

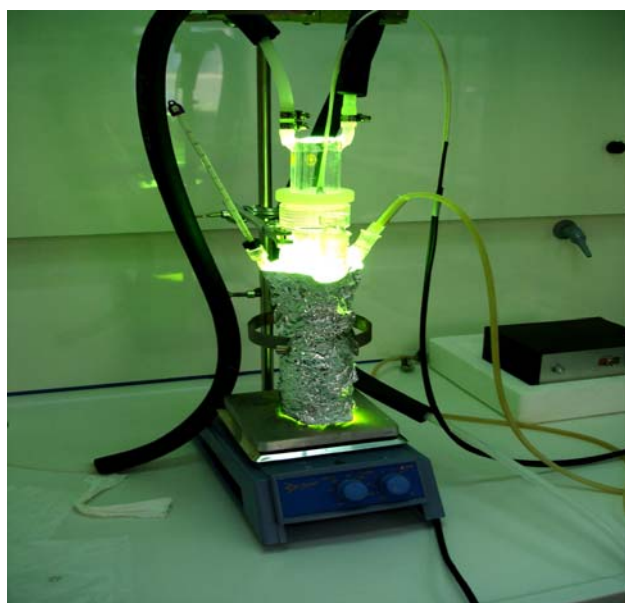


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

“Επεξεργασία πολυφαινολικών ενώσεων με ομογενή και ετερογενή φωτοκατάλυση”



ΝΟΥΛΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

Εξεταστική επιτροπή: Μαντζαβίνος Διονύσιος (αναπληρωτής καθηγητής)
Καρατζάς Γεώργιος (καθηγητής)
Λαζαρίδης Μιχαήλ (επίκουρος καθηγητής)

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2006
ΧΑΝΙΑ

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της ομογενούς φωτοκατάλυσης, της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και της σονοφωτοκατάλυσης σε πρότυπες φαινολικές ενώσεις που συναντώνται σε απόβλητα ελαιουργείων. Το πρότυπο διάλυμα αποτελείται από 13 αρωματικές ενώσεις σε συγκέντρωση 50 mg/L η κάθε μία. Οι παράμετροι που ορίστηκαν βέλτιστοι για το πρότυπο διάλυμα εφαρμόστηκαν στην επεξεργασία πραγματικού αποβλήτου ελαιοτριβείου το οποίο είχε αρχική τιμή COD 206 gO₂/L.

Στην ομογενή φωτοκατάλυση μελετήθηκε η επίδραση της ακτινοβολίας και ερευνήθηκε η βέλτιστη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου Fenton και του υπεροξειδίου του υδρογόνου για την απομάκρυνση των φαινολών.

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση και στη σονοφωτοκατάλυση χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι καταλύτες TiO₂ και ο πιο αποτελεσματικός από την άποψη της απομάκρυνσης των φαινολών (TPh) και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) αποδείχθηκε ο καταλύτης Degussa Aeroxide P25. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας αυτόν τον καταλύτη αναλύθηκαν η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων και της προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Ολική απομάκρυνση φαινολών, COD, χρώματος και αρωματικών ενώσεων επιτεύχθηκε με τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία για εύρος συγκέντρωσης H₂O₂ 0,073-0,118 mol/L και για συγκέντρωση καταλύτη 0,75 g/L. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν λάμπες των 9, 250 και 400W και πιο αποτελεσματική αποδείχθηκε η λάμπα των 400W.

Πρόλογος

Θεωρώ υποχρέωση μου να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διονύση Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τη σημαντική βοήθειά του και την άριστη συνεργασία.

Ευχαριστώ επίσης τον δρ. Adrian M.T. Silva για την καθοδήγησή του, τη βοήθεια του και τις πολύτιμες συμβουλές του.

Ευχαριστίες αξίζουν στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο που διέθεσαν για τη μελέτη και αξιολόγηση της εργασίας αυτής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου και ιδιαίτερα τον Πολυχρόνη για τη στήριξη και συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	i
Πρόλογος.....	ii
Περιεχόμενα.....	iii
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Σύσταση και ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτων ελαιουργείων.....	1
1.1.1 Φαινολικός χαρακτήρας αποβλήτων ελαιουργείου.....	1
1.1.2 Χαρακτηρισμός αποβλήτου.....	3
Κεφάλαιο 2 Μέθοδοι επεξεργασίας υγρού αποβλήτου.....	4
2.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	4
2.1.1 Τεχνική ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	5
2.2 Ομογενής φωτοκατάλυση.....	8
2.2.1 Τεχνική οξείδωσης με αντιδραστήριο Fenton.....	8
2.3 Σονόλυση και Σονοφωτοκατάλυση.....	9
Κεφάλαιο 3 Πειραματικό μέρος.....	12
3.1 Φωτοκατάλυση.....	12
3.1.1 Πειραματική διάταξη.....	12
3.1.2 Πειραματική διαδικασία.....	14
3.2 Σονόλυση.....	16
3.3 Σονοφωτοκατάλυση.....	17
3.3.1 Πειραματική διάταξη.....	17
3.3.2 Πειραματική διαδικασία.....	18
3.4 Επεξεργασία δειγμάτων – αναλύσεις.....	19
3.4.1 Μέτρηση pH.....	19
3.4.2 Μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου.....	19
3.4.3 Προσδιορισμός φαινολών.....	19
3.4.4 Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής απόδοσης.....	21

Κεφάλαιο 4 Ανάλυση και σχολιασμός αποτελεσμάτων	22
4.1 Φωτοκατάλυση	22
4.1.1 Επιλογή καταλύτη	22
4.1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη	26
4.1.3 Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου	27
4.1.4 Επίδραση του pH	30
4.1.5 Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας	32
4.1.6 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των φαινολών	33
4.1.7 Απομάκρυνση Χρώματος και αρωματικών ενώσεων	34
4.1.8 Εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου	36
4.2 Ομογενής φωτοκατάλυση	39
4.2.1 Επίδραση της ακτινοβολίας	39
4.2.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου Fenton	39
4.2.3 Επίδραση της προσθήκης H_2O_2	40
4.3 Σονοφωτοκατάλυση	41
4.3.1 Επίδραση της σονόλυσης, της φωτοκατάλυσης και της σονοφωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση των φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο	41
4.3.2 Επίδραση της προσθήκης H_2O_2 στη σονοφωτοκατάλυση (US+UV+ H_2O_2 σε σύγκριση με US+UV)	42
4.3.3 Επίδραση της σονόλυσης στην υποβοηθούμενη από H_2O_2 φωτοκατάλυση (US + UV + H_2O_2 σε σύγκριση με UV + H_2O_2)	44
4.3.4 Επίδραση της σονοφωτοκατάλυσης υποβοηθούμενης από H_2O_2 σε πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου	45
4.3.5 Εκτίμηση κόστους σονοφωτοκατάλυσης	48
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα	50
Βιβλιογραφία	51

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Σύσταση και ποιοτικά χαρακτηριστικά αποβλήτων ελαιουργείων

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων αποτελούν ένα υδατικό διάλυμα των συστατικών της ελιάς. Επομένως τα κύρια συστατικά του πηγάζουν από τα συστατικά που εμπεριέχονται στον καρπό της ελιάς. Τα συστατικά αυτά είναι: νερό, λάδι, ενώσεις αζώτου, σάκχαρα, κυταρρίνη, ανόργανα, πολυφαινόλες.

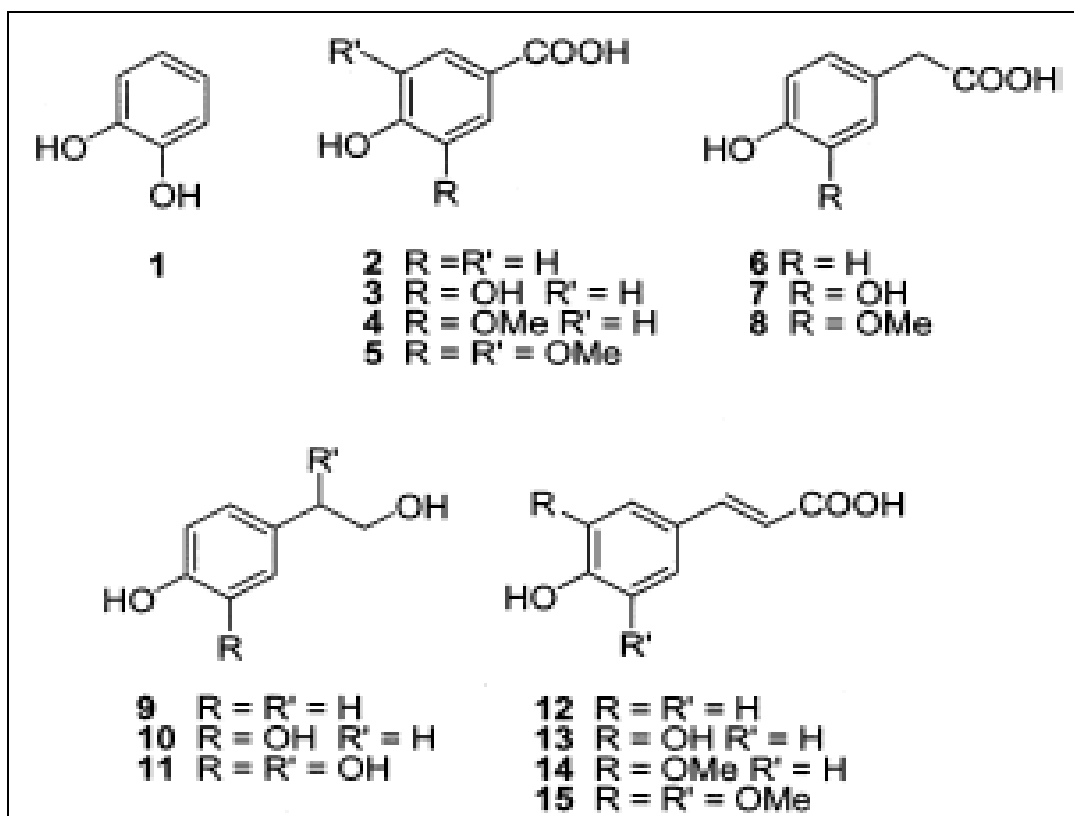
Δεδομένου ότι η σύσταση του αποβλήτου εξαρτάται κυρίως από τα συστατικά που περιέχονται στις ελιές, θα λέγαμε ότι πρόκειται για ένα εύκολα βιοαποδομήσιμο απόβλητο. Όμως, παρότι υπάρχουν ορισμένα αποδομήσιμα συστατικά, η παρουσία σε μεγάλες συγκεντρώσεις διαφόρων ενώσεων όπως λίπη και πολυφαινόλες που αποδομούνται με πολύ μικρότερους ρυθμούς, έχει ως αποτέλεσμα το απόβλητο των ελαιουργείων να καθίσταται δύσκολα βιοαποδομήσιμο.

Γενικά το απόβλητο που προκύπτει από τις διεργασίες παραγωγής ελαιόλαδου χαρακτηρίζεται από τα εξής χαρακτηριστικά: έντονα σκούρο χρώμα, έντονη οσμή ελιάς, υψηλές τιμές οργανικού φορτίου (περίπου 45-170 g/l), όξινες τιμές pH, υψηλές συγκεντρώσεις πολυφαινολών και υψηλή περιεκτικότητα στερεών.

1.1.1 Φαινολικός χαρακτήρας αποβλήτων ελαιοτριβείου

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των αποβλήτων ελαιοτριβείου είναι και οι πολυφαινόλες. Τα συστατικά αυτά, εξαιτίας της μικρής δυνατότητας βιοαποικοδόμησής τους, όταν εμπεριέχονται στο εν λόγω απόβλητο σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις καθιστούν και το ίδιο ως δύσκολα βιοαποικοδομήσιμο. Οι συγκεντρώσεις τους ποικίλουν ανάλογα με το είδος της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λαδιού και την προέλευση της πρώτης ύλης.

Οι φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στα απόβλητα, βρίσκονται κυρίως στον καρπό και στα φύλλα της ελιάς. Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται κυρίως υπό τη μορφή οξέων ή αλκοολών. Γενικότερα, πρόκειται για ενώσεις με έναν φαινυλικό δακτύλιο που φέρει ως υποκαταστάτες ένα ή περισσότερα υδροξύλια και μια λειτουργική ομάδα. Από τα φαινολικά οξέα, αυτά που συναντώνται κυρίως είναι το ελαιικό οξύ, το συριγλικό, το βανιλικό, το 3,4- διυδροξυφαινυλικό οξύ, το καφεϊκό, το σιναμικό και το p-κουμαρικό οξύ. Από τις φαινυλικές πολυαλκοόλες οι συχνότερα εμφανιζόμενες είναι η κατεχόλη, τυροσόλη, η υδροξυτυροσόλη κτλ.



Catechol (1), 4-hydroxybenzoic acid (2), protocatechuic acid (3), vanillic acid (4), syringic acid (5), 4-hydroxyphenylacetic acid (6), 3,4-dihydroxyphenylacetic acid (7), 4-hydroxy-3-methoxyphenylacetic acid (8), tyrosol (9), hydroxytyrosol (10), 3,4-dihydroxyphenylethylene glycol (11), p-coumaric acid (12), caffeic acid (13), ferulic acid (14), sinapic acid (15)

Σχήμα 1.1: Βασικές φαινολικές ενώσεις αποβλήτων ελαιοτριβείου

Οι φαινολικές ενώσεις είναι υδατοδιαλυτά συστατικά που εμπεριέχονται στον καρπό της ελιάς. Έτσι κατά την παραγωγή του ελαιολάδου, το μεγαλύτερο μέρος αυτών των ενώσεων διαφεύγει στην υδατοδιαλυτή φάση, δηλαδή στα υγρά απόβλητα.

1.1.2 Χαρακτηρισμός αποβλήτου

Ένας αριθμός πειραμάτων διεξήχθη χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο διάλυμα που περιείχε 50 mg/l από κάθε ένωση που ακολουθεί: γαλλικό οξύ ($C_7H_6O_5 \cdot H_2O \geq 98\%$), π-κουμαρικό οξύ ($C_9H_8O_3 \geq 98\%$), καφεϊκό οξύ ($C_9H_8O_4 \approx 97\%$), ο-κουμαρικό οξύ ($C_9H_8O_3 \geq 97\%$), 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ ($C_7H_6O_3 \approx 99\%$), βανιλικό οξύ ($C_8H_8O_4 \geq 97\%$), συρινγικό οξύ ($C_9H_{10}O_5 \geq 97\%$), ρεσορκινόλη ($C_6H_6O_2 \geq 99\%$), φερουλικό οξύ ($C_{10}H_{10}O_4 \geq 98\%$), κινναμικό οξύ ($C_9H_8O_2 \geq 99\%$), οξύ veratric ($C_9H_{10}O_4 \geq 98\%$), οξύ protocatechuic ($C_7H_6O_4 \geq 98\%$) και πυροκατεχόλη ($C_6H_6O_2 \geq 99\%$).

Οι βέλτιστες συνθήκες που καθορίστηκαν για το πρότυπο διάλυμα εφαρμόστηκαν προκειμένου να αξιολογηθεί με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης η επεξεργασία πραγματικού αποβλήτου ελαιοτριβείου. Το τελευταίο συλλέχθηκε από την εξατμισοδιαπνοή ενός ελαιοτριβείου στο νομό Χανίων κατά το μήνα Νοέμβριο (2005) λίγο πριν αρχίσει η παραγωγή ελαιόλαδου της νέας σοδειάς και η τιμή του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου είναι 220 g O₂/L.

Κεφάλαιο 2

Μέθοδοι επεξεργασίας υγρού αποβλήτου

Το ενδιαφέρον για το περιβάλλον και η ανάγκη να ικανοποιηθούν τα αυστηρά παγκόσμια όρια ποιότητας για την ρίψη των υγρών αποβλήτων, έχουν συμβάλλει στο να αναπτυχθούν καινούριες και αποδοτικές διαδικασίες για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν και οι εξελιγμένες μέθοδοι οξειδωσης που βασίζονται στην παραγωγή πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου οι οποίες οξειδώνουν γρήγορα ένα πολύ μεγάλο εύρος ρυπαντών.

Στη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι μέθοδοι οξειδωσης που χρησιμοποιήθηκαν είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2 , η ομογενής φωτοκατάλυση με χρήση του αντιδραστηρίου Fenton και η σονοφωτοκατάλυση.

2.1 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 οξειδωση 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 (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 αντιρύπανσης 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.

2.1.1 Τεχνική ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η συνολική διαδικασία που αφορά την κλασσική ετερογενή φωτοκατάλυση μπορεί να χωριστεί σε πέντε ανεξάρτητα στάδια:

- i. Μεταφορά των αντιδρώντων της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του καταλύτη
- ii. Προσρόφηση τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα
- iii. Αντίδραση στη φάση προσρόφησης, όπου συμβαίνει και η αντίδραση της φωτοκατάλυσης
- iv. Αποβολή των απορριφθέντων προϊόντων
- v. Αφαίρεση των προϊόντων από τη διεπιφάνεια

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του αποβλήτου συμβαίνει στην επιφάνεια του καταλύτη όπου οι ρίζες $\cdot\text{OH}$ και $\text{O}_2^{2- \cdot}$ είναι διαθέσιμες. Οι ρίζες υδροξυλίου και τα ενεργά είδη οξυγόνου όπως $\text{O}_2^{2- \cdot}$, $\cdot\text{OH}$ και $\text{HOO}\cdot$ σχηματίζονται από H^+ αντιδρώντας με H_2O ή με OH^- απορροφημένες στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα σχηματιζόμενα είδη οξυγόνου επιτίθενται στους οργανικούς ρυπαντές και οδηγούν στην αποδόμησή τους.

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση συμβαίνει στη φάση ρόφησης. Η μόνη διαφορά με τη συμβατική κατάλυση είναι ο τρόπος που ενεργοποιείται ο καταλύτης κατά την οποία η αντίδραση παρουσία θερμότητας αντικαθίσταται από μία αντίδραση με φως.

Όταν ένας ημιαγώγιμος καταλύτης ενεργοποιείται με φωτόνια, των οποίων η ενέργεια είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό δυναμικό ($h\nu \geq \text{EG}$), τότε υπάρχει απορρόφηση των φωτο-διεγερμένων ηλεκτρονίων και δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίου-οπής τα οποία διαχωρίζονται σε ελεύθερα φωτο-διεγερμένα ηλεκτρόνια στην αγώγιμη ζώνη και H^+ στη ζώνη σθένους..

Ταυτόχρονα, στη ρευστή φάση, γίνεται μια αυθόρμητη ρόφηση και σύμφωνα με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του κάθε απορροφητή, γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων στους δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ H^+ μεταφέρονται στους δότες ηλεκτρονίων.

Ο λεπτομερής μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης φαίνεται από τις σχετικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 όπου προκαλείται η διάσπαση των χρωστικών ουσιών:

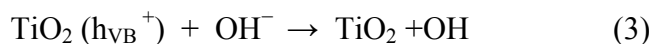
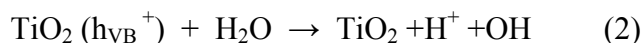
Στην πρώτη εξίσωση έχουμε φωτοδιέγερση του καταλύτη και διαχωρισμό φορτίου με το σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίων (e_{cb}^-) – οπής (h_{vb}^+) στην επιφάνεια του καταλύτη.

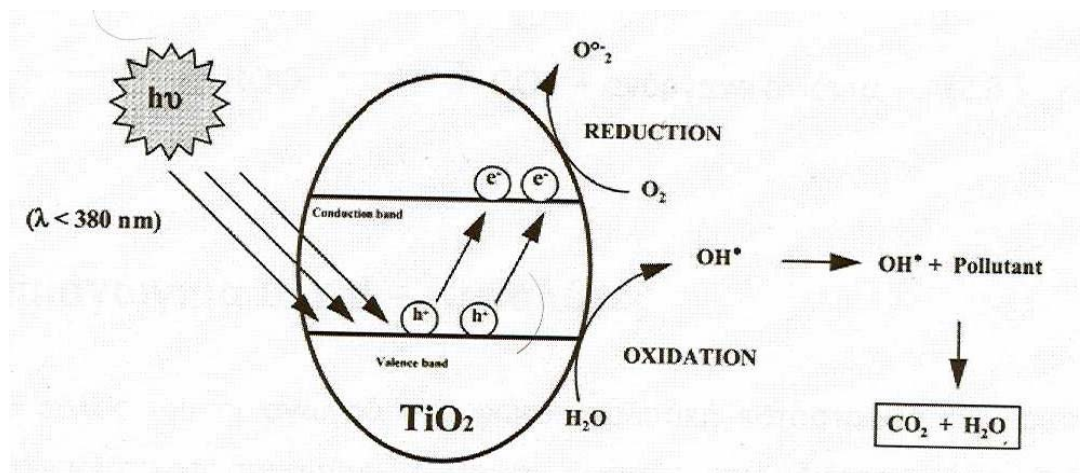
Είναι δεδομένο ότι τα ηλεκτρόνια ζωνών αναγωγής (e^-) και οπών (h^+) παράγονται όταν ακτινοβολείται το υδατικό διάλυμα TiO_2 με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος ζωνών της (π.χ. 3.2 eV).

Τα φωτο-παραγόμενα (h^+) που ξεφεύγουν από την επανασύνδεση φτάνουν στην επιφάνεια του καταλύτη και αντιδρούν με τις απορροφημένες ρίζες υδροξυλίου OH^- ή το νερό H_2O και με οξείδωση μας δίνουν ρίζες OH^\cdot . Επίσης οι φωτοδιεγερμένες οπές μπορούν να οξειδώσουν το οργανικό μόριο και να δώσουν R^+ .

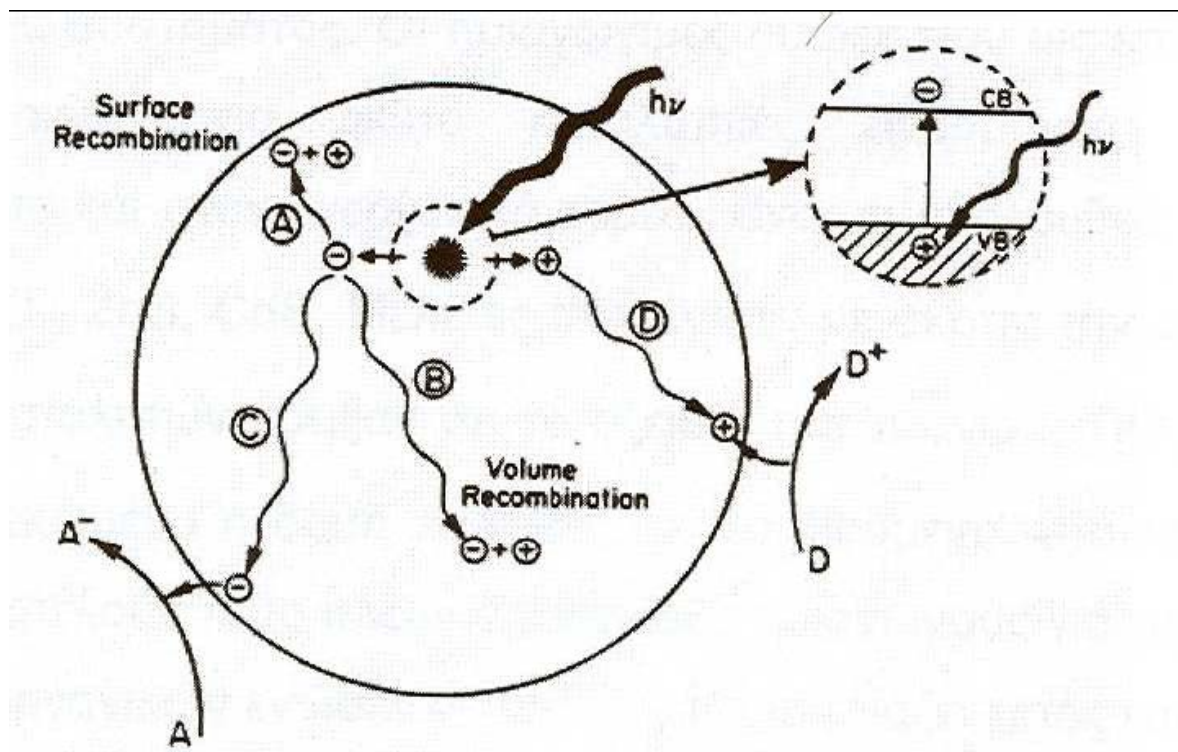
Τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια θα μπορούσαν να μειώσουν τη χρωστική ουσία ή να αντιδράσουν με αποδέκτες ηλεκτρονίων όπως το O_2 , που είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του Ti ή είναι διαλυμένο στο νερό, υποβαθμίζοντάς το σε ρίζα υπεροξειδίου $O_2^{\cdot-}$.

Οι φωτοδιεγερμένες οπές H^+ μαζί με άλλα είδη οξειδωτικών (ρίζες υπεροξειδίου) φαίνεται να ευθύνονται για την ετερογενή φωτοδιάσπαση TiO_2 των οργανικών υποστρωμάτων ως χρωστικές ουσίες. Σύμφωνα με αυτό, οι σχετικές αντιδράσεις στην επιφάνεια ημιαγωγών – καταλυτών που προκαλούν τη διάσπαση των χρωστικών ουσιών μπορούν να εκφραστούν ως εξής:





Σχήμα 2.1: Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης



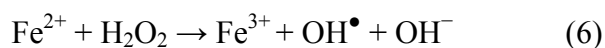
Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξείδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-)

2.2 Ομογενής φωτοκατάλυση

Στην ομογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται το αντιδραστήριο Fenton. Αυτό είναι ένα μίγμα δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Η οξειδωτική του ικανότητα είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας των ελευθέρων ριζών του OH^\bullet και της προσβολής από αυτές των οργανικών ουσιών στα προς επεξεργασία απόβλητα.

2.2.1 Τεχνική οξείδωσης με αντιδραστήριο Fenton

Το αντιδραστήριο Fenton, συνίσταται από μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 και δισθενούς σιδήρου, το οποίο παράγει ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:



Η παρουσία του δισθενούς σιδήρου δίνει το έναυσμα και καταλύει την διάσπαση του H_2O_2 , οδηγώντας στην παραγωγή των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (Neyens *et al*, 2003).

Το αντιδραστήριο Fenton είναι ένα διαδεδομένο χημικό μέσο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που είναι ανθεκτικά σε βιολογική επεξεργασία ή είναι τοξικά σε ζωντανή βιομάζα (Slokar *et al*, 1997).

Πέρα από τα πλεονεκτήματα που προσφέρει στη μείωση του COD, του χρώματος και της τοξικότητας, η συγκεκριμένη μέθοδος έχει και μειονεκτήματα. Βασικό μειονέκτημα αποτελεί η παραγωγή ιλύος λόγω της συσσωμάτωσης του αντιδραστηρίου με τα μόρια της χρωστικής. Η λάσπη αυτή συγκεντρώνει όλες τις ακαθαρσίες, επομένως απαιτείται η απομάκρυνση και κατάλληλη διάθεσή της. Μια συμβατική επεξεργασία περιλαμβάνει την καύση της με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας, αλλά μια τέτοια μέθοδος απέχει σημαντικά από το να είναι φιλική προς το περιβάλλον.

2.3 Σονόλυση και Σονοφωτοκατάλυση

Η σονόλυση αποτελεί μια σχετικά νέα μέθοδο αποδόμησης οργανικών ρυπαντών. Η ικανότητα των υπερηχητικών κυμάτων να προκαλέσουν αντιδράσεις οξειδωσης των ρύπων, στηρίζεται στο φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης (acoustic cavitation), το οποίο περιλαμβάνει τη δημιουργία, ανάπτυξη και έκρηξη φυσαλίδων, στις οποίες αναπτύσσονται τοπικά εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης των μερικών χιλιάδων βαθμών) και πιέσεις (της τάξης των μερικών εκατοντάδων ατμοσφαιρών). Υπό μία έννοια, οι φυσαλίδες λειτουργούν ως θερμικοί σημειακοί μικροαντιδραστήρες που περιβάλλονται από ψυχρό υγρό.

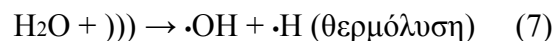
Το πλεονέκτημα έναντι των άλλων προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων (web.auth.gr) είναι ότι η αποδόμηση των ρύπων επεκτείνεται και στην αέρια φάση, στο εσωτερικό των φυσαλίδων που δημιουργούνται μέσα στο υγρό. Εκτός αυτού η απλότητα της χρήσης της σονόλυσης, επιτρέπει τη χρήση φθηνότερων υλικών σε σχέση με άλλες μεθόδους, λιγότερο ακραίες φυσικές καταστάσεις οι οποίες οδηγούν σε φθηνότερες και ίσως μικρότερες εγκαταστάσεις (Brodnjak and Marechal, 2003).

Υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από την μέγιστη συχνότητα που το ανθρώπινο αυτί μπορεί να αντιδρά δηλαδή μεγαλύτερες συχνότητες από 16KHz

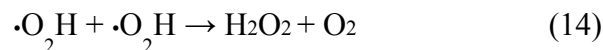
Κατά τη διάσπαση με υπερήχους του νερού παράγονται ρίζες $\text{OH}\cdot$ και $\text{H}\cdot$, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν μέσα στη φυσαλίδα, στην αέρια δηλαδή φάση, είτε να επαναντιδράσουν μεταξύ τους στην διεπιφάνεια ή στο σώμα του διαλύματος και να παράγουν H_2O_2 και H_2O (Αντιδράσεις 7, 8, 9, 10). Αν το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο, σχηματίζονται υπεροξειδικές και υδροξυλιακές ρίζες στην αέρια φάση και η επαναντίδραση τους στην διεπιφάνεια ή το σώμα του διαλύματος παράγει επιπλέον H_2O_2 (Αντιδράσεις 11, 12, 13, 14), (Παπαδάμ Θ., 2004).

Οι παραγόμενες αυτές ρίζες είναι ικανές να προκαλέσουν πολλές γρήγορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις μείωσης οργανικών αλλά και ανόργανων συστατικών.

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που συμβαίνει κατά τη διάρκεια του φαινομένου της σονόλυσης καθαρού νερού είναι οι εξής (Güyer and Ince, 2004):



Όταν το διάλυμα είναι κορεσμένο σε οξυγόνο τότε πρόσθετες ρίζες παράγονται στην αέρια φάση (Güyer and Ince, 2004):



Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, το πιο σύνηθες πρόβλημα είναι η μειωμένη αποδοτικότητα του καταλύτη ενδεχομένως λόγω της προσρόφησης των ρυπαντών στην επιφάνεια η οποία οδηγεί στο φράξιμο των ενεργών περιοχών, αν και αποτελεί μια από τις πιο αποτελεσματικές προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους. Κατά συνέπεια ο στόχος πρέπει να είναι στην επινόνηση μιας τεχνικής για τον κατάλληλο καθαρισμό της επιφάνειας του καταλύτη κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας έτσι ώστε να μην απαιτείται ο διαχωρισμός στερεών-υγρών μέσα σε ένα αντιδραστήρα. Η συνόλωση αποτελεί μια τέτοια τεχνική.

Η μέθοδος που προκύπτει από το συνδυασμό των δύο τεχνικών αυτών ονομάζεται σονοφωτοκατάλυση. Ένα πλεονέκτημα της σονοφωτοκατάλυσης είναι το γεγονός ότι ο βασικός μηχανισμός αντίδρασης και στις δύο μεθόδους περιλαμβάνει την παραγωγή των ελεύθερων ριζών και επομένως όταν χρησιμοποιούνται μαζί, η παραγωγή είναι ακόμα μεγαλύτερη με αποτέλεσμα την πιο γρήγορη αποδόμηση οργανικών ειδών. Επομένως αν οι

δύο αυτές τεχνικές συνδυαστούν τότε προκύπτει μία πολύ πιο χρήσιμη και αποτελεσματική μέθοδος όσον αφορά την αποδόμηση οργανικών ουσιών (Gogate and Pandit, 2004).

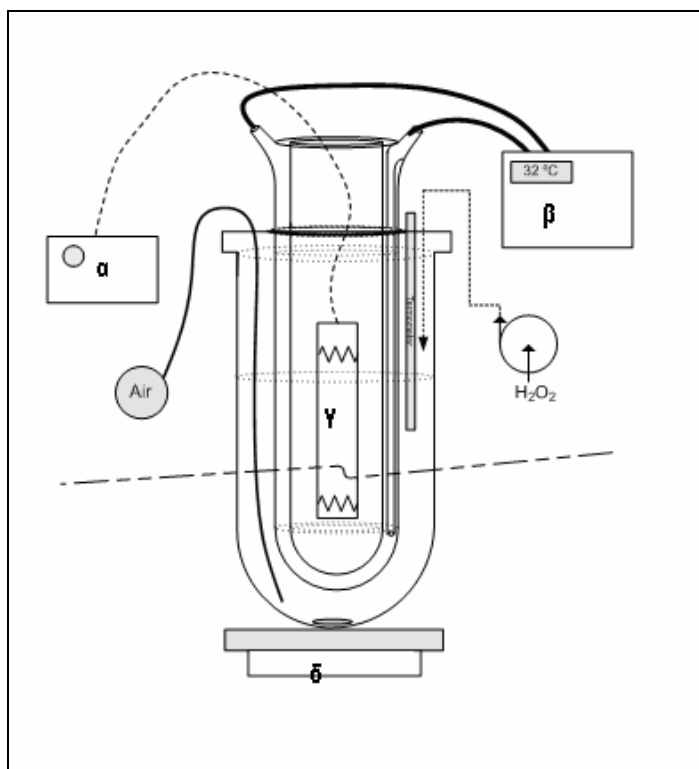
Κεφάλαιο 3

Πειραματικό μέρος

3.1 Φωτοκατάλυση

3.1.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη της φωτοκατάλυσης (Σχήμα 3.1) που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας εργασίας είναι ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace glass. Αποτελείται από ένα εξωτερικό κυλινδρικό δοχείο και μια εσωτερική υποδοχή, ανθεκτική στη θερμοκρασία, με διπλά τοιχώματα, που συγκρατεί τη λάμπα. Μεταξύ των παραπάνω τοιχωμάτων κυκλοφορεί ρεύμα νερού προκειμένου να περιορίζεται η θερμότητα κατά τη λειτουργία της λάμπας. Η παραπάνω διάταξη ήταν ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της UVA ακτινοβολίας που εκπέμφθηκε από την πηγή φωτός. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9 W (Radium Ralutec 9W/78,350-400 nm) καθώς επίσης και λάμπες υδραργύρου υψηλής πίεσης 250 και 450 W (Osram HQL MBF-U).



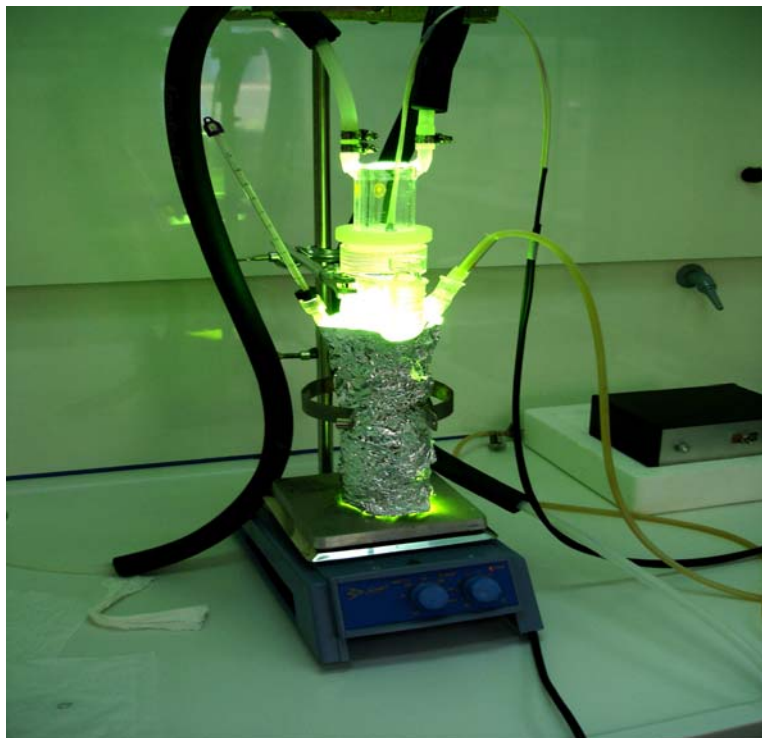
Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης

Όπου α: διακόπτης λειτουργίας λάμπας

β: σύστημα εισαγωγής νερού

γ: λάμπα

δ: συσκευή ανάδευσης



Σχήμα 3.2: Αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας της Ace glass κατά τη διάρκεια πειράματος

3.1.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά γινόταν εισαγωγή του πρότυπου διαλύματος ($\text{TPh}_0 = 650 \text{ mg/l}$, $\text{COD}_0 = 1110 \text{ mgO}_2/\text{l}$ στο εξωτερικό κυλινδρικό δοχείο. Ακολουθούσε η προσθήκη κατάλληλης κάθε φορά ποσότητας καταλύτη TiO_2 συγκέντρωσης $0\text{-}1,5 \text{ g/l}$. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εμπορικά διαθέσιμοι TiO_2 καταλύτες: Aeroxide P 25 (D-P25), Hombikat UV 100 (H-UV100), Millenium PC500 (M-PC500), Titanium(IV) oxide (A- TiO_2), Tronox A-K-1 (TA-K-1) και TR-HP-2. Ο φθοριομένος Hombicat UV 100 (FH-UV100) και ο συνθετικός TiO_2 (S- TiO_2) παρασκευάστηκαν σύμφωνα με διαδικασίες που περιγράφονται στη βιβλιογραφία (Watanabe *et al.*, 2005 and Li *et al.*, 2005, αντίστοιχα).

Η ζύγιση του καταλύτη πραγματοποιούνταν σε ζυγό SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης $80/220 \text{ g}$ και ελάχιστο $0,001 \text{ g}$.

Ο καταλύτης και το διάλυμα αναδεύονταν μαγνητικά για 30 λεπτά, χωρίς ακτινοβολία, στο σκοτάδι προκειμένου να εξασφαλιστεί πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη.

Με το πέρας του παραπάνω χρονικού διαστήματος ενεργοποιούνταν η λάμπα (χρονική στιγμή 0 για το πείραμα) ,ενώ συγχρόνως στο διάλυμα διοχετευόταν πεπιεσμένος αέρας. Η εξωτερική πλευρά του κυλινδρικού δοχείου καλυπτόταν κάθε φορά με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να ανακλάται η ακτινοβολία και να μη διαφεύγει στον εξωτερικό χώρο. Σημειώνεται ότι η ανάδευση συνεχιζόταν μέχρι το τέλος του πειράματος. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κυμαινόταν από 30-33°C και ο έλεγχός της γινόταν με τη βοήθεια προσαρμοσμένου στο δοχείο θερμομέτρου. Ποσότητα διαλύματος H_2O_2 προστέθηκε είτε με έγχυση σε ορισμένα χρονικά διαστήματα είτε με συνεχή τρόπο μέσω μιας αντλίας.

Το κάθε πείραμα διαρκούσε 3 ώρες και στα χρονικά διαστήματα των 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180 πραγματοποιούνταν λήψη δείγματος το οποίο φιλτραριζόταν με τη χρήση φίλτρων μιας χρήσης διαμέτρου 0,45μm προκειμένου να αφαιρεθούν μόρια TiO_2 και να συνεχιστεί η περαιτέρω ανάλυση.

Ομοίως γινόταν η διεξαγωγή των πειραμάτων στα οποία το διάλυμα που χρησιμοποιούσαμε ήταν πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου. Στην περίπτωση αυτή το απόβλητο είχε αρχικά φιλτραριστεί για την απομάκρυνση των στερεών και στη συνέχεια αραιώθηκε 10 φορές με απιονισμένο νερό ($TPh_0=729\text{ mg/l}$, $COD=1544\text{mgO}_2/\text{l}$).

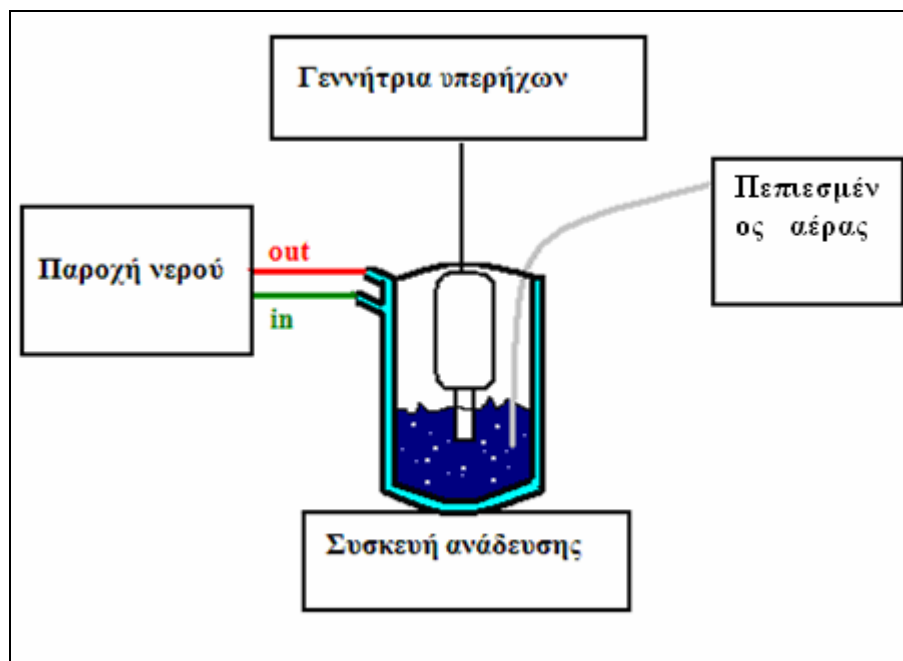


Σχήμα 3.3: Αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας της Ace glass μετά το τέλος πειράματος

3.2 Σονόλυση

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο το οποίο αποτελούνταν από δύο τοιχώματα. Στον εσωτερικό χώρο του δοχείου κυκλοφορούσε νερό, προερχόμενο από τη βρύση, έτσι ώστε να μην παρατηρούνται αυξημένες θερμοκρασίες μέσα στο διάλυμα.

Η ακτινοβολία υπερήχων προερχόταν από γεννήτρια υπερήχων Ultrason 250 (LabPlant Ltd., UK) που λειτουργούσε σε σταθερή συχνότητα 80 kHz και με ισχύ 200W. Η διάταξη του πειράματος παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παροχετευόταν πεπιεσμένος αέρας και το διάλυμα αναδευόταν συνεχώς. Το δοχείο ήταν καλυμμένο με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να μην επηρεάζεται από οποιαδήποτε είδους ακτινοβολία. Η χρονική στιγμή 0 ήταν η στιγμή κατά την οποία έμπαινε σε λειτουργία η γεννήτρια υπερήχων.



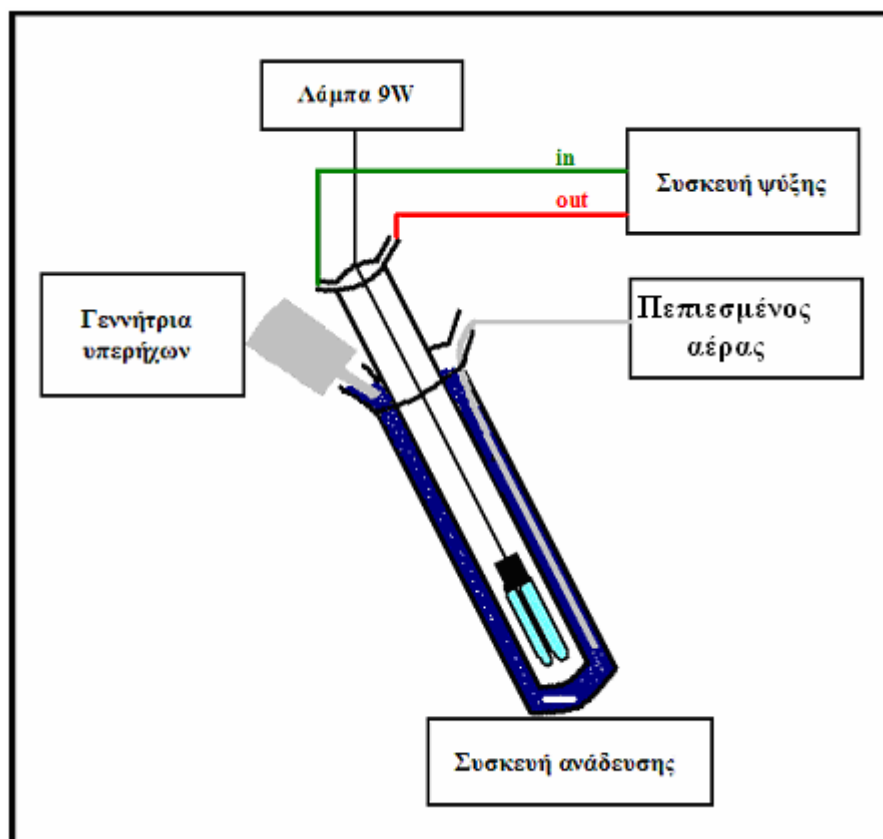
Σχήμα 3.4: Σχηματική διάταξη πειράματος συνόλωσης

3.3 Σονοφωτοκατάλυση

3.3.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα της σονοφωτοκατάλυσης διεξήχθησαν σε ένα γυάλινο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου της εταιρείας Ace glass Vineland πανομοιότυπο με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε και στη φωτοκατάλυση. Η μόνη διαφορά ήταν η προσθήκη της γεννήτριας υπερήχων, η οποία λειτουργούσε σε συχνότητα 80kHz και με ισχύ 200W, με αποτέλεσμα η συσκευή να επιτρέπει να φτάνει ταυτόχρονα στο διάλυμα ακτινοβολία από τους υπερήχους και από το UV φως (Σχήμα 3.5).

Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9 W (Radium Ralutec 9W/78,350-400 nm) καθώς επίσης και λάμπες υδραργύρου υψηλής πίεσης 250 και 450 W (Osram HQL MBF-U).



Σχήμα 3.5: Σχηματική διάταξη πειράματος sonoφωτοκατάλυσης

3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πειράματα της sonoφωτοκατάλυσης ήταν ίδια με αυτή της φωτοκατάλυσης. Η γεννήτρια των υπερήχων ξεκινούσε τη λειτουργία της ταυτόχρονα με την έναρξη λειτουργίας της λάμπας και η στιγμή αυτή ήταν η χρονική στιγμή 0 για το πείραμα.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Aeroxide P25 της Degussa AG. Σημειώνεται ότι αξιολογήθηκαν πειράματα με: UV ακτινοβολία μόνο, US μόνο, UV και US μαζί, UV και H_2O_2 , US και UV και προσθήκη H_2O_2 .

3.4 Επεξεργασία δειγμάτων – αναλύσεις

3.4.1 Μέτρηση pH

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

3.4.2 Μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) των δειγμάτων έγινε με τη χρωματομετρική μέθοδο ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία:

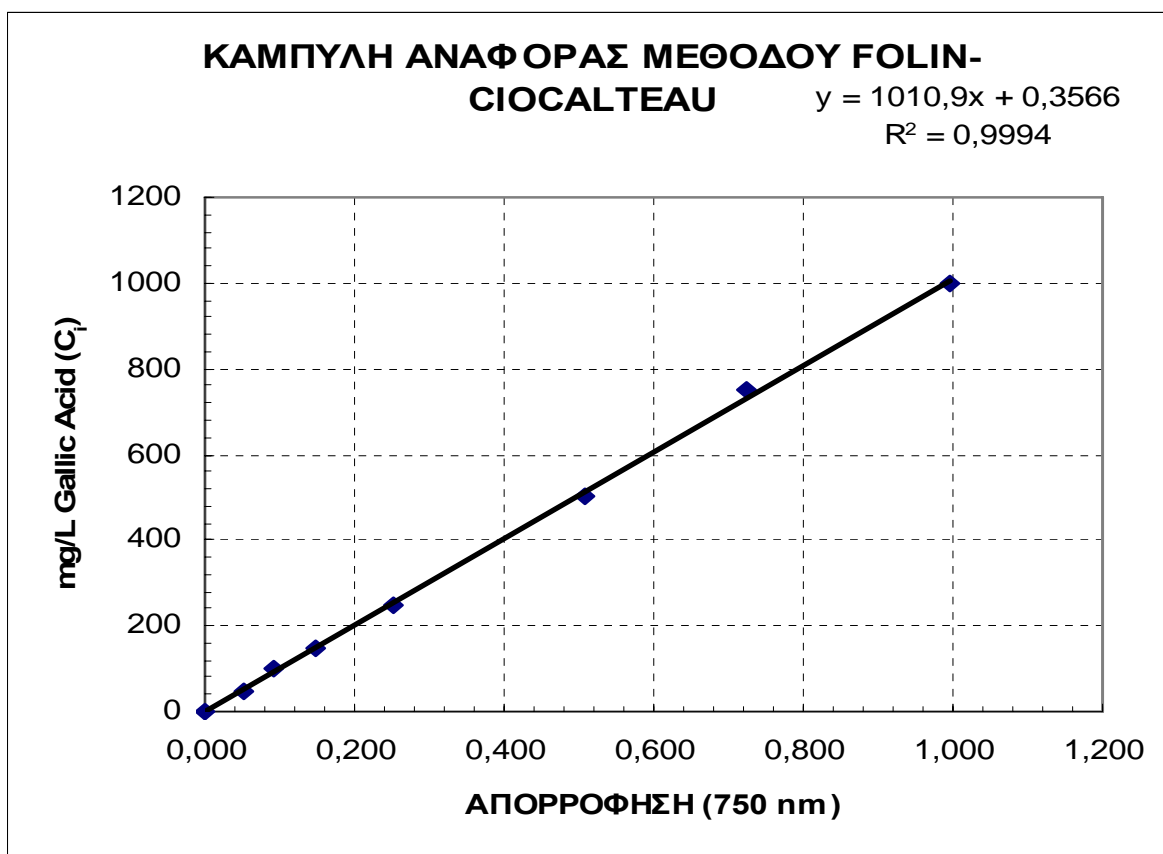
Προσθέσαμε το δείγμα σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH που περιείχε 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Στη συνέχεια τοποθετήσαμε το φιαλίδιο στον αντιδραστήρα COD, COD Reactor HACH, Model 45600 και το αφήσαμε να θερμανθεί για 120 min στους 150°C. Ακολούθησε ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τέλος η μέτρηση του COD έγινε στο φασματοφωτόμετρο Portable Datalogging Spectrophotometer της εταιρείας HACH, DR/2010 σε μήκος κύματος 620 nm στο πρόγραμμα 435.

3.4.3 Προσδιορισμός φαινολών

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φαινολών έγινε με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών κατά την ανάμιξή τους με το αντιδραστήριο Folin. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετικό χρώμα, οπότε και διαφορετική απορρόφηση.

Η χάραξη της καμπύλης αναφοράς έχει ως αποτέλεσμα να δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού φαινολών άγνωστου δείγματος μέσω της μέτρησης της απορρόφησης.



Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαινολών στα επεξεργασμένα δείγματα του αποβλήτου επιτυγχάνεται ως εξής:

Εισάγουμε 20μL του δείγματος σε μια κυψελίδα των 2ml, προσθέτουμε 100 μL από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu και 1,58 ml νερό. Μετά το πέρασμα 3-6 λεπτών προστίθενται 300μL κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού νατρίου(Na_2CO_3). Το διάλυμα που προκύπτει αφήνεται στο σκοτάδι για 2 ώρες. Η μέτρηση της απορρόφησης γίνεται στα 750nm χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο UNICAM Helios. Όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιήσαμε γαλλικό οξύ ώστε να φτιάξουμε την καμπύλη αναφοράς, οπότε η συγκέντρωση φαινολών στο απόβλητο να εκφράζεται ως ισοδύναμο γαλλικού οξέος.

3.4.4 Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής απόδοσης

Η ανάλυση με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) είναι μία μέθοδος ανάλυσης αρκετά αξιόπιστη, με εφαρμογή στην επίλυση αναλυτικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως για παράδειγμα ο διαχωρισμός πολύπλοκων περιβαλλοντικών δειγμάτων και ποσοτικοποίηση των συστατικών τους. Η διέλευση της κινητής φάσης από τη χρωματογραφική στήλη καλείται έκλουση. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σαν εκλουστικά πρέπει να απαερώνονται για την αποφυγή δημιουργίας φυσαλίδων και ασταθούς πίεσως στο σύστημα ροής.

Η προστήλη τοποθετείται πριν την κανονική στήλη και περιέχει κόκκους μεγαλύτερης διαμέτρου από αυτούς της κανονικής στήλης. Οι προστήλες χρησιμοποιούνται για να προφυλάξουν την κυρίως στήλη από πιθανές προσμίξεις και ο όγκος τους είναι το 1/5 με 1/25 του όγκου της κύριας στήλης. Ο διαχωρισμός του δείγματος επιτελείται στην κυρίως ή κανονική χρωματογραφική στήλη.

Το τελευταίο τμήμα της διάταξης HPLC είναι ο ανιχνευτής, ο οποίος μετρά μια χαρακτηριστική ιδιότητα του διαχωριζόμενου συστατικού, όπως π.χ. η απορρόφηση UV, ο φθορισμός, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ανάλογα με τη συγκέντρωσή του, δίνει το κατάλληλο σήμα. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ανιχνευτές που σαρώνουν ολόκληρη την περιοχή του υπεριώδους που ονομάζονται Ανιχνευτές Συστοιχίας Διόδων (UV diode array detectors). Ο ανιχνευτής συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την ολοκλήρωση του χρωματογραφήματος και τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών του.

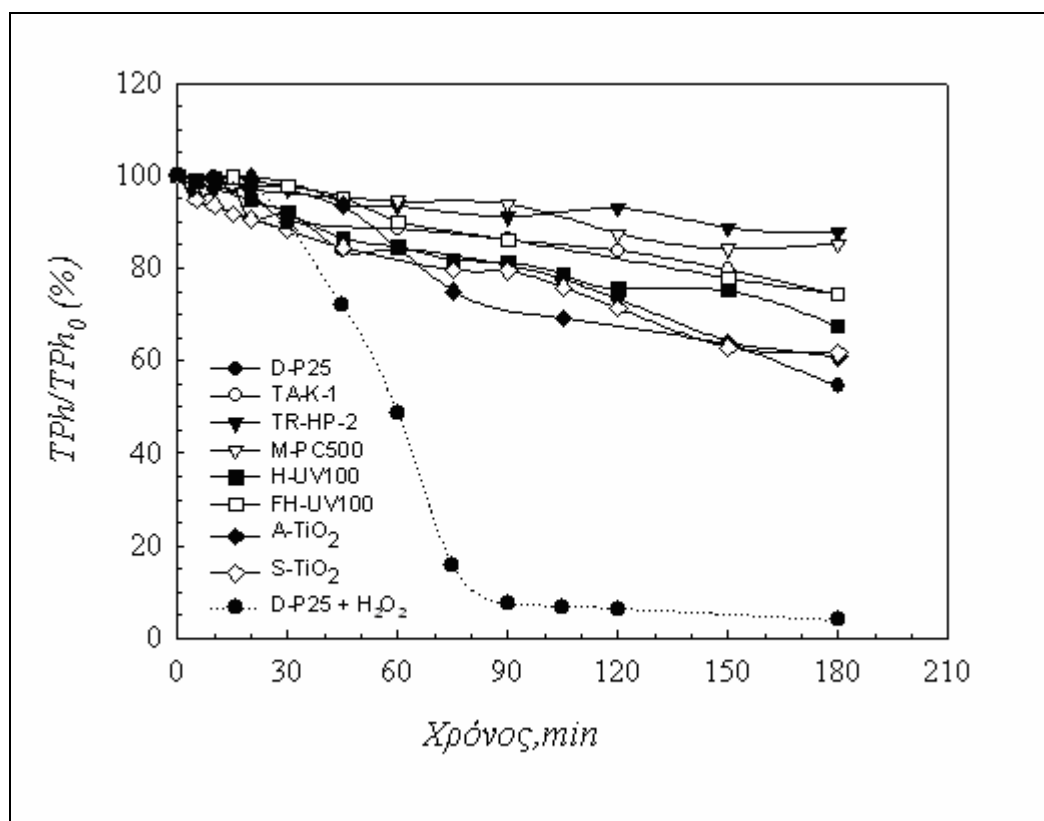
Κεφάλαιο 4

Ανάλυση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

4.1 Φωτοκατάλυση

4.1.1 Επιλογή καταλύτη

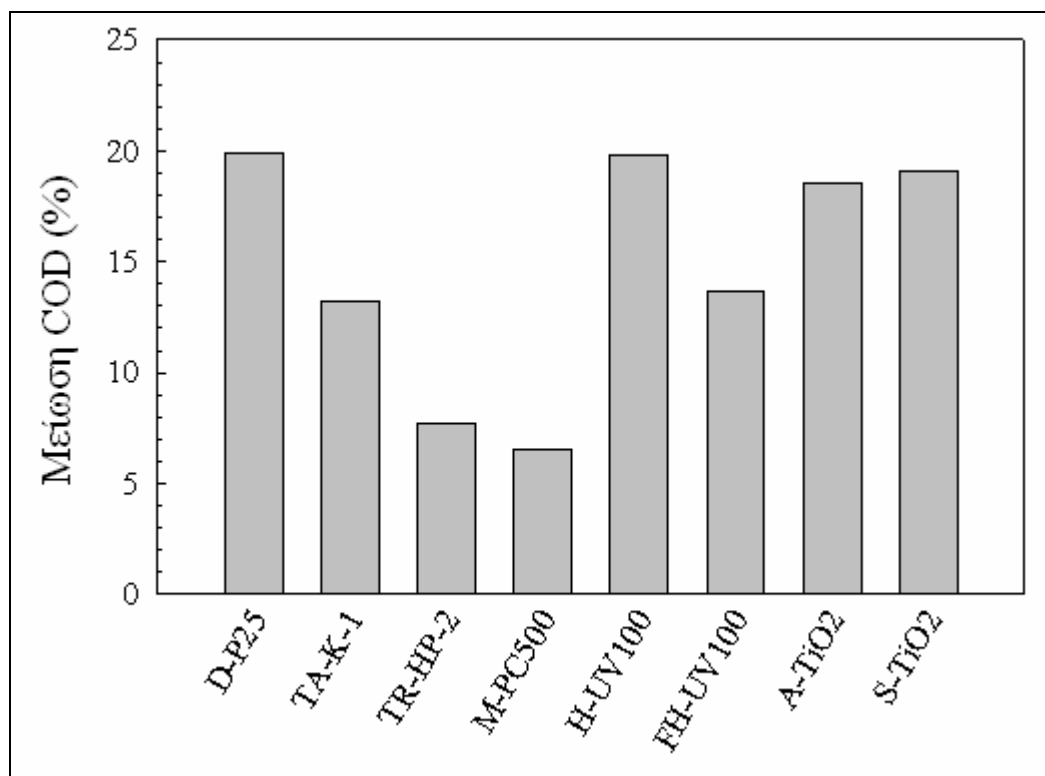
Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί καταλύτες και εκτελέστηκαν πειράματα φωτοκατάλυσης για να εξάγουμε συμπεράσματα για το ποιος καταλύτης είναι ο πιο δραστικός. Στο διάγραμμα 4.1 απεικονίζεται η κανονικοποιημένη συγκέντρωση των φαινολών (TPh/TPh_0).



Σχήμα 4.1: Κανονικοποιημένη συγκέντρωση TPh σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικούς καταλύτες και για τον καταλύτη D-P 25 με προσθήκη H_2O_2

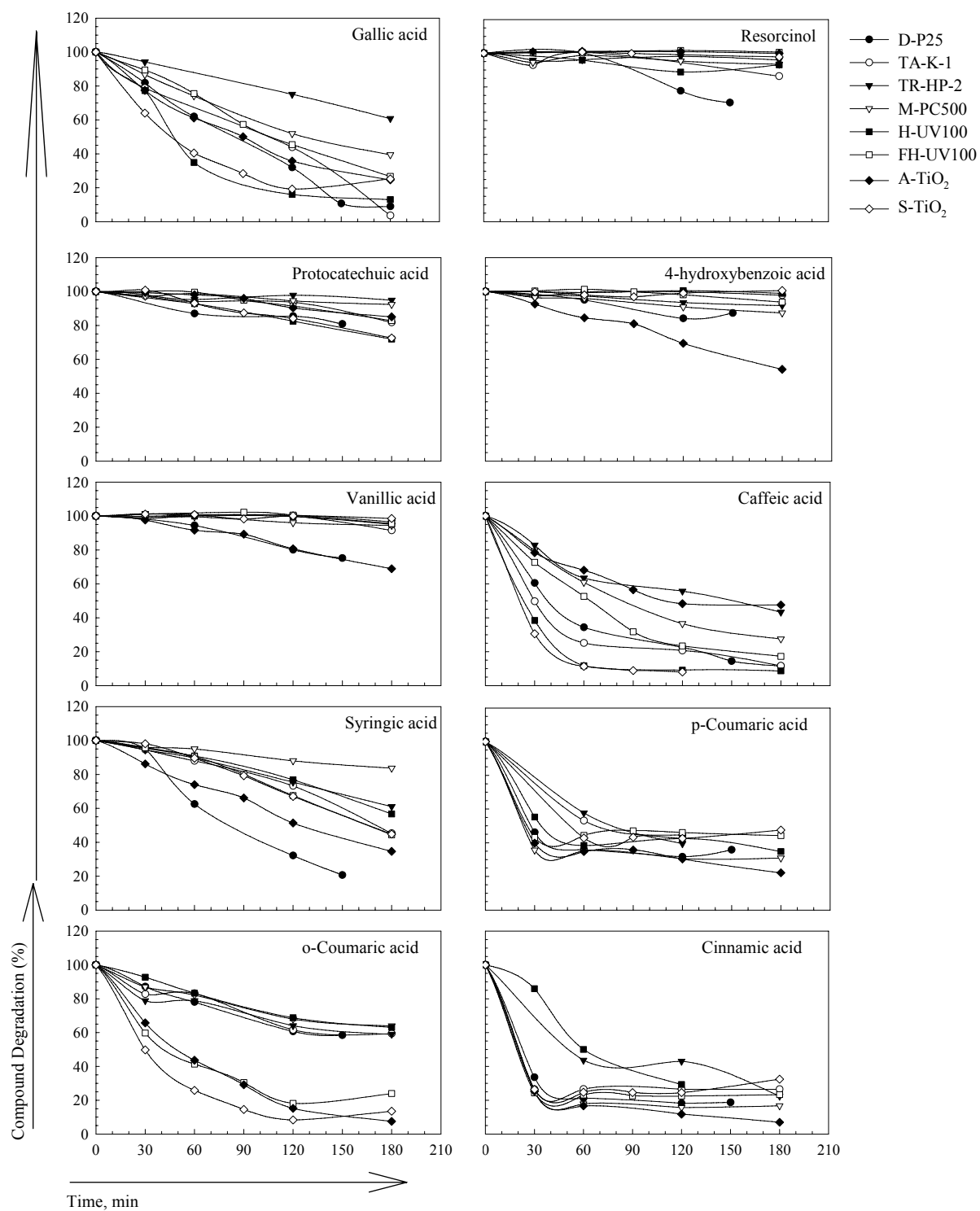
Η σειρά σύμφωνα με την οποία κατατάσσουμε τους καταλύτες για τη μείωση που προκαλούν στις φαινόλες μετά από 180 min, ξεκινώντας από τον λιγότερο δραστικό, είναι: TR-HP-2 (10%) < M-PC500 (15%) < TA-K-1 (26%) \approx FH-UV100 (26%) < H-UV100 (33%) < S-TiO₂ (38%) < A-TiO₂ (39%) < D-P25 (46%).

Όπως στη μείωση των φαινολών, έτσι και στη μείωση του COD ο καταλύτης D-P25 TiO₂ αποδείχθηκε ο πιο αποτελεσματικός (ελάττωση 20%). Ωστόσο οι καταλύτες H-UV100, S-TiO₂, A-TiO₂ ήταν και αυτοί αρκετά δραστικοί. Αντιθέτως, οι TR-HP-2 και M-PC500 ήταν οι λιγότερο αποτελεσματικοί. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζονται τα παραπάνω συμπεράσματα:



Σχήμα 4.2: Μείωση του COD ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη

Πειράματα έγιναν επίσης προκειμένου να βρεθεί ο βέλτιστος καταλύτης όσον αφορά τη μείωση της συγκέντρωσης της κάθε ένωσης (του πρότυπου διαλύματος) χωριστά. Όπως φαίνεται και στα ακόλουθα γραφήματα για την πλειοψηφία των ενώσεων ο πιο δραστικός καταλύτης είναι ο D-P25. Τα μεγαλύτερα ποσοστά φωτοαποδόμησης επιτεύχθηκαν για το γαλλικό οξύ, το καφεϊκό οξύ, το συρινγικό οξύ, το κιναμικό οξύ, το ο-κουμαρικό και το π-κουμαρικό οξύ. Αντίθετα οι ενώσεις 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, το οξύ protocatechuic, το βανιλλικό οξύ, καθώς επίσης η ρεσορκινόλη αποδείχθηκε ότι δεν ήταν εύκολα φωτοδιασπάσιμες στη φωτοκαταλυτική διεργασία.



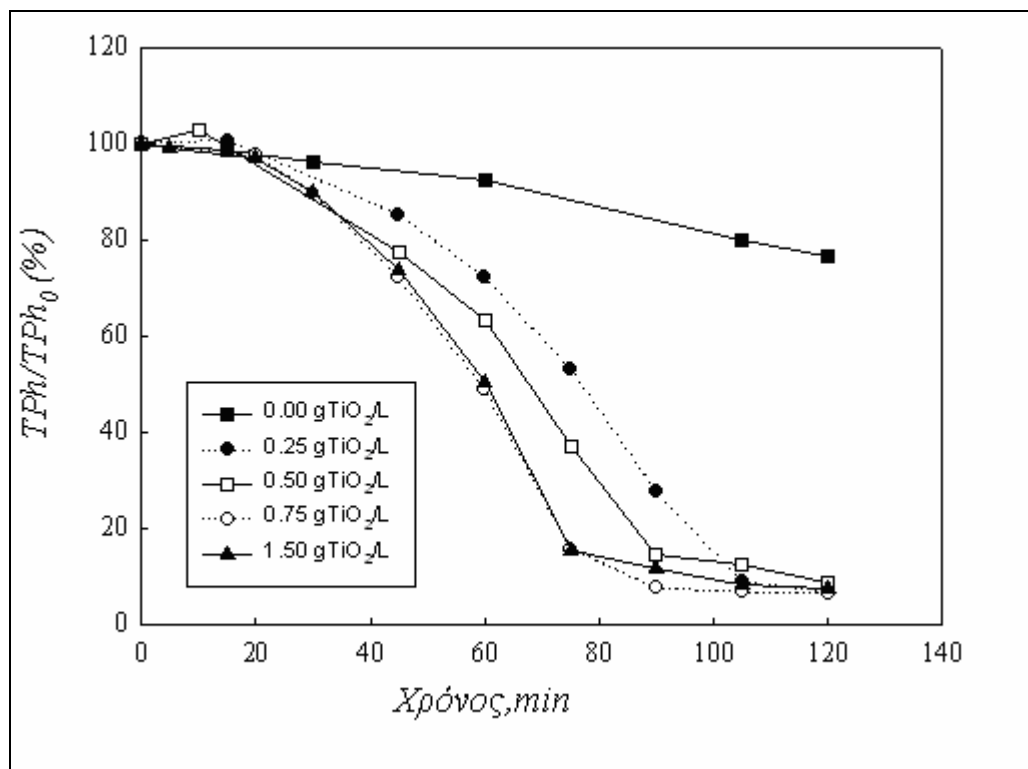
Σχήμα 4.3: Ποσοστό ελάττωσης κάθε ένωσης του πρότυπου διαλύματος χρησιμοποιώντας διαφορετικούς καταλύτες σε συνάρτηση με το χρόνο

4.1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη είναι αρκετά σημαντική και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Η αποδόμηση των οργανικών ευνοείται με την αύξηση της συγκέντρωσης. Σε αρκετές μελέτες όμως έχει διαπιστωθεί ότι αν ξεπεραστεί ένα όριο στην τιμή της συγκέντρωσης του καταλύτη, ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σταθεροποιείται και γίνεται ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του καταλύτη, φτάνοντας σε ένα plateau (Konstantinou and Albanis, 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 στη μείωση της φωτοαπορρόφησης (Neppolian et al., 2002, Konstantinou et al., 2004).

Στο διάγραμμα 4.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πειραμάτων που διεξήχθησαν προκειμένου να ερευνηθεί η απομάκρυνση των φαινολών χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες συγκεντρώσεις καταλύτη D-P25: 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.50 g TiO₂/L. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν υπό τις ακόλουθες συνθήκες: λάμπα 400W, αρχική τιμή pH του πρότυπου διαλύματος 3.5, συνεχής παροχή H₂O₂ 4ml/h. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε και από το διάγραμμα ο ρυθμός απομάκρυνσης βρέθηκε να εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καταλύτη σε συγκεντρώσεις καταλύτη της τάξης των 0,75 g TiO₂/L. Πάνω από αυτή την τιμή η συγκέντρωση καταλύτη στο διάλυμα δεν έχει καμία σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση των φαινολών. Παρατηρώντας το διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι στο πείραμα που δε χρησιμοποιήθηκε καταλύτης η απομάκρυνση των ολικών φαινολών είναι πολύ μικρή και φτάνει περίπου στο 23% μετά από 120 min πειράματος.



Σχήμα 4.4: Ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη

4.1.3 Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου

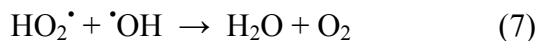
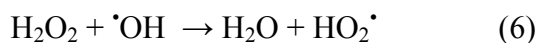
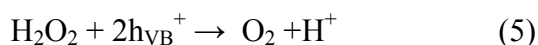
Όπως προαναφέρθηκε τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια (e_{cb}^-) αντιδρούν με τα προσροφούμενα μόρια οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη και δημιουργούνται ρίζες υπεροξυδίου (HO_2^\cdot). Οι ρίζες αυτές δημιουργούν απευθείας υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 (1) το οποίο μετατρέπεται σε ρίζες υδροξυλίου (αντιδράσεις 2, 3, 4).



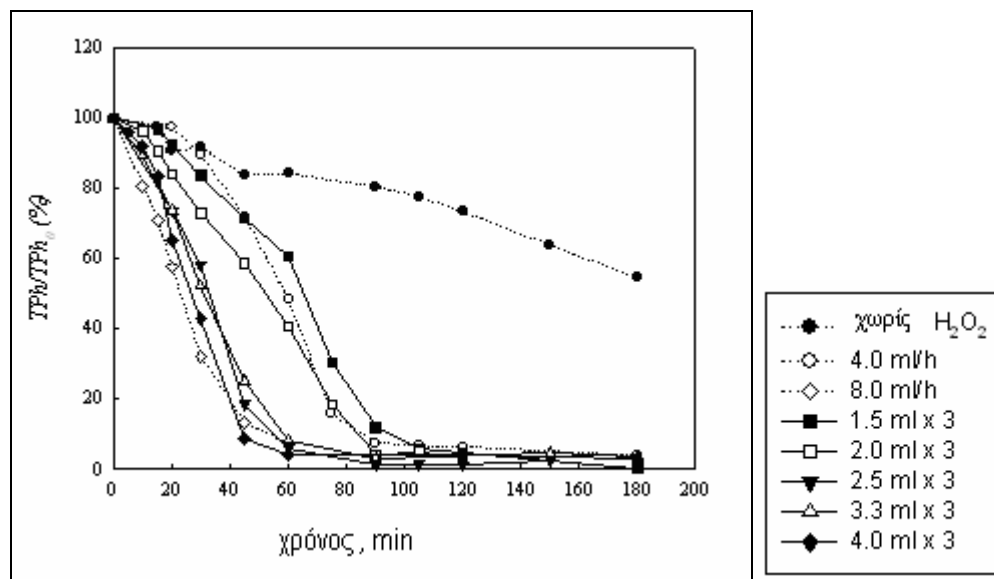
Οι ενεργές ενδιάμεσες ρίζες $\cdot\text{OH}$ που δημιουργούνται από την οξείδωση έχουν διπλή λειτουργία: ως ισχυρά αυτόνομα οξειδωτικά αλλά και ως ηλεκτρονιολήπτες. Επιπλέον εμποδίζουν την επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη (Konstantinou et al., 2004).

Η προσθήκη H_2O_2 επηρεάζει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική απόδοση. (Velegraki et al., 2005). Όπως φαίνεται και από τις αντιδράσεις οι παραγόμενες ρίζες $\cdot\text{OH}$ ευνοούν την απόδοση. Πιο συγκεκριμένα όσο αυξάνεται η ποσότητα του υπεροξειδίου τόσο περισσότερες ρίζες υδροξυλίου είναι διαθέσιμες να “επιτεθούν” και να διασπάσουν τους αρωματικούς δακτυλίους και έτσι ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται.

Όμως η προσθήκη H_2O_2 σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχει ανασταλτική δράση για την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (5,6,7) (Daneshvar et al., 2003).



Στο διάγραμμα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικούς όγκους H_2O_2 το οποίο προστέθηκε :α) με συνεχή παροχή και β) με τρεις εγχύσεις στις χρονικές στιγμές 0, 60 και 120 min. Στην περίπτωση β) δοκιμάσαμε 5 διαφορετικούς όγκους εγχύσεων της τάξης των 1.5, 2, 2.5, 3.3 και 4.0 ml.



Σχήμα 4.5: Ποσοστό απομάκρυνσης των ολικών φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο χρησιμοποιώντας διαφορετικούς όγκους H_2O_2

Στο πείραμα που δεν έγινε προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου η απομάκρυνση των φαινολών έγινε αργά. Παρόλο αυτά σημειώθηκε περίπου 46% απομάκρυνση φαινολών σε 180 min.

Είναι προφανές από το γράφημα ότι όταν ο όγκος του υπεροξειδίου του υδρογόνου μεταβάλλεται από 1.5 σε 2.5 ml και η προσθήκη γίνεται με έγχυση, ο ρυθμός απομάκρυνσης των φαινολών αυξάνεται. Ωστόσο αν η τιμή του όγκου του ξεπεράσει τα 2.5 ml, η αντίδραση γίνεται ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του H_2O_2 .

Επιπλέον, έλαβε χώρα ένα πείραμα χρησιμοποιώντας αυξημένη συγκέντρωση H_2O_2 (22 ml/h) ώστε να ερευνηθεί η επίδραση που θα είχε στη μείωση των φαινολών. Τελικά η μείωση έφτασε το 80% πράγμα το οποίο φανερώνει ότι το H_2O_2 σε μεγάλη ποσότητα λειτουργεί σαν «παγίδα» των ριζών υδροξυλίου και των ζευγών οπών.

Συγκρίνοντας τους δύο τρόπους προσθήκης του H_2O_2 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι είναι προτιμότερο η προσθήκη να γίνεται με έγχυση. Κι αυτό γιατί, για την ίδια ποσότητα οξειδωτικού (4 ml/L σε 60min), η ελάττωση των φαινολών γίνεται πιο γρήγορα αν η έγχυση περιλαμβάνει όλη την ποσότητα του υδροξειδίου στην αρχή του πειράματος. Προκειμένου να επιτευχθεί ποσοστό απομάκρυνσης φαινολών περίπου 92% χρειαζόμαστε διπλάσιο χρόνο αν η προσθήκη του υπεροξειδίου γίνει με συνεχή παροχή και όχι με τη

μέθοδο των τριών εγχύσεων. Συγκεκριμένα αν εφαρμόσουμε τη μέθοδο της συνεχούς παροχής απαιτούνται 90min ενώ με τη μέθοδο των εγχύσεων 45 min.

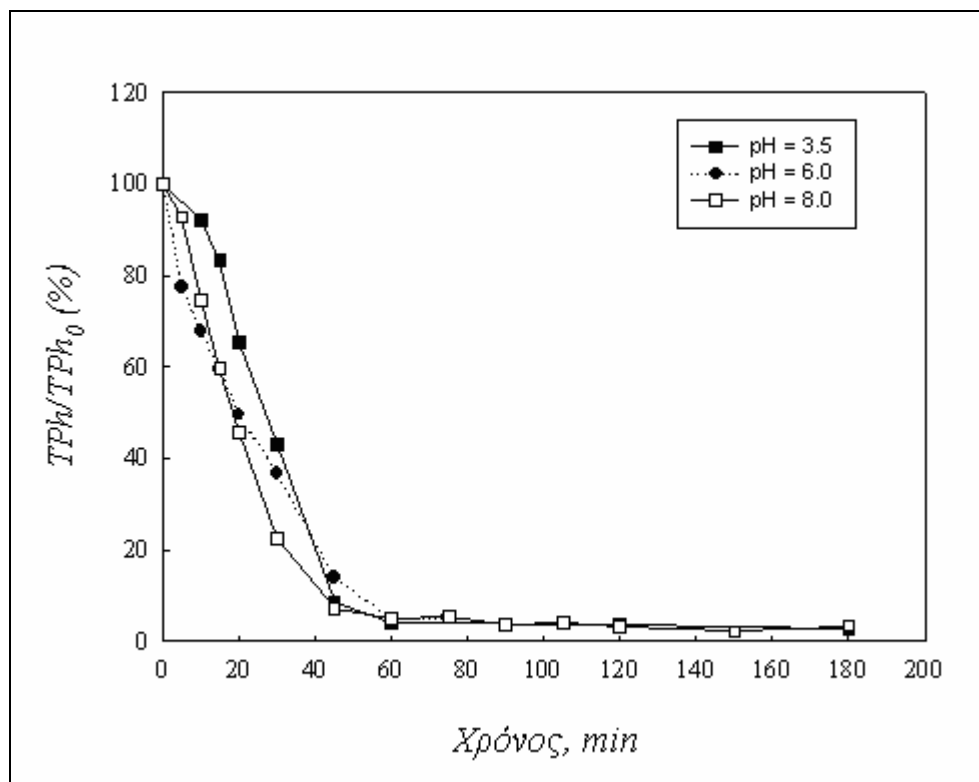
4.1.4 Επίδραση του pH

Η επίδραση του pH του διαλύματος είναι πολύ σημαντική παράμετρος στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και μπορεί να διαδραματίσει σπουδαίο ρόλο. Αυτό οφείλεται στο μηχανισμό της αντίδρασης που περιλαμβάνει ρίζες υδροξυλίου, ηλεκτρόνια και θετικές οπές.



Για τον καταλύτη TiO_2 το ισοηλεκτρικό σημείο pH_{zpc} , δηλαδή το σημείο με φορτίο μηδέν, είναι στο 6,8. Οπότε για τιμές του pH μικρότερες του 6,8 η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά, με τις θετικές οπές να αναφέρονται ως κύρια είδη οξείδωσης. Για τιμές υψηλότερες του 6,8 η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται αρνητικά και δημιουργείται κατάλληλη περιοχή για ρίζες υδροξυλίου.

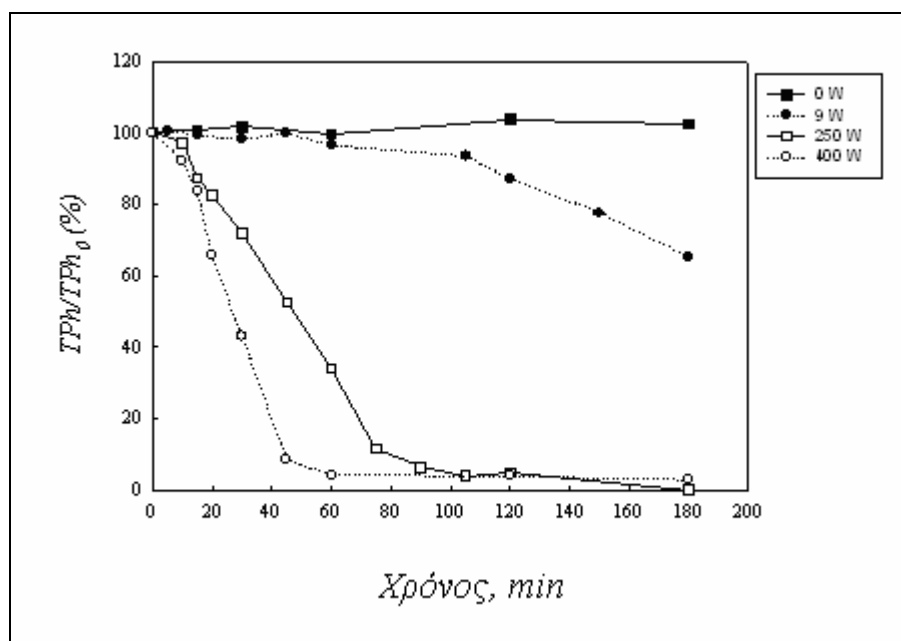
Στο γράφημα 4.6 που ακολουθεί φαίνεται ότι το pH δεν ασκεί αξιοσημείωτη επίδραση στην απομάκρυνση των φαινολών.



Σχήμα 4.6: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των φαινολών
σε συνάρτηση με το χρόνο

4.1.5 Επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας

Εκτελέστηκαν πειράματα με λάμπες διαφορετικής έντασης ακτινοβολίας, δηλαδή 0, 9, 250 και 400 W. Το διάγραμμα 4.7, δείχνει την επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στη μείωση των φαινολών.



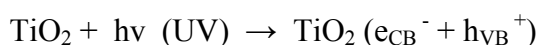
Σχήμα 4.7: Απομάκρυνση των φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο όταν χρησιμοποιείται διαφορετικής έντασης ακτινοβολία

Όπως μπορούμε να διακρίνουμε, στο πείραμα που δεν χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία (0 W), η συγκέντρωση των φαινολών δεν σημείωσε μεταβολή. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η ηλεκτρονική δομή του ημιαγωγικού υλικού TiO_2 ενεργοποιείται από την ακτινοβολία.

Συγκρίνοντας τις λάμπες που χρησιμοποιήθηκαν καταλήγουμε στο ότι η λάμπα με ισχύ 400W είναι η πιο αποτελεσματική.

Από μόνα τους, ο καταλύτης και το οξειδωτικό δεν μπορούν να κάνουν αποτελεσματική τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία. Όλα τα στοιχειώδη βήματα της αντίδρασης αρχίζουν από την ακτινοβολία.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις:



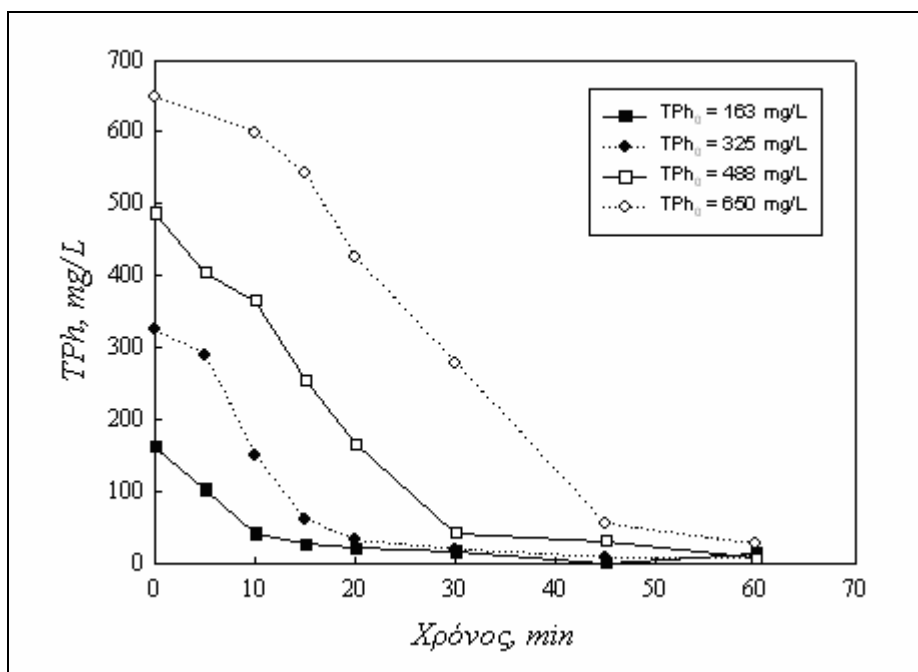
μεγάλη είναι η σημασία των αντιδράσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου με το φως και ο σχηματισμός ηλεκτρονίων – οπών στην επιφάνεια του καταλύτη, λόγω της ακτινοβολίας.

4.1.6 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των φαινολών

Οι συνθήκες υπό τις οποίες διεξήχθησαν τα πειράματα αυτά είναι οι ακόλουθες: 400 W ακτινοβολία, $[H_2O_2] = 0,118 \text{ mol/L}$, 0,75 g/L Degussa, pH = 3,5. Το μόνο που άλλαζε κάθε φορά ήταν η αρχική συγκέντρωση των φαινολών (TPh_0). Επίσης δοκιμάστηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις των 163, 325, 488, 650 mg/L που αντιστοιχούν στο 25, 50, 75, 100 % των 650 mg/L.

Όπως ήταν αναμενόμενο, η αρχική συγκέντρωση των φαινολών, επηρεάζει σημαντικά το χρόνο που απαιτείται για να επιτευχθεί πρακτικά ολική απομάκρυνση τους.

Το διάγραμμα 4.8 μας οδηγεί στο συμπέρασμα κατά το οποίο μικρές αρχικές συγκεντρώσεις φαινολών στο διάλυμα απαιτούν λιγότερο χρόνο για την απομάκρυνσή τους.

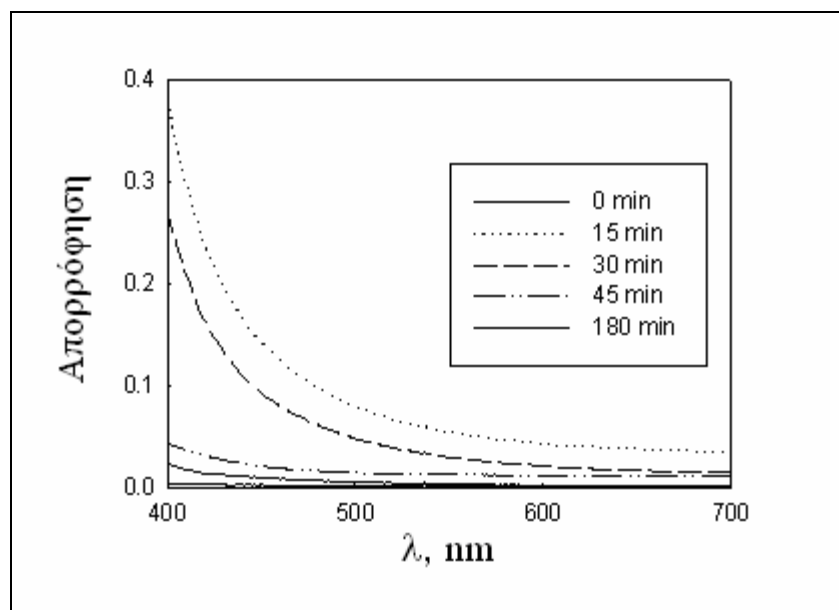


Σχήμα 4.8: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των φαινολών στην ολική απομάκρυνσή τους

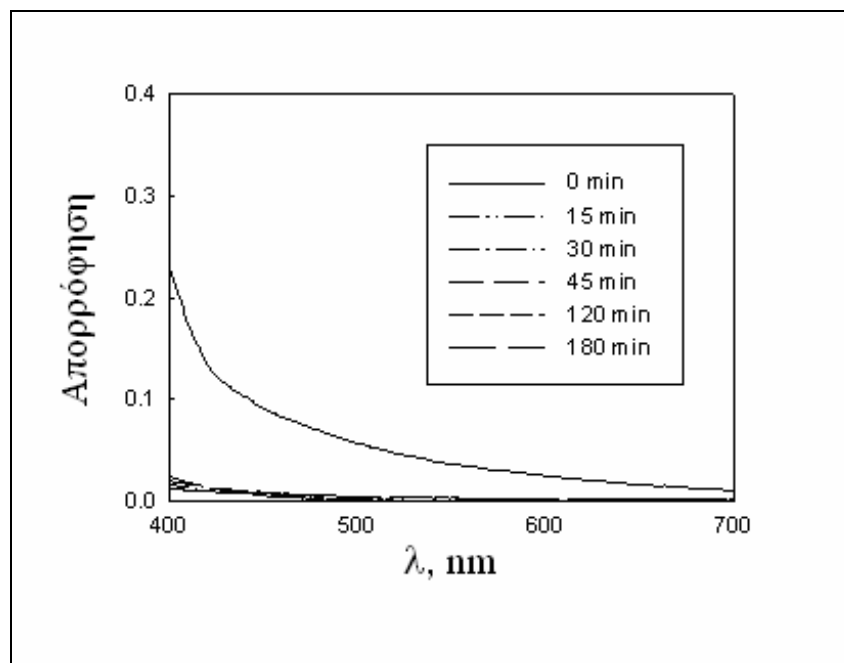
Συγκεκριμένα όταν η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος είναι 650 mg/L, η πλήρης απομάκρυνση των TPh συμβαίνει σε 60 min. Στην περίπτωση όμως που η αρχική συγκέντρωση είναι 163 mg/L, η πλήρης απομάκρυνση των TPh συμβαίνει σε 15 min μόνο.

4.1.7 Απομάκρυνση Χρώματος και αρωματικών ενώσεων

Στη γραφική παράσταση 4.9 απεικονίζεται η απορρόφηση για πρότυπο διάλυμα ενώ στη γραφική παράσταση 4.10 για το πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου.



Σχήμα 4.9: Απορρόφηση για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας του πρότυπου διαλύματος



Σχήμα 4.10: Απορρόφηση για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας του πραγματικού αποβλήτου

Αρχικά το πρότυπο διάλυμα ήταν διάφανο. Μετά το πέρας 15 min το διάλυμα έπαιρνε μια ελαφρώς κίτρινη απόχρωση και η απορρόφηση σημείωνε αύξηση. Έκτοτε η απορρόφηση μειωνόταν, όπως διακρίνεται στο διάγραμμα, λόγω της οξειδωσης.

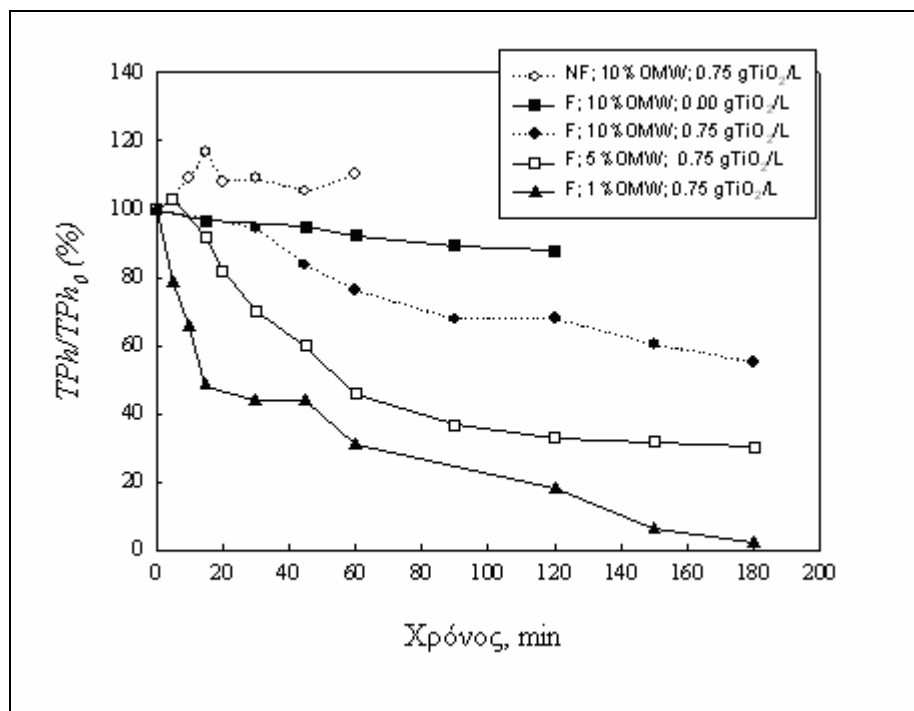
Για τις αρωματικές ενώσεις, η απορρόφηση μετρήθηκε στα 254 nm. Η τιμή αυτή είναι χαρακτηριστική για τις αρωματικές ενώσεις που περιέχονται στα απόβλητα ελαιοτριβείου. Μετρώντας λοιπόν τη απορρόφηση μετά από 180 min επεξεργασίας, παρατηρήθηκε μείωση της τιμής από 0,460 σε 0,070.

Έλεγχος έγινε επίσης για την τοξικότητα του διαλύματος. Για το αρχικό φαινολικό διάλυμα σημειώνεται ότι πέθαναν στιγμιαία όλα τα βακτήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο τεστ. Τα επεξεργασμένα δείγματα που ελέγχθηκαν για τοξικότητα, αποδείχθηκαν πολύ τοξικά παρόλο που η φωτοκαταλυτική διεργασία ήταν πολύ αποτελεσματική από την άποψη των φαινολών και του COD. Όμως με τη μέθοδο της ανάλυσης με HPLC, ανιχνεύθηκε μια υπολλειματική ποσότητα H_2O_2 στα επεξεργασμένα δείγματα. Δεδομένου ότι μικρές ποσότητες H_2O_2 έχουν ισχυρά αντιβακτηριδιακά χαρακτηριστικά, η τοξικότητα

των επεξεργασμένων δειγμάτων μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του οξειδωτικού. Ωστόσο στα επεξεργασμένα δείγματα που με την HPLC δεν ανιχνεύθηκε H_2O_2 , το ποσοστό θνησιμότητας ήταν αρκετά χαμηλό περίπου 5,9 %. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει ότι για την προσθήκη του H_2O_2 θα πρέπει να βρεθεί μια βέλτιστη τιμή ώστε να επιτευχθεί συνολική απομάκρυνση φαινολών αλλά συγχρόνως να καταναλώνεται όλη η ποσότητα του οξειδωτικού κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

4.1.8 Εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου

Εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας έγινε επίσης σε πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου. Οι βέλτιστες συνθήκες που επιτεύχθηκαν για το πρότυπο διάλυμα, χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για το πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου. Ένα προκαταρκτικό πείραμα πραγματοποιήθηκε με το απόβλητο να μην έχει εκ των προτέρων διηθεί αλλά μόνο αραιωθεί 10 φορές. Έτσι η αρχική συγκέντρωση των φαινολών ήταν 949 mg/L. Σε αυτό το πείραμα έγινε χρήση καταλύτη D – P25 με συγκέντρωση 0,75 g/L. Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.11, συμπεραίνουμε ότι στο μη διηθημένο απόβλητο, η φωτοκαταλυτική διεργασία δεν είχε επίδραση στις φαινόλες. Για το λόγο αυτό τα επόμενα πειράματα διεξήχθησαν με φιλτραρισμένο πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου, όπου $TPH_0 = 729$ mg/L.



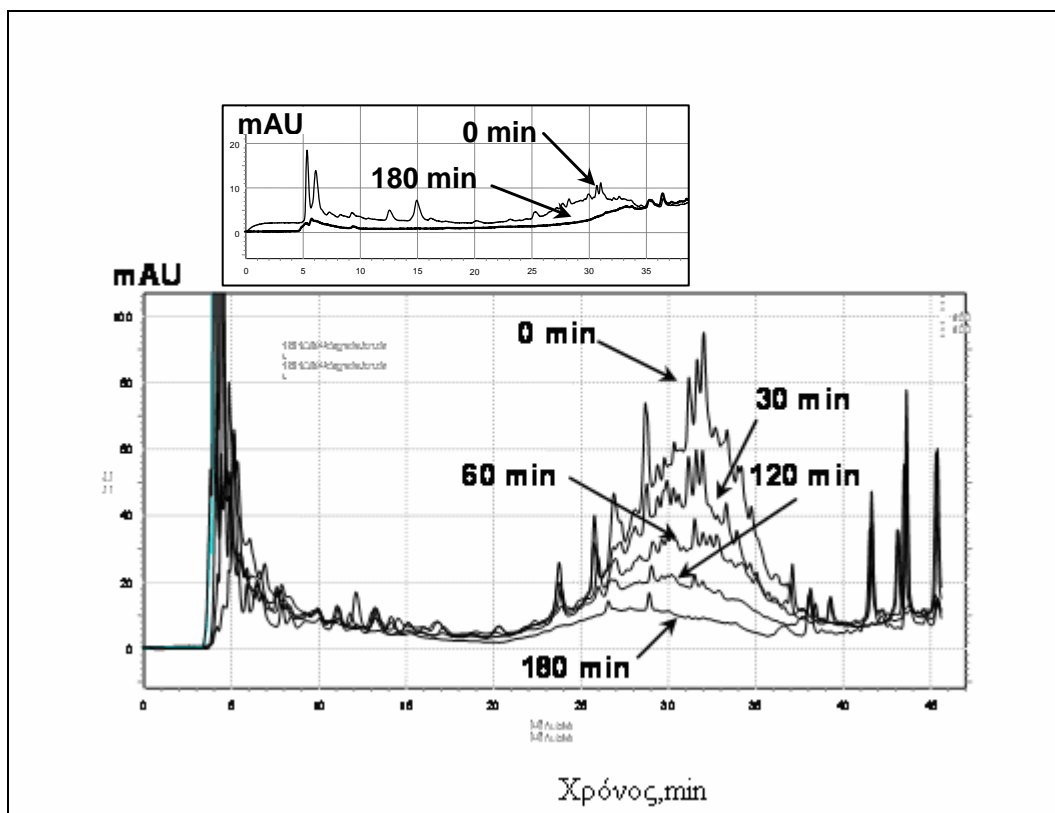
Σχήμα 4.11: Επίδραση των αραιώσεων και του φιλτραρίσματος του OMW στην % απομάκρυνση των φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο

Σε πείραμα όπου δεν έγινε προσθήκη καταλύτη, παρατηρούμε μικρή απομάκρυνση φαινολών, περίπου 12 % σε 120 min. Μια απομάκρυνση της τάξης του 32 % σε 120 min επιτεύχθηκε όταν επαναλήφθηκε το παραπάνω πείραμα με προσθήκη καταλύτη συγκέντρωσης 0,75 g/L.

Επιπλέον μπορεί να ειπωθεί ότι εφόσον έχουμε μεγάλες αραιώσεις, η φωτοκαταλυτική επεξεργασία είναι αποτελεσματικότερη. Για παράδειγμα όταν το φιλτραρισμένο απόβλητο αραιωθεί 100 φορές ($TPh_0 = 70 \text{ mg/L}$) έχουμε πλήρη απομάκρυνση των φαινολών σε 180 min.

Το σχήμα 4.12, είναι ένα χρωματογράφημα που έγινε για το απόβλητο που φιλτραρίστηκε και αραιώθηκε 10 φορές (μεγάλο διάγραμμα). Παρατηρείται ότι παρόλο που η απομάκρυνση των φαινολών σε αυτή την περίπτωση είναι μικρή, διάφορες ενώσεις που παρουσιάζονται στο απόβλητο φαίνεται να έχουν απομακρυνθεί.

Το μικρό γράφημα αφορά φιλτραρισμένο και 1% πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου.



Σχήμα 4.12: Χρωματογραφήματα για φιλτραρισμένο και 1% πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου καθώς και για απόβλητο που φιλτραρίστηκε και αραιώθηκε 10 φορές

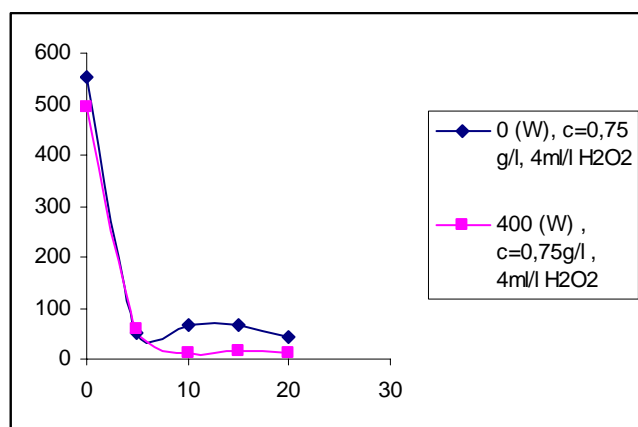
Όσον αφορά το χρώμα για το 1 % πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.10, το αρχικό καφέ σκούρο χρώμα, απομακρύνεται σε 15 min. Η απορρόφηση που μετρήθηκε στα 254 nm μειώθηκε από 0,219 σε 0,169, φανερώνοντας την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας στις αρωματικές ενώσεις.

Όταν το δείγμα εξετάστηκε από την άποψη της τοξικότητας, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το αρχικό αλλά και το επεξεργασμένο πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου ήταν 100 % τοξικά.

4.2 Ομογενής φωτοκατάλυση

4.2.1. Επίδραση της ακτινοβολίας

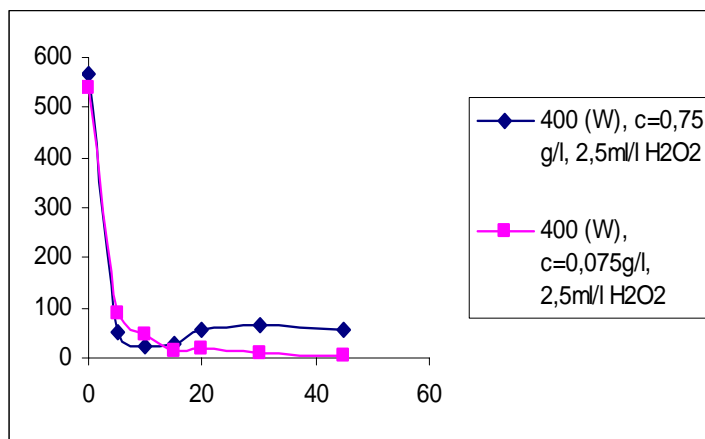
Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της ομογενούς φωτοκατάλυσης χωρίς ακτινοβόληση παρατηρήθηκε σημαντική απομάκρυνση των φαινολών, πράγμα το οποίο υποδηλώνει τη δραστικότητα του αντιδραστηρίου Fenton. Για τα πειράματα αυτά η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,75 g/l και η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου 4 ml/l.



Σχήμα 4.13 Επίδραση της ακτινοβολίας στη μείωση των φαινολών

4.2.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου Fenton

Αρχικά εκτελέστηκε πείραμα με συγκέντρωση αντιδραστηρίου Fenton 0,75g/l, ένταση ακτινοβολίας 400W και ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου 2.5 ml/l. Κατόπιν το πείραμα επαναλήφθηκε υποδεκαπλασιάζοντας τη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.14 η φωτοκαταλυτική επεξεργασία είναι αποτελεσματικότερη όταν η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου Fenton είναι μικρή. Συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας 0,075g/l επιτυγχάνεται ολική απομάκρυνση φαινολών

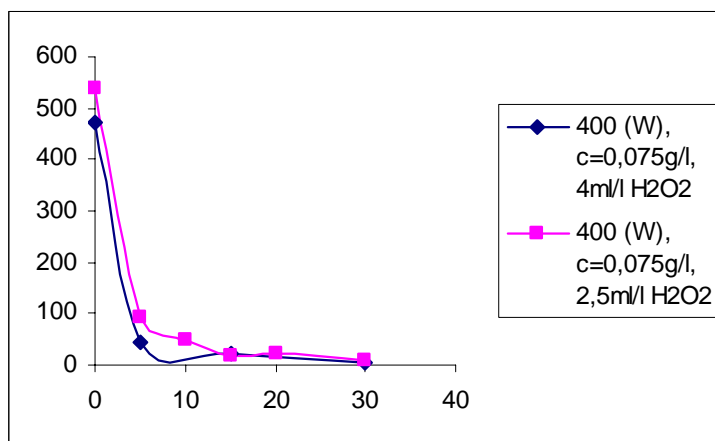


Σχήμα 4.14 Επίδραση της συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου Fenton στην απομάκρυνση των φαινολών

4.2.3. Επίδραση της προσθήκης H₂O₂

Λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου Fenton για την οποία επιτεύχθει ολική απομάκρυνση φαινολών, εκτελέστηκαν πειράματα στα οποία έγινε προσθήκη H₂O₂ σε ποσότητες των 4 και 2,5 ml/l.

Παρατηρώντας τη γραφική παράσταση 4.15 συμπεραίνουμε ότι προσθέτοντας 4 ml επιτυγχάνεται ολική απομάκρυνση φαινολών σε λιγότερο από 10 min. Όταν προστίθενται 2,5 ml/l H₂O₂ η ολική απομάκρυνση συμβαίνει πιο αργά.



Σχήμα 4.15 Επίδραση της προσθήκης H₂O₂ στην απομάκρυνση των φαινολών

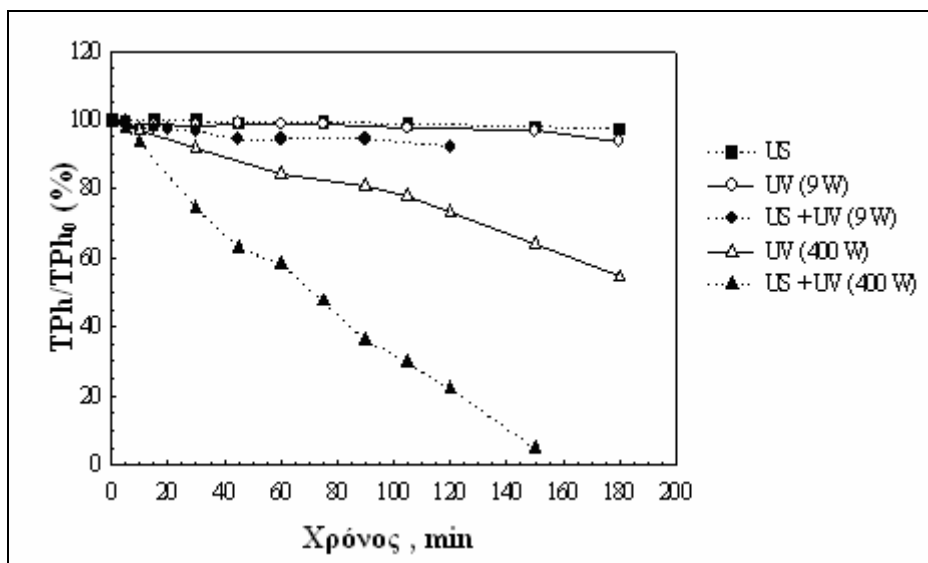
4.3 Σονοφωτοκατάλυση

4.3.1 Επίδραση της σονόλυσης, της φωτοκατάλυσης και της σονοφωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση των φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο

Αρχικά εκτελέστηκε πείραμα φωτοκατάλυσης μόνο (χωρίς US) χρησιμοποιώντας τη λάμπα των 9W. Μετά το πέρας 180min διαπιστώθηκε (γράφημα 4.16) ότι η επεξεργασία δεν είχε σχεδόν καμία επίδραση στην απομάκρυνση των TPh. Εν συνέχεια το πείραμα εκτελέστηκε χρησιμοποιώντας μόνο υπερήχους με συχνότητα 80kHz και τα αποτελέσματα ήταν και πάλι τα ίδια. Επόμενο βήμα ήταν να προχωρήσουμε στο συνδυασμό των δύο παραπάνω μεθόδων αλλά και πάλι η απομάκρυνση των φαινολών ήταν ελάχιστη.

Χρησιμοποιώντας τη λάμπα των 400W, σε πειράματα που εφαρμόστηκε μόνο η μέθοδος της φωτοκατάλυσης, τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα. Μετά το πέρας 180 min το ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών ανήρθε στο 46%. Προχωρώντας σε πείραμα σονοφωτοκατάλυσης και χρησιμοποιώντας τη λάμπα των 400W βρέθηκε ότι η απομάκρυνση των φαινολών μετά από 150min ήταν 95%.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η μεγάλη αποτελεσματικότητα της σονοφωτοκατάλυσης σχετίζεται με την ισχύ της λάμπας που χρησιμοποιούμε.

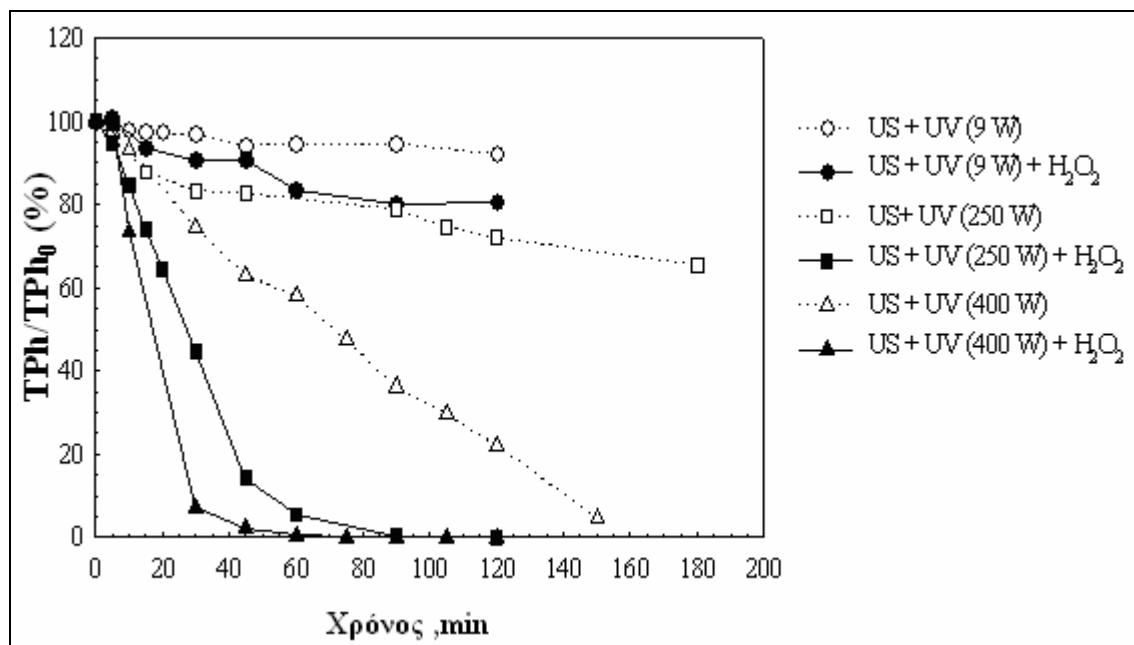


Σχήμα 4.16: Επίδραση της συνόλωσης, της φωτοκατάλυσης και της σονοφωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση των φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο

4.3.2 Επίδραση της προσθήκης H_2O_2 στη σονοφωτοκατάλυση (US+UV+ H_2O_2 σε σύγκριση με US+UV)

Για να εξετάσουμε το ρόλο του υπεροξειδίου του υδρογόνου στη σονοφωτοκατάλυση επαναλάβαμε πειράματα χρησιμοποιώντας ακτινοβόλιση και υπερήχους όπως προηγουμένως, με τη μόνη διαφορά ότι προστέθηκε ποσότητα H_2O_2 ως πρόσθετη πηγή ελεύθερων ριζών.

Όπως μπορούμε να διακρίνουμε στο διάγραμμα 4.17, η απομάκρυνση των φαινολών είναι εμφανής όταν η επεξεργασία της σονοφωτοκατάλυσης υποβοηθείται από την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου.



Σχήμα 4.17: Επίδραση της σονοφωτοκατάλυσης με προσθήκη ή μη H₂O₂ στην απομάκρυνση των φαινολών σε συνάρτηση με το χρόνο

Συγκεκριμένα, όταν η σονοφωτοκατάλυση λαμβάνει χώρα χρησιμοποιώντας τη λάμπα των 9W, η ελάττωση των φαινολών είναι ελάχιστη παρά την προσθήκη H₂O₂.

Η χρήση της λάμπας των 250W δείχνει να είναι αποτελεσματική μόνο εφόσον προστεθεί H₂O₂. Είναι εμφανές στο γράφημα ότι μετά από 90 min πειράματος σονοφωτοκατάλυσης (λάμπα 250W) η απομάκρυνση των φαινολών αγγίζει το 100% αν προστεθεί H₂O₂. Στην περίπτωση μη προσθήκης του η ελάττωση είναι ελάχιστη.

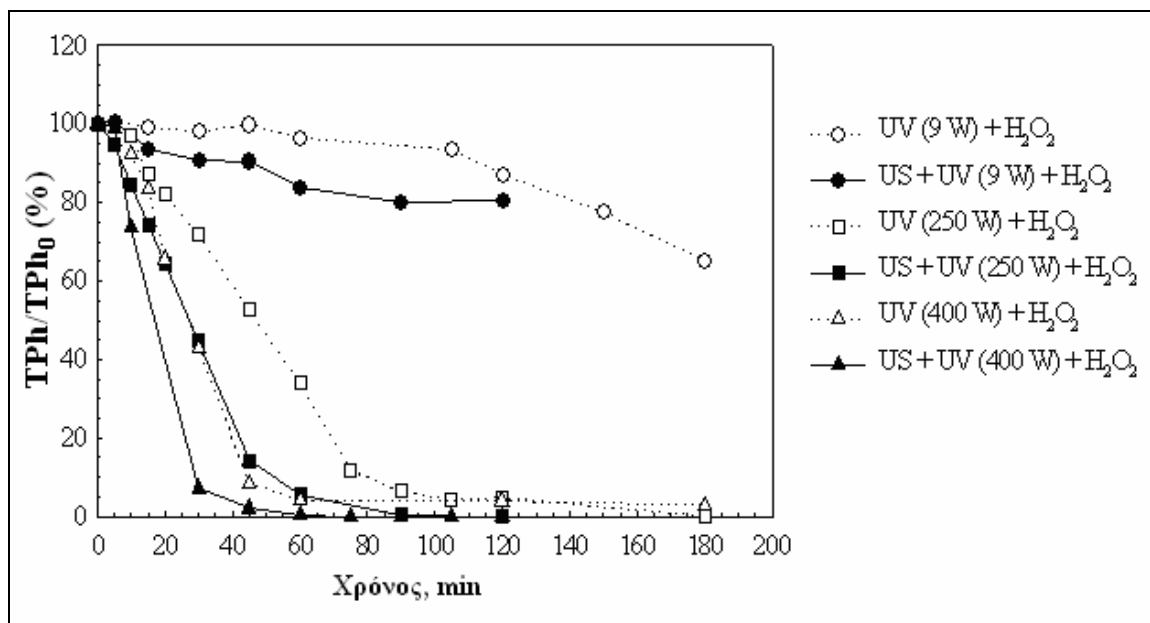
Όταν για την επεξεργασία της σονοφωτοκατάλυσης χρησιμοποιείται η λάμπα των 400W επιτυγχάνεται ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών πάνω από 95% μετά το τέλος του πειράματος. Το παραπάνω πείραμα επαναλαμβάνεται προσθέτοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου. Παρατηρούμε ότι μετά από 30 min πειράματος η απομάκρυνση των φαινολών φτάνει το 93% ενώ μετά από μία ώρα πειράματος έχουμε 100% απομάκρυνση.

Αν θελήσουμε να βάλουμε σε μια σειρά την απομάκρυνση των φαινολών από τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη μετά από 30 min πειραμάτων θα έχουμε: 93% (US + UV-400 W + H₂O₂) > 55% (US + UV-250 W + H₂O₂) > 26% (US + UV-400 W) > 17% (US + UV-250 W) > 9% (US + UV-9 W + H₂O₂) > 3% (US + UV-9 W).

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η sonoφωτοκατάλυση με χρήση λάμπας 400W είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση των φαινολών όταν συνδυαστεί με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Βέβαια και η λάμπα των 250W είναι μια αρκετά ικανοποιητική εναλλακτική λύση.

4.3.3 Επίδραση της συνόλυνσης στην υποβοηθούμενη από H_2O_2 φωτοκατάλυση (US + UV + H_2O_2 σε σύγκριση με UV + H_2O_2)

Στην παραπάνω παράγραφο εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης H_2O_2 στη sonoφωτοκατάλυση. Ωστόσο είναι απαραίτητο να εκτιμηθεί η επίδραση της συνόλυνσης κατά τη διάρκεια φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας με προσθήκη υπεροξειδίου. Παρατηρώντας το γράφημα 4.18 διαπιστώνουμε ότι η επίδραση των υπερήχων στην ελάττωση των φαινολών είναι πάρα πολύ μικρή.



Σχήμα 4.18 Επίδραση της συνόλυνσης στην απομάκρυνση των φαινολών κατά τη διάρκεια φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας με προσθήκη υπεροξειδίου

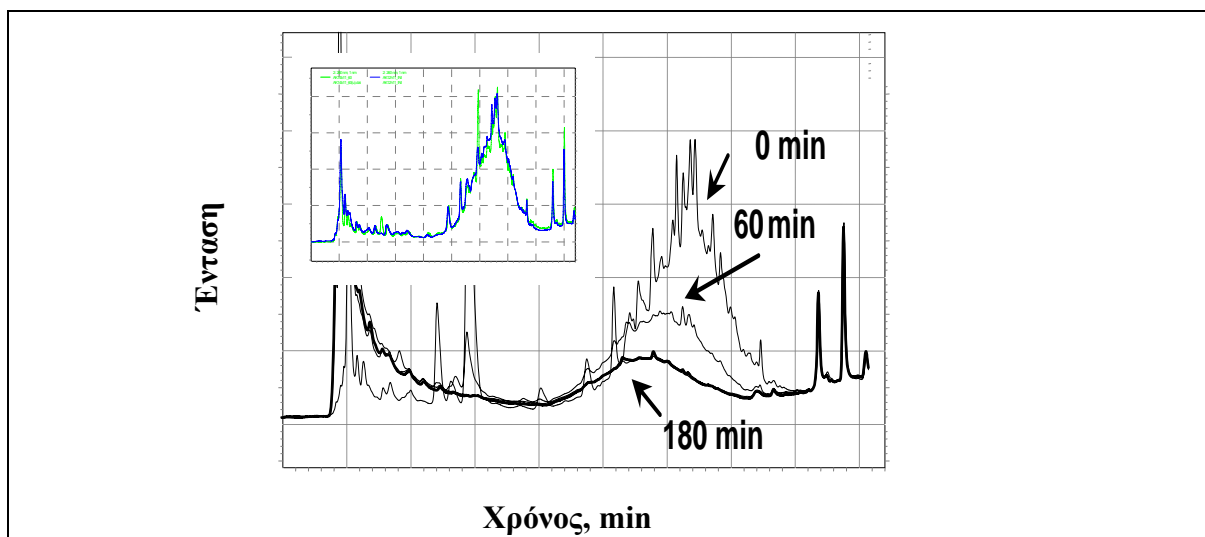
Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρώντας την παραπάνω γραφική παράσταση συμπεραίνουμε ότι τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται είναι ίδια είτε ακολουθηθεί η μέθοδος της φωτοκατάλυσης με λάμπα των 400W και προσθήκη H_2O_2 είτε η μέθοδος της σονοφωτοκατάλυσης με λάμπα 250W και προσθήκη H_2O_2 . Η αποτελεσματικότητα λοιπόν των υπερήχων σε αυτή την περίπτωση μπορεί να αντισταθμιστεί με την αύξηση της ισχύς της λάμπας.

4.3.4 Επίδραση της σονοφωτοκατάλυσης υποβοηθούμενης από H_2O_2 σε πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου.

Στις προηγούμενες ενότητες ερευνήθηκε η επίδραση της σονόλυσης, της κατάλυσης και της σονοφωτοκατάλυσης, με ή χωρίς την προσθήκη H_2O_2 , στην απομάκρυνση των ολικών φαινολών του πρότυπου διαλύματος. Σε αυτή την ενότητα η έρευνα θα επεκταθεί σε πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου.

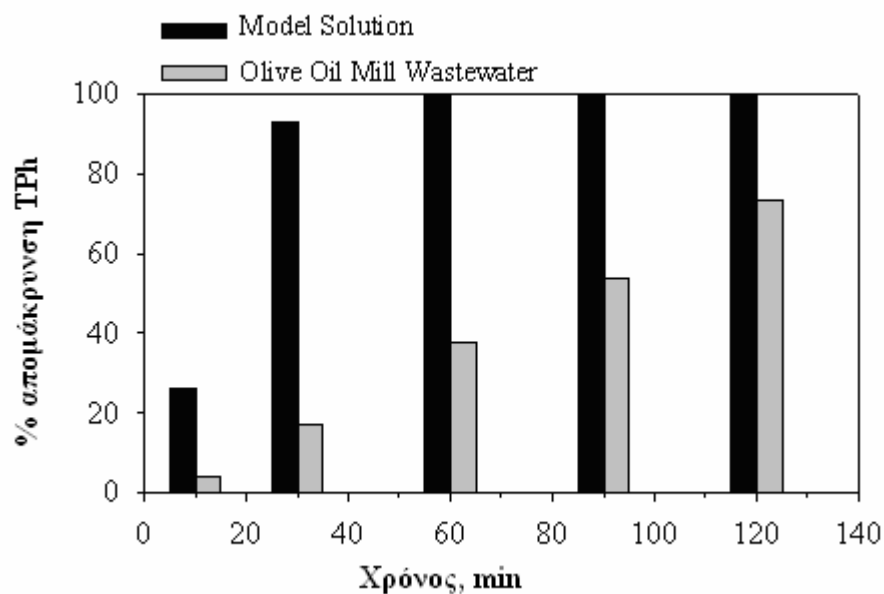
Χρησιμοποιώντας μόνο σονόλυση η απομάκρυνση των φαινολών είναι μόνο 7% μετά το πέρας 60min, ενώ μετά από 240 min η απομάκρυνση φτάνει το 24% (Atanassova et al., Environ. Int., 31(2005). Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι η αραιώση (1:100) ήταν μεγαλύτερη από αυτή που έγινε στο απόβλητο το οποίο μελετάται στην παρούσα εργασία. Ακόμα όμως κι αν το απόβλητο είναι αραιωμένο καταλήγουμε ότι με τη σονόλυση δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση φαινολών.

Από τα δύο χρωματογραφήματα που ακολουθούν, το εξωτερικό απεικονίζει τη μείωση των κορυφών που επιτεύχθηκε με πείραμα σονοφωτοκατάλυσης (λάμπα 400W και προσθήκη H_2O_2). Αντιθέτως στη σονόλυση (εσωτερικό διάγραμμα) δεν υπάρχει μεταβολή των κορυφών.



Σχήμα 4.19 : Χρωματογράφημα από πείραμα sonoφωτοκατάλυσης με λάμπα 400W και προσθήκη H_2O_2

Επίσης, η επεξεργασία του αποβλήτου με sonoφωτοκατάλυση (λάμπα 400W και προσθήκη H_2O_2) είχε σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των TPh σε ποσοστό πάνω από 38% μετά από 60min και 73% μετά από 120 min (σχήμα 4.20).



Σχήμα 4.20: Συγκριτικό διάγραμμα απομάκρυνσης των TPh στο πρότυπο διάλυμα και στο πραγματικό απόβλητο

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας αποτελεσμάτων από μετρήσεις του COD, των TPh, του Ph και της τοξικότητας μετά από τη σονοφωτοκαταλυτική επεξεργασία (λάμπα 400W και προσθήκη H₂O₂) του πρότυπου διαλύματος και του πραγματικού αποβλήτου.

	<i>Πρότυπο Διάλυμα</i>			<i>Πραγματικό απόβλητο</i>		
	<i>0 min</i>	<i>120 min</i>	<i>Reduction (%)</i>	<i>0 min</i>	<i>120 min</i>	<i>Reduction (%)</i>
COD (mg/L)	1141	16	99	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε	Δε μετρήθηκε
TPh (mg/L)	650	0	100	729	194	73
pH	3.5	5.5	---	4.8	4.0	---
Toxicity (%)	100	37	63	100	100	0

Η μικρή απομάκρυνση των φαινολών στο πραγματικό απόβλητο σε σύγκριση με το πρότυπο διάλυμα μπορεί να αποδοθεί στο σκούρο χρώμα των πραγματικών απόβλητων ελαιοτριβείου, δεδομένου ότι το φως δεν είναι ικανό να διεισδύσει σε μερικές ζώνες όπου μόνο οι υπέρηχοι ενεργούν (L.Davydov et al, 2001).

Όσον αφορά την τοξικότητα, αυτή είναι ίδια πριν και μετά την σονοφωτοκαταλυτική επεξεργασία, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι τα οργανικά είδη που έχουν απομείνει και το H₂O₂ που δεν αντέδρασε είναι τοξικά στα βακτήρια.

Ακόμα κι αν η απομάκρυνση των ολικών φαινολών στο πραγματικό απόβλητο δεν είναι τόσο μεγάλη όσο στο πρότυπο διάλυμα, μπορούμε να πούμε ότι η σονοφωτοκατάλυση φαίνεται να είναι μια ενδιαφέρουσα μέθοδος για την επεξεργασία αγροτικών αποβλήτων πλούσιων σε φαινολικές ενώσεις.

4.3.5 Εκτίμηση κόστους σονοφωτοκατάλυσης

Σχετικά με την κατανάλωση ενέργειας κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης και της σονοφωτοκατάλυσης δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες στη βιβλιογραφία.

Όμως, η ηλεκτρική ενέργεια αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό κομμάτι του κόστους λειτουργίας και μπορεί να υπολογιστεί σε μονάδες kWh ή σε kWh/kg σύμφωνα με τη σχέση (I) που προτάθηκε από τους J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas and C.A. Tolman. Για τις προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης όπου το ποσοστό αφαίρεσης του ρύπου είναι άμεσα ανάλογο με το ρυθμό χρήσης της ηλεκτρικής ενέργειας ισχύει:

$$E_{EM} = \frac{Pt \cdot 10^6}{V(C_0 - C)} \quad (I)$$

όπου: V ο όγκος που επεξεργάζεται

t η αντίστοιχη χρονική περίοδος

P η ισχύς του συστήματος

Με βάση ένα ποσοστό απομάκρυνσης των φαινολών της τάξης του 90%, υπολογίστηκαν η κατανάλωση ενέργειας και το κόστος επεξεργασίας για τους διάφορους συνδυασμούς.

Επίσης για τους υπολογισμούς υποθέσαμε ότι η κιλοβατώρα κοστίζει 0,05 ευρώ και κάθε λίτρο υπεροξειδίου του υδρογόνου στοιχίζει 0,07 ευρώ. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

		Χρόνος	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας			Κόστος ενέργειας	Συνολικό κόστος
Τύπος αποβλήτου	Τύπος επεξεργασίας	(min)	(kWh)	(kWh/kg)	(kWh/L)	Ευρώ /L	Ευρώ /L
Πρότυπο διάλυμα	UV(250 W) + H ₂ O ₂	90	0.38	1761	1.07	0.05	0.06
Πρότυπο διάλυμα	UV(400 W) + H ₂ O ₂	45	0.30	1441	0.86	0.04	0.05
Πρότυπο διάλυμα	US + UV (400 W)	150	1.50	6919	4.29	0.21	0.22
Πρότυπο διάλυμα	US + UV(250 W) + H ₂ O ₂	60	0.45	2093	1.29	0.06	0.07
Πρότυπο διάλυμα	US + UV(400 W) + H ₂ O ₂	30	0.30	1419	0.86	0.04	0.05
Πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου	US + UV(400 W) + H ₂ O ₂	120	1.20	6414	3.43	0.17	0.18

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη οδήγησε στην εύρεση των βέλτιστων λειτουργικών παραμέτρων για την απομάκρυνση των φαινολών σε φωτοκαταλυτικά και σονοφωτοκαταλυτικά πειράματα. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν συνοψίζονται παρακάτω:

- Η φωτοκαταλυτική διεργασία με χρήση λάμπας 400W επιφέρει ολική απομάκρυνση φαινολών και COD. Η απομάκρυνση των φαινολών εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καταλύτη, η οποία γίνεται βέλτιστη όταν πάρει την τιμή 0,75 g/L. Αν η τιμή αυτή αυξηθεί τότε η απομάκρυνση φαινολών γίνεται ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του καταλύτη.
- Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου βοηθά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση και μάλιστα είναι προτιμότερο η προσθήκη του να γίνεται με έγχυση.
- Το pH δεν ασκεί αξιοσημείωτη επίδραση στην απομάκρυνση των φαινολών.
- Η τοξικότητα του διαλύματος επηρεάζεται από την ποσότητα H_2O_2 που απομένει στο διάλυμα μετά το τέλος της επεξεργασίας.
- Ολική απομάκρυνση φαινολών στο πραγματικό απόβλητο ελαιοτριβείου συμβαίνει όταν το απόβλητο είναι φιλτραρισμένο και αραιωμένο 10 φορές.
- Συνδυάζοντας τη σονόλυση με τη φωτοκατάλυση και χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου, επιτυγχάνεται ολική απομάκρυνση των φαινολών σε σύντομο χρονικό διάστημα

Βιβλιογραφία

1. Adewuyi Y.G., Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 8557.
2. Atanassova D., P. Kefalas, C. Petrakis, D. Mantzavinos, N. Kalogerakis and E. Psillakis, Environ. Int., 31 (2005) 281.
3. Bhatkande D.S., V.G. Pangarkar, A.A.C.M Beenackers, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2002) 102.
4. Blake D. M., Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL/TP-510-31319, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2001.
4. Bolton J.R., K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 627.
5. Davydov L., E.P. Reddy, P. France and P.G. Smirniotis, Appl. Catal. B: Environ., 32 (2001) 95.
6. Gogate P.R., A.B. Pandit, AIChE J. 50 (2004) 1051.
7. Habibi H.H., A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 172 (2005) 89.
8. Heredia J.B., J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, J. Hazard. Mater. B83 (2001) 255.
9. Herrmann J.-M., Topics in Catal. 34 (2005) 49.
10. Konstantinou I.K., T.A. Albanis, Appl. Catal. B: Environm. 49 (2004) 1.
11. Li G., L. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 8659.
12. Mahmoodi N.M., M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, J. Colloid Interf. Sci. 295 (2006) 159.
13. Mantzavinos D., N. Kalogerakis, Environm. Int. 31 (2005) 289.
14. Mills A. and S.-K. Lee, in S. Parsons (Editor), IWA Publishing, London, UK, 2004, p. 137.
15. Mrowetz, C. Pirola and E. Selli, Ultrason. Sonochem., 10 (2003) 247.
16. Nakajima A., M. Tanaka, Y. Kameshima and K. Okada, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 167 (2004) 75.
17. Niaounakis M., C.P. Halvadakis, Olive Mill Waste Management. Literature Review and Patent Survey, Typothito-George Dardanos Publications, Athens, Greece, 2004.

18. Niaounakis M. and C.P. Halvadakis, in C. Stavropoulos (Editor), Typothito-George Dardanos Publications, Athens, Greece, 2004, p. 3.
19. Oppenländer T., Photochemical Purification of Water and Air, 1st edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
20. Parsons S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, Cornwall, UK, 2004.
21. Pera-Titus M., V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Appl. Catal. B: Environm. 47 (2004) 219.
22. Ragaini V., E. Selli, C.L. Bianchi and C. Pirola, Ultrason. Sonochem., 8 (2001) 251.
23. Rincón A.-G., C. Pulgarin, Appl. Catal. B: Environm. 63 (2006) 222.
24. Sing K.S.W, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603.
25. Tryba B., A.W. Morawski, M. Inagaki, M. Toyoda, Appl. Catal. B: Environm. 65 (2006) 86.
26. Velegraki T., I. Poulios, M. Charalabaki, N. Kalogerakis, P. Samaras, D. Mantzavinos, Appl. Catal. B: Environm. 62 (2005) 159.
27. Vorontsov A.V., Y.-C. Chen and P.G. Smirniotis, J. Hazard. Mater., B113 (2004) 89.
28. Yano J., J.-i. Matsuura, H. Ohura and S. Yamasaki, Ultrason. Sonochem., 12 (2005) 197.