωση του αποβλήτου, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ήταν σταθερή και ίση με 10% v:v, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, τιμής 2,6, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν επίσης σταθερή και ίση με 0,5 g/L. Τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 4 ωρών, με χρήση αερισμού. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων, φαίνονται στο διάγραμμα 4.2.1. Όπως παρατηρείται, ο καταλύτης Millennium της εταιρείας Millennium Inorganic Chemicals, παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό μείωσης του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), με τιμή 94%, δηλαδή επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης οξειδωση του αποβλήτου, ενώ αμέσως μετά ακολουθεί ο καταλύτης Trolox A-K-1 της εταιρείας Kerr McGee Chemicals, με ποσοστό μείωσης 32%. Λίγο χαμηλότερο ποσοστό μείωσης C.O.D. παρατηρείται να εμφανίζει ο καταλύτης Degussa P25 της εταιρείας Degussa, 27%, καθώς και ο καταλύτης Hombikat UV 100 της εταιρείας Sachtleben, ο οποίος έχει υποστεί φθορίωση. Εδώ αξίζει να σημειωθεί, ότι η φθορίωση του συγκεκριμένου καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του, αφού ο καταλύτης Hombikat χωρίς φθορίωση εμφάνισε ποσοστό μείωσης C.O.D. μόνο 1%, τη στιγμή που το υδατικό διάλυμα του

αποβλήτου χωρίς καταλύτη εμφανίζει ποσοστό μείωσης C.O.D. 10%. Από την άλλη, το συνθετικό διοξείδιο του τιτανίου, που προήλθε από την αντίδραση τετραχλωριούχου τιτανίου και αιθανόλης, δεν παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα με το ποσοστό μείωσης του C.O.D. να περιορίζεται στο 22% ενώ τέλος σε χαμηλά επίπεδα φωτοκαταλυτικής απόδοσης εμφάνισαν και οι καταλύτες Tronox T-R της εταιρείας Kerr McGee Chemicals και Tronox anatase της εταιρείας Aldrich, με ποσοστά μείωσης 11% και 9% αντίστοιχα.

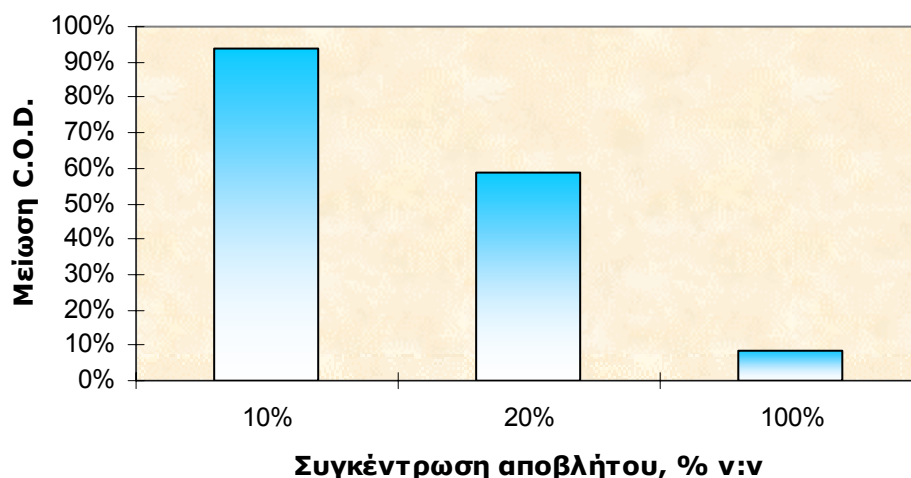


**Διάγραμμα 4.2.1:** Ποσοστό μείωσης C.O.D. με χρήση διαφορετικών καταλυτών

#### 4.2.2. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων αποβλήτου εκκοκκιστηρίου στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου/TiO<sub>2</sub>

Για τον υπολογισμό της επίδρασης των διαφορετικών συγκεντρώσεων του αποβλήτου σπορελαιουργείου στην φωτοκαταλυτική διεργασία, χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης διοξείδιο του τιτανίου, Millennium της εταιρείας Millennium Inorganic Chemicals, ο οποίος, όπως προαναφέραμε είχε και τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα. Πραγματοποιήθηκαν τρία

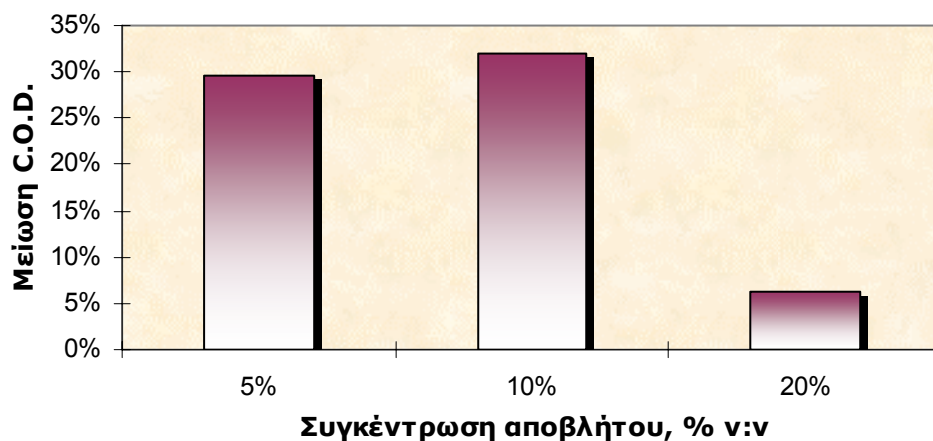
πειράματα με συγκέντρωση αποβλήτου 10% v:v, 20% v:v και 100% v:v, διερευνώντας την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του αποβλήτου σε ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του. Συνεπώς, παρατηρήθηκε (Διάγραμμα 4.2.2), ότι η αποδοτικότητα του καταλύτη μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αποβλήτου, με το ποσοστό μείωσης του C.O.D. να μειώνεται στο 59% και 8% για συγκεντρώσεις αποβλήτου 20% v:v και 100% v:v αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 4.2.2:** Ποσοστό μείωσης C.O.D. σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αποβλήτου με χρήση καταλύτη Millennium

Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και για τον δεύτερο κατά σειρά απόδοσης καταλύτη, Trolox A-K-1 (Διάγραμμα 4.2.3.). Σε πειράματα με σταθερές συνθήκες τη συγκέντρωση του καταλύτη στα 0,5 g/L, η οποία θεωρείται κατάλληλη για το μεγαλύτερο ποσοστό περιπτώσεων φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε εργαστηριακή κλίμακα, το pH του υδατικού διαλύματος μεταξύ 2,5 και 3, ιδανικό για φωτοκαταλυτική επεξεργασία, χρονική διάρκεια φωτοκατάλυσης 4 ώρες και χρήση αερισμού. το ποσοστό μείωσης του C.O.D. για συγκέντρωση αποβλήτου 5% v:v, με αρχική τιμή C.O.D. 413 mg/L, είναι 30% ενώ παρόμοιο ποσοστό μείωσης, 32%, παρατηρήθηκε και στην περίπτωση συγκέντρωσης αποβλήτου 10% v:v, με αρχική τιμή C.O.D. 801 mg/L. Ωστόσο, για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αποβλήτου, το ποσοστό μείωσης του C.O.D., μειώνεται σημαντικά, όπως

παρατηρείται για συγκέντρωση αποβλήτου 20% v:v, με αρχική τιμή C.O.D. 413 mg/L, με το ποσοστό μείωσης C.O.D. να περιορίζεται στο 6%.



**Διάγραμμα 4.2.3:** Ποσοστό μείωσης C.O.D. σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αποβλήτου με χρήση καταλύτη Τροποχ Α-Κ-1

Ως γνωστό, στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία ο ρυθμός βιοαποδόμησης του αποβλήτου αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του αποβλήτου μέχρι τη βέλτιστη τιμή. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού βιοαποδόμησης του αποβλήτου. Αυτό οφείλεται, πιθανότατα, στην μείωση του ρυθμού παραγωγής ριζών  $\bullet\text{OH}$  στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία με τη σειρά της οφείλεται στη μείωση των ενεργών κέντρων του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα των ενώσεων του αποβλήτου. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης του αποβλήτου, ενδεχομένως, προκαλεί την αύξηση της απορρόφησης φωτονίων από το υδατικό διάλυμα παρά από τα σωματίδια του  $\text{TiO}_2$ , μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της καταλυτικής αντίδρασης, εξαιτίας της μείωσης της συγκέντρωσης των ριζών  $\bullet\text{OH}$  και  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Συνεπώς, παρατηρήθηκε ότι η βέλτιστη συγκέντρωση αποβλήτου για τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία είναι περίπου 10% v:v.

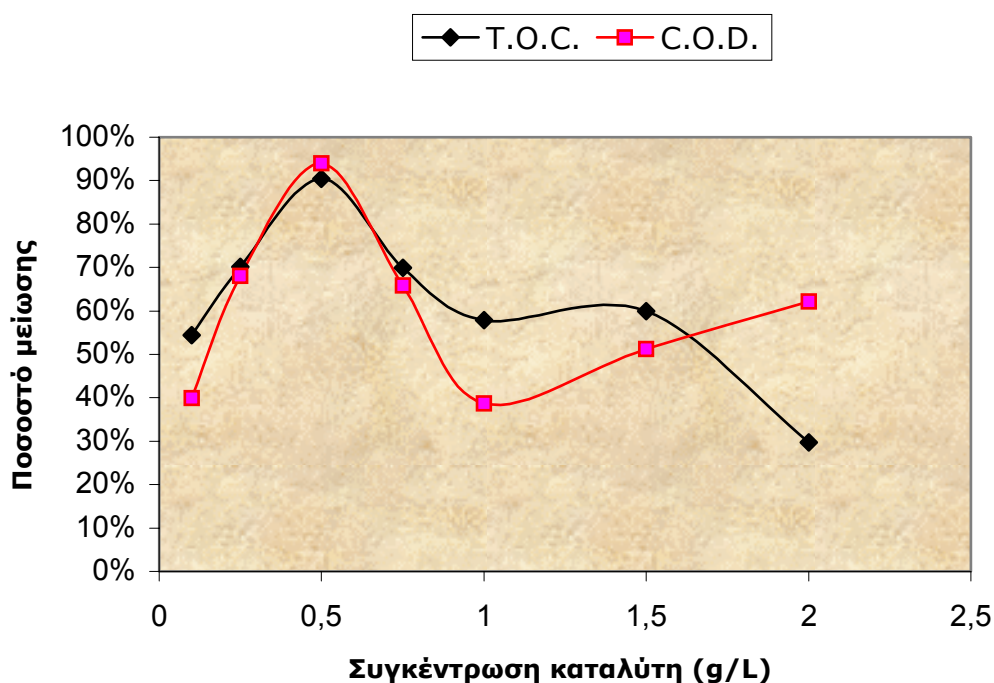


### 4.2.3. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα αποβλήτου/TiO<sub>2</sub>

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη TiO<sub>2</sub> στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αρκετά σημαντική. Ο ρυθμός της αντίδρασης, έχει βρεθεί, ότι 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 τη συγκέντρωση του καταλύτη. 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.

Μελετήθηκε η απόκριση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Millennium. Οι συγκεντρώσεις ήταν 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,5 και 2,5 g/L. Η συγκέντρωση του αποβλήτου ήταν 10% v:v, το pH 2,6 και τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 4 ωρών με χρήση αερισμού. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 4.2.4, σε συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L εμφανίζονται τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα με τα ποσοστά μείωσης του C.O.D. και του T.O.C. να ανέρχονται στις τιμές 94% και 90% αντίστοιχα, εκδηλώνοντας έτσι την πλήρη οξειδωση των οργανικών ενώσεων του αποβλήτου. Αυξάνοντας ή ελαττώνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη από την τιμή 0,5 g/L κατά 0,25, η φωτοκαταλυτική απόδοση μειώνεται κατά το ίδιο ποσοστό. Συγκεκριμένα, το ποσοστό μείωσης του C.O.D. για συγκεντρώσεις καταλύτη 0,25 g/L και 0.75 g/L, είναι 68% και 66% αντίστοιχα, ενώ το ποσοστό μείωσης του T.O.C. είναι

70% και για τις δύο περιπτώσεις. Κατά τον ίδιο τρόπο, σε συγκεντρώσεις καταλύτη 0,1 g/L και 1 g/L, το ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά, με το ποσοστό μείωσης του C.O.D. να προσεγγίζει την τιμή 40% ενώ το ποσοστό μείωσης του T.O.C. την τιμή 54% για συγκέντρωση καταλύτη 0,1 g/L και 58% για συγκέντρωση καταλύτη 1 g/L. Τέλος, σε συγκεντρώσεις καταλύτη 1,5 g/L και 2 g/L το ποσοστό μείωσης του C.O.D. είναι 51% και 62% αντίστοιχα, ενώ το ποσοστό μείωσης του T.O.C. είναι 60% και 30% αντίστοιχα.



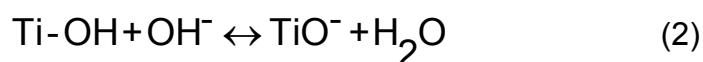
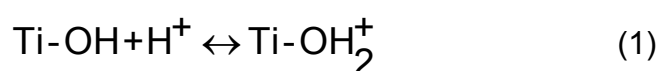
**Διάγραμμα 4.2.4:** Ποσοστό μείωσης C.O.D. και T.O.C. σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη Millennium

#### 4.2.4. Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου

Η επίδραση του αρχικού pH του υδατικού διαλύματος στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι μία πολύ σημαντική

παράμετρος, διότι είναι δυνατό να επηρεάσει το φορτίο της επιφάνειας του ημιαγωγού και το βαθμό ιονισμού του υποστρώματος. Έτσι επηρεάζει και την προσρόφηση των ρύπων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ανάλογα με τη φύση τους, βασική ή όξινη, αλλά και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν στο σύστημα.

Για τον καταλύτη  $\text{TiO}_2$ , δομής anatase, είναι γνωστό ότι το  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (πιεζοηλεκτρικό pH) είναι ίσο με την τιμή 5,1. Συνεπώς, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 1 και 2, για τιμές  $\text{pH} < 5,1$  η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για τιμές  $\text{pH} > 5,1$  γίνεται αρνητικά φορτισμένη.



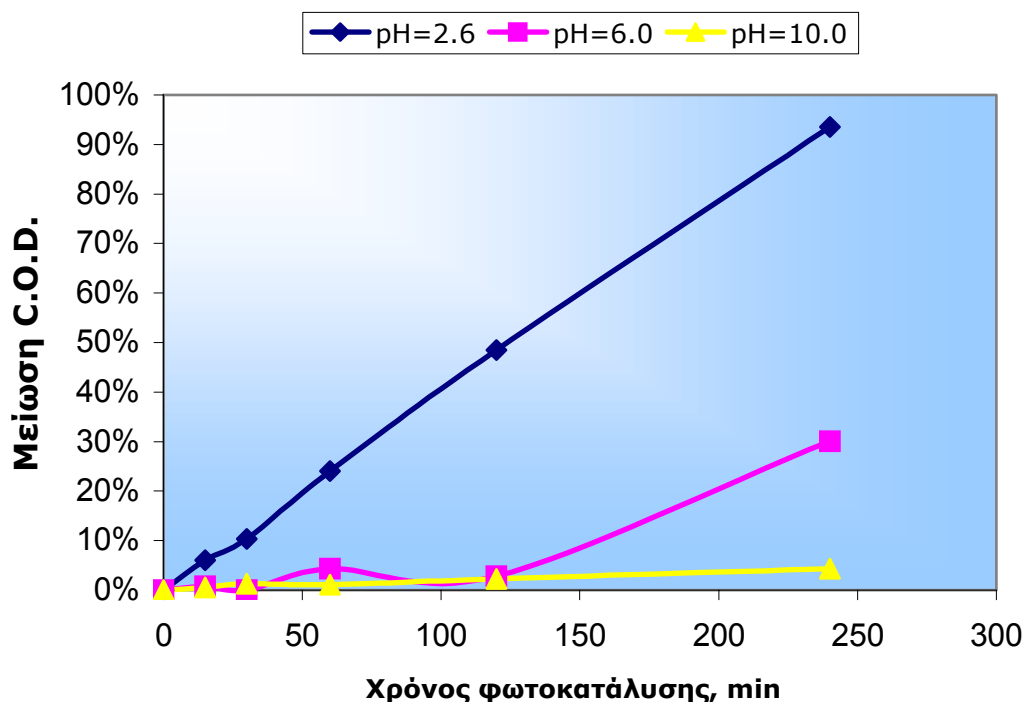
Επιπλέον, είναι γνωστό ότι οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται και από την αντίδραση μεταξύ των θετικών οπών και των ιόντων υδροξειδίου. Οι θετικές οπές θεωρούνται το κύριο οξειδωτικό μέσο σε χαμηλές τιμές pH, όταν οι ρίζες υδροξυλίου είναι δεσπόζουσες σε ουδέτερο ή βασικό pH. Το φαινόμενο αυτό, σε συνδυασμό με την ηλεκτρικά φορτισμένη συμπεριφορά της επιφάνειας του ημιαγωγού, αναμένεται να έχει πρωταρχική επίδραση στην προσρόφηση του αποβλήτου πάνω στον καταλύτη και κατά επέκταση να επιδράσει ολοκληρωτικά στην φωτοκαταλυτική διεργασία.

Όπως προαναφέραμε, η τιμή του φυσικού pH του υδατικού διαλύματος με συγκέντρωση αποβλήτου 10% v:v, είναι 2,6. Για την διερεύνηση της επίδρασης του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε τιμές του pH 2,6, 6,0 και 10,0 σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Millennium, 0,25 g/L και 0,5 g/L. Η ρύθμιση του pH έγινε με χρήση NaOH συγκεντρώσεως 1M. Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων ήταν 4 ώρες και έγιναν με χρήση αερισμού. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με μετρήσεις του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), καθώς και με μετρήσεις απορρόφησης σε μήκος κύματος 254 nm, με σκοπό τη μέτρηση του ποσοστού μεταβολής του αριθμού των αρωματικών ενώσεων του διαλύματος. Οι μετρήσεις έγιναν μέσω

δειγμάτων, που παραλαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διεξαγωγή της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας και στη συνέχεια φυγοκεντρίζονταν για την απομάκρυνση του καταλύτη.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.2.5, για συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L στο φυσικό pH του διαλύματος παρατηρείται η μεγαλύτερη απομάκρυνση του C.O.D. με ποσοστό 94%, η οποία εμφανίζεται να έχει και γραμμική μορφή. Ήδη στα πρώτα 15 λεπτά παρουσιάζει απομάκρυνση 6%, η οποία σχεδόν διπλασιάζεται και φτάνει στο 10% στα αμέσως επόμενα 15 λεπτά. Στη συμπλήρωση της μίας ώρας φωτοκατάλυσης το ποσοστό μείωσης του C.O.D. είναι 24%, ενώ σε δύο ώρες διπλασιάζεται στη τιμή 49%, για να φτάσει στη σχεδόν πλήρη απομάκρυνση στις 4 ώρες. Ωστόσο, η συμπεριφορά αυτή αλλάζει σημαντικά σε ουδέτερο περιβάλλον με τιμή pH υδατικού διαλύματος 6.0. Η απομάκρυνση του C.O.D. παραμένει σε χαμηλά επίπεδα ακόμη και μετά το πέρας δύο ωρών φωτοκαταλυτικής διεργασίας και μόνο, στις αμέσως δύο επόμενες ώρες, παρατηρείται μία ουσιαστική μεταβολή του C.O.D. με το τελικό ποσοστό μείωσης να φτάνει στο 30%. Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μειώνεται ακόμη περισσότερο σε βασικό περιβάλλον, με τιμή pH υδατικού διαλύματος 10.0. Η απομάκρυνση του C.O.D., ουσιαστικά, είναι μηδενική ακόμη και στο τέλος της διεργασίας, με ποσοστό μείωσης μόνο 4%.

Παρόμοια αποτελέσματα εμφανίζονται και στη σειρά πειραμάτων με συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g/L (Διάγραμμα 4.2.6). Παρόλο που, η απομάκρυνση του C.O.D., στο φυσικό pH του διαλύματος, μειώνεται κατά 26%, σε σχέση με τη φωτοκατάλυση με συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L, εξακολουθεί να είναι η μέγιστη παρατηρούμενη απομάκρυνση, συγκριτικά με τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες σε ουδέτερο (pH=6.0) και βασικό (pH=10.0) περιβάλλον. Επίσης, φαίνεται να διατηρείται η γραμμικότητα της απομάκρυνσης του C.O.D. με ποσοστά μείωσης 6, 8, 18, 33 και 68% σε 15,

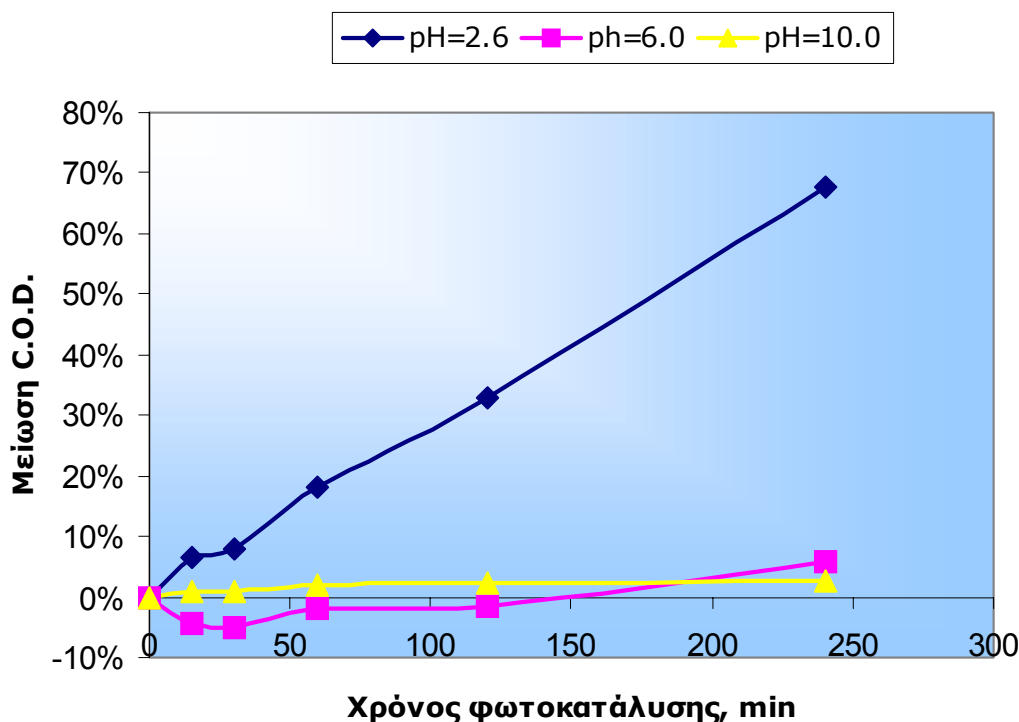


**Διάγραμμα 4.2.5:** Ποσοστό μείωσης C.O.D. σε διαφορετικές τιμές pH με συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,5 g/L

30, 60, 120 και 240 λεπτά αντίστοιχα από την αρχή της φωτοκατάλυσης. Από την άλλη, η απόδοση της διεργασίας και πάλι μειώνεται σημαντικά σε pH 6.0, παρουσιάζοντας τελικό ποσοστό μείωσης C.O.D. μόνο 6%. Μάλιστα, αξίζει να σημειωθεί ότι, ακόμη και ύστερα από 2 ώρες διεργασίας, οι μετρήσεις, παρουσιάζουν μία μικρή αύξηση του C.O.D. με την μεγαλύτερη τιμή, 5%, να σημειώνεται στα πρώτα 30 λεπτά. Αυτό, πιθανότατα, να οφείλεται στην ενδιάμεση παραγωγή παραπροϊόντων, που προκύπτουν από τη βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου, χωρίς όμως να είμαστε απολύτως σίγουροι, διότι, λόγω του μεγέθους του παρατηρούμενου ποσοστού αύξησης, μπορεί να πρόκειται απλώς για αποκλίσεις στις μετρήσεις του C.O.D.

Τέλος, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας παραμένει χαμηλή σε βασικό περιβάλλον, όπως και στην περίπτωση με συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L. Ύστερα από 4 ώρες φωτοκαταλυτικής διεργασίας, η τιμή του C.O.D. εμφανίζει μία μικρή μείωση της τάξεως του 3%, επιβεβαιώνοντας το

συμπέρασμα ότι σε υψηλές τιμές του pH δεν ευνοείται η φωτοκατάλυση του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου.

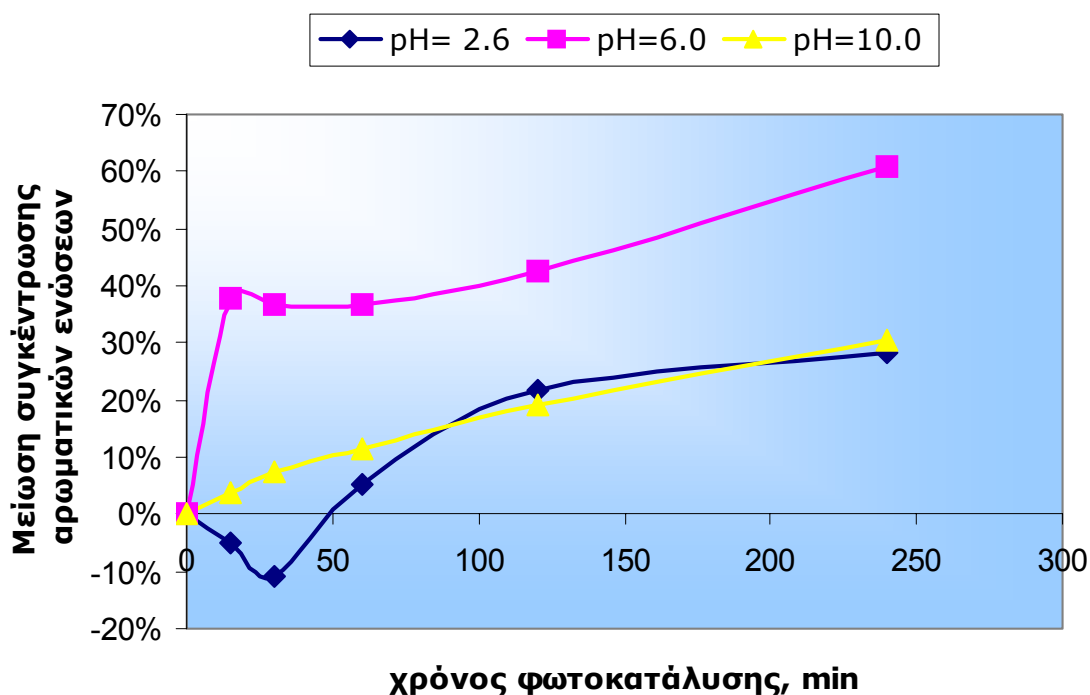


**Διάγραμμα 4.2.6:** Ποσοστό μείωσης C.O.D. σε διαφορετικές τιμές pH με συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,25 g/L

Κατά την ανάλυση των μετρήσεων απορρόφησης στα 254 nm για τη εύρεση του ποσοστού μεταβολής του πλήθους των αρωματικών ενώσεων στο υπό επεξεργασία υδατικό διάλυμα (διαγράμματα 4.2.7, 4.2.8), παρατηρήθηκε εξίσου έντονη επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική διεργασία. Σε τιμή pH 2,6, τόσο σε συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g/L όσο και σε συγκέντρωση 0,5 g/L, με αρχική τιμή απορρόφησης 0,20, εμφανίζεται μία παροδική αύξηση του αριθμού των αρωματικών ενώσεων μέχρι τα πρώτα 30 λεπτά της διεργασίας, η οποία, πιθανότατα, να οφείλεται στην παραγωγή των ενδιάμεσων παραπροϊόντων. Στη συνέχεια η συγκέντρωση των αρωματικών ενώσεων μειώνεται, για να φτάσει στο τέλος της φωτοκατάλυσης σε ποσοστό 28% και 34% αντίστοιχα.

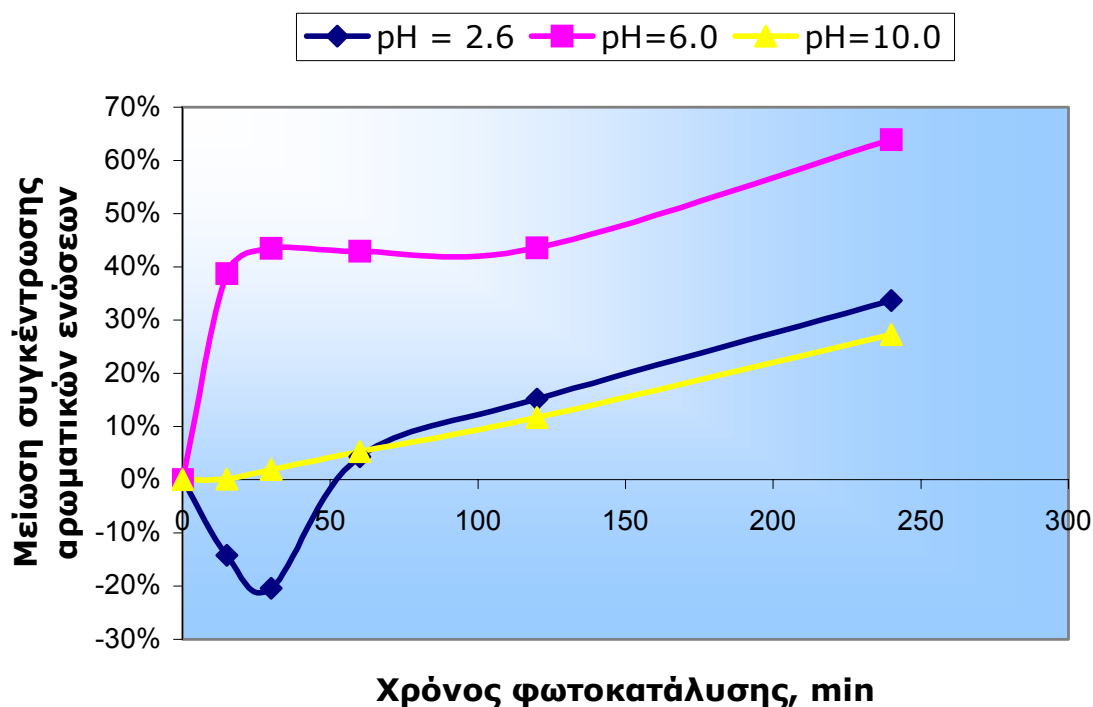
Σε τιμή pH 6.0, το ουδέτερο περιβάλλον εμφανίζεται να ευνοεί την αρχική ανάπτυξη των αρωματικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, η αρχική απορρόφηση παρουσιάζει μία αύξηση της τάξεως 55% περίπου σε σχέση με την αντίστοιχη σε τιμή pH 2,6 για τις δύο συγκεντρώσεις καταλύτη. Ωστόσο η επίδραση της φωτοκατάλυσης είναι άμεση, με αποτέλεσμα το πλήθος των αρωματικών ενώσεων να εξαλείφεται ήδη από τα πρώτα 15 λεπτά και η συγκέντρωσή τους να μειώνεται κατά 61% και 64% για 0,25 g/L και 0,5 g/L συγκέντρωση καταλύτη, αντίστοιχα.

Σε βασικό περιβάλλον, pH 10.0, η αρχική απορρόφηση, που παρατηρείται, είναι 0,17, λίγο χαμηλότερη με την αντίστοιχη για το όξινο περιβάλλον και για τις δύο συγκεντρώσεις καταλυτών. Χωρίς να εμφανίζεται ενδιάμεση παραγωγή παραπροϊόντων, που θα αντιπροσωπευόταν με μία τυχόν αύξηση της απορρόφησης, παρατηρείται εξαρχής σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης, η οποία φτάνει σε παρόμοια επίπεδα για τις δύο συγκεντρώσεις, 27% και 30% για 0,25 g/L και 0,5 g/L συγκέντρωση καταλύτη.



**Διάγραμμα 4.2.7:** Ποσοστό απομάκρυνσης αρωματικών ενώσεων σε διαφορετικές τιμές pH με συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,25 g/L

Αξίζει να σημειωθεί πάντως ότι, ανεξάρτητα από τα τελικά ποσοστά απομάκρυνσης των αρωματικών ενώσεων, που εμφανίζονται για τις διαφορετικές περιπτώσεις τιμών του pH, οι τελικές παρατηρούμενες απορροφήσεις παραμένουν σταθερές για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Έτσι, για τιμή pH 2,6, η τελική απορρόφηση που παρατηρείται είναι 0,145, ενώ για τιμή pH 6.0 και 10.0, είναι ίδια και ίση με 0,125.



**Διάγραμμα 4.2.8:** Ποσοστό απομάκρυνσης αρωματικών ενώσεων σε διαφορετικές τιμές pH με συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,5 g/L

Συνοψίζοντας λοιπόν, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, το φυσικό όξινο περιβάλλον του υδατικού διαλύματος αποβλήτου εκκοκκιστηρίου ενδείκνυται για την φωτοκαταλυτική του επεξεργασία. Η απόδοση της εν λόγω διεργασίας, με βάση μετρήσεων απομάκρυνσης C.O.D. αλλά και των αρωματικών ενώσεων, μειώνεται με αύξηση της τιμής του pH τόσο στο ουδέτερο περιβάλλον όσο και στο βασικό, όπου πρακτικά η επεξεργασία είναι ανέφικτη.



#### 4.2.5. Επίδραση του αερισμού στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου

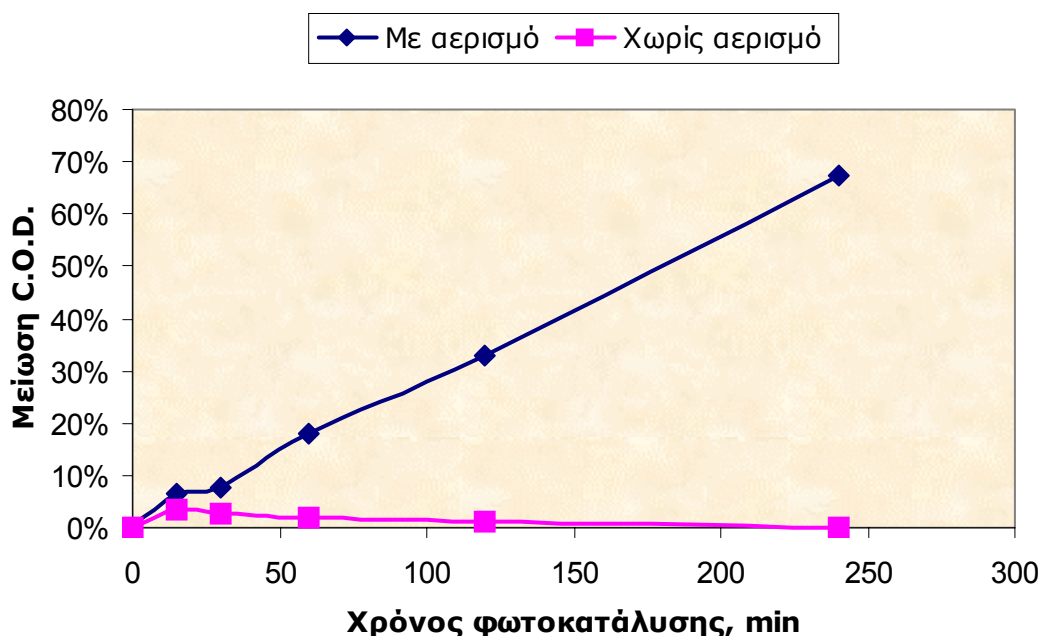
Η χρήση του  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη έχει το μειονέκτημα της ανεπιθύμητης επανασύνδεσης του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, η οποία συμβαίνει με την απουσία κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων. Οι δέκτες ηλεκτρονίων αυξάνουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που παγιδεύονται, παράγουν επιπλέον ρίζες και άλλα οξειδωτικά, αυξάνουν τον ρυθμό οξειδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων και αποφεύγονται προβλήματα από την χαμηλή συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα. Το μοριακό οξυγόνο αποτελεί τέτοιου είδους δέκτη ηλεκτρονίων, αποτρέποντας έτσι την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων – οπών, προωθώντας παράλληλα την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν και το βασικό οξειδωτικό μέσο. Συνεπώς, το μοριακό οξυγόνο είναι απαραίτητο για την μεταφορά των ηλεκτρονίων και τη δημιουργία ενεργών ριζών οξυγόνου, τα οποία είναι δυνατό να διασπάσουν δραστικά και αποδοτικά πολλές οργανικές ενώσεις, όπως και οι ρίζες υδροξυλίου, στην όλη φωτοοξειδωτική επεξεργασία των οργανικών ρύπων.

Έτσι, για τη μελέτη της επίδρασης του αερισμού στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,25 g/L. Οι υπόλοιπες συνθήκες των πειραμάτων ήταν ίδιες, με συγκέντρωση αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα 10% v:v, pH=2,6 και με χρονική διάρκεια φωτοκατάλυσης 4 ώρες. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με μετρήσεις του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), καθώς και με μετρήσεις απορρόφησης σε μήκος κύματος 254 nm, με σκοπό τη μέτρηση του ποσοστού μεταβολής του αριθμού των αρωματικών ενώσεων του διαλύματος.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 4.2.9, η συνεχής παροχή αέρα κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης έχει ευνοϊκότερη επίδραση στην απομάκρυνση του C.O.D. Μετά από 30 λεπτά, το ποσοστό μείωσης φτάνει ήδη 8% και στη συνέχεια αυξάνεται σχεδόν γραμμικά για να καταλήξει στην τιμή 68% ύστερα από 4 ώρες φωτοκατάλυσης. Από την άλλη, η ίδια διεργασία, χωρίς παροχή αέρα, παρουσιάζει εντελώς διαφορετικά

αποτελέσματα. Αν και στα πρώτα 15 λεπτά, εμφανίζεται ένα μικρό ποσοστό απομάκρυνσης C.O.D. 4%, η έλλειψη μοριακού οξυγόνου στο υπό επεξεργασία υδατικό διάλυμα, έχει ως αποτέλεσμα την αδρανοποίηση του φωτοκαταλύτη, μέσω της επανασύνδεσης οπών – ηλεκτρονίων και τη έλλειψη οξειδωτικών μέσων, που θα συντελούσαν στην περαιτέρω οξείδωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Συνεπώς, ακόμη και μετά το πέρασμα 4 ωρών φωτοκατάλυσης, η απομάκρυνση του C.O.D., που παρατηρείται, είναι πρακτικά μηδενική.

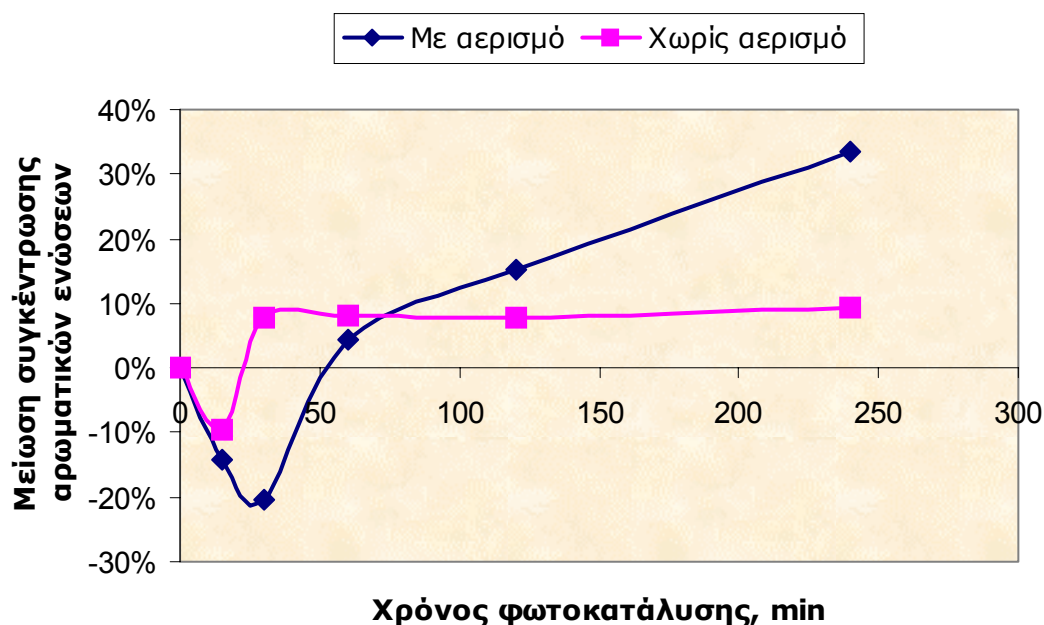
Το συμπέρασμα αυτό, επιβεβαιώνεται με τις μετρήσεις απορρόφησης στα 254 nm (διάγραμμα 4.2.10.). Κατά τη χρήση αερισμού, η συγκέντρωση των αρωματικών ενώσεων παρουσιάζει μία αύξηση, η οποία παρατηρείται μέχρι



**Διάγραμμα 4.2.9:** Επίδραση αερισμού στην απομάκρυνση του C.O.D. σε συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,25 g/L

και τα πρώτα 30 λεπτά της φωτοκατάλυσης, φτάνοντας μάλιστα μέχρι και 20%, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται μείωση της συγκέντρωσης με τελική τιμή, ύστερα από 4 ώρες, 34%. Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας χωρίς παροχή αέρα, εμφανίζεται μικρότερη αύξηση της συγκέντρωσης των αρωματικών ενώσεων, μόνο 10% και μέχρι τα πρώτα 15

λεπτά της διεργασίας. Στα επόμενα 15 λεπτά, η εν λόγω συγκέντρωση παρουσιάζει μείωση κατά 8%, ποσοστό, όμως, το οποίο παραμένει αμετάβλητο μέχρι το τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, επαληθεύοντας την αναγκαιότητα συνεχούς παροχής αέρα για την εξαγωγή ικανοποιητικών αποτελεσμάτων.



**Διάγραμμα 4.2.10:** Επίδραση αερισμού στη μείωση συγκέντρωσης αρωματικών ενώσεων σε συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,25 g/L

#### 4.2.6. Επίδραση των ολικών στερεών στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου

Μία ιδιαίτερα κρίσιμη παράμετρος στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί το πλήθος των ολικών στερεών του υδατικού διαλύματος. Οι υψηλές συγκεντρώσεις ολικών στερεών παίζουν ανασταλτικό ρόλο στη απόδοση της φωτοκατάλυσης, λόγω της παρεμποδιστικής τους δράσης στην ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη. Σε μία τέτοια περίπτωση, το

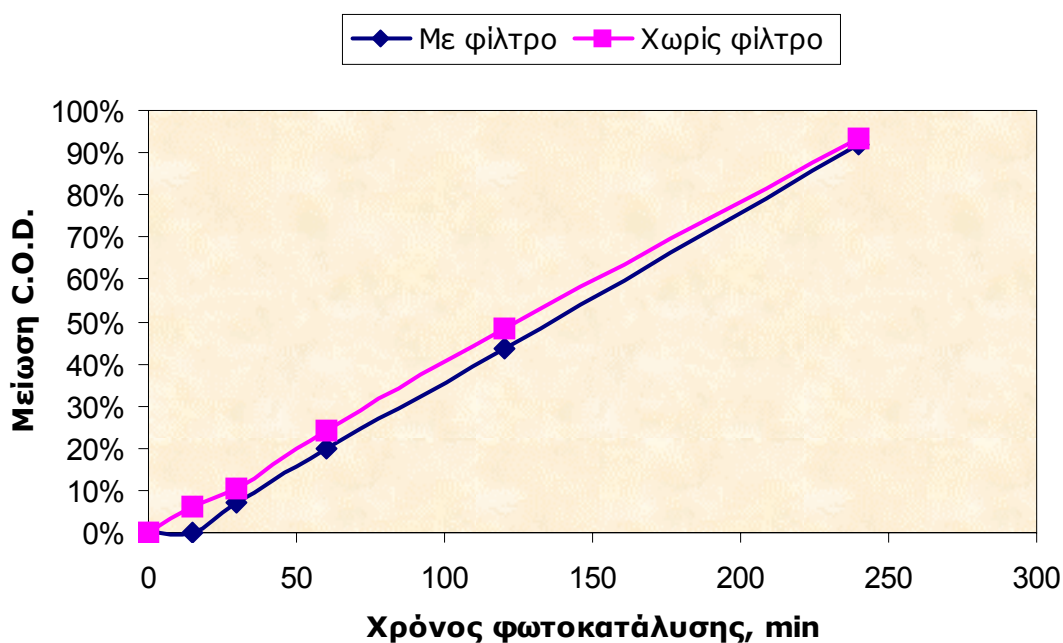
υδατικό διάλυμα είναι αδιαφανές ευνοείται η δημιουργία συσσωματωμάτων και γίνεται ανέφικτη η διείσδυση της ακτινοβολίας σε όλη τη μάζα του αιωρήματος. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου, είναι η ελάττωση της διαθέσιμης ενεργής επιφάνειας του φωτοκαταλύτη, δηλαδή η μερική ή πλήρης, σε ακραίες περιπτώσεις 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 προκατεργασία για την πραγματοποίηση και εξαγωγή ικανοποιητικών αποτελεσμάτων φωτοκατάλυσης υγρών αποβλήτων.

Παρόλο που, στην περίπτωση του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου η συγκέντρωση των ολικών στερεών είναι σχετικά μικρή, 20 ppm, μελετήθηκε η επίδρασή τους στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,5 g/L. Η συγκέντρωση του αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα ήταν 10% v:v, το pH 2,6, ενώ η χρονική διάρκεια της διεργασίας ήταν 4 ώρες με συνεχή παροχή αέρα.

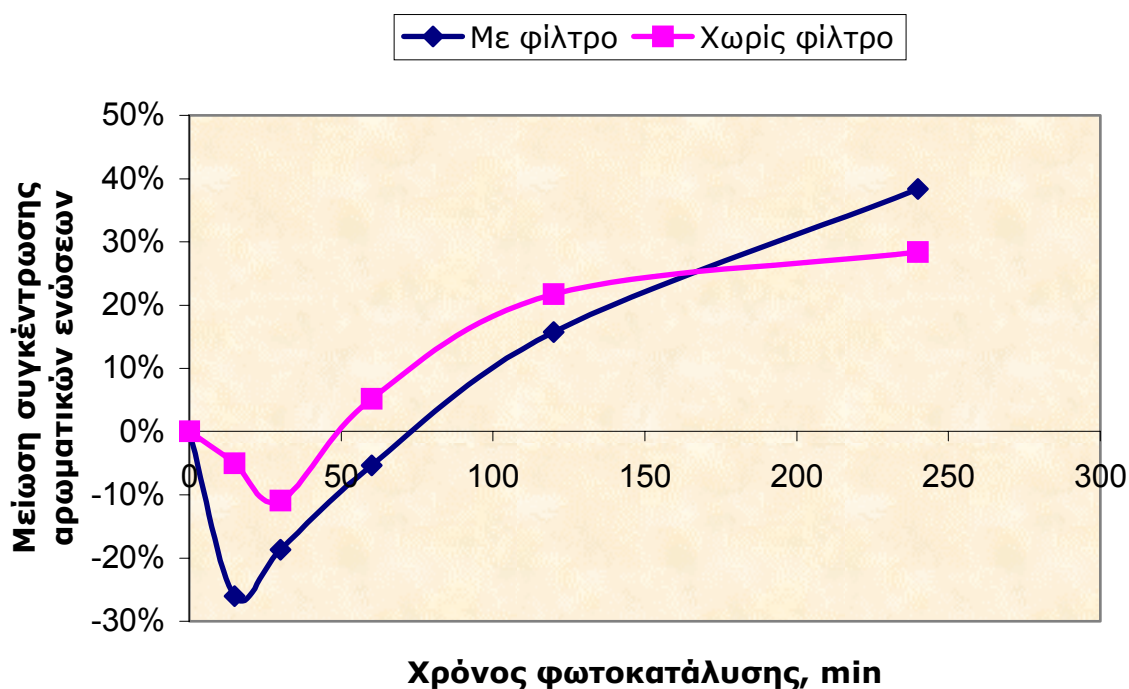
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.2.11, η επίδραση των ολικών στερεών στην απόδοση της επεξεργασίας, όσον αφορά την απομάκρυνση του C.O.D., δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης. Και στις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται μία γραμμικότητα στο ποσοστό μείωσης του C.O.D., το οποίο καταλήγει στην ίδια περίπου τιμή με 92% για την περίπτωση που το υπό επεξεργασία υδατικό διάλυμα έχει υποστεί φιλτράρισμα με φίλτρο σπών 0,45 μm, και 94% για το υδατικό διάλυμα με συγκέντρωση ολικών στερεών 20 ppm.

Η επίδραση των ολικών στερεών στη διεργασία μελετήθηκε και μέσω μετρήσεων συγκέντρωσης των αρωματικών ενώσεων (διάγραμμα 4.2.12). Στην αρχή της φωτοκατάλυσης, παρατηρήθηκε μία αύξηση της συγκέντρωσης και στις δύο περιπτώσεις πειραμάτων. Συγκεκριμένα, κατά την επεξεργασία του υδατικού διαλύματος με ολικά στερεά παρατηρήθηκε αύξηση της τάξεως του 5% και 11% στα πρώτα 15 και 30 λεπτά της διεργασίας αντίστοιχα, η οποία, όμως, εξαλείφθηκε στη συνέχεια και κατέληξε σε μία συνολική μείωση της τάξεως του 28%. Από την άλλη, και η επεξεργασία του φιλτραρισμένου

υδατικού διαλύματος, εμφανίζεται να έχει παρόμοια συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης. Μάλιστα, στην πρώτη ώρα της επεξεργασίας, η αύξηση της συγκέντρωσης των αρωματικών ενώσεων είναι ακόμη πιο υψηλή, φτάνοντας ακόμη και τη τιμή 26% στα 15 λεπτά. Ωστόσο, στη συνέχεια, παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης, η οποία ήταν, τελικώς, 38% μετά το πέρας της φωτοκατάλυσης, 10% μεγαλύτερη από την επεξεργασία του αφιλτράριστου υδατικού διαλύματος του αποβλήτου. Συνεπώς, διαπιστώνουμε ότι, χωρίς να επιδρά καταλυτικά στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου, η απομάκρυνση των ολικών στερεών δίνει ελαφρώς ικανοποιητικότερα αποτελέσματα.



**Διάγραμμα 4.2.11:** Επίδραση ολικών στερεών στην απομάκρυνση του C.O.D. σε συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,5 g/L



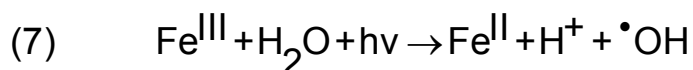
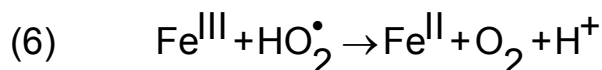
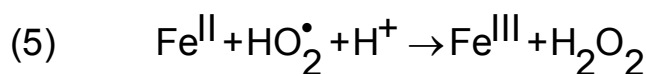
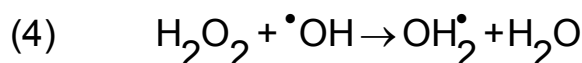
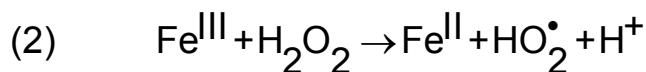
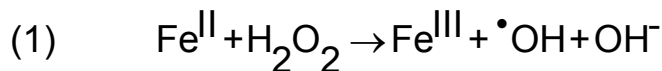
**Διάγραμμα 4.2.12:** Επίδραση ολικών στερεών στη μείωση συγκέντρωσης αρωματικών ενώσεων σε συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,5 g/L

### 4.3. Ομογενής φωτοκατάλυση αποβλήτου εκκοκκιστηρίου

#### 4.3.1. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτου εκκοκκιστηρίου

Η χρήση αλάτων  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  ως φωτοκαταλύτες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί μία από τις πιο πρακτικές μεθόδους ομογενούς φωτοκατάλυσης. Το οικονομικό κόστος τους είναι σχετικά χαμηλό και τα αποτελέσματα εφαρμογής τους είναι αρκετά ικανοποιητικά. Ουσιαστικά πρόκειται για διεργασία του γνωστού τύπου photo-Fenton, δηλαδή διεργασία κατά την οποία χρησιμοποιείται  $Fe^{2+}$  και  $H_2O_2$  παρουσία φωτός. Παρόλο που, δεν πρόκειται αυστηρώς για διεργασία Fenton, έχει παρόμοια χαρακτηριστικά και λόγω του σχηματισμού μικρών ποσοτήτων  $H_2O_2$ , η αντίδραση Fenton (1) μπορεί να προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό. Ωστόσο, επιβάλλεται

ικανοποιητικού βαθμού ακτινοβολία, διότι η παρουσία του  $\text{H}_2\text{O}_2$  στο διάλυμα είναι ανεπαρκής ώστε ο  $\text{Fe}^{2+}$  να αναπαραχθεί (αντίδραση 2), με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η αντίδραση αναγωγής του  $\text{Fe}^{3+}$  παρουσία φωτός (αντίδραση 7).



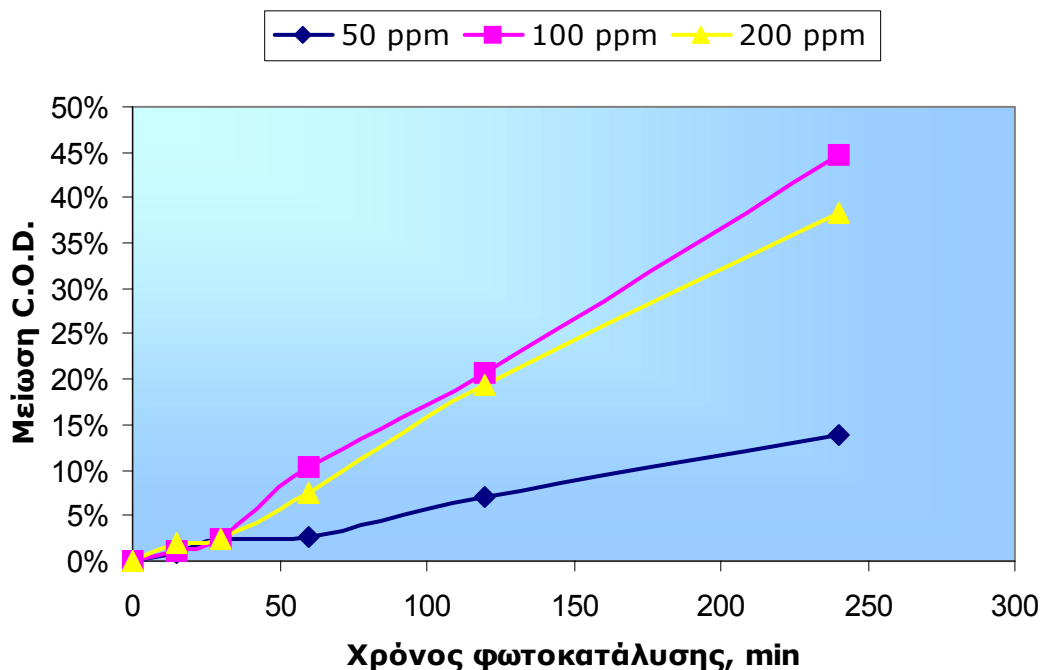
#### *Αντιδράσεις κατά τη διεργασία Fenton*

Για τη μελέτη της επίδρασης  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου, πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων με συγκεντρώσεις καταλυτών 50, 100 και 200 ppm. Ο δισθενής σίδηρος, που χρησιμοποιήθηκε ήταν με τη μορφή του επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ενώ ο τρισθενής σίδηρος ήταν με τη μορφή του εξαένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Οι συνθήκες του πειράματος παρέμειναν, όπως και στην ετερογενή φωτοκατάλυση, σταθερές, με συγκέντρωση αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα 10% v:v, pH υδατικού διαλύματος 2,6 και χρονική διάρκεια φωτοκατάλυσης 4 ώρες με συνεχή παροχή αέρα.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.3.1, στην περίπτωση του δισθενούς σιδήρου, η μέγιστη τιμή του ποσοστού απομάκρυνσης του C.O.D. είναι 45%, που παρατηρείται για συγκέντρωση 100 ppm. Το ποσοστό αυτό μειώνεται κατά 7% για συγκέντρωση 200 ppm ενώ για συγκέντρωση 50 ppm, η απομάκρυνση περιορίζεται μόνο σε τιμή 14%. Αξίζει, πάντως, να σημειωθεί, ότι και στις τρεις περιπτώσεις συγκεντρώσεων, το συγκεκριμένο ποσοστό

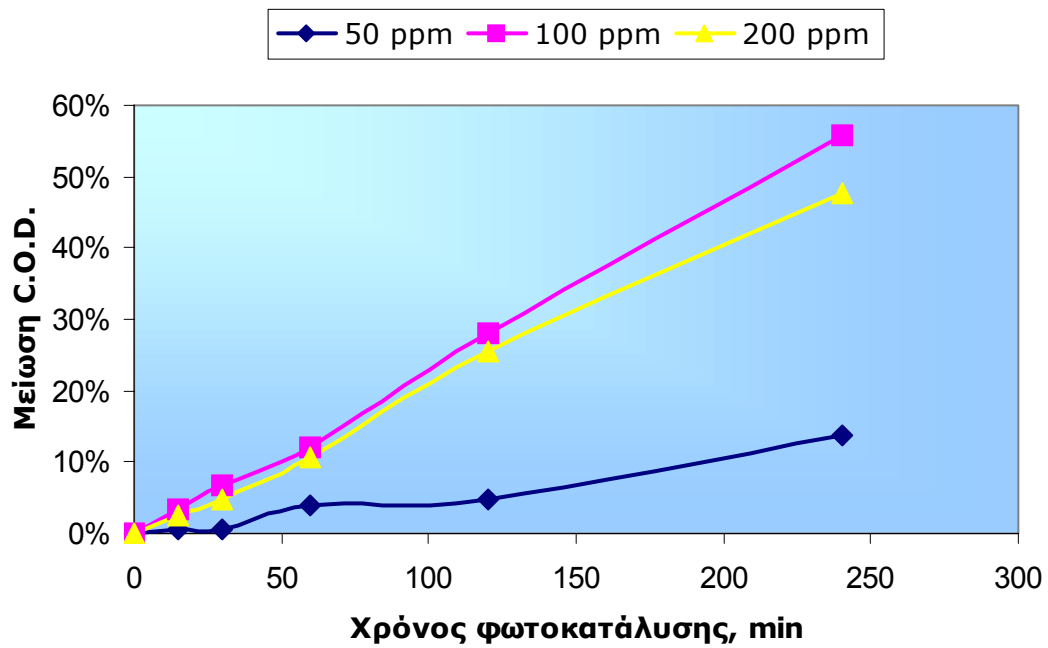
μειώνεται σημαντικά μόνο μετά το πέρας των 60 λεπτών. Αυτό, πιθανότατα, να οφείλεται, όπως προαναφέραμε, στην απουσία του  $H_2O_2$ , εξαιτίας της οποίας οι ρυθμοί των παραπάνω αντιδράσεων είναι, αρχικά, αργοί και μόνο μετά την αναγωγή του  $Fe^{3+}$  (αντίδραση 7), λαμβάνει, ουσιαστικά, χώρα η φωτοκαταλυτική διεργασία.

Ικανοποιητικότερα αποτελέσματα προκύπτουν κατά τη χρήση του τρισθενούς σιδήρου (διάγραμμα 4.3.2). Παρόλο που, για συγκέντρωση 50 ppm, το ποσοστό απομάκρυνσης C.O.D., που παρατηρείται, παραμένει χαμηλό, τιμής 14%, σε συγκέντρωση 100 ppm, αυξάνεται, συγκρινόμενο με το αντίστοιχο του δισθενούς σιδήρου ίδιας συγκέντρωσης, κατά 11% και φτάνει την τιμή 56%. Επίσης, και στην περίπτωση υψηλότερης συγκέντρωσης στα 200 ppm, το ποσοστό μείωσης του C.O.D. εμφανίζεται υψηλότερο κατά 10%, με αποτέλεσμα στο τέλος της τετράωρης φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας να σημειώνεται απομάκρυνση 48%. Τέλος, όπως και στη περίπτωση φωτοκαταλυτικής διεργασίας με χρήση το δισθενή σίδηρο ως καταλύτη, η μείωση του C.O.D. λαμβάνει χώρα με μεγαλύτερο ρυθμό, ιδίως για τις συγκεντρώσεις 100 και 200 ppm μετά το πέρας των πρώτων 60 λεπτών για τους προαναφερόμενους λόγους.



**Διάγραμμα 4.3.1:** Ποσοστό απομάκρυνσης C.O.D. σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη  $Fe^{2+}$





**Διάγραμμα 4.3.2:** Ποσοστό απομάκρυνσης C.O.D. σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη  $\text{Fe}^{3+}$

## Κεφάλαιο 5

### Συμπεράσματα

Βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, μπορούμε να καταλήξουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

✘ Το υπό επεξεργασία απόβλητο, χωρίς να παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση φαινολών, ολικών στερεών εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), 8000 ppm, καθώς και υψηλή συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (T.O.C.), 6100 ppm. Με χρήση ενεργούς ιλύος, απαιτούνται 30 μέρες για να παρουσιάσει απομάκρυνση C.O.D. 52%, ενώ αν αραιωθεί προς λόγο 1:10 απαιτούνται 4 μέρες για απομάκρυνση 74%. Ωστόσο, λόγω του μεγάλου χρονικού διαστήματος, που απαιτείται, ερευνήθηκε η εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

✘ Για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά είδη καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου, με σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους. Η συγκέντρωση του αποβλήτου, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ήταν σταθερή και ίση με 10% v:v, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, τιμής 2,6, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν επίσης σταθερή και ίση με 0,5 g/L. Τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 4 ωρών, με χρήση αερισμού. Ο καταλύτης Millennium της εταιρείας Millennium Inorganic Chemicals καθώς και ο καταλύτης Tronox A-K-1 της εταιρείας Kerr McGee Chemicals, παρουσίασαν τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα, σύμφωνα με μετρήσεις C.O.D., που πραγματοποιήθηκαν, με απομάκρυνση 94% και 32%, αντίστοιχα.

✘ Με χρήση των δύο παραπάνω καταλυτών, πραγματοποιήθηκαν δύο

σειρές πειραμάτων, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του αποβλήτου στην εν λόγω διεργασία. Στα πειράματα, που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις αποβλήτου 5%, 10%, 20% v:v και 100% v:v. Η μέγιστη απόδοση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης παρατηρήθηκε, και στις δύο περιπτώσεις καταλυτών, σε υδατικά διαλύματα συγκέντρωση αποβλήτου 10% v:v, με σημαντική μείωση σε υδατικά διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων.

✘ Λόγω της σημαντικής επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη, μελετήθηκε η απόκριση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Millennium. Οι συγκεντρώσεις ήταν 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,5 και 2,5 g/L. Η συγκέντρωση του αποβλήτου ήταν 10% v:v, το pH 2,6 και τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 4 ωρών με χρήση αερισμού. Η υψηλότερη απομάκρυνση τόσο του C.O.D. όσο και του T.O.C., παρατηρήθηκε σε συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L, με τιμές 94% και 90%, αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει την πλήρη οξειδωση του διαλύματος. Σε πειράματα, με διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων, η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου δεν εμφανίστηκε εξίσου ικανοποιητική.

✘ Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αποβλήτου. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκέντρωση αποβλήτου 10% v:v σε τιμές pH 2.6, 6.0 και 10.0 σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Millennium, 0,25 g/L και 0,5 g/L. Η ρύθμιση pH έγινε με χρήση NaOH συγκεντρώσεως 1M. Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων ήταν 4 ώρες και έγιναν με χρήση αερισμού. Από τα πειράματα, που αξιολογήθηκαν μέσω μετρήσεων της συγκέντρωσης τόσο του C.O.D. όσο και των αρωματικών ενώσεων, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το όξινο περιβάλλον αυξάνει το ρυθμό και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, ενώ τόσο το ουδέτερο όσο κυρίως το βασικό περιβάλλον, αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα για τη βιοαποδόμηση του αποβλήτου.

✘ Κατά τη μελέτη της επίδρασης του αερισμού πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη Millennium 0,25 g/L. Οι υπόλοιπες συνθήκες των πειραμάτων παρέμειναν σταθερές, με συγκέντρωση

αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα 10% v:v, pH=2,6 και με χρονική διάρκεια φωτοκατάλυσης 4 ώρες. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με μετρήσεις του διαλυμένου χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (C.O.D.), καθώς και με μετρήσεις απορρόφησης σε μήκος κύματος 254 nm, με σκοπό τη μέτρηση του ποσοστού μεταβολής του αριθμού των αρωματικών ενώσεων του διαλύματος. Βάσει των πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι η συνεχής παροχή αέρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας αποτελεί καταλυτική παράμετρος, με τα αποτελέσματα να διαφοροποιούνται στις δύο περιπτώσεις σε πολύ μεγάλο ποσοστό (απομάκρυνση C.O.D. 94% με χρήση αερισμού, 1% απουσίας αερισμού).

✘ Παρόλο που, το υπό επεξεργασία απόβλητο δεν εμφανίζει σημαντικά υψηλή συγκέντρωση ολικών στερεών σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10% v:v, 20 ppm, διερευνήθηκε η επίδραση των ολικών στερεών με τη διεξαγωγή πειράματος φιλτραρισμένου υδατικού διαλύματος. Η συγκέντρωση του αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα ήταν 10% v:v, το pH 2,6, ενώ η χρονική διάρκεια της διεργασίας ήταν 4 ώρες με συνεχή παροχή αέρα.

Πράγματι, τόσο η απομάκρυνση του C.O.D. όσο και η μείωση της συγκέντρωσης των αρωματικών ενώσεων δεν διαφοροποιήθηκε παρά ελάχιστα ευνοϊκότερα στην περίπτωση απουσίας των ολικών στερεών.

✘ Τέλος, κατά την εφαρμογή ομογενούς φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας του αποβλήτου εκκοκκιστηρίου, μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων με συγκεντρώσεις καταλυτών 50, 100 και 200 ppm. Ο δισθενής σίδηρος, που χρησιμοποιήθηκε ήταν με τη μορφή του επταένυδρου θειικού σιδήρου ( $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ενώ ο τρισθενής σίδηρος ήταν με τη μορφή του εξαένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Οι συνθήκες του πειράματος παρέμειναν, όπως και στην ετερογενή φωτοκατάλυση, σταθερές, με συγκέντρωση αποβλήτου στο υδατικό διάλυμα 10% v:v, pH υδατικού διαλύματος 2,6 και χρονική διάρκεια φωτοκατάλυσης 4 ώρες με συνεχή παροχή αέρα. Ικανοποιητικότερα αποτελέσματα προκύπτουν από τη χρήση του τρισθενούς σιδήρου, κατά την οποία παρατηρήθηκε απομάκρυνση C.O.D.

κατά 14%, 56%, 48% για συγκεντρώσεις 50, 100 και 200 ppm. Στην περίπτωση του δισθενούς σιδήρου παρατηρήθηκε απομάκρυνση C.O.D, 14%, 45% και 38% για τις προαναφερόμενες συγκεντρώσεις.

## Βιβλιογραφία

1. Bandara J., Mielczarski J.A., Kiwi J., Langmuir 15 (1999) 7680.
2. Bhatkhande S. D., Pangarkar G. V., Beenackers A., (2001), "Photocatalytic degradation for environmental applications - a review", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 77, pp. 102-116.
3. Bianco-Prevot A., Baiocchi C., Brussino M.C., Pramauro E., Savarino P., Enviro. Sci. Technol. 35 (2001) 971.
4. Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 157 (2003) 111.
5. Galindo C., Jacques P., alt A., J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 130 (2000) 35.
6. Herrmann J., (1999), "Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", Catalysis Today, Vol. 53, pp.115-129.
7. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Chem. Rev. 95 (1995) 69.
8. Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Hermann J.M., Appl. Catal. B: Enviro. 31 (2001) 145.
9. Kabra K., Chaudhary 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.7683-7696.

10. Konstantinou I., Albanis t., (2004), "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review.", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 49, pp. 1-14.
11. Kuo W.S., Ho P.H., *Chemosphere* 45 (2001) 77.
12. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., (1995), " Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected results ", *Chem Rev.* Vol. 95, pp. 735-758.
13. Liu G., Wu T., Zhao J., Hidaka H., Serpone N., *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2081.
14. Muneer M., Saquib M., (2003), "Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions", *Desalination*, Vol. 155, pp. 255-263.
15. Poulios I., Kositzi M., Kouras A., (1998), "Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions", *Journal of photochemistry and photobiology*, Vol. 115, pp. 175-183.
16. Πούλιος I., (2004), "Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α) ", Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
17. Πούλιος I., (2004), "Ετερογενής Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτροκαταλυτική Αποικοδόμηση Ρύπων", Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

18. Qu P., Zhao J., Shen T., Hidaka H., J. Mol. Catal. A: Chem. 129 (1998) 257.
19. Reeves P., Ohlhausen R., Sloan D., Pamplin K., Scoggins T., Solar Energy 48 (1992) 413.
20. Sauer T., Neto G., Jose J. H., Moreira R., (2002), "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor", Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 149, pp. 147-154.
21. Styliidi M., Kondarides D., Verykios X., (2004), "Visible light-induced photocatalytic degradation of acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions", Applied Catalysis. Vol. 47. pp. 189-201.
22. Sun B., Reddy P. E., Smirniotis P., (2005), "Visible light Cr(VI) reduction and organic chemical oxidation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis", American chemical society, Environ Sci&Technol.
23. Tanaka K. Padermpole K. Hisanaga T., Wat. Res. 34 (2000) 327.
24. Vinodgopal K., Kamat P., Chemtech. 4 (1996) 18.
25. Wang H., Wu Y., Xu B., (2005), "Preperation and characterization of nanosized anatase TiO<sub>2</sub> cuboids for photocatalysis", Applied Catalysis B: Enviromental, Vol. 59, pp. 139-146.