

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Επεξεργασία Αποβλήτων Νηματοβαφείου με
Φωτοκατάλυση TiO_2**

ΠΕΚΑΚΗΣ ΠΑΝΤΕΛΗΣ



Επιβλέπων: ΔΙΟΝΥΣΗΣ ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2005

Πρόλογος

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον κ. Διονύση Μαντζαβίνο για την σημαντική βοήθεια και την άριστη συνεργασία. Όπως και τον Δρ. Χημικό Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για τις πολύτιμες συμβουλές του και τις Αριάδνη και Ροίκα για την ξεχωριστή συνεργασία.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους και ιδιαίτερα την Έβελυν και τον Κωστή για την ηθική και πρακτική συμπαράσταση των τελευταίων πέντε χρόνων.

Ευχαριστώ την Εριέτα, τον Τάσο και τον Χάρη που ήταν συμπαραστάτες στην προσπάθειά μου.

Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη τις εξεταστικής επιτροπής αναπληρωτή καθηγητή κ. Ε. Γιδαράκο και καθηγητή κ. Ε. Διαμαντόπουλο για την συνεργασία και τον πολύτιμο χρόνο τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
1.1 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	2
1.2 ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	2
1.3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	6
1.4 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	7
1.5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΖΟΧΡΩΜΑΤΩΝ	8
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	11
2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	11
2.1.1 Φωτοκαταλυτικά Πειράματα με Τεχνητή Ακτινοβολήση.....	11
2.1.2 Φωτοκαταλυτικά Πειράματα με Ηλιακή Ακτινοβολήση.....	12
2.1.3 Φωτοκαταλυτικά Πειράματα με Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη	13
2.1.4 Δειγματοληψία.....	14
2.1.5 Φυγοκέντρωση.....	14
2.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	15
2.2.1 Μέτρηση pH.....	15
2.2.2 Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου – COD	15
2.2.3 Μέτρηση Χρώματος.....	17
2.2.4 Μέτρηση Τοξικότητας	18
3 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	19
3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	19
3.2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	19
3.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ / ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ	21
3.3.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο	21
3.3.2 Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	22
3.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΕΡΙΣΜΟΥ (ΜΟΡΙΑΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ)	24
3.4.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο	24
3.4.2 Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	25
3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	26
3.5.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο	26
3.5.2 Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	27
3.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΟΥ pH.....	28
3.6.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο	28
3.6.2 Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	28
3.7 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	31
3.7.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο	31
3.7.2 Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	32
3.8 ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ.....	35
3.8.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο	35
3.8.2 Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	36
3.9 ΗΛΙΑΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ.....	36
3.9.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο	36
3.9.2 Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	37
3.10 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	39
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	40
5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	42
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	44

Περίληψη

Στην παρούσα μελέτη, εξετάζεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα με καταλύτη TiO_2 σε πραγματικά υγρά απόβλητα υφαντουργίας. Το βασικό τυπικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων της υφαντουργίας είναι το έντονο χρώμα εξαιτίας των υπολειμματικών βαφών. Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε για τη διενέργεια αυτής της μελέτης προέρχεται από την εταιρία βαφής υφαντών ΕΠΙΛΕΚΤΟΣ Α.Ε. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση επιδρά στο χρώμα και στη μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Ο αποχρωματισμός ήταν αποτελεσματικός και σε κάποιες πειραματικές συνθήκες πλήρης. Η μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) κυμάνθηκε από περίπου 40% μέχρι και 90%, ανάλογα με τις επιλεγόμενες συνθήκες. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν τέσσερις ώρες ή δύο σε κάποιες περιπτώσεις. Εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των δύο κρυσταλλικών μορφών του καταλύτη TiO_2 η anatase και η rutile και η μορφή anatase αποδείχτηκε πιο ενεργή. Ο αερισμός κατά την διάρκεια του πειράματος ήταν ωφέλιμος για την επεξεργασία. Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη βελτιώνει την φωτοκαταλυτική αποδόμηση μέχρι την τιμή συγκέντρωσης 0,5 g/l, όπου πάνω από αυτή η αποδόμηση παρέμενε πρακτικά σταθερή. Η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας βελτιώθηκε δραστικά σε όξινες (pH=3) πειραματικές συνθήκες. Με την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου παρατηρήθηκε αύξηση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Τα πειράματα με την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη έδειξαν ότι ο καταλύτης παραμένει πρακτικά ενεργός μετά από τρεις χρήσεις. Η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στο κόστος λειτουργίας αλλά και στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποδείχτηκε θετική. Τέλος, η μείωση της οικοτοξικότητας του αποβλήτου με την φωτοκαταλυτική διεργασία ήταν πλήρης.

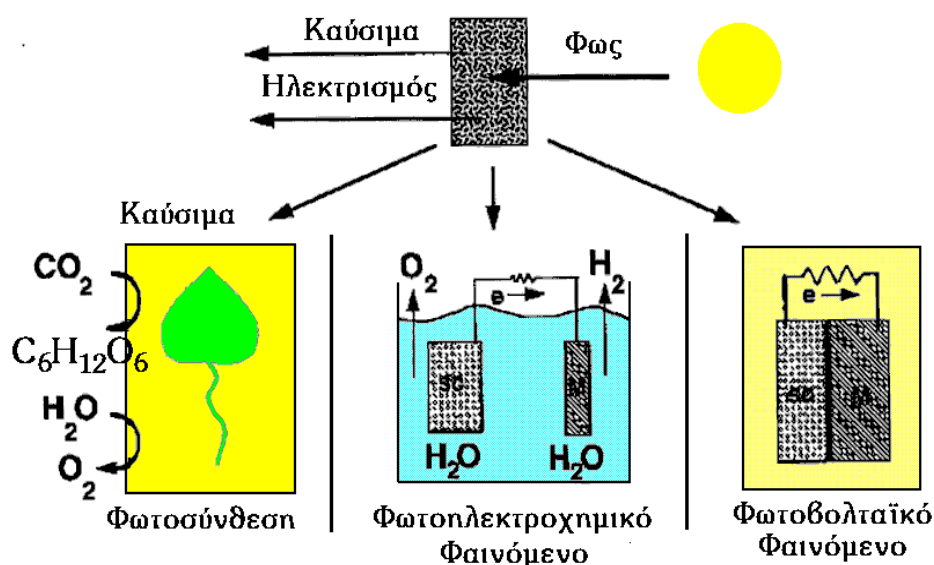
Εισαγωγή

Ετερογενής Φωτοκατάλυση

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 διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγωγικό καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο αντιρρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποικοδόμηση (Πούλιος Ι., 2004).

Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διαφόρων οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, δηλαδή στο φαινόμενο που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής (διαφασικής 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).

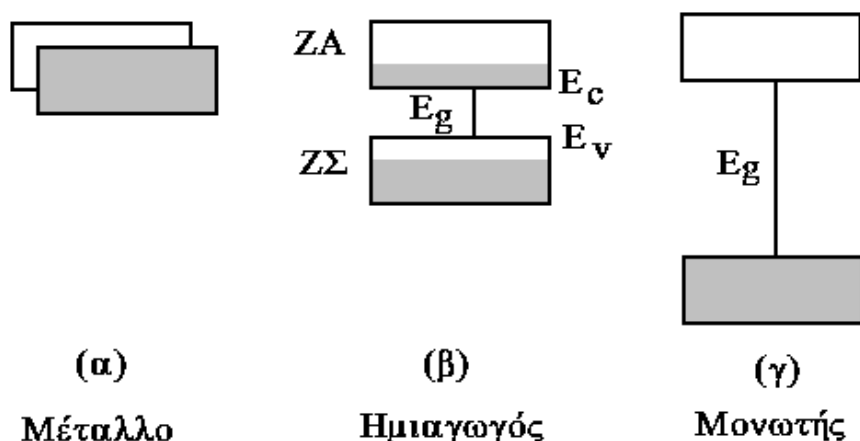


Σχήμα 0.1 Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική ενέργεια

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

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Στη συνέχεια αναφέρονται 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. 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 (ΖΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) 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 (ΖΣ) και της ζώνης αγωγιμότητας (ΖΑ) δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα μέταλλα (Σχήμα 1.2). Για μεγαλύτερες τιμές του E_g (~ 1 eV) η ΖΣ είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e^- , ενώ η ΖΑ κενή. Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών. Τέλος σε ενώσεις με $E_g > 1.5$ eV η συγκέντρωση των e^- στη ΖΑ, λόγω θερμικής διέγερσης στη ΖΣ, είναι τόσο χαμηλή, ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι ηλεκτρικοί μονωτές (Σχήμα 1.2).

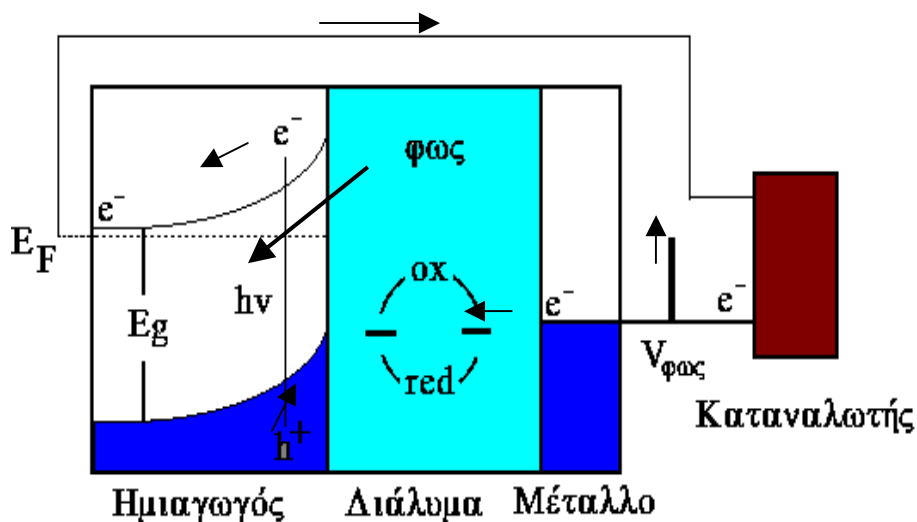


Σχήμα 0.2 Διαχωρισμός των στερεών σε α)Μέταλλα, β)Ημιαγωγούς και γ)Μονωτές σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών.

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 ιδιότητες τους. 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 αφετέρου προϋποθέτει 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 αφενός την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός

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

Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης 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.



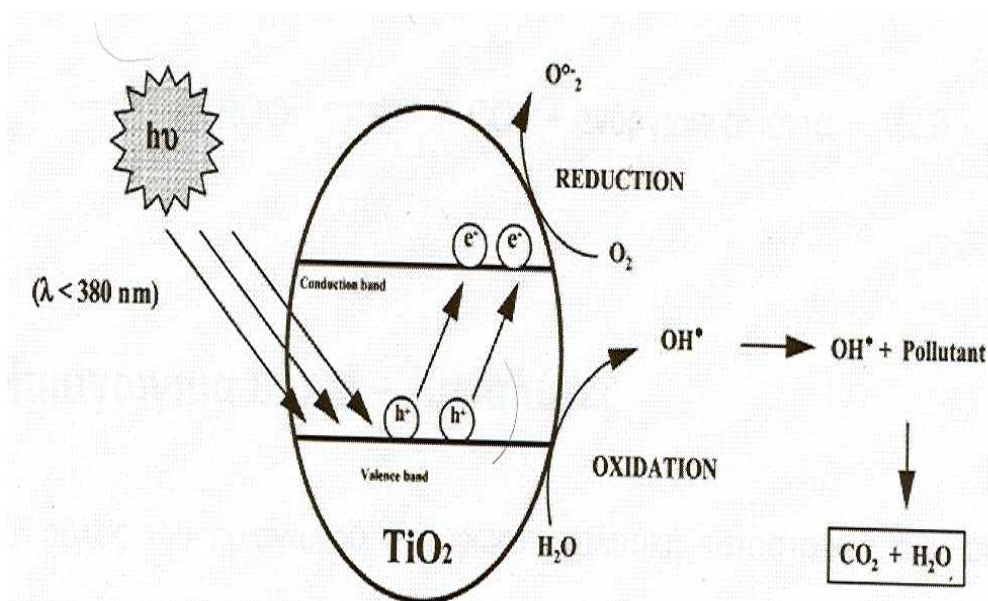
Σχήμα 1.2 Αρχή λειτουργίας του φωτοηλεκτρικού στοιχείου

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής 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 (Σχήμα 1.2) (Πούλιος Ι., 2004).

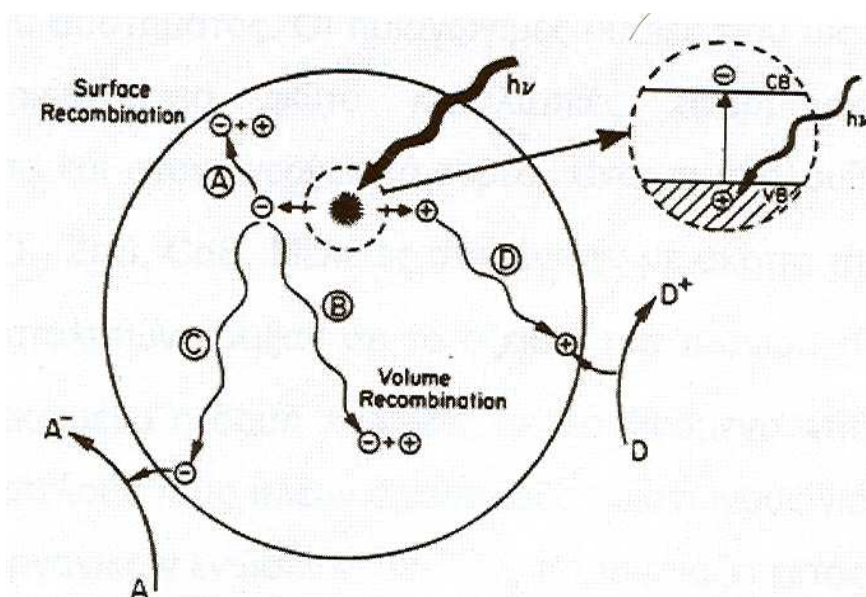
Φωτοκαταλυτική Οξείδωση

Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (π.χ. 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 1.3). 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 OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (Σχήμα 1.4). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα

και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Πούλιος Ι., 2004).



Σχήμα 0.3 Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο.



Σχήμα 0.4 Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγωγικής σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξειδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-)

Καταλύτες

Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το TiO_2 είναι ημιαγωγός n-τύπου και συγκεκριμένα η μορφή anatase, ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, 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 ZnO, αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO₂, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH. Από τις 3 μορφές του TiO₂ δηλαδή του anatase, rutile και του brookite εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι η πρώτη, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH⁻ και H₂O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e_{cb}⁻ και h_{vb}⁺ (Πούλιος Ι., 2004).

Επεξεργασία Αζοχρωμάτων

Τα αζοχρώματα ανήκουν στην κατηγορία συνθετικών, έγχρωμων οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός ή περισσότερων αζοδεσμών (-N=N-). Συνήθως, η βασική τους ροή ξεκινά από την χρήση τους σε δευτερεύουσες βιομηχανικές μονάδες όπως η υφαντουργία, η βιομηχανία χαρτιού, δέρματος, τροφίμων και φαρμάκων κ.α. και καταλήγουν σε υγρά απόβλητα που μπορούν να σχηματίσουν επικίνδυνα παραπροϊόντα εξαιτίας οξείδωσης, υδρόλυσης, και άλλων χημικών αντιδράσεων (Παπαδάμ Θ., 2004).

Ειδικότερα, η υφαντουργία περιλαμβάνει αρκετές διαδικασίες όπως την λεύκανση, το ξέπλυμα, το τρίψιμο, την επεξεργασία των ινών και το βάψιμο που δημιουργούν μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων. Αυτές οι εκροές περιέχουν διάφορες συστατικές ουσίες με σχετικά χαμηλές τιμές του BOD και υψηλές τιμές COD (Mantzavinos and Psillakis, 2004). Το βασικό τυπικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων της υφαντουργίας είναι το έντονο χρώμα εξαιτίας των υπολειμματικών βαφών. Περίπου το 15% της συνολικής παραγωγής των βαφών χάνεται κατά την σύνθεση και διεργασία τους και επί τω πλείστον καταλήγει στα απόβλητα εξαιτίας της ατελούς εξάντλησης. Επίσης, παραπάνω από το 50% της παγκόσμιας παραγωγής οργανικών βαφών είναι βαφές υφαντών (Zollinger, 2003). Ένα άλλο χαρακτηριστικό των αποβλήτων υφαντουργίας είναι η υψηλή αλατότητα, η υψηλή θερμοκρασία και το κυμαινόμενο pH (Mantzavinos and Psillakis, 2004).

Το έντονο χρώμα των χρωστικών μορίων και η τοξικότητα ορισμένων ακατέργαστων υλικών που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση βαφών, όπως οι αρωματικές αμίνες, αποτελούν το σοβαρότερο πρόβλημα στα απόβλητα υφαντουργίας παρόλο που συχνά δεν έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στα απόβλητα (Reife and Freeman, 1996). Η συγκέντρωση των χρωστικών στα απόβλητα είναι συνήθως μικρότερη σε σχέση με άλλες χημικές ουσίες, αλλά εξαιτίας του έντονου χρώματός τους η ύπαρξή τους είναι εμφανείς και επιπλέον δημιουργούν σοβαρό αισθητικό πρόβλημα (Zollinger, 2003). Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε για τη διενέργεια αυτής της μελέτης προέρχονται από την εταιρία βαφής υφαντών ΕΠΙΛΕΚΤΟΣ Α.Ε. που εδράζει στην Στερεά Ελλάδα. Το απόβλητο επεξεργάστηκε όπως λήφθηκε, χωρίς καμία προεπεξεργασία. Η σύσταση του αποβλήτου παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1.

Συστατικό	Συγκέντρωση mg/l
Remazol Black B	99
Remazol Red RB	23
Remazol Golden Yellow RNL	13
Cibacron Black WNN	59
Drimaren Red K-8B	4
Drimaren Scarlet K-2G	6
Drimaren Yellow K-2R	8
Drimaren Navy K-BNN	4
Drimaren Yellow K-4G	8
Other reactive dyes (eight in total)	4

Organic auxiliary chemicals	1350
Na ₂ SO ₄	5500
Na ₂ CO ₃	444
NaOH	111
COD	404

Πίνακας 1.1 Σύσταση αποβλήτων από την ΕΠΙΛΕΚΤΟΣ Α.Ε.

Στο απόβλητο περιέχονται κυρίως ενεργές χρωστικές ουσίες σε διάφορες συγκεντρώσεις, ανόργανα άλατα, υδροξείδιο του νατρίου και διάφορα οργανικά συστατικά όπως απορρυπαντικά, μαλακτικά, αντιδραστήρια διασποράς που αναφέρονται ως Organic auxiliary chemicals. Το απόβλητο έχει pH=9,8 και το χρώμα του είναι πράσινο – μπλε. Η απορρόφησή του είναι, σε μήκος κύματος λ=584 nm, 0,39 και είναι μερικώς οικοτοξικό (EC₅₀=75%).

Η αποτελεσματική επεξεργασία και κυρίως ο αποχρωματισμός απαιτούν ένα συνδυασμό από διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές τεχνολογίες. Οι πιο ενδιαφέρουσες από αυτές είναι:

- i. Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα.
- ii. Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση με μετέπειτα καθίζηση ή με επίπλευση.
- iii. Ο αναγωγικός μοριακός διαχωρισμός.
- iv. Η οξειδωτική αποδόμηση με χλωρίωση ή οζόνωση.
- v. Η ηλεκτροχημική οξείδωση.
- vi. Η αερόβια και αναερόβια βιολογική επεξεργασία.

(Reife and Freeman, 1996)

Τα τελευταία χρόνια, η ετερογενής φωτοκατάλυση (Heterogeneous Semiconductor Photocatalysis) με χρήση καταλύτη TiO₂ χρησιμοποιείται ευρύτερα στην επεξεργασία υγρών και υγρών αποβλήτων (Parsons, 2004; Oppenlander, 2003). Η ετερογενής φωτοκατάλυση θεωρείται ανερχόμενη τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με βασικά πλεονεκτήματα την δυνατότητα μαζικής μεταφοράς των αποβλήτων, την λειτουργία της επεξεργασίας σε συνθήκες περιβάλλοντος και την πιθανή χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, ο καταλύτης δεν κοστίζει πολύ, διατίθεται στην αγορά σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές, είναι μη τοξικός και φωτοχημικά σταθερός. Τέλος, η φωτοκαταλυτική διεργασία αποχρωματίζει και μειώνει το οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό (Konstantinou et al., 2004; Parsons, 2004). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι περισσότερες μελέτες που συναντώνται στη διεθνή βιβλιογραφία εξετάζουν τεχνητά απόβλητα ή συγκεκριμένα αζοχρώματα από διάφορες χημικές κλάσεις. Είναι πολύ λίγες οι μελέτες πάνω σε πραγματικά απόβλητα (Konstantinou et al., 2004).

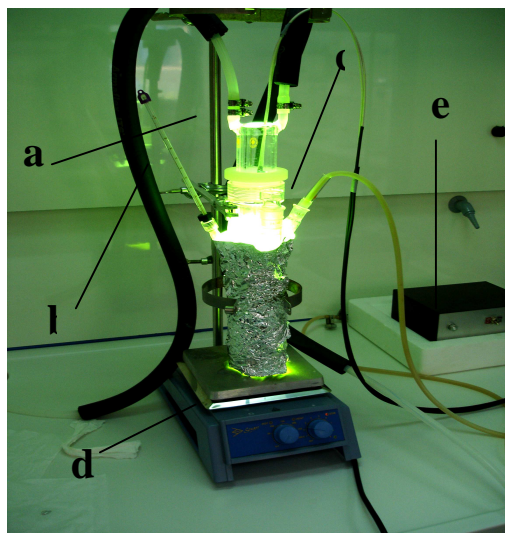
Πειράματα – Μεθοδολογία

Πειραματική Διαδικασία

Φωτοκαταλυτικά Πειράματα με Τεχνητή Ακτινοβολία

Ο όγκος του δείγματος (απόβλητο της ΕΠΙΛΕΚΤΟΣ Α.Ε.) που χρειάστηκε για την διενέργεια του φωτοκαταλυτικού πειράματος είναι 350 mL. Όταν το απαιτούσε ο σχεδιασμός του πειράματος, το φυσικό pH από 9,8 ρυθμιζόταν με κατάλληλη προσθήκη αντιδραστηρίου HCl 1N σε 3 ή 6,7. Όπως προστέθηκε και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) με βαθμό καθαρότητας (industrial grade) 35% w/w solution 340, 850 και 1700 ppm.

Το απόβλητο τοποθετούταν στην συσκευή της Ace Glass (Εικόνα 2.1). Στη συνέχεια ζυγιζόταν η κατάλληλη ποσότητα του καταλύτη, Tronox A-K-1 TiO_2 σε anatase μορφή - 97% καθαρότητα - ειδική επιφάνεια $90\text{ m}^2/\text{g}$ ή Tronox TR-HP-2 TiO_2 σε rutile – καθαρότητα 99,7% - ειδική επιφάνεια $7\text{ m}^2/\text{g}$, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση. Η ζύγιση πραγματοποιούνταν στον ζυγό SBC 21 της εταιρίας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g.



Εικόνα 0.1 Συσκευή Ace Glass σε λειτουργία α)Σύστημα Ψύξης με νερό βρύσης β)Θερμόμετρο
γ)Σύστημα Αερισμού δ)Μηχανισμός Ανάδευσης ε)Τροφοδοσία Λάμπας

Ο καταλύτης και το απόβλητο αναδεύονταν μαγνητικά για 30 λεπτά χωρίς ακτινοβολία στο σκοτάδι (προστασία με αλουμινόχαρτο) για να εξασφαλιστεί η προσρόφηση των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη. Μόλις επιτυγχάνονταν η ομογενοποίηση ενεργοποιούνταν η λάμπα υδραργύρου υψηλής πίεσης 400 W (Osram, HQL, MBF-U) και άρχιζε η ακτινοβολία (και ταυτόχρονη ανάδευση) που διαρκεί 4 ώρες ή 2 ώρες ανάλογα με τις επιλεγόμενες συνθήκες του πειράματος. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία, η οποία ελεγχόταν με προσαρμοσμένο θερμόμετρο, κυμαινόταν από $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ μέχρι $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η συσκευή ήταν καλυμμένη με αλουμινόχαρτο για να ανακλάται η ακτινοβολία και να μην διαφεύγει στον εξωτερικό χώρο. Επίσης, παρέχόταν αέρας ανάλογα με την επιλογή της διαδικασίας. Μετά το πέρας των 4 ωρών (ή 2 ωρών) απενεργοποιούνταν η ακτινοβολία όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2.



Εικόνα 0.2 Συσκευή Ace Glass μετά το πείραμα

Φωτοκαταλυτικά Πειράματα με Ηλιακή Ακτινοβολήση

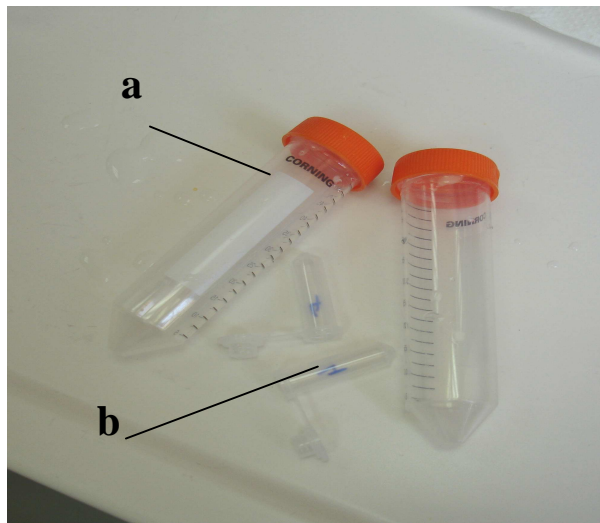
Ο όγκος του αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε για τα συγκεκριμένα πειράματα ήταν 250 mL και τοποθετούνταν σε γυάλινες κωνικές φιάλες διαπερατές από την ηλιακή ακτινοβολία. Μετά την ανάδευση αποβλήτου και καταλύτη, (30 λεπτά) όπως και παραπάνω για ομογενοποίηση, εκτιθόταν στην ηλιακή ακτινοβολία (με ταυτόχρονη ανάδευση). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ηλιόλουστες ημέρες ανάμεσα στις 11:00 π.μ. και 2:00 μ.μ., διήρκεσαν 4 ώρες στον χώρο του Πολυτεχνείου Κρήτης (Crete, Greece, latitude: N35.33, longitude: E24.07).

Φωτοκαταλυτικά Πειράματα με Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη

Ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 2.1.1, για συγκέντρωση καταλύτη 3 g/l χωρίς προσθήκη H_2O_2 ή αλλαγή στο pH, με τη διαφορά ότι μετά το τέλος του πειράματος έγινε συλλογή του καταλύτη με φυγοκέντρωση. Η φυγοκέντρωση πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή (Εικόνα 2.3) Labofuge 400, Function Line της εταιρίας Heraeus, στα 3500 rpm. Στη συνέχεια αφαιρέθηκε προσεκτικά ο καταλύτης από τα φιαλίδια των 25 mL (Εικόνα 2.4) και επανατοποθετήθηκε στο επόμενο πείραμα.



Εικόνα 0.3 Συσκευή Φυγοκέντρισης Labofuge 400, Function Line της Heraeus



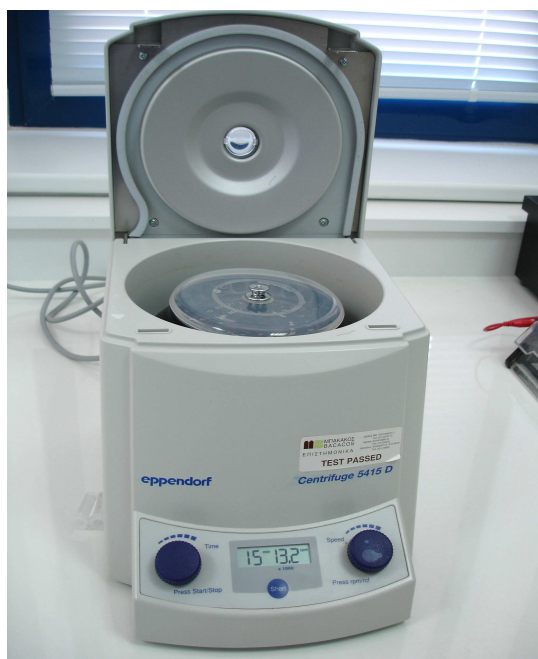
Εικόνα 0.4 Φιαλίδια Φυγοκέντρισης a)25 mL b) 4mL

Δειγματοληψία

Οι δειγματοληψίες διενεργούνται στην αρχή, κατά τη διάρκεια και στο τέλος του πειράματος. Δείγματα λαμβάνονταν χρονικά στα: 30 λεπτά ανάδευση, 30 λεπτά ακτινοβολήση, 1 ώρα ακτινοβολήση, 2 ώρες ακτινοβολήση και 4 ώρες ακτινοβολήση. Οι ποσότητες των δειγμάτων ήταν περίπου 5 mL.

Φυγοκέντριση

Μετά και κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος και πριν την διεξαγωγή των μετρήσεων ο καταλύτης αιωρείται στο διάλυμα (Εικόνα 2.2) γεγονός που δυσκόλευε τις μετρήσεις των δειγμάτων. Απαραίτητη διαδικασία για την εξαγωγή του καταλύτη ήταν η φυγοκέντριση. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε μικρά φιαλίδια των 4 mL (Εικόνα 2.4) και φυγοκεντρίθηκαν με τη συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρίας Eppendorf (Εικόνα 2.5).



Εικόνα 0.5 Συσκευή Φυγοκέντρισης Centrifuge 5415D της Eppendorf

Μετρήσεις Δειγμάτων

Μέτρηση pH

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

Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου – COD

Οι τιμές του COD των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με τη χρωματομετρική μέθοδο. Η διαδικασία είχε ως εξής:

- i. Αραίωση του δείγματος ώστε η τιμή του COD να βρίσκεται στην περιοχή τιμών από 0 έως 1500 mg/l. (όπου χρειάζεται)
- ii. Προσθήκη του δείγματος σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρίας HACH το οποίο περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. (Εικόνα 2.8)
- iii. Τοποθέτηση του φιαλιδίου στον αντιδραστήρα COD, COD Reactor HACH, Model 45600 και θέρμανση για 2 ώρες στους 150 °C. (Εικόνα 2.6)
- iv. Ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- v. Ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, Portable Datalogging Spectrophotometer της εταιρίας HACH, DR/2010, σε μήκος κύματος 620 nm στο πρόγραμμα 435. (Εικόνα 2.7)



Εικόνα 0.6 Αντιδραστήρας COD, COD Reactor HACH, Model 45600



Εικόνα 0.7 Φασματοφωτόμετρο, Portable Datalogging Spectrophotometer της HACH, DR/2010



Εικόνα 0.8 Φιαλίδιο Αντιδραστηρίου χώνευσης της HACH

Μέτρηση Χρώματος

Ουσιαστικά μετρήθηκε το ποσοστό αποχρωματισμού του κάθε δείγματος σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη φασματοφωτομετρική συσκευή Shimadzu, UV 1240 (Εικόνα 2.9) ακολουθώντας την εξής διαδικασία:

- i. Βαθμονόμηση του οργάνου με απιονισμένο νερό.
- ii. Εμφάνιση διαγράμματος φάσματος, για το μη επεξεργασμένο δείγμα, και εύρεση του μήκους κύματος (κορυφή διαγράμματος) της απορρόφησης 584 nm.
- iii. Μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων και αναγωγή σε ποσοστό αποχρωματισμού.



Εικόνα 0.9 Φασματοφωτόμετρο Shimadzu, UV 1240

Μέτρηση Τοξικότητας

Για τη μέτρηση της τοξικότητας του αποβλήτου πριν και μετά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε το βακτήριο *Vibrio fischeri*. Το βακτήριο εκτέθηκε σε επεξεργασμένα και μη δείγματα του αποβλήτου για 15 λεπτά στους 15 °C. Για κάθε δείγμα έγιναν αρκετές αραιώσεις. Για την μέτρηση των τιμών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή LUMISTox analyser και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά του τυφλού δείγματος (απιονισμένο νερό). Η τοξικότητα εμφανίστηκε ως EC₅₀ που είναι η συγκέντρωση στην οποία ένα τοξικό διάλυμα προκαλεί τον θάνατο στο 50% των πειραματόζων στον σχεδιαζόμενο χρόνο στους 15 °C.

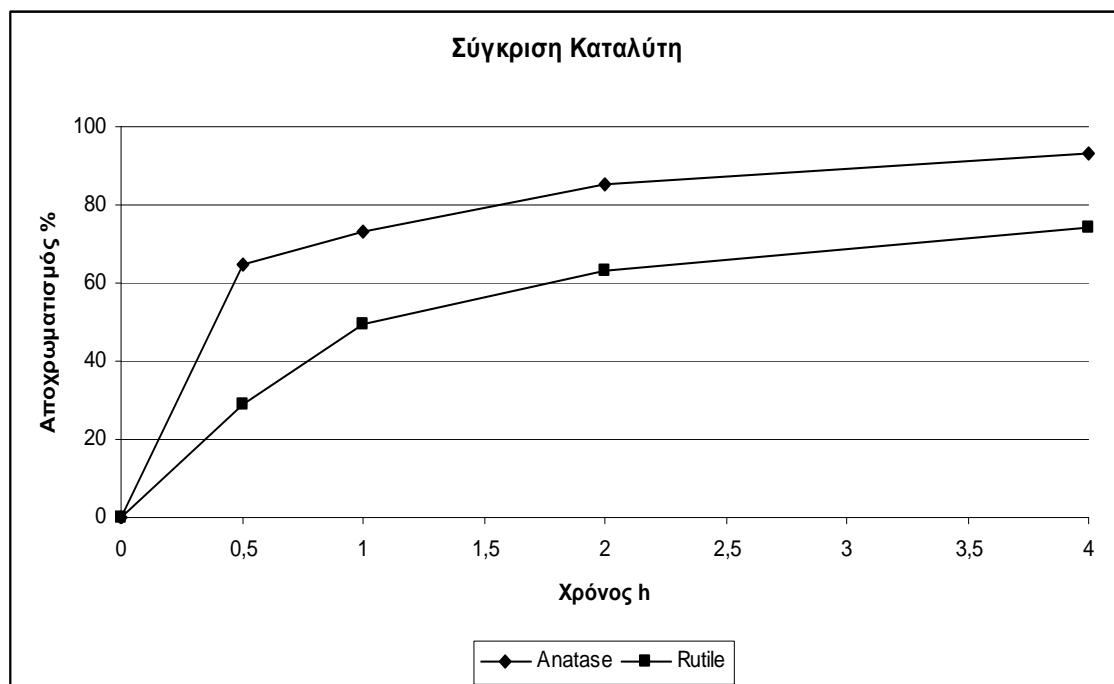
Αναλύσεις Αποτελεσμάτων

Αποτελέσματα Μετρήσεων

Στους πίνακες του Παραρτήματος εμφανίζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων, όπως και οι συνθήκες της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας.

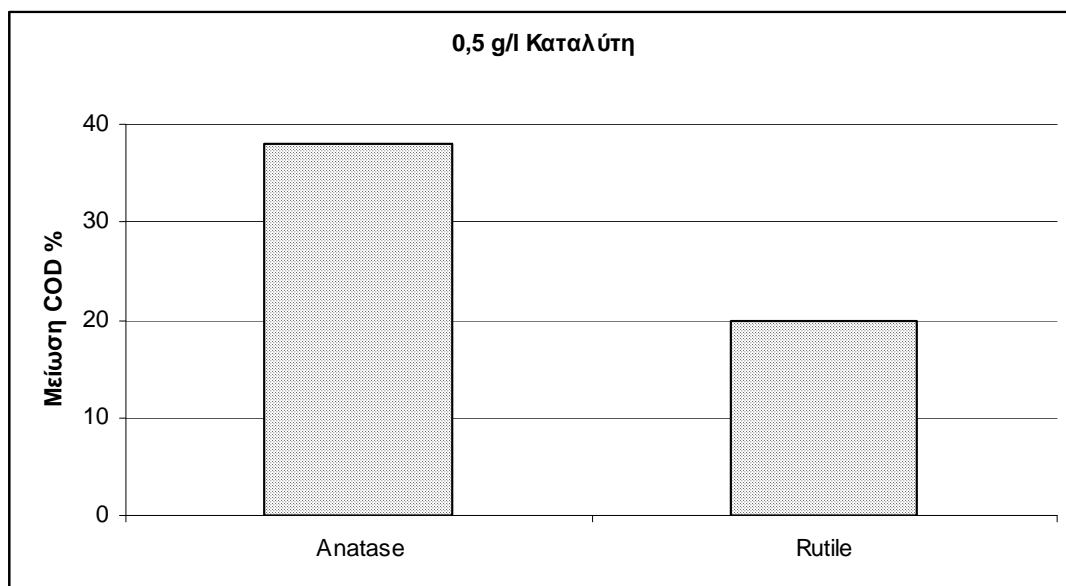
Επιλογή Καταλύτη

Στο Διάγραμμα 3.1 φαίνεται ότι η επίδραση του καταλύτη της μορφής anatase είναι πιο αποτελεσματική σε ότι αφορά τον αποχρωματισμό από αυτόν της μορφής Rutile. Η τιμή του ποσοστού αποχρωματισμού της μορφής anatase φτάνει στο 93% ενώ αυτό της μορφής rutile στο 75% μετά από ακτινοβολήση τεσσάρων ωρών.



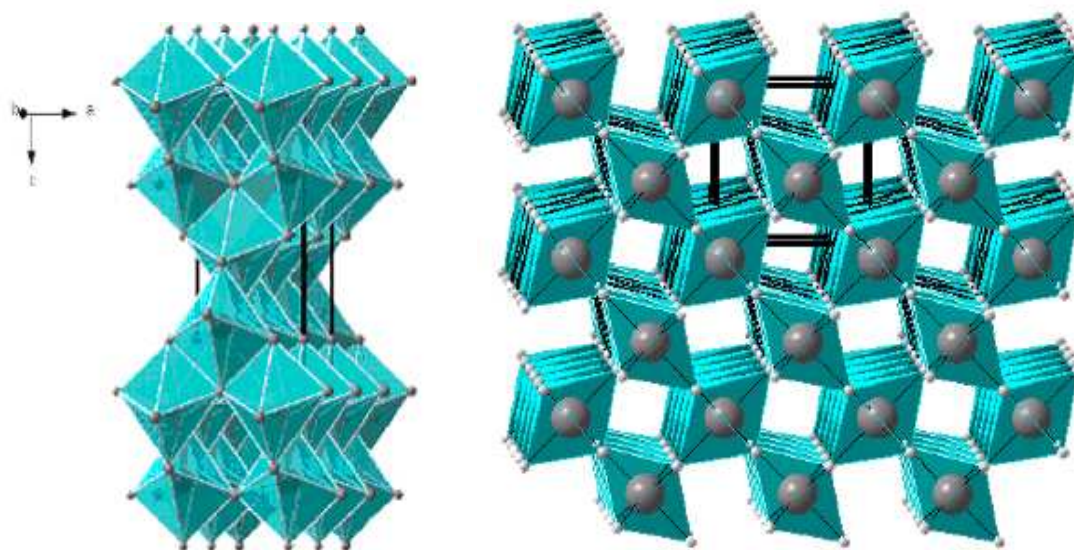
Διάγραμμα 0.1 Σύγκριση ποσοστού Αποχρωματισμού για καταλύτες της μορφής Anatase και Rutile

Η τιμή του ποσοστού μείωσης του COD για τον καταλύτη της μορφής anatase είναι 38% ενώ της μορφής rutile είναι 20% (Διάγραμμα 3.2).



Διάγραμμα 0.2 Σύγκριση ποσοστού μείωσης COD για καταλύτες της μορφής Anatase και Rutile

Ο καταλύτης της μορφής rutile αποδείχτηκε λιγότερο δραστήσιος από αυτόν της μορφής anatase και για τον αποχρωματισμό και για την μείωση του COD. Γι' αυτόν το λόγο χρησιμοποιήθηκε για τα περαιτέρω πειράματα ο καταλύτης της Tronox A-K-1 anatase TiO_2 .



Εικόνα 0.1 Καταλύτης TiO_2 , Κρυσταλλική μορφή
a)anatase και b)rutile

Σύγκριση Προσρόφησης / Ακτινοβολήσης

Θεωρητικό Υπόβαθρο

Σε αυτήν την παράγραφο αναφέρονται οι βασικοί μηχανισμοί της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Όταν το διάλυμα του καταλύτη ακτινοβολείται με ενέργεια μεγαλύτερη

($E_g=3.2$ eV) από το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (Band Gap Energy, E_g) δημιουργείται η ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band) των ηλεκτρονίων (e_{cb}^-) και η ζώνη σθένους (Valence Band Hole) (h_{vb}^+) (Konstantinou et al., 2004).

Ο καταλύτης TiO_2 στη μορφή anatase ενεργοποιείται από την υπεριώδη ακτινοβολία που αντιστοιχεί στη UVA περιοχή και ειδικότερα σε μήκος κύματος μικρότερο από $\lambda=385$ nm (Parsons, 2004). Τα όρια της περιοχής UVA στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα είναι από 315 nm ως 400 nm. Το μήκος κύματος $\lambda=385$ nm υπολογίζεται από τον τύπο του Planck για $E_g=3.2$ eV, Σταθερά του Planck $h=6,62 \cdot 10^{-34}$ J/s και ταχύτητα του φωτός $c=3 \cdot 10^8$ m/s.

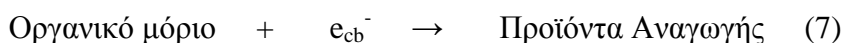
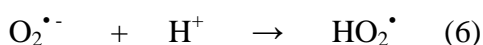
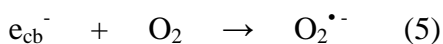
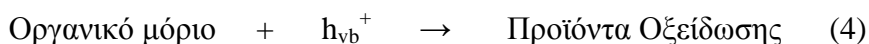
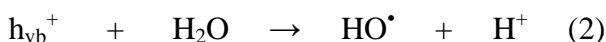
Οι φωτοδημιουργούμενες θετικά φορτισμένες οπές (h_{vb}^+) είτε αντιδρούν με OH^- σε αλκαλικό περιβάλλον ή με το H_2O οξειδώνοντάς τα σε OH^\bullet (Αντιδράσεις 2,3), είτε οξειδώνουν απευθείας τα προσροφούμενα οργανικά μόρια στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα (Αντίδραση 4).

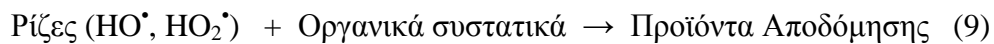
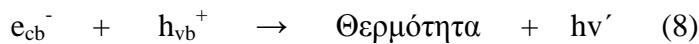
Τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια (e_{cb}^-) μπορούν να μειώσουν το χρώμα και να αντιδράσουν απευθείας με προσροφούμενα οργανικά συστατικά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αναγωγικών αντιδράσεων (Αντίδραση 7). Επίσης αντιδρούν με ηλεκτρονιολήπτες όπως το προσροφούμενο O_2 στην επιφάνεια του καταλύτη ή όπως το διαλυμένο O_2 και τα μετατρέπουν σε ανιονικές ρίζες του υπεροξειδίου $O_2^{\bullet-}$ (Αντιδράσεις 5,6) (Konstantinou et al., 2004).

Έχει σημασία να αναφερθεί ότι παράλληλα με τη δημιουργία φωτοδημιουργούμενων θετικά φορτισμένων οπών (h_{vb}^+) και φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίων (e_{cb}^-) πραγματοποιείται και η επανασύνδεσή τους (Αντίδραση 8). Επειδή όμως η πρώτη αντίδραση είναι πιο γρήγορη, ευνοείται με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη και επικρατεί (Kaneko and Okura, 2002).

Τα OH^\bullet είναι υπεύθυνα για την ετερογενή TiO_2 φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων όπως τα χρώματα (Αντίδραση 9). Η παραγόμενη ρίζα OH^\bullet αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα και οξειδώνει τα περισσότερα αζωχρώματα σε ανόργανα τελικά προϊόντα. Ο ρόλος της αναγωγής στην ετερογενή φωτοκατάλυση έχει σαν αποτέλεσμα την αποδόμηση αρκετών χρωμάτων αλλά όχι στον βαθμό που επιτυγχάνεται με την οξείδωση (Konstantinou et al., 2004).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

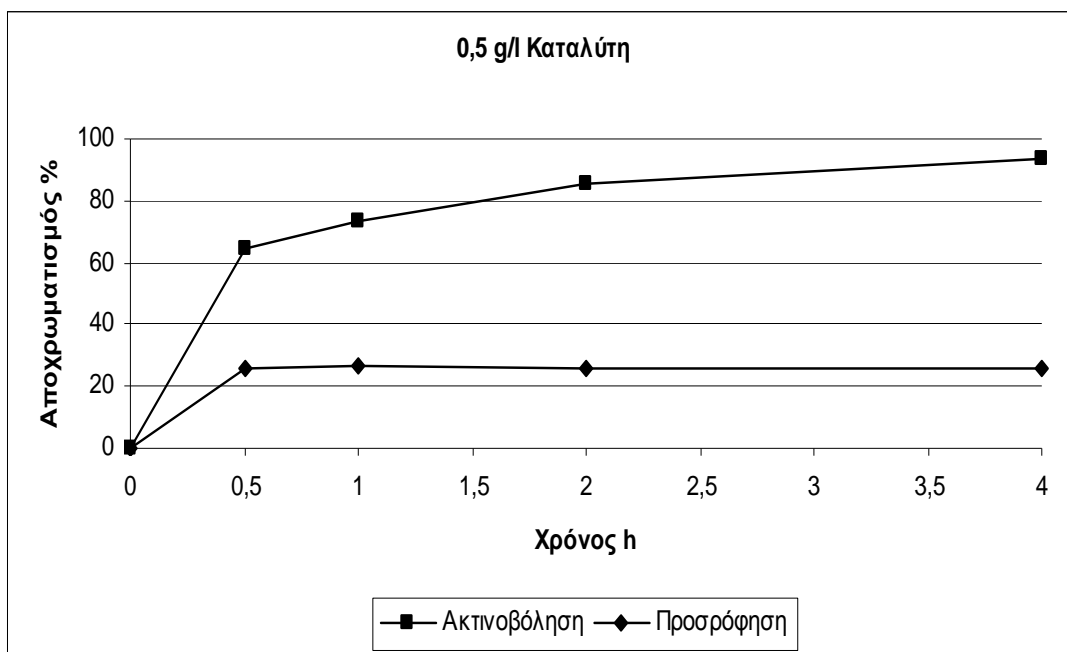




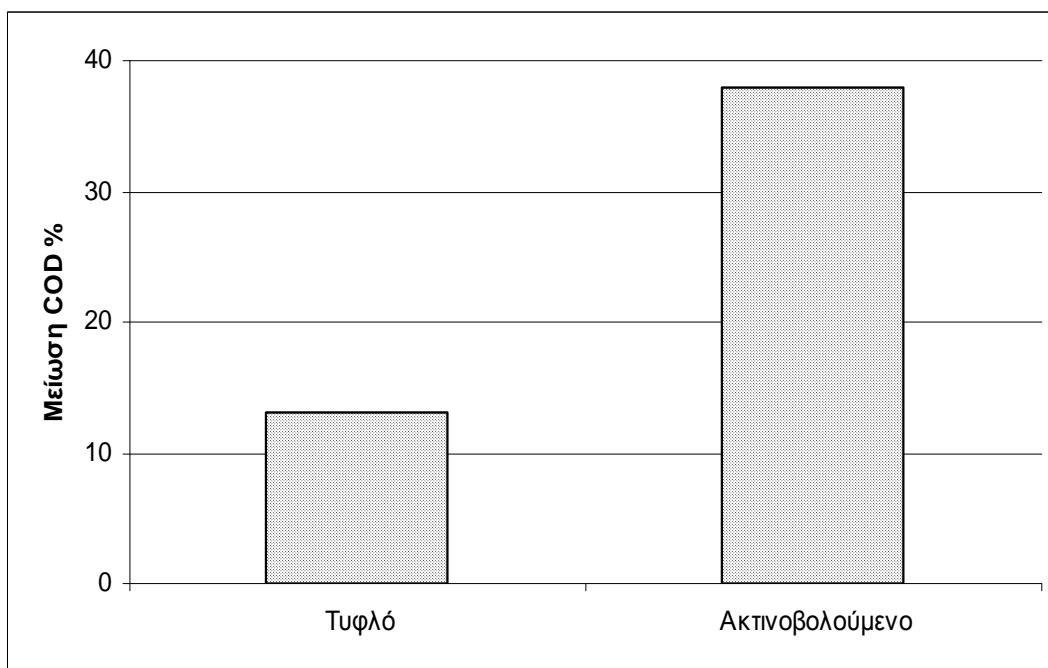
Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στα πειράματα που έγιναν λήφθηκε υπόψη ο παράγοντας της προσρόφησης. Γι' αυτό εξετάστηκε με 'τυφλό' πείραμα ο αποχρωματισμός που προκαλείται στο δείγμα προσθέτοντας καταλύτη αλλά χωρίς ακτινοβολήση αφήνοντάς το να αναδεύεται, για την ίδια διάρκεια πειράματος, στο σκοτάδι (καλυμμένο με αλουμινόχαρτο). Στο Διάγραμμα 3.3, συγκρίνεται η διακύμανση του αποχρωματισμού στο χρόνο πειράματος του δείγματος που ακτινοβολήθηκε και αυτού που έμεινε στο αλουμινόχαρτο. Στο πείραμα ακτινοβολήσης την πρώτη μισή ώρα παρατηρείται ραγδαίος αποχρωματισμός που φτάνει στο 65%. Στη συνέχεια ο αποχρωματισμός συνεχίζεται με σχεδόν σταθερό ρυθμό και καταλήγει στο τέλος του πειράματος στο 93%, ποσοστό ικανοποιητικό για την φωτοκαταλυτική διεργασία. Η συγκέντρωση καταλύτη που επιλέχθηκε να γίνει το 'τυφλό' πείραμα είναι στα 0,5 g/l γιατί θεωρείται αντιπροσωπευτική σύμφωνα με τα αποτελέσματα και χαρακτηρίζεται κρίσιμη. Παρατηρείται ότι ένα ποσοστό, της τάξης του 25%, του αποχρωματισμού οφείλεται στην προσρόφηση του χρώματος από τον καταλύτη. Η προσρόφηση και η ακτινοβολήση είναι διαδικασίες που αλληλοσυμπληρώνονται στην φωτοκατάλυση. Ο καταλύτης προσροφά το δείγμα και με την ακτινοβολήση αποχρωματίζεται για να προσροφηθεί νέο δείγμα. Έτσι εξηγείται γιατί η τιμή του αποχρωματισμού την πρώτη μισή ώρα αυξάνεται και μετά παραμένει σταθερή, ο καταλύτης προσροφά στην αρχή του πειράματος και σταματά γιατί δεν υπάρχει ακτινοβολήση και διάσπαση των προσροφούμενων οργανικών και άρα νέα προσρόφηση.

Οι τιμές της μείωσης του ποσοστού του COD εμφανίζονται στον Διάγραμμα 3.4. Είναι λογική η μεγαλύτερη τιμή του ακτινοβολούμενου δείγματος αλλά υπάρχει και μία αξιόλογη μείωση του 'τυφλού'. Η μείωση αυτή υφίσταται λόγω της προσρόφησης στον καταλύτη και την απομάκρυνση αυτού με φυγοκέντρωση πριν τη μέτρηση του COD.



Διάγραμμα 0.3 Σύγκριση Αποχρωματισμού % Ακτινοβολήσης - Προσρόφησης στη διάρκεια του πειράματος



Διάγραμμα 0.4 Μείωση COD % για Τυφλό και Ακτινοβολούμενο Πείραμα

Επίδραση Αερισμού (Μοριακό Οξυγόνο)

Θεωρητικό Υπόβαθρο

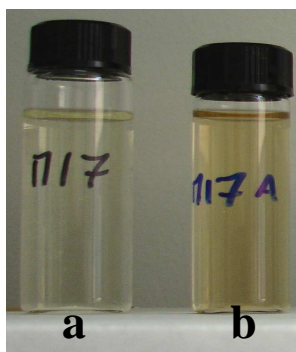
Η ανεπιθύμητη επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην προσροφτικότητα του καταλύτη. Με την παρουσία ενός κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων παράγονται επιπλέον ρίζες και οξειδωτικά οπότε αυξάνεται ο

ρυθμός οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων (Velegraki et al., 2005; Konstantinou et al., 2004).

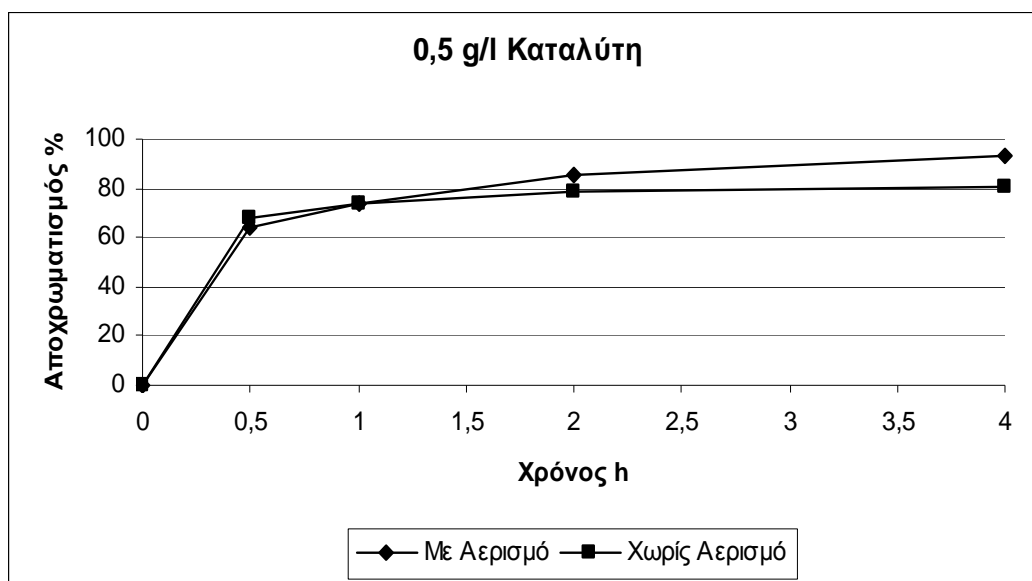
Το μοριακό οξυγόνο αποτελεί τέτοιου είδους δέκτη ηλεκτρονίων και αποτρέπει την επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, και προωθώντας παράλληλα την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου οι οποίες έχουν ιδιαίτερη οξειδωτική επίδραση. Επομένως το μοριακό οξυγόνο επενεργεί αποδοτικά στην φωτοοξειδωτική επεξεργασία των οργανικών ρύπων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (Παπαδάμ Θ., 2005).

Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

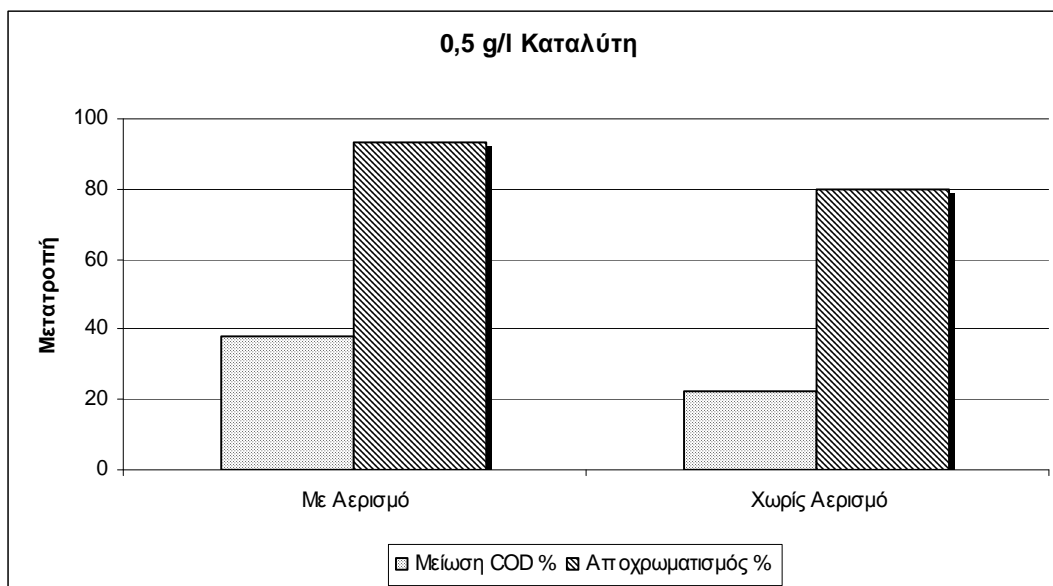
Επιλέχθηκε η επανάληψη του πειράματος με συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/l για να διαπιστωθεί κατά πόσο επηρεάζει ο αερισμός την απόδοση της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.6 η μείωση του COD με αερισμό είναι 38% ενώ χωρίς αερισμό είναι 22,5%. Η ίδια τάση παρατηρείται και για τον αποχρωματισμό (Διάγραμμα 3.5). Το ποσοστό αποχρωματισμού για το πείραμα με αερισμό ανέρχεται στο 93% ενώ για το πείραμα χωρίς αερισμό το ποσοστό είναι 80% (Εικόνα 3.2). Είναι αντιληπτό ότι ο αερισμός (προσθήκη μοριακού οξυγόνου) βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης, ιδιαίτερα την απομάκρυνση των οργανικών παράλληλα όμως επιδρά αισθητά και στον αποχρωματισμό.



Εικόνα 0.2 Τελικά δείγματα πειραμάτων α) Με αερισμό και β) Χωρίς Αερισμό



Διάγραμμα 0.5 Πορεία του ποσοστού του Αποχρωματισμού στη διάρκεια του πειράματος



Διάγραμμα 0.6 Σύγκριση ποσοστού μετατροπής COD και Αποχρωματισμού για πειράματα με και χωρίς Αερισμό

Επίδραση της Συγκέντρωσης του Καταλύτη

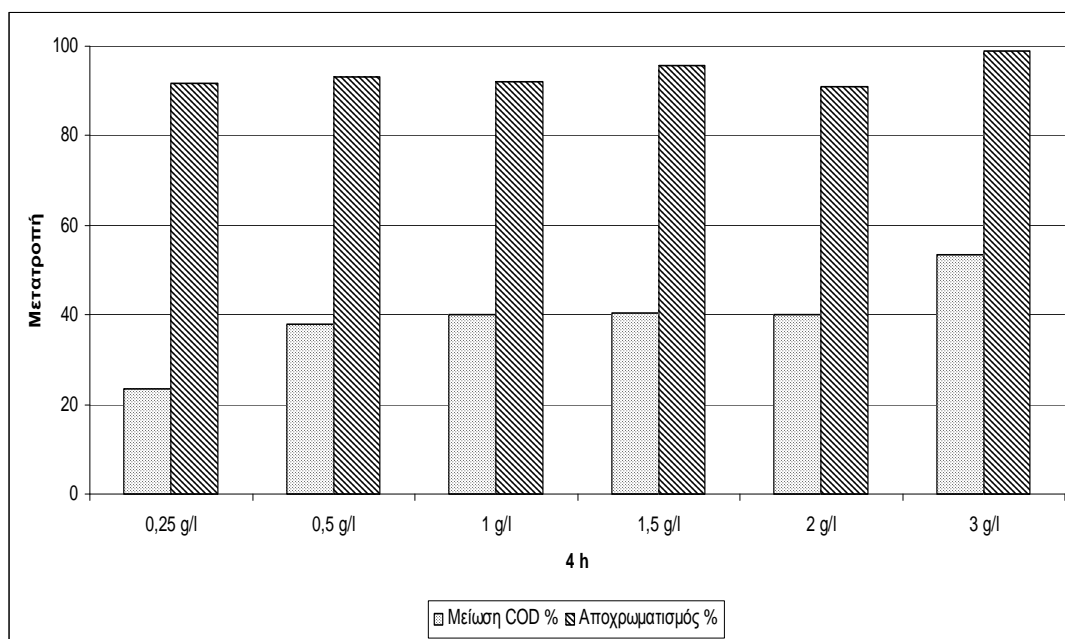
Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη είναι σημαντική και επηρεάζει σημαντικά την φωτοκαταλυτική διεργασία. Η διάσπαση του χρώματος και η αποδόμηση των οργανικών ευνοούνται με την αύξηση της συγκέντρωσης (Παπαδάμ Θ., 2005). Έχει όμως διαπιστωθεί, σε αρκετές μελέτες, ότι πάνω από ένα όριο στην τιμή της συγκέντρωσης του καταλύτη ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και η διάσπαση του χρώματος σταθεροποιούνται και γίνονται ανεξάρτητοι από συγκέντρωση του καταλύτη, φτάνοντας σε ένα plateau (Hermann, 2005; Konstantinou et al., 2004). Με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δημιουργούνται μεν περισσότερα ενεργά κέντρα στο διάλυμα αλλά γίνεται δυσκολότερη η διείσδυση της υπερϊώδους ακτινοβολίας εξαιτίας της αδιαφάνειας του διαλύματος και της δημιουργίας συσσωματωμάτων. Το γεγονός αυτό συντελεί στη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας του καταλύτη και άρα στην μείωση της φωτοαπορρόφησης και της προσρόφησης του χρώματος (Neppolian et al., 2002; Konstantinou et al., 2004). Η τιμή της κρίσιμης συγκέντρωσης του καταλύτη εξαρτάται από παράγοντες όπως τη γεωμετρία του αντιδραστήρα, τις συνθήκες λειτουργίας του φωτοαντιδραστήρα, το μήκος κύματος και την ένταση της λάμπας UV και αντιστοιχεί στο σημείο που η καταλυτική επιφάνεια είναι πλήρως κορεσμένη (Konstantinou et al., 2004).

Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στα πειράματα που έγιναν χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις καταλύτη από 0,25 g/l έως 3 g/l, για τέσσερις ώρες ακτινοβολήση, και μετρήθηκαν η μείωση του COD και ο αποχρωματισμός. Στην μικρότερη τιμή συγκέντρωσης καταλύτη (0,25 g/l) η μείωση του COD μετρήθηκε στο 23% και αποχρωματισμός στο 91%. Αυξάνοντας την συγκέντρωση στα 0,5 g/l παρατηρήθηκε βελτίωση στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με τιμή μείωσης του COD στο 38% και ποσοστό αποχρωματισμού στο 93%. Σε κάθε επόμενη αύξηση διαπιστώθηκε ότι οι τιμές της μείωσης του COD και του

Αποχρωματισμού παρέμειναν πρακτικά σταθερές. Στα 3 g/l συγκέντρωση καταλύτη η μείωση του COD έφτασε το 53% και ο αποχρωματισμός ήταν σχεδόν πλήρης στο 99%. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η κρίσιμη συγκέντρωση είναι 0,5 g/l γιατί στις συγκεντρώσεις 1 g/l, 1,5 g/l και 2 g/l παρατηρείται το plateau.

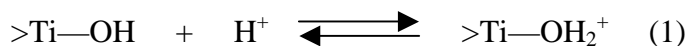


Διάγραμμα 0.7 Ποσοστό Μείωσης COD και Αποχρωματισμού για διάφορες τιμές στη συγκέντρωση του καταλύτη

Επίδραση της Μεταβολής του pH

Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος είναι πολύ σημαντική παράμετρος στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η αλλαγή του pH επηρεάζει το φορτίο της επιφάνειας του καταλύτη (Αντιδράσεις 1,2) και κατά συνέπεια την προσροφητικότητα των χρωστικών μορίων σε αυτόν.



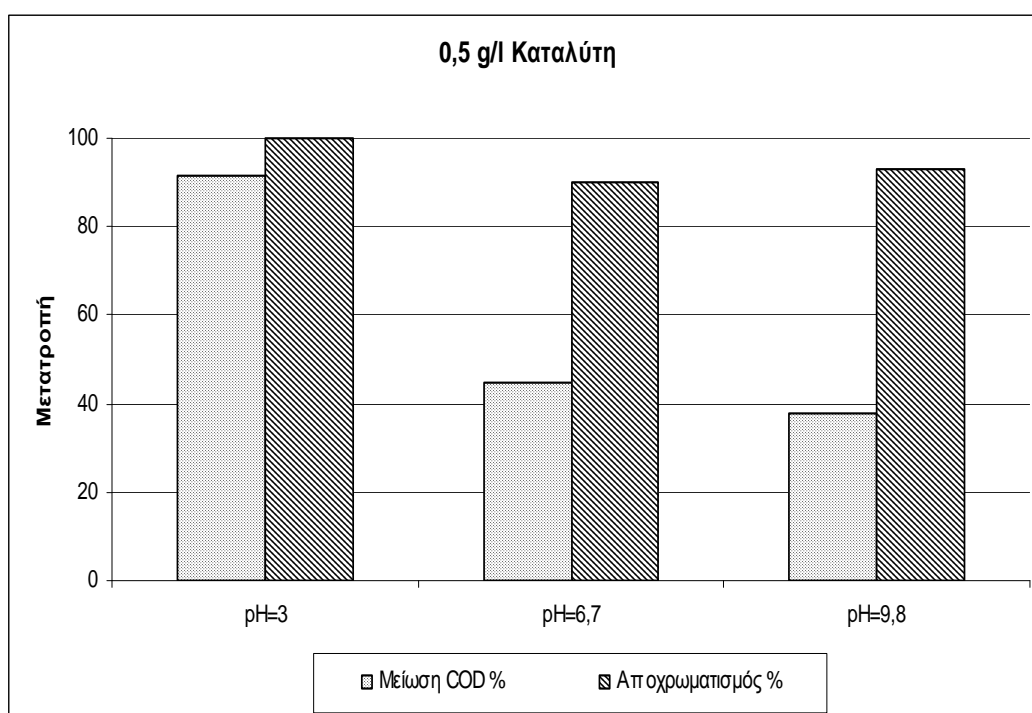
Για τον καταλύτη TiO_2 το ισοηλεκτρικό σημείο pH_{zpc} , σημείο με φορτίο μηδέν, είναι στο 6,5 (Grzechulska et al., 2002). Οπότε για τιμές του pH κάτω του 6,5 η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά ενώ για υψηλότερες τιμές φορτίζεται αρνητικά. Έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο η σύσταση του αποβλήτου. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των οργανικών είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των χρωστικών ουσιών. Όμως το έντονο χρώμα των ουσιών αυτών καθιστούν εξίσου σημαντική την απομάκρυνσή τους. Από τις χρωστικές σε μεγαλύτερη συγκέντρωση βρίσκονται η Remazol Black B, η Cibacron Black WNN και η Remazol Red RB που έχουν σουλφονικές ($-\text{SO}_3^-$) και ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$) ομάδες, όπως και η πλειοψηφία των χρωστικών στο απόβλητο, που όταν βρίσκονται σε διαλυτή μορφή φορτίζονται αρνητικά. Λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στην επιφάνεια του καταλύτη και

στις χρωστικές παρατηρείται μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του καταλύτη όταν το pH είναι όξινο (Konstantinou et al., 2004).

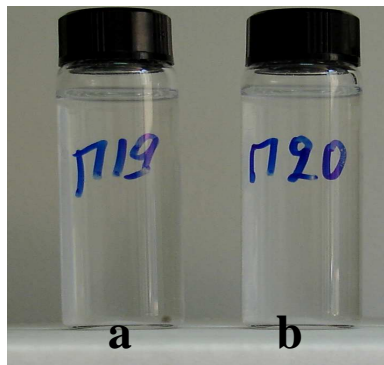
Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Ο κύριος όγκος των πειραμάτων έγιναν στο φυσικό pH του αποβλήτου που είναι 9,8. Η αλλαγή του pH στο αρχικό διάλυμα έγινε στις τιμές 6,7 και 3 με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/l. Στο Διάγραμμα 3.8 φαίνεται η επίδραση της αλλαγής του pH στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Οι τιμές του ποσοστού της μετατροπής του χρώματος και της μείωσης του COD είναι πολύ μεγάλες σε όξινο περιβάλλον (pH=3), όπως αναμενόταν, και φτάνουν στο 100% ο αποχρωματισμός και στο 92% η μείωση του COD. Σε pH=6,7 του αρχικού διαλύματος του αποβλήτου, κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο, η απόδοση είναι στα ίδια περίπου επίπεδα με αυτήν σε φυσικό pH, αποχρωματισμός 90% και 93% αντίστοιχα και μείωση του COD 45% και 38% αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό είναι λογικό γιατί το φορτίο στην επιφάνεια του καταλύτη για pH=6,7 είναι θεωρητικά ουδέτερο, οπότε και δεν υπάρχει κανενός είδους έλξη στα μόρια των χρωστικών ουσιών.

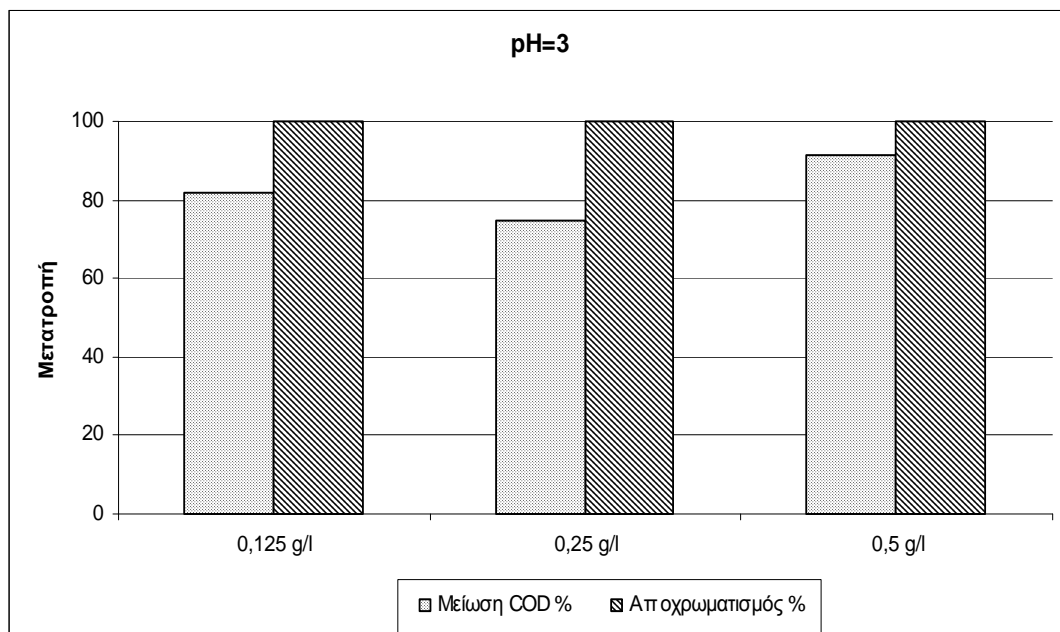
Εκτενέστερα μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική διεργασία στο όξινο περιβάλλον με αλλαγή στη συγκέντρωση του καταλύτη (Διάγραμμα 3.9). Ακόμα και για μικρές ποσότητες καταλύτη (0,125 g/l) ο αποχρωματισμός ήταν πλήρης και η μείωση του COD στο 80%. Στην εικόνα 3.3 φαίνεται το χρώμα των τελικών δειγμάτων από πειράματα που το αρχικό τους pH ήταν 3.



Διάγραμμα 0.8 Μετατροπή COD και Χρώματος pH 3, 6.7 & 9.8 σε συγκέντρωση καταλύτη 0.5 g/l

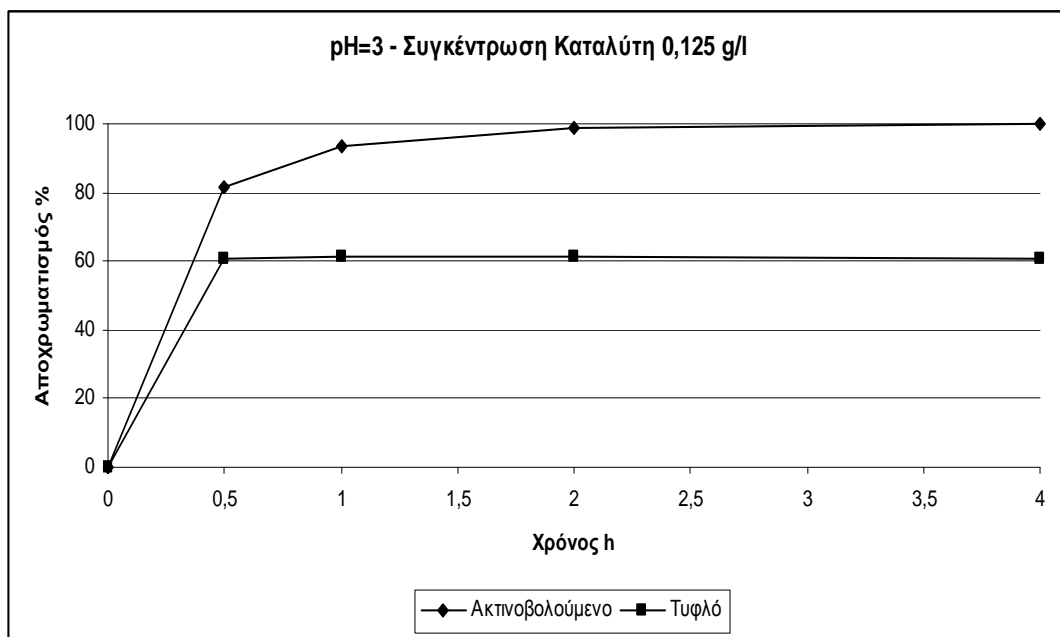


Εικόνα 0.3 Τελικά δείγματα πειραμάτων με $\text{pH}=3$ και συγκέντρωση καταλύτη α) $0,5 \text{ g/l}$ και β) $0,25 \text{ g/l}$



Διάγραμμα 0.9 Ποσοστό Μετατροπής COD και Χρώματος για συγκεντρώσεις καταλύτη 0.125 g/l , 0.25 g/l και 0.5 g/l σε $\text{pH}=3$

Στο Διάγραμμα 3.10 φαίνεται η προσροφητική ικανότητα του καταλύτη σε όξινο περιβάλλον. Το τυφλό πείραμα αποχρωματίζει (προσροφά) σε ποσοστό 61% όταν σε προηγούμενα πειράματα σε φυσικό pH (Παράγραφος 3.3.2) η προσρόφηση ήταν στο 25% περίπου.

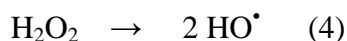
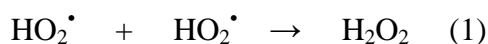


Διάγραμμα 0.10 Ποσοστό Αποχρωματισμού ακτινοβολούμενου και μη πειράματος

Επίδραση Προσθήκης Υπεροξειδίου του Υδρογόνου

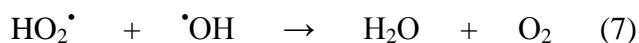
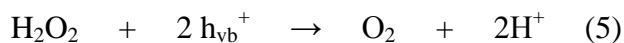
Θεωρητικό Υπόβαθρο

Έχει ήδη αναφερθεί (Παράγραφος 3.3.1) ότι τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια (e_{cb}^-) αντιδρούν με τα προσροφούμενα μόρια οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη και δημιουργούνται ρίζες υπεροξυδίου (HO_2^\bullet). Οι ρίζες αυτές δημιουργούν απευθείας υπεροξείδιο του υδρογόνου (Αντίδραση 1) το οποίο μετατρέπεται σε ρίζες υδροξυλίου (Αντιδράσεις 2,3,4).



Οι ενεργές ενδιάμεσες ρίζες $^\bullet OH$ που δημιουργούνται από την οξείδωση έχουν διπλή λειτουργία: ως ισχυρά αυτόνομα οξειδωτικά και ως ηλεκτρονιολήπτες. Επιπλέον εμποδίζουν την επανασύνδεση οπών – ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη (Konstantinou et al., 2004).

Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επηρεάζει την φωτοκαταλυτική απόδοση. (Velgraki et al., 2005; Konstantinou et al., 2004) Όπως φαίνεται και από τις αντιδράσεις οι παραγόμενες ρίζες $^\bullet OH$ ευνοούν την απόδοση. Όμως η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχει ανασταλτική λειτουργία για την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (Αντιδράσεις 5,6,7) (Daneshvar et al., 2003).



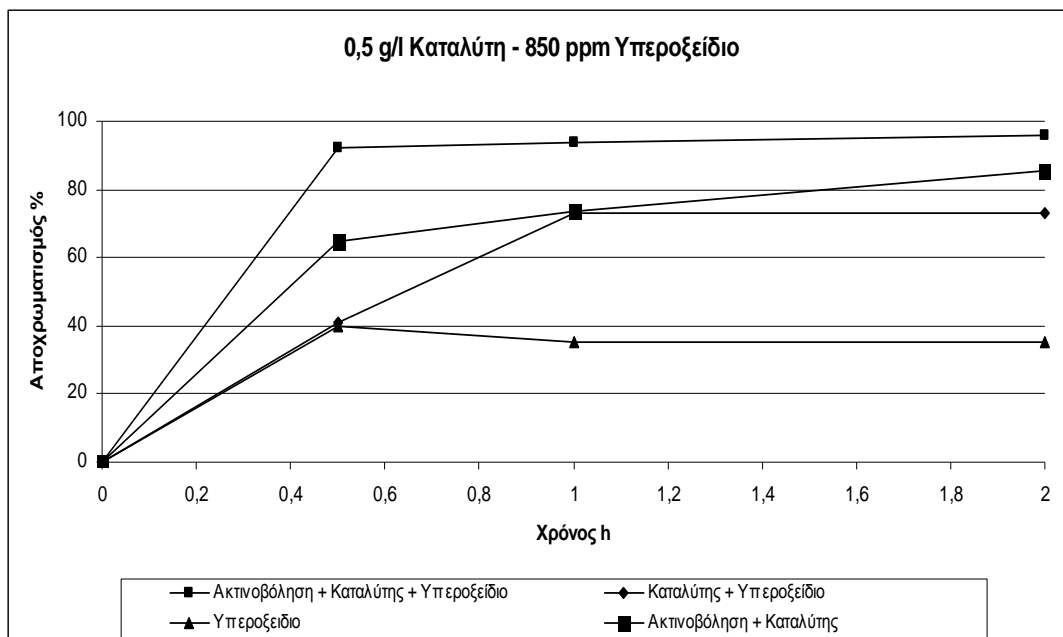
Όπως παρατηρείται στις αντιδράσεις και οι ρίζες $\cdot\text{OH}$ και οι θετικά φορτισμένες οπές h_{vb}^+ που αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά για τις βαφές λειτουργούν ανασταλτικά για μεγάλες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου. Επιπλέον το υπεροξείδιο του υδρογόνου προσροφάται στον καταλύτη και μειώνει την καταλυτική δυνατότητα (Konstantinou et al., 2004). Υπάρχει μία βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη που πάνω από αυτή μειώνεται η φωτοκαταλυτική αποδόμηση (Velgraki et al., 2005).

Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στο Διάγραμμα 3.11 φαίνεται ο αποχρωματισμός κατά τη διάρκεια του πειράματος για διαλύματα με :

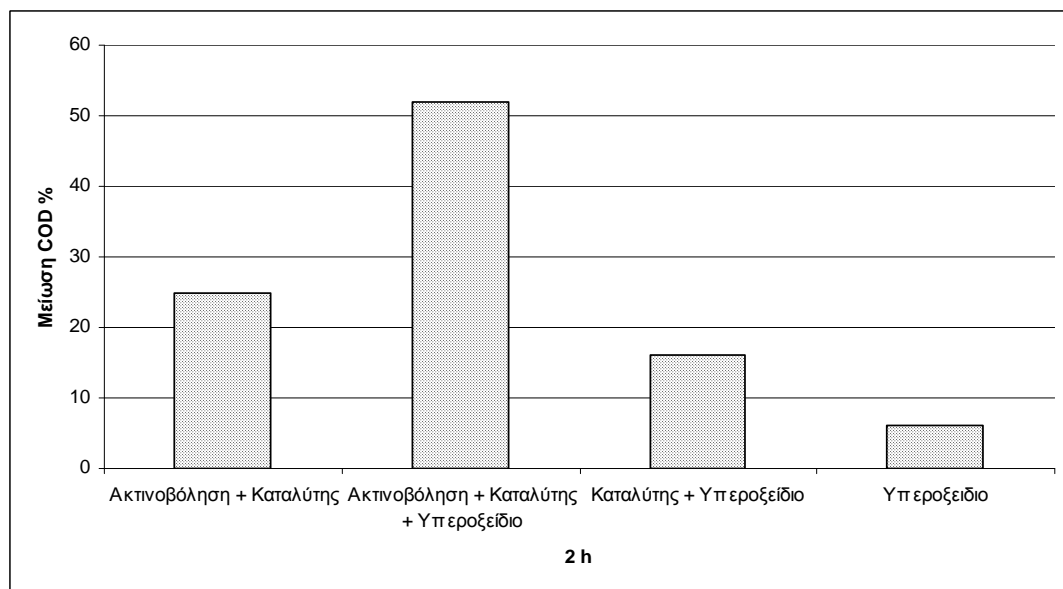
- i. Υπεροξείδιο του υδρογόνου συγκέντρωσης 850 ppm και καταλύτη TiO_2 συγκέντρωσης 0,5 g/l. (Ακτινοβόληση)
- ii. Καταλύτη TiO_2 συγκέντρωσης 0,5 g/l. (Ακτινοβόληση)
- iii. Υπεροξείδιο του υδρογόνου συγκέντρωσης 850 ppm και καταλύτη TiO_2 συγκέντρωσης 0,5 g/l. (Χωρίς Ακτινοβόληση)
- iv. Υπεροξείδιο του υδρογόνου συγκέντρωσης 850 ppm. (Χωρίς Ακτινοβόληση)

Παρατηρείται ότι στο πείραμα με την προσθήκη μόνο υπεροξειδίου του υδρογόνου χωρίς ακτινοβόληση υπάρχει αποχρωματισμός της τάξης του 40% που οφείλεται σε διάσπαση του χρώματος χωρίς καταλυτική αντίδραση. Όταν προστίθεται και καταλύτης (χωρίς ακτινοβόληση) αυξάνεται ο αποχρωματισμός στο 73% λόγω της προσρόφησης των μορίων της βαφής στον καταλύτη. Τέλος, η παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και καταλύτη σε ακτινοβολούμενο πείραμα προκαλεί σχεδόν πλήρη αποχρωματισμό που φτάνει το 96% και είναι μεγαλύτερος από το 85% του ακτινοβολούμενου διαλύματος χωρίς υπεροξείδιο.

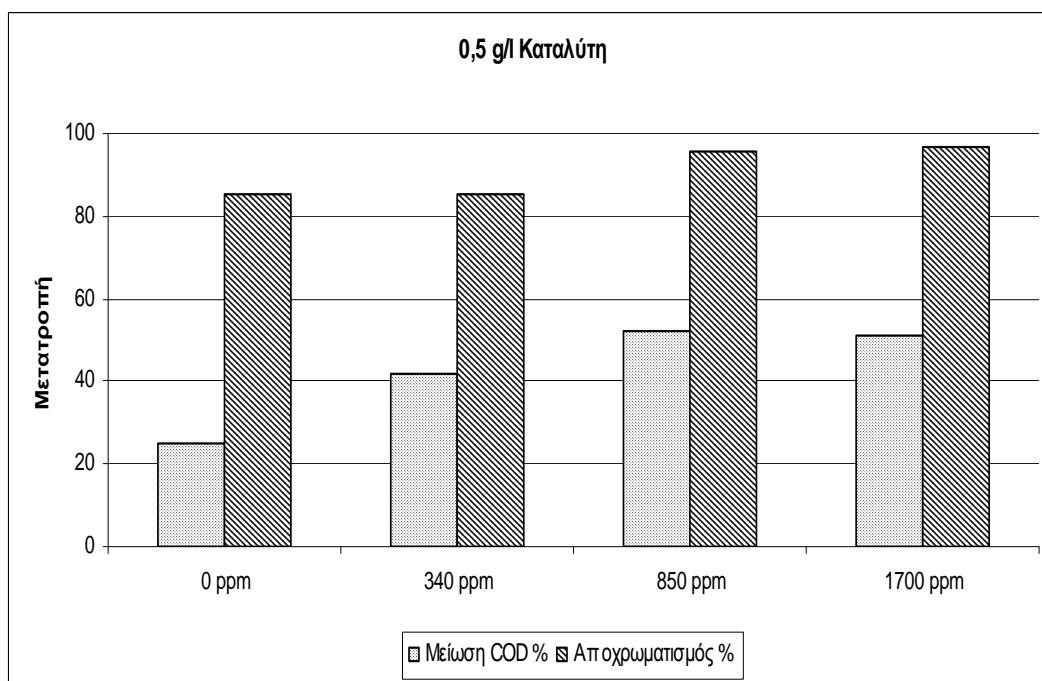


Διάγραμμα 0.11 Αποχρωματισμός στη διάρκεια του πειράματος με συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/l και συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 850 ppm

Το ποσοστό μείωση του COD (Διάγραμμα 3.12) των παραπάνω διαλυμάτων ακολουθεί παρόμοια διαβάθμιση με αυτό του αποχρωματισμού. Το διάλυμα με υπεροξειδίο του υδρογόνου, καταλύτη και ακτινοβόληση έχει ποσοστό μείωσης 52% ενώ αυτό χωρίς υπεροξειδίο 25%. Επίσης το ποσοστό μείωσης των διαλυμάτων καταλύτης + υπεροξειδίο και υπεροξειδίο είναι αντίστοιχα στο 16% και στο 6%.

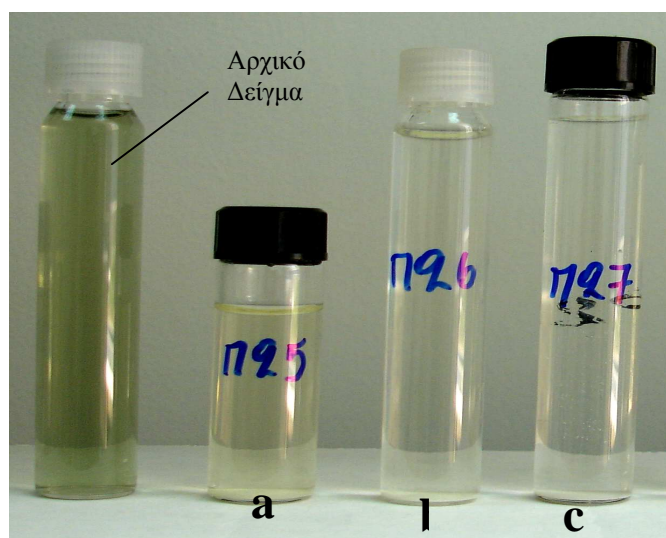


Διάγραμμα 0.12 Ποσοστό Μείωσης του COD



Διάγραμμα 0.13 Ποσοστό Μετατροπής COD και Χρώματος για συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου 0 ppm, 340 ppm, 850 ppm και 1700 ppm σε συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/l και διάρκεια πειράματος 2 h

Στα πειράματα η οριακή τιμή της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι στα 1700 ppm γι' αυτό και μελετήθηκε η προσθήκη για συγκεντρώσεις από 0 ppm έως 1700 ppm. Η τιμή της συγκέντρωσης του καταλύτη παρέμεινε σταθερή στα 0,5 g/l. Στο Διάγραμμα 3.13 παρατηρείται αύξηση της μετατροπής του COD όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και σταθεροποιείται στα 1700 ppm στο 51%. Όμοια και για τον αποχρωματισμό παρατηρείται αύξηση μέχρι τα 850 ppm και σταθεροποιείται στα 1700 ppm περίπου στο 96% (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 0.4 Τελικά δείγματα πειραμάτων με συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/l και συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου a) 340 ppm b) 850 ppm και c) 1700 ppm

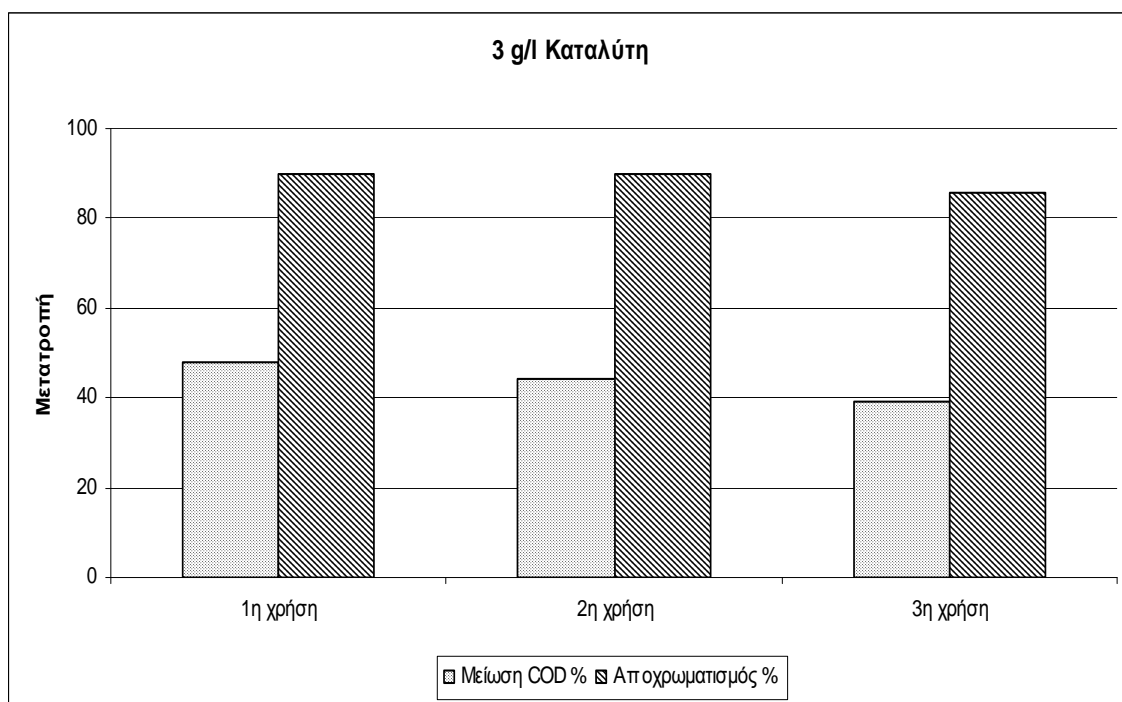
Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη

Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η περίπτωση της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία θεωρείται πολύ σημαντική (Doll and Frimmel 2005; Fernandez-Ibanez et al., 2003; Reutergardh and Iangphasuk 1997) για την μείωση του λειτουργικού κόστους της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Η αναφερόμενη απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται, ως ένα βαθμό, στη μετατροπή της μορφής anatase στη μορφή rutile με την επίδραση της ακτινοβολίας (Dominguez et al., 1998). Η μορφή rutile είναι λιγότερο ενεργή από την anatase όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 3.2.

Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Επιλέχθηκε μεγάλη ποσότητα καταλύτη 3 g/l για να εξασφαλιστεί έστω και η μικρή απώλεια κατά την διαδικασία της ανάκτησης. Τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στο Διάγραμμα 3.14 δείχνουν ότι οι αποδόσεις του αποχρωματισμού και της μετατροπής των οργανικών είναι ικανοποιητικές παρόλο που μειώνονται οριακά με τις χρήσεις. Ο αποχρωματισμός από 90% πέφτει στο 86% και η μετατροπή των οργανικών από το 48% στο 40% που δείχνει ότι οι τιμές είναι πρακτικά σταθερές.



Διάγραμμα 0.14 Ποσοστό Μετατροπής του COD και του Χρώματος για τρεις χρήσεις Καταλύτη

Ηλιακά Πειράματα

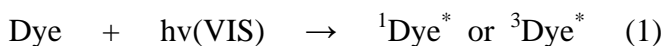
Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία με ηλιακή ακτινοβολία μειώνει το λειτουργικό κόστος της διεργασίας (Bahnemann, 2004). Η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποδοτικά αντί της τεχνητής ακτινοβολίας με UV λάμπα, που απαιτεί σημαντική ενέργεια.

Η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιεί δύο μηχανισμούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης (Ακτινοβολία UVA και Ορατή Ακτινοβολία). Ο πρώτος, οφείλεται στο γεγονός ότι το 3 με 5% της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης είναι ακτινοβολία UVA (Ljubas, 2005). Η ανάλυση του μηχανισμού UVA ακτινοβολίας έχει αναφερθεί στην παράγραφο 3.3.1.

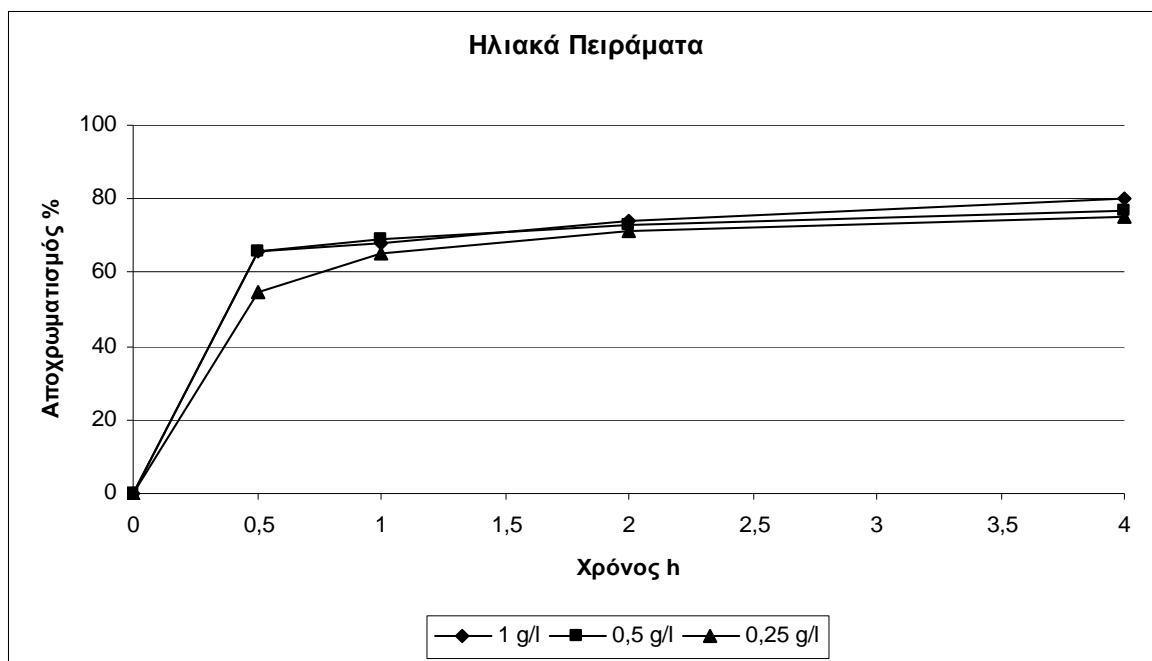
Η ορατή ακτινοβολία χρησιμοποιεί διαφορετικό μηχανισμό αποδόμησης των αζοχρωμάτων. Η ορατή ακτινοβολία αναφέρεται σε μήκος κύματος μεγαλύτερο από 420 nm και ο μηχανισμός ονομάζεται φωτοευαισθητοποίηση (photosensitized oxidation) (Konstantinou et al., 2004; Styliadi et al., 2003; Bauer et al., 2001).

Όταν οι χρωστικές ουσίες ακτινοβοληθούν λειτουργούν ως φωτοευαισθητοποιητές και μετατρέπονται σε ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις απλής ή τριπλής μορφής (Αντίδραση 1). Στη συνέχεια γίνεται μεταφορά από την ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση των χρωστικών στη ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band) του TiO_2 και οι χρωστικές μετατρέπονται σε κατιονικές ρίζες $\text{Dye}^{\bullet+}$ (Αντίδραση 2) με δυνατότητα αποδόμησης (Αντίδραση 4). Ταυτόχρονα παράγονται στη ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band) του TiO_2 ηλεκτρόνια (e_{cb}^-) που αντιδρούν με τρόπο που έχει ήδη περιγραφεί στην παράγραφο 3.3.1 (Αντίδραση 3).

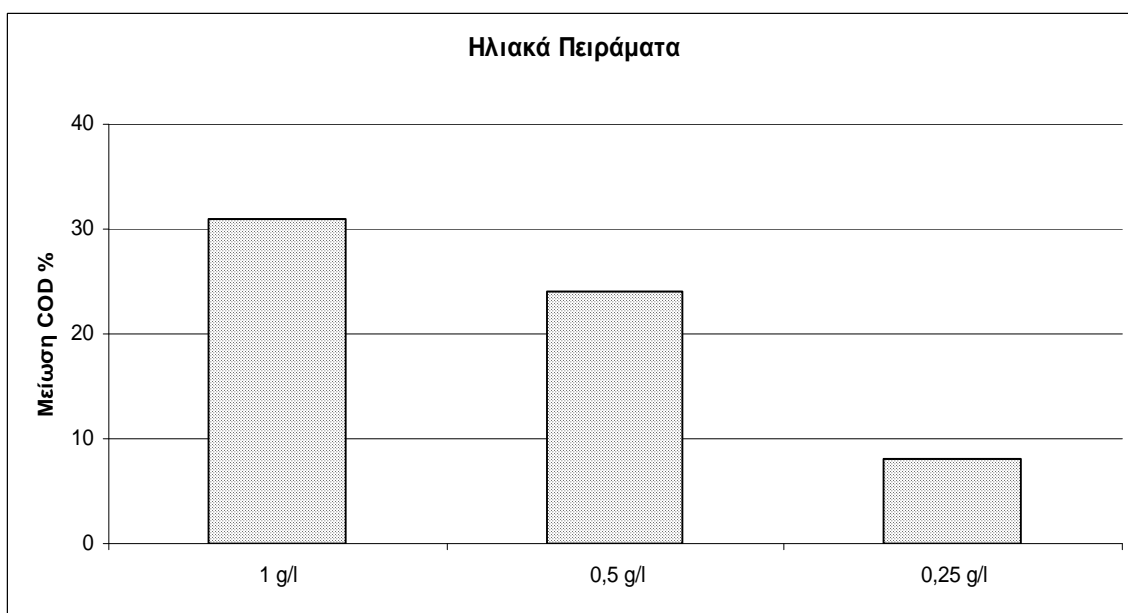


Ανάλυση και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Ο αποχρωματισμός που επιτεύχθηκε, με τα ηλιακά πειράματα, ήταν αξιόλογος και έφτανε περίπου στο 80% μετά από 4 ώρες ακτινοβολίας όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.15. Παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν προκαλεί σοβαρή διαφορά στην τιμή του αποχρωματισμού. Αντίθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη αποδίδει καλύτερα στη διάσπαση των οργανικών. Το ποσοστό μείωσης του COD για συγκέντρωση καταλύτη 1 g/l είναι 31% (Διάγραμμα 3.16) κοντά στο ποσοστό μείωσης του COD του ίδιου πειράματος με τεχνητή ακτινοβολία (38%). Ενώ η μείωση του COD για συγκεντρώσεις καταλύτη 0,5 g/l και 0,25 g/l πέφτει στο 24% και 8% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 0.15 Ποσοστό Αποχρωματισμού Ηλιακών πειραμάτων με συγκέντρωση καταλύτη 1 g/l, 0.5 g/l και 0.25 g/l

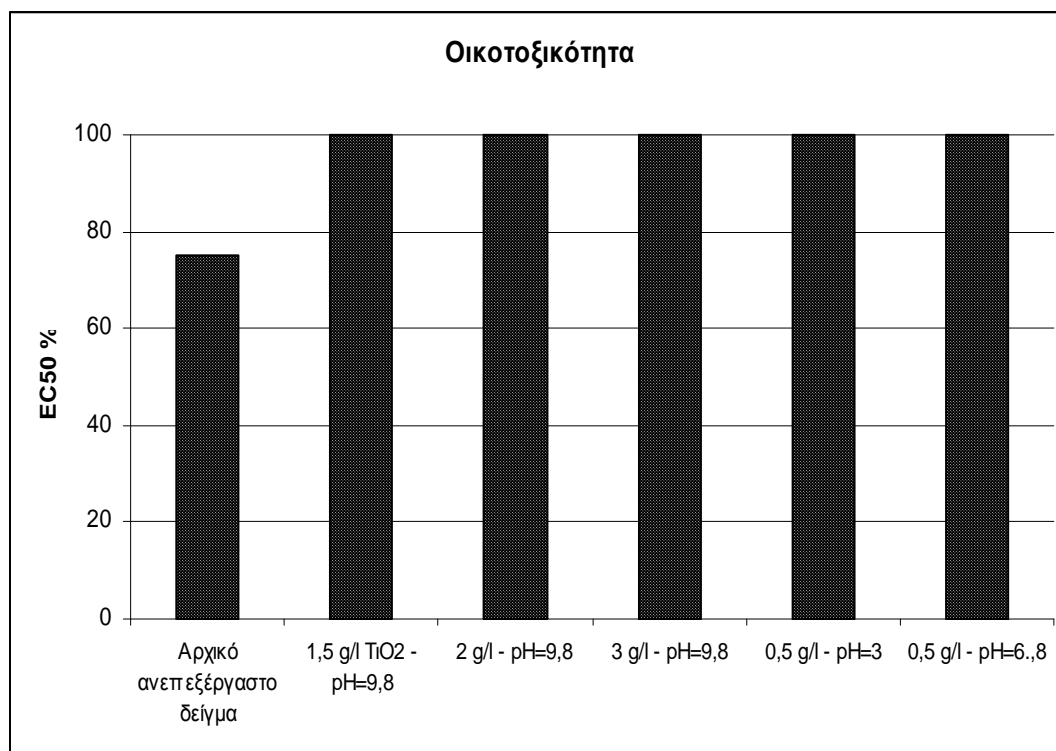


Διάγραμμα 0.16 Ποσοστό Μείωσης του COD Ηλιακών πειραμάτων με συγκέντρωση καταλύτη 1 g/l, 0.5 g/l και 0.25 g/l

Επίδραση της Φωτοκαταλυτικής Διεργασίας στην Οικοτοξικότητα

Η πιθανότητα της δημιουργίας περισσότερο τοξικών υποπροϊόντων, με την φωτοκαταλυτική επεξεργασία, από το αρχικό δείγμα μελετήθηκε με τις μετρήσεις οικοτοξικότητας. Στο Διάγραμμα 3.17 παρατηρείται ότι το αρχικό δείγμα ήταν μερικώς οικοτοξικό με τιμή EC_{50} στο 75%. Τα υπόλοιπα επεξεργασμένα δείγματα, για διάφορες

συνθήκες, φαίνεται ότι είναι μη τοξικά με EC_{50} στο 100%. Αποδεικνύεται έτσι ότι η φωτοκαταλυτική διεργασία αντιμετωπίζει πλήρως την οικοτοξικότητα.



Διά

γρμμα 0.17 Οικοτοξικότητα δειγμάτων πριν και μετά την φωτοκαταλυτική διεργασία

Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διεργασία και οι συνθήκες που την ευνοούν. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν συνοψίζονται παρακάτω:

- i. Η φωτοκαταλυτική διεργασία με χρήση τεχνητής ακτινοβολίας UVA επιφέρει πλήρη αποχρωματισμό και σημαντική μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων υφαντουργίας που περιέχουν ενεργές χρωστικές ουσίες, ανόργανα και διάφορα οργανικά συστατικά. Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τις συνθήκες διενέργειάς της και οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η επιλογή του καταλύτη, η ύπαρξη αερισμού, η συγκέντρωση του καταλύτη, η ρύθμιση του pH και η προσθήκη υδροξειδίου του υδρογόνου.
- ii. Ο καταλύτης TiO_2 της κρυσταλλικής μορφής anatase είναι πιο ενεργός από αυτόν της μορφής rutile.
- iii. Η προσθήκη μοριακού οξυγόνου βελτιώνει τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.
- iv. Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη αυξάνει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας μέχρι ένα όριο συγκέντρωσης όπου και δημιουργείται ισορροπία.
- v. Η διενέργεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε όξινο περιβάλλον ($\text{pH}=3$) βελτιώνει σημαντικά την απόδοσή της, ενώ σε ουδέτερο περιβάλλον ($\text{pH}=6,7$) δίνει όμοια αποτελέσματα με αυτά του φυσικού pH των αποβλήτων.
- vi. Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου βοηθά την φωτοκαταλυτική οξείδωση και επιδρά θετικά στον αποχρωματισμό και την μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων.
- vii. Η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη αποτελεί μία οικονομική και ταυτόχρονα αποδοτική διαδικασία που έχει πολλές δυνατότητες χρήσης από βιομηχανικές μονάδες υφαντουργίας.
- viii. Η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας αντί της τεχνητής παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα στον αποχρωματισμό και τη μείωση του COD και παράλληλα καθιστά το κόστος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας πιο ελκυστικό.
- ix. Η οικοτοξικότητα των αποβλήτων μειώνεται σε ιδιαίτερα μεγάλο βαθμό με την φωτοκαταλυτική επεξεργασία. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση μπορεί να αποτελέσει μία αποδοτική προεπεξεργασία για περαιτέρω βιολογικές επεξεργασίες των υγρών αποβλήτων υφαντουργίας επειδή δεν δημιουργεί τοξικά υποπροϊόντα.

Βιβλιογραφία

- Bahnmann, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol. Energy*, 77, 445-459.
- Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A., 2001. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 140, 87-92
- Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, J., 2003. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 157, 111
- Doll, T.E., Frimmel, F.H., 2005. Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long term stability of the photocatalytic activity of TiO_2 . *Water Res.* 39, 847-854.
- Dominguez, C., Garcia, J., Pedraz, M.A., Torres, A., Galan, M.A., 1998. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catal. Today* 40, 85-101.
- Fernandez-Ibanez, P., Blanco, J., Malato, S., de las Nieves, F.J., 2003. Application of the colloidal stability of TiO_2 particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Res.* 37, 3180-3188.
- Grzechulska, J., A.W. Morawski, A.W., 2002. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 45-51.
- Herrmann, J.M., 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34, 49-65.
- Hoffman, M.R., Martin, S., Choi, W., Bahnmann, D., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95, 69-96.
- Kaneko, M., Okura, I., 2002. *Photocatalysis Science and Technology*, Springer, Japan.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, *Appl. Catal. B: Environ.* 49, 1-14.
- Ljubas, D., 2005. Solar photocatalysis-a possible step in drinking water treatment, *Energy*, 30, 1699-1710.
- Mantzavinos, D., Psillakis, E., 2004. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 79, 431- 454.
- Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, 2002. *Chemosphere* 46 1173.
- Oppenlander, T., 2003, *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Παπαδάμ, Θ. 2005. Συνεπεξεργασία οργανικών και μετάλλων με φωτοκατάλυση, Μεταπτυχιακή διατριβή, Χανιά.
- Parsons, S. 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, Cornwall, UK.
- Poulios, I, Micropoulou, E., Panou, R., Kostopoulou, E., 2003. Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides. *Appl. Catal. B: Environ.* 41, 345-355.
- Πούλιος Ι., 2004. Ετερογενής φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων. Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
- Reutergardh, L.B., Iangphasuk, M., 1997. Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO_2 and CdS photocatalysis. *Chemosphere* 35, 585-596.
- Reife, A., Freeman, H.S., 1996. *Environmental chemistry of dyes and pigments*, John Wiley and Sons, Inc., Canada.
- Stylidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., 2003. Pathways of solar light-induced

photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. Appl. Catal. B: Environ. 40, 271-286.

Velegraki, T., Poulios, I, Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P., Mantzavinos D., 2005. Photocatalytic and sonolytic oxidation of Acid Orange 7 in aqueous solution, Appl. Catal. B: Environ. In press.

Zollinger, H., 2003. Color Chemistry, Wiley-VCH, Zürich, Switzerland.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

							ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ				
Εξεταζόμενος Παράγοντας	Διάρκεια	Συγκέντρωση (g/l)	Αερισμός	H2O2 (ppm)	pH	Μείωση COD %	30 min r.t.%	30 min hv%	1 h hv%	2 h hv%	4 h hv%
Συγκέντρωση Καταλύτη	4 h	1,50	ναι	0	9,8	40,36	26,82	71,28	78,70	87,08	95,84
Συγκέντρωση Καταλύτη	4 h	2,00	ναι	0	9,8	37,98	17,71	62,05	76,79	86,54	90,99
Συγκέντρωση Καταλύτη	4 h	3,00	ναι	0	9,8	53,62	10,07	69,09	85,74	93,74	99,02
Συγκέντρωση Καταλύτη	4 h	1,00	ναι	0	9,8	40,14	31,61	72,14	76,50	80,33	92,19
Συγκέντρωση Καταλύτη	4 h	0,50	ναι	0	9,8	37,82	25,37	64,53	73,40	85,42	93,20
Συγκέντρωση Καταλύτη	4 h	0,25	ναι	0	9,8	23,40	23,40	60,41	67,12	84,56	91,70
Αερισμός	4 h	0,50	όχι	0	9,8	22,54	26,16	68,27	73,81	78,31	80,10
Μεταβολή pH	4 h	0,50	ναι	0	3,28 24,1 oC	91,65	51,33	83,48	96,79	100,00	100,00
Μεταβολή pH	4 h	0,25	ναι	0	3,00 23,1 oC	75,06	58,36	84,64	96,55	98,97	100,00
Μεταβολή pH	4 h	0,125	ναι	0	3,00 24,6 oC	81,87	60,92	81,51	93,56	99,00	100,00
Μεταβολή pH	4 h	0,50	ναι	0	6,71 25,2 oC	44,95	28,56	53,50	62,65	75,92	90,07
Μεταβολή pH	4 h	1,00	ναι	0	6,72 23,5 oC	48,90	28,59	56,26	70,07	83,40	93,02
Μεταβολή pH	4 h	1,50	ναι	0	6,79 24,4 oC	57,10	24,72	46,84	47,20	74,34	77,81
Προσθήκη H2O2	2h	0,50	ναι	340	9,8	41,75	26,97	79,60	83,44	85,42	
Προσθήκη H2O2	2h	0,50	ναι	850	9,8	51,99	41,35	92,00	93,90	95,83	
Προσθήκη H2O2	2h	0,50	ναι	1700	9,8	50,84	31,82	91,55	94,32	96,79	
Επαναχρ/ηση Καταλύτη	2h	3,00	ναι	0	9,8	48,10	36,53	61,86	72,01	89,86	
Επαναχρ/ηση Καταλύτη	2h	επαναχρ/ηση	ναι	0	9,8	44,01	30,93	60,41	73,93	89,90	
Επαναχρ/ηση Καταλύτη	2h	επαναχρ/ηση	ναι	0	9,8	39,31	37,28	70,65	75,47	85,68	

						ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ				
Εξεταζόμενος Παράγοντας	Διάρκεια	Συγκέντρωση (g/l)	H2O2 (ppm)	pH	Μείωση COD %	30 min rt %	30 min hv %	1 h hv %	2 h hv %	4 h hv %
Χωρίς Ακτινοβόληση	4h	0,50	0	9,8	13		26	27	26	26
Χωρίς Ακτινοβόληση	4 h	0,125	0	3			61	61	61	61
Χωρίς Ακτινοβόληση	2 h	0	850	9,8	6		41	36	36	
Χωρίς Ακτινοβόληση	2 h	0,50	850	9,8	16		41	73	73	
Ηλιακή Ακτινοβόληση	4 h	1,00	0	9,8	31	40	66	68	74	80
Ηλιακή Ακτινοβόληση	4 h	0,5	0	9,8	24	37	66	69	73	77
Ηλιακή Ακτινοβόληση	4 h	0,25	0	9,8	8	33,5	54,5	65	71	75

