

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Από τον κ. Ι. Πούλιο, Αναπλ. Καθηγητή Α.Π.Θ.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό αποτελεί βασικό στοιχείο ανάπτυξης και διατήρησης της ζωής στον πλανήτη. Η επιδείνωση της κατάστασης του τις τελευταίες δεκαετίες με ρύπους ανόργανους και οργανικούς, κάνουν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σύφρονα διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, για την εύρεση μεθόδων ικανών να επιλύουν τα προβλήματα της ρύπανσης και μόλυνσης του. Οι κλασικές φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των υδάτων και των υγρών αποβλήτων, όπως η καθίζηση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και άλλες, δεν κρίνονται πλέον ικανοποιητικές από μόνες τους, επειδή κατά το μεγαλύτερο μέρος προκαλούν τη μεταφορά των ρύπων από τη μία φάση στην άλλη, χωρίς όμως την πλήρη καταστροφή τους. Ειδικά στην περίπτωση του πόσιμου νερού η χρήση μόνο αυτών των μεθόδων κρίνεται ως απολύτως ανεπαρκής.

Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι καθαρισμού, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται ως αναποτελεσματικές και αντικοινωνικές, λόγω της ύπαρξης στα απόβλητα μη βιοαποικοδομήσιμων ή τοξικών για τους μικροοργανισμούς μορίων.

Η πλήρης καταστροφή (οξειδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία του οικοσυστήματος, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών μεθόδων οξειδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε πλέον ακίνδυνες μορφές (CO₂, H₂O, ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα.

Ο ρόλος του χλωρίου και των παραγώγων του (ClO₂, ClO) ως απολυμαντικών και οξειδωτικών είναι ευρέως γνωστός. Αποτελούν φθηνά και αποτελεσματικά μέσα, που ατυχώς παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν κίνδυνο (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα) για την υγεία. Επιπλέον η απελευθέρωση των χλωροϊόντων προκαλεί αύξηση της αλατότητας των υδάτων.

Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων αποτελεσματικών και φιλικών στο περιβάλλον μεθόδων για την καταστροφή των οργανικών ενώσεων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο αναζήτησης αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών, που συναντώνται στα υγρά απόβλητα και στους υδάτινους πόρους, μπορεί να ενταχθεί και το ενδιαφέρον, που εκδηλώθηκε τελευταία, για την αξιοποίηση των καταλυτικών διεργασιών, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός. Η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στηρίζεται στη δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου (OH[•]), οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό απόβλητου με έναν ημιαγωγικό καταλύτη και η έκθεση του συστήματος σε τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη οξειδωση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά τη φύση, ενώ η παρεμβολή του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας, προσφέρει πολύ απλές και οικονομικές λύσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.

και των μικροοργανισμών που συναντώνται στους υδάτινους πόρους, μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων "Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρύπανσης (Advanced Oxidation Processes)" (ΠΟΜΑ)^(1,2). Με τον όρο αυτό εννοούνται εκείνες οι τεχνολογίες, οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως φωτόλυση (UV-C, B), O₃/UV-B, H₂O₂/UV-B, O₃/H₂O₂/UV-B ή TiO₂/UV-A, κ.α. Η αποτελεσματικότητά τους, με εξαίρεση την φωτόλυση, στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου (OH[•]), οι οποίες με δυναμικό οξειδωσης 2.8 V αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον (βλ. Πιν. 1).

Πίνακας 1 : Δυναμικό οξειδωσης διαφόρων οξειδωτικών ουσιών

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ	(V)	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ	(V)
F ₂	3.03	MnO ₄	1.68
OH [•]	2.80	ClO ₂	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O ₃	2.07	Cl ₂	1.36
H ₂ O ₂	1.78	Br ₂	1.09

Από τις μεθόδους αυτές η O₃/UV βρίσκει ευρέως πρακτική εφαρμογή, τόσο στην απολύμανση του πόσιμου νερού, όσο και στην επεξεργασία αποβλήτων διάφορων βιομηχανικών μονάδων. Το υψηλό κόστος όμως, λόγω της αναγκαίας ύπαρξης οζονιστήρα στον τόπο εφαρμογής, αποτρέπει την εφαρμογή της μεθόδου σε μικρή κλίμακα μονάδες.

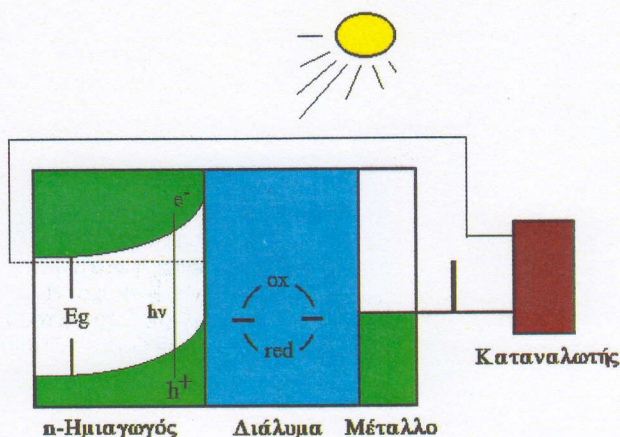
Η ετερογενής φωτοκατάλυση, στην οποία αναφέρεται η παρούσα εργασία, είναι η πλέον καινούργια από τις ΠΟΜΑ, η ανάπτυξη της δε την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων, που παρουσιάζει, σε σχέση με τις υπόλοιπες, στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό απόβλητου με έναν ημιαγωγικό καταλύτη (π.χ. TiO₂), 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, η οποία μιμείται πρακτικά την φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει την διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού, που παρουσιάζει η φύση, με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός.

2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική^(3,4). Η μέθοδος λειτουργεί δε κατά τρόπο

Ο κ. Ιωάννης Πούλιος είναι Αναπληρωτής Καθηγητής στο Εργαστήριο Φυσικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Σπούδασε στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πολυτεχνείου του Γκρατς της Αυστρίας, όπου έκανε και τις μεταπτυχιακές του σπουδές. Τα ερευνητικά του ενδιαφέροντα επικεντρώνονται στη εύρεση και εφαρμογή καθαρών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και αερίων ρύπων, οι οποίες δεν επιβαρύνουν επιπλέον το περιβάλλον. Σημαντικό μέρος αυτής της δραστηριότητας σχετίζεται και με την ενσωμάτωση και χρησιμοποίηση της ηλιακής ενέργειας στις προαναφερόμενες διεργασίες.

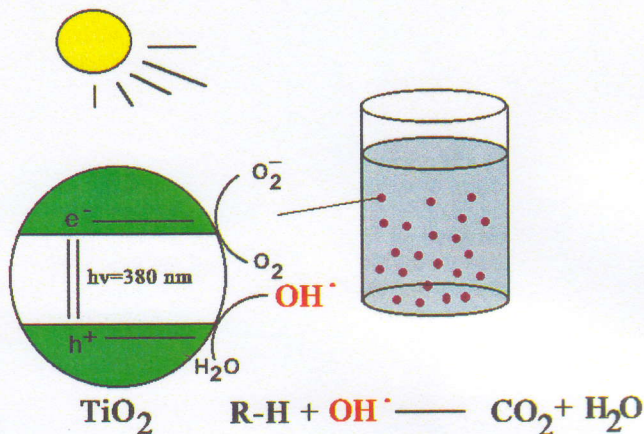
ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ



Σχήμα 1: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου.

ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. Όπως φαίνεται στην Σχ. 1, ο φωτισμός ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα (E_g) δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος, τα ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες στο διάλυμα, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγωγίμης κόνεως, 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 (Σχ. 2). Ο φωτισμός ενός συστήματος αυτού του τύπου δημιουργεί, όπως και προηγουμένως ηλεκτρόνια (e^-) και οπές (h^+). 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

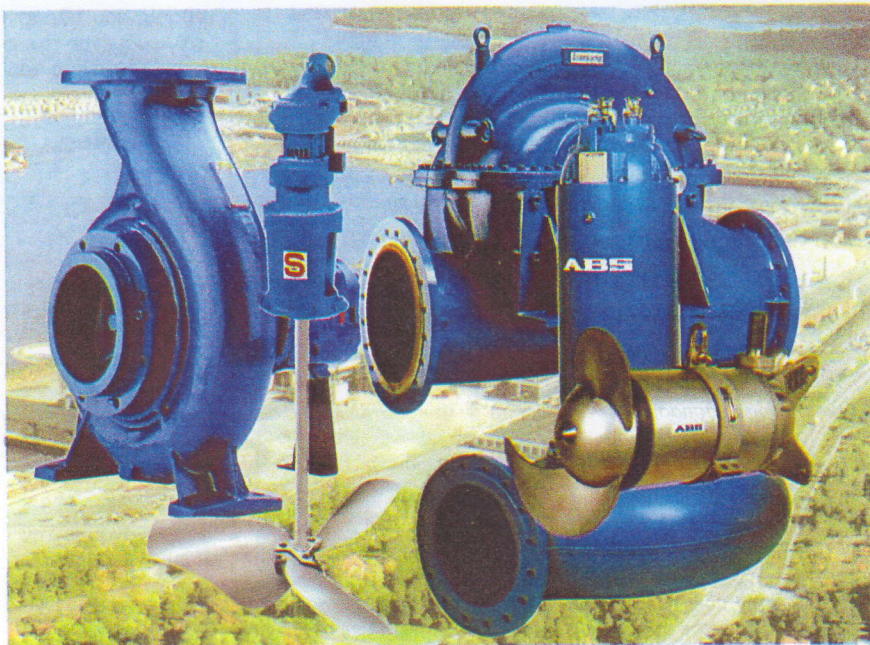


Σχήμα 2: Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγίμης κόνεως με μικροηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός.

ABS

Εταιρεία του Ομίλου CARDO

Η καλύτερη λύση
για κάθε πρόβλημα
άντλησης
και
ανάδευσης



ABS Αντλίες Α.Ε.

Σκρα 1-3 Λ. Συγγρού, 176 73, Καλλιθέα, Τηλ. Κέντρο: 95.32.501, Fax: 95.32.504

ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

ρίζες του υδροξυλίου(OH). 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 CO₂ και ανόργανα. Λόγω του υψηλού δυναμικού οξειδωσης των ριζών αυτών (2.8 V) είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων, που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση⁽⁵⁻⁷⁾.

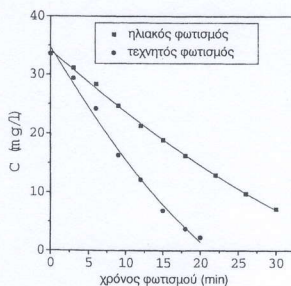
3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

3.1 Τοξικές ενώσεις οργανικής προελεύσεως

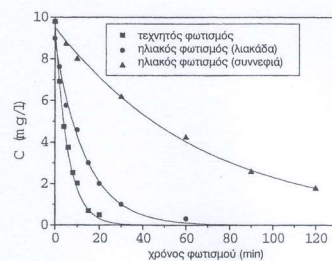
Το έντονο ενδιαφέρον, που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, όπως **φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, PCB, τασενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, οργανοφωσφορικές και οργανομεταλλικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, οργανικά οξέα, διαλύτες κ.α.** Έχει διαπιστωθεί δε ότι επέρχεται μερική ή και πλήρης αποικοδόμηση αυτών προς CO₂ και ανόργανα ιόντα (ανάλογα με τον χρόνο της αντίδρασης). Ενδεικτικά στις Σχ. 3-5 καθώς και στον Πίν. 2, δίδονται παραδείγματα ενώσεων με ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, οι οποίες έχουν διασπασθεί πλήρως με τη βοήθεια της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία

Πίνακας 2 : Χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης ορισμένων οργανικών ρύπων μετά από φωτοκαταλυτική επεξεργασία

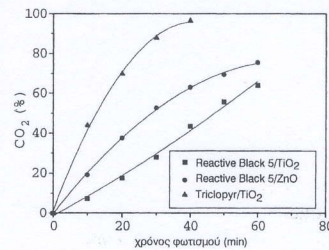
ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	t _{1/2} (min)
Χλωροφόρμιο	5
Τριχλωροαιθυλένιο	2
Φαινόλη	8
Χλωροφαινόλες	8
Λιγνίνη	30
Dichloronovos	11
PCB	40
Διοξίνες	10 min ⁻¹ h
Ερυθρό του μεθυλενίου	40
Κυανού του μεθυλενίου	26
Βενζόλιο	18
Σαλυκιλικό οξύ	14



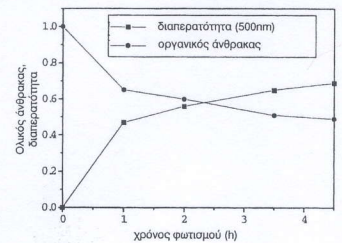
Σχήμα 3: Φωτοδιάσπαση της χρωστικής Reactive Black 5 παρουσία TiO₂ και τεχνητού και ηλιακού φωτισμού



Σχήμα 4: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του παρασιτοκτόνου Triclorpry παρουσία TiO₂.



Σχήμα 5: Ποσοστά μετατροπής σε CO₂ της χρωστικής Reactive Black 5 και του ζιζανιοκτόνου Triclorpry.



Σχήμα 6: Φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων ελαιολιθίου παρουσία TiO₂, ηλιακού φωτός και H₂O₂.

λικού άνθρακα κατά 99%. (Ισπανία).

(2) Πλήρης οξειδωση του τριχλωροαιθυλενίου σε υπόγεια νερά (από 200 σε 5 ppm, ΗΠΑ).

(3) **απόβλητα εταιρείας φυτοφαρμάκων:** Μετά από επεξεργασία 5 ωρών μείωση του COD (~ 4000 ppm) και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά **40-50%**. Σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός. Δραστική μείωση της δυσοσμίας (Α.Π.Θ.).

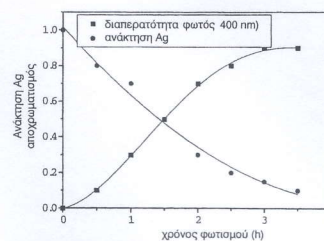
(4) **στραγγίσματα χωματερών δήμου Πατρέων:** Μετά από επεξεργασία 5 ωρών μείωση του COD (COD ~ 50000 ppm) και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά **70-80%**. Σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός. Δραστική μείωση της δυσοσμίας (Α.Π.Θ.).

(5) **απόβλητα βαφείου:** Αποχρωματισμός εντός 1 ώρας.

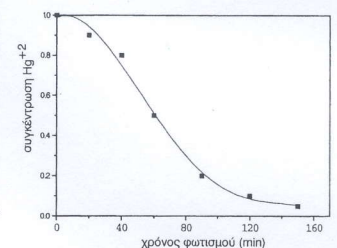
(6) **απόβλητα ελαιουργείου:** Μετά από επεξεργασία 5 ωρών μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά **~ 50 %**. Δραστική μείωση της δυσοσμίας και σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός (βλέπε Εικ. 6, Α.Π.Θ.).

3.2 Ανάκτηση πολύτιμων και τοξικών βαρέων μετάλλων

Εκτός από τη δυνατότητα της οξειδωσης τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή τόσο η οξειδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NO₂⁻, CN⁻, S₂O₃⁻², κ.α.) όσο και η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα πολύτιμων και βαρέων τοξικών μετάλλων, όπως του χρυσού, του λευκοχρύσου, του αργύρου, του υδραργύρου, του μόλυβδου, του χρωμίου, κ.α. Εκμεταλλευόμενοι την φωτοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτοοξειδωση,



Σχήμα 7: Απομάκρυνση αργύρου και αποχρωματισμός αποβλήτων φωτογραφικών εργαστηρίων παρουσία 2 g/l TiO₂ και προσομοιωμένου ηλιακού φωτός.



Σχήμα 8: Απομάκρυνση του Hg²⁺ από υδατικά διαλύματα παρουσία 2 g/l TiO₂ και προσομοιωμένου ηλιακού φωτός.

τεχνητού ή ηλιακού φωτισμού.

Επιπλέον η εφαρμογή της μεθόδου στην επεξεργασία πραγματικών αποβλήτων έδωσε ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ενδεικτικά αναφέρονται παρακάτω ορισμένες περιπτώσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πραγματικών αποβλήτων.

(1) **απόβλητα εταιρείας επεξεργασίας ρητίνης:** Μείωση του ο-

επιτυχάνουμε την απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα τοξικών ή ευγενών μετάλλων με πολύ απλό και αποτελεσματικό τρόπο (Σχ. 7-9).

3.3 Οξείδωση αερίων ρύπων

Η απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών οργανικής και ανόργανης προελεύσεως από τον αέρα αποτελεί στόχο εξίσου σημαντικό με

ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

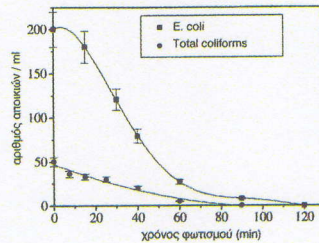


Σχήμα 9: Φωτοκαταλυτικός καθαρισμός του αέρα εσωτερικών χώρων.

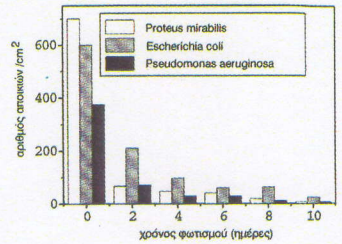
αυτών της απομάκρυνσης τοξικών ρύπων από το νερό και τα υγρά απόβλητα. Στην περίπτωση των αερίων ισχύουν οι ίδιες αρχές που αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια.

Η ετερογενής καταλυτική καταστροφή (οξειδωση) των αερίων ρυπαντών αποτελεί ήδη μία τεχνολογία, η οποία εφαρμόζεται στην πράξη. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η οξειδωτική ικανότητα του καταλύτη είναι άμεσα συνδεδεμένη με υψηλές θερμοκρασίες. Η εύρεση καταλυτών, οι οποίοι θα μπορούν να λειτουργούν σε κανονικές συνθήκες, να χρησιμοποιούν το O₂ της ατμόσφαιρας, και να χρησιμοποιηθούν σε ένα όσο το δυνατόν ευρύτερο φάσμα ρυπαντών, αποτελεί στόχο προς επίτευξη.

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξειδωση αείων ρύπων αποτελεί έναν τομέα, ο οποίος, αν και δεν έχει μελετηθεί τόσο διεξοδικά ακόμη όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και, κατά αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν



Σχήμα 10: Φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού.



Σχήμα 11: Προστασία μαρμάρων από τη μικροβιακή διάβρωση μέσω επικάλυψης με TiO₂.

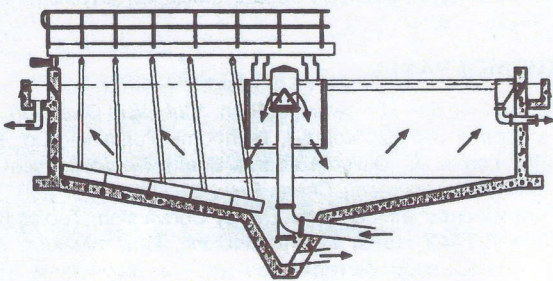
τους οργανικούς ρύπους. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος εκείνου που αφορά τα υγρά απόβλητα.

Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη σε χώρους νοσοκομείων, γραφείων κ.τ.λ. όπου λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα απολύμανση και οξειδωση των οργανικών ρύπων.

3.4 Απολύμανση

Εκτός από την οξειδωση οργανικών ρύπων και την απομάκρυνση μέσω αναγωγής τοξικών μετάλλων, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH⁻ σε συνδυασμό

ECOTECH
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ & ΝΕΡΟΥ



**ΜΕΛΕΤΕΣ - ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ
ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ
ΠΛΗΡΕΙΣ ΜΟΝΑΔΕΣ
ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ - ΣΥΝΤΗΡΗΣΕΙΣ**

ΣΥΓΓΡΟΥ 245 - 17122 Ν. ΣΜΥΡΝΗ
ΤΗΛ: (01) 94.23.034, 94.24.137, FAX: 94.29.670



EUROMARKET
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ Α.Ε.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΛΥΜΑΤΩΝ - ΝΕΡΩΝ - ΟΣΜΩΝ
21 χρόνια πετυχημένης δραστηριότητας στην Ελλάδα & στο εξωτερικό
300 έργα (μελέτη - κατασκευή) μέχρι σήμερα

- ▶ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ (ΑΕΡΟΒΙΑ - ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ) - ΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ & ΑΣΤΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ
- ▶ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΩΝ (ΑΠΟΣΚΛΗΡΥΞΗ - ΦΙΛΤΡΑΝΣΗ - R.O. κ.λ.π.)
- ▶ ΠΙΣΙΝΕΣ
- ▶ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ (GES ΑΜΕΡΙΚΗΣ) ΛΙΜΟ (LIVE LIQUID MICROORGANISMS)
- ▶ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΟΣΜΩΝ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ & ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ
- ▶ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ - ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ - ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ
- ▶ ΘΕΡΑΠΕΙΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΚΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ
- ▶ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΚΑΛΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ & ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

♦ Πώληση Μηχανημάτων ♦ Μελέτες ♦ Κατασκευές ♦ Εγκαταστάσεις



ΜΕΡΙΚΑ ΑΠΟ ΤΑ ΕΡΓΑ ΜΑΣ:

- COCA COLA • TASTY FOODS • VPI
- MIMIKOS • AGROINVEST • ΑΣΠΙΣ • LIBERTA • MOBIL
- ΑΡΚΑΔΙΚΟ ΧΩΡΙΟ • ΤΣΑΚΙΡΗΣ • ΟΤΕ • SHELL • ΕΥΡΗΚΑ
- ERETRIA VILLAGE • METAXAS • PROTEX • SKIROS PALACE
- PAROS NAOUSSA • CHANDRIS κλπ.

Α Σ Φ Α Λ Η Σ Ε Γ Γ Υ Η Σ Η

ΚΕΝΤΡΙΚΑ ΓΡΑΦΕΙΑ - ΕΚΘΕΣΗ: ΕΥΦΟΝΙΟΥ 50, ΑΘΗΝΑ 161 21 (περιοχή Χίλων)
τηλ: 72.45.642, 72.45.383, 72.324.75, 72.23.620 fax: 72.42.165
e-mail: euromark@acci.gr

ΗΛΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ - ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

με τη μη επιλεκτικότητα καθιστά δυνατή την προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών.

4. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί, είναι οι ακόλουθες: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS .

Το TiO_2 παρουσιάζει, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το ZnO , αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2 , δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH.

Ένα μεγάλο μειονέκτημα του TiO_2 και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους απαιτεί ακτινοβολία μικρότερη των 400 nm. Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Για το λόγο αυτό οι προσπάθειες επικεντρώνονται τόσο στην εύρεση καταλυτών ικανών να ενεργοποιούνται από τον ορατό φωτισμό, όσο και στη μορφοποίηση TiO_2 με ευγενή μέταλλα κ.τ.λ.. Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι ικανοποιητική.

5. ΦΥΣΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΦΩΤΙΣΜΟΥ

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ως μέθοδος αντιρύπανσης, παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες οξειδωτικές μεθόδους ($\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-B}$) το μεγάλο πλεονέκτημα ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξίσου αποτελεσματικά με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, στοιχείο πολύ σημαντικό για περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια⁽⁸⁾. Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοση της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί ικανοποιητικά και με το διάχυτο φωτισμό (βλέπε Σχ. 4).

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστηρικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Επιπλέον καθίσταται δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, στις οποίες η χρησιμοποίηση λαμπτήρων κρίνεται πλήρως αντικοινωνική. Πιλοτικές εγκαταστάσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πόσιμου νερού ή υγρών αποβλήτων με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός λειτουργούν ήδη στα ερευνητικά κέντρα SANDIA και SERI των ΗΠΑ⁽⁹⁾ καθώς και στις εγκαταστάσεις της ΕΟΚ στην Ισπανία (Plataforma Solar de Almeria)⁽¹⁰⁾.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα και στον αέρα, καθώς και η απολυμαντική ικανότητα της υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός προσφέρει λύσεις, οι οποίες όχι απλά επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος του παρελθόντος. Σε ορισμένες δε περιπτώσεις αποτελεί τη μόνη πρακτικά αποτελεσματική μέθοδο για τον αποχρωματισμό και τη μείωση του COD/TOC. Η έρευνα και ανάπτυξη του συγκεκριμένου τομέα της επιστήμης έχει φθάσει σε ένα βαθμό ανάπτυξης, που την καθιστά ανταγωνιστική των κλασικών μεθόδων αντιρύπανσης.

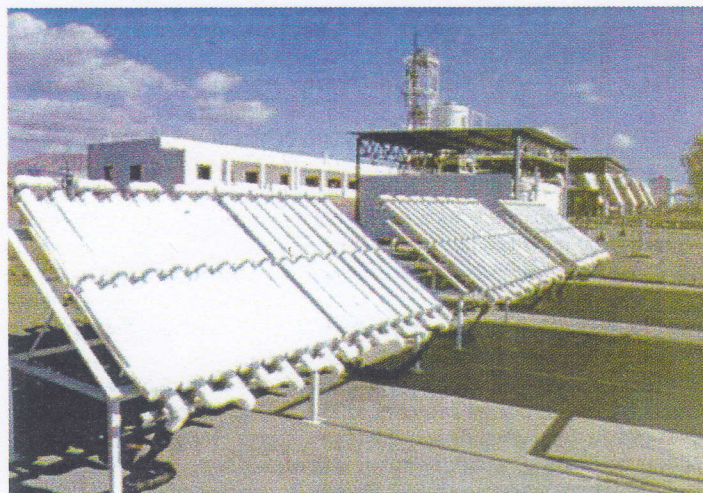
Τα πλεονεκτήματα, που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία των αποβλήτων, μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

- οξείδωση πρακτικά όλων των οργανικών ενώσεων προς CO_2

- ενεργοποίηση του καταλύτη εξίσου ικανοποιητική και με τον ηλιακό φωτισμό, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.

- χρησιμοποίηση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και μπορεί να ανακυκλωθεί

- ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης



Σχήμα 12: Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός (Ισπανία (Plataforma Solar de Almeria)).

- απολύμανση των αποβλήτων
- δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού.
- υποβοηθά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, διασπώντας τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα, κ.τ.λ.)

- Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας, μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας, όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις καταστροφής τοξικών και βλαβερών ουσιών.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]W. Eckenfelder, A. Bowers, J. Roth. "Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties", Vol. 1-4, Technomic Publishing Co., Basel, 1994.[2]O. Legrini, E. Oliveros and A. Braun, *Photochemical Processes for Water Treatment*, Chem. Rev., **93** (1993) 671.[3]R. Memming, *Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, *Topics in Current Chemistry*, **143** (1988) 79.[4]I. Πούλιος, Εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας μέσω φωτοηλεκτρο-χημικών διεργασιών, *Τεχνικά Χρονικά*, **13** (1993) 49.[5]D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), *Proc. 1st International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 1993, Elsevier, Amsterdam.[6]Hoffman, M. R, Martin, S., Choi, W. & Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95** (1995) 69-96.[7]Bahnemann D. et.al. Photocatalytic Treatment of Waters. In: *Aquatic and Surface Photochemistry*, Helz G., Zepp R. and Crosby D. (eds.), Chap. 22, Lewis Publ., CRC Press, pp. 261-316 (1994).[8]Goswami, D. Y., "Engineering of the Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes". In *Advances in Solar Energy*, ed. K.W. Boer, Vol. 10. American Solar Energy Society Inc., Boulder, Colorado, 1995, p. 165-209.[9]C. Turchi, M. Mehos, Solar Photocatalytic Detoxification of Groundwater: Developments in Reactor, Design, στο [1].[10]S. Rodriguez, C. Richter, et al., Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters, *Solar Energy* **56** (1996) 401.