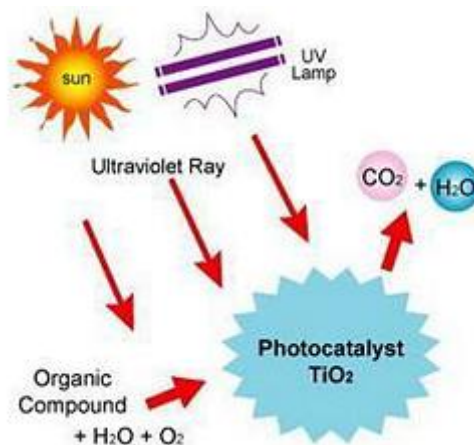


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ”



ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ : 1)ΜΠΟΤΖΟΛΗ ΔΗΜΗΤΡΑ

2)ΧΑΡΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>Πρόλογος</u>	5
<u>Εισαγωγή</u>	6
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ</u>	8
1.1 Έννοια και βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης.....	9
1.2. Τι είναι φωτοκατάλυση και φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης.....	9
1.3. Φωτοκαταλύτες και τα χαρακτηριστικά τους.....	10
1.4. Μηχανισμός.....	11
1.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φωτοκατάλυσης.....	13
1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης.....	14
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</u>	17
2.1 Γενικά.....	18
2.2 Αερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....	18
2.3 Αναερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών λυμάτων.....	20
2.4 Αερόβια – Αναερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....	21
2.5 Ανάλυση δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων.....	24
2.6.Οργανικές ενώσεις.....	28
2.7.Ταξινόμηση οργανικών ενώσεων.....	31
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ</u>	33
3.1 Ορισμός αστικών αποβλήτων.....	33
3.2.Κατηγορίες αποβλήτων.....	33
3.3 Σύσταση Αποβλήτων.....	42

3.4. Επεξεργασία αστικών λυμάτων.....43

3.5. Βιολογικά χαρακτηριστικά λυμάτων.....44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....49

4.1. Εισαγωγή.....49

4.2. Εφαρμογή Φωτοκατάλυσης στην οξείδωση υγρών αποβλήτων.....50

4.3. Δυνατότητες και περιορισμοί της χρήσης φωτοκατάλυσης στην απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων.....51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ TiO_253

5.1 Εισαγωγή.....53

5.2 Το διοξείδιο του τιτανίου.....54

5.3 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης αζωχρωμάτων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_255

5.3.1 Άμεση Φωτοκατάλυση.....55

5.3.2 Ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση.....60

5.4 Σημαντικές παράμετροι που επιδρούν στο ρυθμό της φωτοδιάσπασης61

5.4.1 Λειτουργικές παράμετροι της αντίδρασης61

5.4.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO_263

5.5 Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_263

5.5.1 Εισαγωγή63

5.5.2 Εναπόθεση μετάλλου64

5.5.3 Σύνθετοι Ημιαγωγοί65

5.5.4 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης65

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:ΧΡΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</u>	66
6.1.Σύλληψη της ιδέας.....	67
6.2.Πώς λειτουργεί η φωτοκατάλυση ως τεχνολογία απολύμανσης.....	67
6.3.Αποτελέσματα εφαρμογής φωτοκατάλυσης στην απολύμανση.....	67
6.4 Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού.....	70
6.5. Φυσικές συνθήκες φωτισμού.....	70
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Βασικές Αρχές Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης</u>	72
7.1 Η φύση του φωτός.....	72
7.2 Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης.....	73
7.2.1 Απορρόφηση φωτός.....	73
7.2.2 Μοριακή Διέγερση και Αποδιέγερση.....	75
7.3 Ημιαγωγοί.....	75
7.3.1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα των ημιαγωγών.....	75
7.3.2 Φωτοδιέγερση ημιαγωγών.....	77
7.3.3 Επαφή ημιαγωγού με άλλη φάση.....	79
7.4 Απαιτούμενες ιδιότητες για αποτελεσματικούς ημιαγωγούς.....	82
7.5 Προϊόντα φωτοαποικοδόμησης οργανικών ρύπων.....	85
Συμπεράσματα.....	93
Βιβλιογραφία.....	95

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής φωτοκαταλυτικών μεθόδων στην απολύμανση αστικών υγρών αποβλήτων. Το πρώτο αναφέρονται βασικές έννοιες σχετικά με την φωτοκατάλυση και τον μηχανισμό της καθώς και μερικές εφαρμογές της στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται η επεξεργασία αστικών λυμάτων και η δευτεροβάθμια επεξεργασία τους. Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στα αστικά απόβλητα και στις κατηγορίες τους. Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρονται η σύσταση αποβλήτων ,η επεξεργασία τους και τα βιολογικά τους χαρακτηριστικά.Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία και αναφέρονται οι οργανικές ενώσεις και η ταξινόμησή τους. Στο έκτο κεφάλαιο αναφέρονται εφαρμογές φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων καθώς και χαρακτηριστικά παραδείγματα. Στο έβδομο κεφάλαιο αναφέρεται η χρήση φωτοκατάλυσης στην απολύμανση δευτεροβάθμιων επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων όπως ο υπερτροφισμός, η μόλυνση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών, αποτελούν απειλή τόσο την οικονομική ευημερία όσο και την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη (Botkin and Keller, 1998, Pickering and Owen, 1997). Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση (Gleick, 2000). Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα.

Στην προσπάθεια να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή επεξεργασία των λυμάτων με το μικρότερο δυνατό κόστος μια σειρά από διαδικασίες μελετούνται και δοκιμάζονται καθημερινά. Η φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Photocatalytic Degradation Process, PCD) αποκτά όλο και μεγαλύτερη σημασία στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων κυρίως αυτών που περιέχουν μικρές ποσότητες ανθεκτικών οργανικών ενώσεων (Mills *et al.*, 1993) (refractory organic substances). Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου που την κάνουν τόσο σημαντική είναι:

- η πλήρης αποδόμηση των οργανικών μορίων,
- η απουσία υπολειμματικών υλικών (δευτερογενή απόβλητα) που να απαιτούν κάποια μορφή διαχείρισης,
- το χαμηλό κόστος, και
- η απαίτηση για σχετικά ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

Ανάλογο σημαντικό όγκο είναι και οι επιστημονικές δημοσιεύσεις ερευνητικών αποτελεσμάτων και πρακτικών εφαρμογών της φωτοκατάλυσης. Υπάρχει επίσης και ένας σεβαστός αριθμός από άρθρα που απεικονίζουν την προσπάθεια που γίνεται στους διάφορους τομείς στους οποίους η φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή. Οι Peral *et al.*, (1997) εξηγούν τη χρήση της φωτοκατάλυσης για την εξυγίανση, απομάκρυνση μολυντών και αποϊοντοποίηση του αέρα, ενώ οι Mills *et al.*, (1993) παρουσιάζουν εκτεταμένα στοιχεία γύρω από τη φωτοσυνθετική και φωτοκαταλυτική διεργασία ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών (semiconductor-sensitised) για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, καρκινικών κυττάρων, ιών και βακτηρίων. Τέλος οι Bhatkhande *et al.*, (2001) εκτιμούν τις υπάρχουσες πληροφορίες που σχετίζονται με εμπορικές εφαρμογές της διαδικασίας, χωρίς όμως να παρέχουν στοιχεία σχετικά με τα κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά μονάδων, παρά μόνο των χημικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα.

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι να επιτρέψει την κατανόηση βασικών εννοιών που σχετίζονται με τη φωτοκατάλυση αλλά και να παρουσιάσει κάποιες σημαντικές πληροφορίες που σχετίζονται με την εφαρμογή της. Για να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με:

- Την έννοια και τις βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης
- Εφαρμογές της διαδικασίας κυρίως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων
- Τις δυνατότητες και περιορισμούς της χρήσης της φωτοκατάλυσης στην απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων.

Το τελευταίο αποτελεί και το κέντρο βάρους της εργασίας μια και οι δημοσιεύσεις στο συγκεκριμένο αντικείμενο φαίνεται να είναι σχετικά περιορισμένες και η προσέγγιση του θέματος αποσπασματική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

1.1. Έννοια και βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να εξηγήσει με απλά λόγια το τι ακριβώς είναι φωτοκατάλυση, από ποιους φυσικούς νόμους διέπεται και πώς επιτυγχάνεται.

1.2. Τι είναι φωτοκατάλυση και φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης

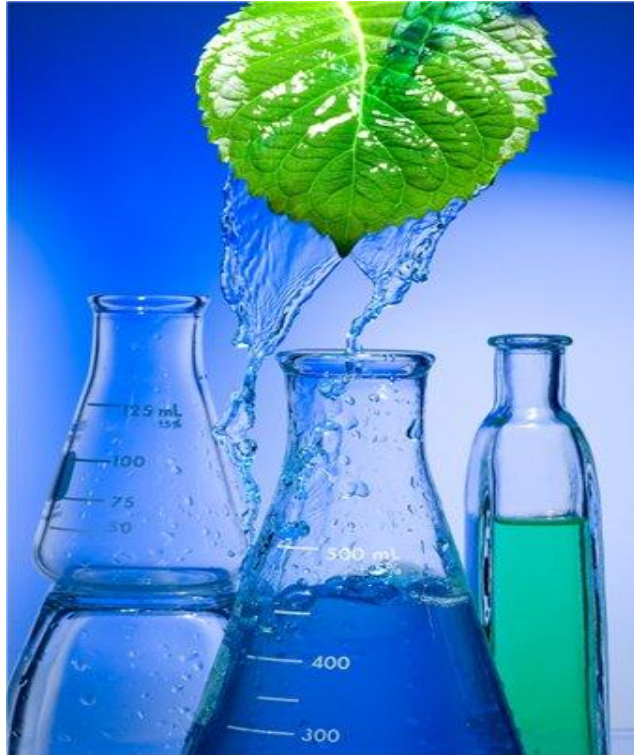
Ο ορισμός της φωτοκατάλυσης αποτελεί σημαντικό λόγο διαφωνίας μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με το θέμα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μια απόλυτα κοινή πρόταση. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη» (Mills and Hunte, 1997).

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως OH^\cdot) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (PCD)

Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξειδωσης περιλαμβάνουν (Turchi and Ollis, 1989):

1. ανάλυση με ESR (Electron Spin Resonance – ηλεκτρονική μικροσκοπία με ηλεκτρονιογραφία συντονισμού με ιδιοπεριστροφή) και προσδιορισμών των OH^\cdot ως των πλέον κοινών ριζών.
2. την αναγκαιότητα επιφανειακής φωτοκαταλυτικής υδροξιλίωσης για την αποδόμηση οργανικών μορίων.

3. το σχηματισμό συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα υψηλών αντιδράσεων υδροξυλίωσης.



Αλλαγή Νοοτροπίας και Πρακτικων στην Ερευνα και Αναπτυξη Της Χημικης Βιομηχανιας.

1.3. Φωτοκαταλύτες και τα χαρακτηριστικά τους

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι invariably ημιαγωγοί. Ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι:

- i. Φωτοενεργός
- ii. Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- iii. Βιολογικά και χημικά αδρανής
- iv. Φωτοσταθερός
- v. Χαμηλού κόστους
- vi. Μη τοξικός

Ο φωτοκαταλύτης βασίζει τη δραστικότητα του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπίπτουν στην επιφάνεια του, τα ηλεκτρόνια ανέρχονται (προάγονται) από τη στοιβάδα σθένους (valence band) και μεταφέρονται στη διηγυρμένη στοιβάδα (conductance band). Αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές στη στοιβάδα

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

θένους που αντιδρά με το υδατικό μέσο παράγοντας ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot), που είναι τα πλέον οξειδωτικά μόρια (Bharkhande et al., 2001). Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constant) οξείδωσης για μια σειρά οργανικών μορίων σε σχέση με το όζον παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν το μηχανισμό της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου.

Πίνακας 1. Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης (k : $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) οξείδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων.

Ενώσεις	O^3	OH^\cdot
Χλωριωμένα αλκύνια	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Φαινόλες	10^3	$10^9 - 10^{10}$
Οργανικές ενώσεις που περιέχουν Άζωτο	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Αρωματικές	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Κετόνες	1	$10^9 - 10^{10}$
Αλκοόλες	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Αλκένια	10^{-2}	$10^6 - 10^9$

Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο εξαρτάται από το την ενέργεια κενής ζώνης (band gap energy) του φωτοκαταλύτη και δίδεται από τη Σχέση 1 .

$$E_{bg} = 1240 / \lambda_{min} \quad (1)$$

Όπου:

E_{bg} : ενέργεια κενής ζώνης (Band Gap Energy,) λ_{min} : ελάχιστο μήκος κύματος

1.4 .Μηχανισμός

Δεν υπάρχει τίποτα εξαιρετικά δραματικό στο φαινόμενο της φωτοκατάλυσης. Είναι απλώς μια άλλη μορφή κατάλυσης όπως για παράδειγμα η ενζυμική και θερμική κατάλυση. Για το λόγο αυτό και κάθε περιγραφή της φωτοκατάλυσης θα πρέπει να αντιστοιχεί στη γενικότερη

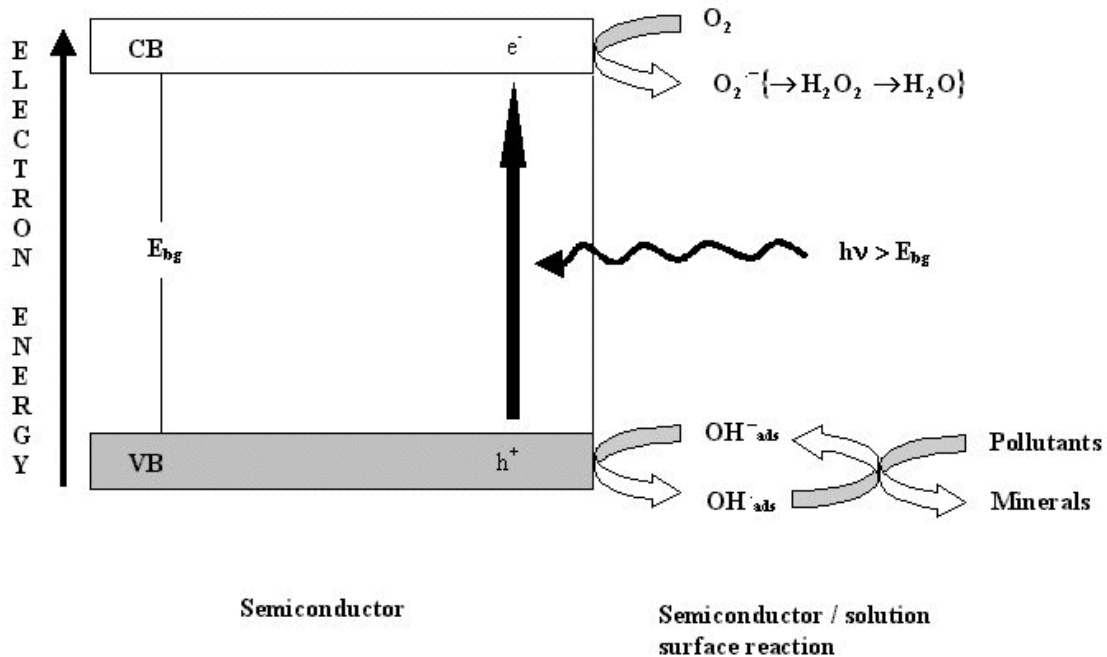
θεώρηση του φαινομένου της κατάλυσης. Πριν προχωρήσουμε όμως στην εξήγηση του φαινομένου της κατάλυσης είναι απαραίτητο να διευκρινίσουμε κάποιους όρους απαραίτητους για την κατανόηση του αντικειμένου (Seprone and Emeline, 2002): Conduction band (CB) – διηγιόμενη στοιβάδα: Μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα (ή σχεδόν ελεύθερα). Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες ημιαγωγών και μονωτών.

Valence band (VB) – στοιβάδα σθένους: Η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό (ή μονωτή) που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 Kelvin.

Band gap (BG): Το ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

Band gap energy (E_{bg}): Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

Μια απλοποιημένη αλλά αρκετά επεξηγηματική αναπαράσταση της φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1 (www.warwick.ac.uk/fac/sci/chemistry).



Σχήμα 1.1. Εικονική απεικόνιση του φαινομένου της φωτοκάταλυσης

Σύμφωνα με το σχήμα 1.1, η πρόπτωση πάνω σε ένα φωτοκαταλύτη που τις περισσότερες φορές είναι ένα ημιαγωγός (π.χ. TiO_2) ακτινοβολίας είτε από μια μονάδα UV ή από τον ήλιο έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίησή του. Σύμφωνα με αυτά που παρουσιάζονται, η ενεργοποίηση αυτή είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης ή ενέργεια κενής ζώνης (E_{bg} : Band Gap Energy). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη valence band στην conduction band.

Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θετικά φορτισμένου κενού (hole, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη, κοντά στην VB. Αυτά τα φωτο-ενεργοποιημένα κενά έχουν ως αποτέλεσμα την οξειδωση του νερού και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίων. Τα τελευταία στη συνέχεια αντιδρούν με τους μολυντές και τους διασπούν σε απλούστερα συστατικά. Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη CB αντιδρούν με το οξυγόνο δίνοντας είτε H_2O_2 ή H_2O . Οι παράλληλες αυτές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη,

απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο ως καταλυτικό. Μάλιστα σύμφωνα με τους Okamoto et al., (19..), υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τα κενά h^+ αλλά και από H_2O_2 από ρίζες O_2^- . Σύμφωνα δε με τους Tunesi and Anderson (1997) το H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί, παράγοντας ρίζες υδροξυλίων που φυσικά έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.

1.5 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η διεργασία της φωτοκατάλυσης είναι τα εξής:

- Η πλήρης αποδόμηση των οργανικών μορίων,
- Η απουσία υπολειμματικών υλικών(δευτερογενή απόβλητα) που να απαιτούν κάποια μορφή διαχείρισης
- Το χαμηλό κόστος, και
- Η απαίτηση για σχετικά ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

Ωστόσο υπάρχουν και κάποια **μειονεκτήματα** στη διεργασία όπως :

- Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία

1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

- **Η ποσότητα, η γεωμετρία και το είδος του φωτοκαταλύτη.** Η γεωμετρία και η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μία βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Εάν η βέλτιστη αυτή τιμή ξεπεραστεί η παραπάνω ποσότητα καταλύτη μπορεί ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που προκαλείται. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από την συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου.
- **Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα.** Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες. Στις περιπτώσεις που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία
- **Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.** Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό καταλύτη, για το TiO_2 καταλύτη που έχει ενέργεια κενής ζώνης 3.02 eV, το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400 nm (Herrmann, 1999). Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις. Στην περίπτωση του TiO_2 , η χρήση του είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα του. των $\text{OH}\cdot$ με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών $\text{OH}\cdot$. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες $\text{OH}\cdot$ παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη.

- **Οξυγόνο.** Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ βοηθάει και στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους
- **pH.** Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point charge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $pH < pH_{zpc}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $pH > pH_{zpc}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Ακόμα πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από την αλλοίωση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH (Dutta et al., 2004).
- **Θερμοκρασία.** Συχνά τα φωτοκαταλυτικά συστήματα, χρησιμοποιούνται σε συνθήκες δωματίου, αλλά εξαιτίας της αντίδρασης επανασύνδεσης που αναφέραμε παραπάνω, εκλύεται ενέργεια, η οποία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Η ενδιάμεση ψύξη ενδείκνυται, αφού θα υπάρξει μία δραστική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης εάν αυξηθεί η θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες πάνω από $80^{\circ}C$, η εξωθερμική προσρόφηση του ρυπαντή γίνεται δυσμενής, οδηγώντας σε μία ελαττούμενη δραστηριότητα και συνεπώς μείωση στον ρυθμό της αντίδρασης
- **Η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος.** Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH^{\cdot} στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης. Σε θερμοκρασίες των $20-80^{\circ}C$, συνήθως παρατηρείται ασθενής εξάρτηση της φωτοκατάλυσης από την θερμοκρασία

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

- **Επίδραση των ιόντων.** Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία της αποδόμησης μέσω της προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολία. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα υπάρχουν άλατα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, άλατα τα οποία βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Έχουν γίνει πολλές αναφορές στην βιβλιογραφία (1993;Yawalkar et al., 2001) σχετικά με τις επιδράσεις διαφόρων ανιόντων και κατιόντων. Μπορούμε να ισχυριστούμε ότι κάποια ιόντα καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης ή επηρεάζουν την προσρόφηση και απορροφούν το υπεριώδες φως.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Γενικά

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία των αστικών λυμάτων ακολουθεί συνήθως την πρωτοβάθμια και αποσκοπεί στη περαιτέρω μείωση του διαλυτού οργανικού φορτίου (BOD) και των αιωρούμενων στερεών (S.S.), ενώ ακόμα μπορεί να στοχεύει στη μείωση των αζωτούχων (N) και φωσφορικών (P) ενώσεων, που μπορεί να υπάρχουν στα υγρά απόβλητα. Με δεδομένο ότι το κυριότερο ρυπαντικό φορτίο στα αστικά λύματα είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος (σε ποσοστό περίπου 70 %) οργανικής σύνθεσης, η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στηρίζεται στη βιοχημική αποικοδόμηση και μετατροπή των πολύ λεπτών και διαλυμένων οργανικών ουσιών σε συσσωματώματα, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται με καθίζηση. Διακρίνεται ανάλογα με τους μικροοργανισμούς οι οποίοι παίζουν το σπουδαιότερο ρόλο και είναι υπεύθυνοι για τη διάσπαση και τη σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών σε:

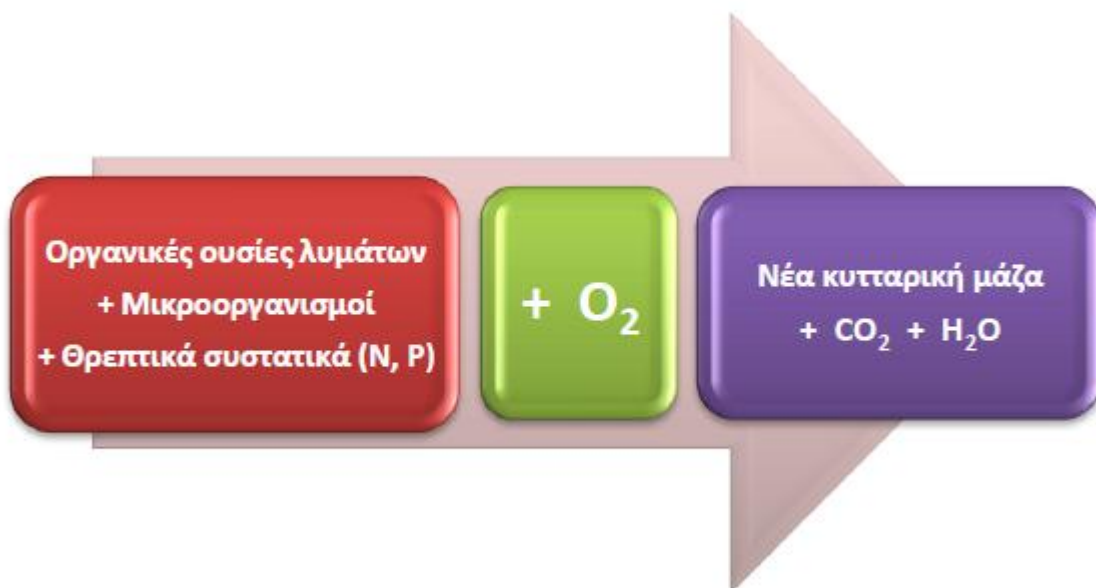
- ∅ αερόβια, κατά την οποία επιτυγχάνεται διάσπαση και σταθεροποίηση από αερόβιους και επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς,
- ∅ αναερόβια, κατά την οποία επιτυγχάνεται διάσπαση και σταθεροποίηση από αναερόβιους και επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς και
- ∅ αερόβια-αναερόβια, κατά την οποία επιτυγχάνεται διάσπαση και σταθεροποίηση και από τα τρία είδη των οργανισμών (αερόβιοι, αναερόβιοι και επαμφοτερίζοντες).

Κατά τη βιολογική διεργασία οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ένα μέρος της τροφής (του υποστρώματος) σε διεργασίες αποσύνθεσης, εξασφαλίζοντας την απαιτούμενη για τις λειτουργικές τους ανάγκες ενέργεια, ενώ παράλληλα χρησιμοποιούν ένα άλλο μέρος του υποστρώματος για τη σύνθεση της κυτταρικής τους δομής.

2.2 Αερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Η απομάκρυνση και η σταθεροποίηση της διαλυμένης και της σωματιδιακής οργανικής ύλης που βρίσκεται στα υγρά απόβλητα επιτυγχάνεται βιολογικά με τη χρήση αερόβιων μικροοργανισμών, κυρίως βακτηρίων. Οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν ενέργεια καταναλώνοντας στοιχειακό οξυγόνο (O_2) και οξειδώνουν το οργανικό υλικό των αποβλήτων (την τροφή τους) σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό (H_2O) και επιπρόσθετη βιομάζα (νέα κύτταρα) (Σχήμα 2.2.1) Η αμμωνία (NH_3) και τα φωσφορικά (PO_4^{3-}) χρησιμοποιούνται στο σχήμα για να αναπαραστήσουν τα θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για τη μετατροπή της οργανικής ύλης σε απλά τελικά προϊόντα. Ο όρος νέα κυτταρική μάζα χρησιμοποιείται για να αναπαραστήσει τη βιομάζα που παράγεται ως αποτέλεσμα της οξείδωσης της οργανικής ύλης των υγρών αποβλήτων

Η αμμωνία (NH_3) που υπάρχει στα απόβλητα οξειδώνεται από ειδικά βακτήρια σε νιτρώδη (NO_2^-) και νιτρικά (NO_3^-) άλατα σε μια διαδικασία η οποία ονομάζεται νιτροποίηση και τα νιτρικά άλατα μετατρέπονται από άλλα ειδικά βακτήρια σε αέριο άζωτο (N_2) σε μια διαδικασία η οποία ονομάζεται απονιτροποίηση. Έτσι απομακρύνεται το άζωτο από τα απόβλητα. Για την απομάκρυνση του φωσφόρου, οι βιολογικές διεργασίες διαμορφώνονται έτσι ώστε να προάγουν την ανάπτυξη βακτηρίων με την ικανότητα να απορροφούν και να αποθηκεύουν μεγάλα ποσά ανόργανου φωσφόρου



Σχήμα 2.2.1. Αερόβια βιολογική επεξεργασία λυμάτων

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

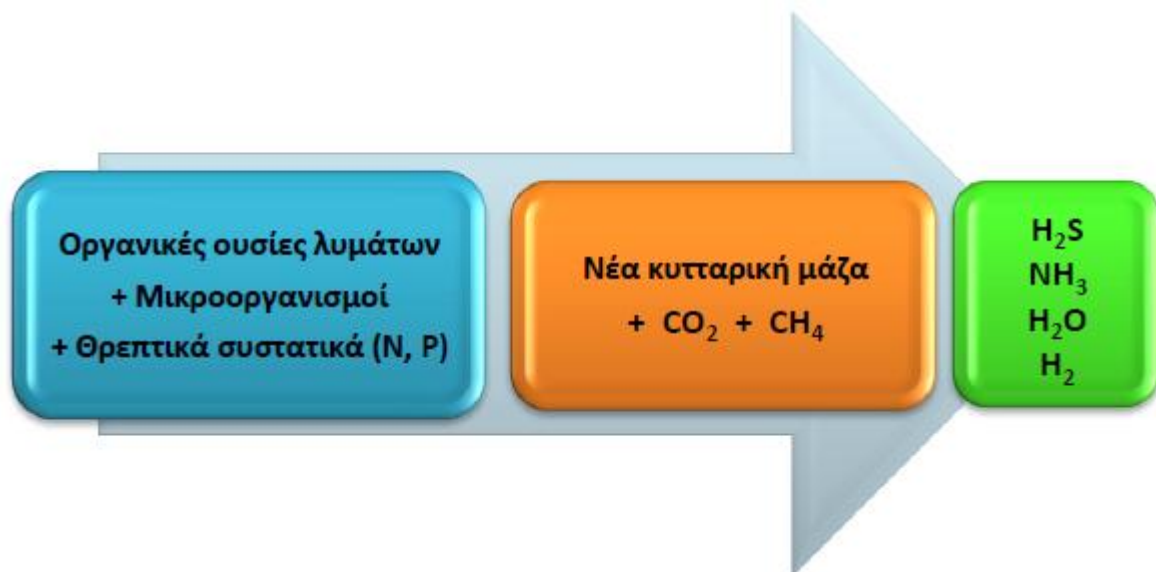
Η μέθοδος της αερόβιας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων βασίζεται στην ανάμιξη και τον αερισμό των αποβλήτων υπό συνθήκες που επιτρέπουν την επικράτηση κατάλληλων αερόβιων μικροοργανισμών, σε βιοαντιδραστήρες, όπου τα διαλυτά και κολλοειδή ρυπαντικά φορτία (εκπεφρασμένα ως οργανικό φορτίο μετρούμενο με το BOD₅, ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος κ.λ.π.) μετατρέπονται σε προϊόντα αποσύνθεσης (CO₂, N₂) και προϊόντα σύνθεσης (νέα κυτταρική μάζα), τα οποία μπορούν εύκολα να διαχωριστούν και να απομακρυνθούν από την υγρή φάση. Η βιομάζα που παράγεται έχει σχετική πυκνότητα ελαφρώς μεγαλύτερη απ' αυτή του νερού και μπορεί να απομακρυνθεί από τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα με καθίζηση με βαρύτητα στις δεξαμενές τελικής καθίζησης. Εάν δεν απομακρυνθεί δεν επιτυγχάνεται ολοκληρωμένη επεξεργασία γιατί η βιομάζα είναι εκ φύσεως οργανικό υλικό και θα προσμετρηθεί ως BOD στην εκροή.

Οι βιοαντιδραστήρες σχεδιάζονται κατάλληλα, ώστε να παρέχουν ιδανικές συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών (θερμοκρασία, pH, συγκέντρωση οξυγόνου, αλκαλικότητα, ανάδευση, κ.α.) και διαστασιοποιούνται από την ένταση και το είδος των διεργασιών (αερόβιοι, αναερόβιοι) ενώ οι δεξαμενές καθίζησης είναι κοινές σε όλες τις περιπτώσεις.



2.3 Αναερόβια συστήματα επεξεργασίας λυμάτων

Κατά την αναερόβια διεργασία η βιολογική αποικοδόμηση του οργανικού υλικού πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου με τη δράση αναερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας ως πηγή ενέργειας τις οργανικές ενώσεις. Τα βασικότερα προϊόντα της αναερόβιας διεργασίας, είναι μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρόθειο (H_2S), υδρογόνο (H_2), αμμωνία (NH_3) και αναερόβια βιομάζα (**Σχήμα 2.2.2**) Η δημιουργία των προϊόντων εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας, τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας και τα εμπλεκόμενα είδη των μικροοργανισμών



Σχήμα 2.2.2. Αναερόβια βιολογική επεξεργασία λυμάτων

Η αναερόβια αποικοδόμηση είναι μια πολύ αργή και ευαίσθητη διαδικασία στην οποία συμμετέχουν υποχρεωτικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί όπως τα αρχαιοβακτήρια και τα μεθανοβακτήρια, τα οποία χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλούς ρυθμούς ανάπτυξης, καθώς και μύκητες και πρωτόζωα. Τα θετικά της αναερόβιας διαδικασίας είναι η παραγωγή μεθανίου (CH_4), το οποίο μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) συνθέτει το βιοαέριο, ότι δεν απαιτείται αερισμός, ότι επιτυγχάνεται αποικοδόμηση δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων ουσιών και ότι υπάρχει πολύ χαμηλή παραγωγή ιλύος.

Αναερόβια επεξεργασία εφαρμόζεται ως επί το πλείστον για τη χώνευση ή ζύμωση της ιλύος η οποία προκύπτει από τα συστήματα καθίζησης και για την επεξεργασία πυκνών βιομηχανικών ή άλλων αποβλήτων. Η διεργασία αποικοδόμησης πραγματοποιείται σε δυο στάδια από διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών. Στο πρώτο στάδιο γίνεται υδρόλυση και ζύμωση των σύνθετων οργανικών ενώσεων με παραγωγή απλών οργανικών οξέων από

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

επαμφοτερίζοντα και αναερόβια βακτήρια, ενώ κατά το δεύτερο στάδιο μετατρέπονται τα οργανικά οξέα σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) από αναερόβια βακτήρια. Λεπτομερέστερη περιγραφή των διεργασιών δίνεται στο κεφάλαιο που αφορά την αναερόβια χώνευση της ιλύος.

2.4 Αερόβια – αναερόβια συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Πρόκειται για συστήματα μικτής επεξεργασίας η οποία πραγματοποιείται σε δεξαμενές ή λίμνες σταθεροποίησης με αρκετό βάθος, όπου στο ανώτερο στρώμα διατηρούνται αερόβιες συνθήκες εξαιτίας του ατμοσφαιρικού οξυγόνου ή του παραγόμενου από τα φύκια οξυγόνου με τη διεργασία της φωτοσύνθεσης, ενώ στο κατώτερο στρώμα όπου δεν διεισδύει το φως επικρατούν αναερόβιες συνθήκες.

Οι δεξαμενές σταθεροποίησης (**Σχήμα 2.2.3**) είναι σχετικά μικρού βάθους λεκάνες με επίπεδο πυθμένα και συνήθως κατασκευάζονται με χωμάτινο ανάχωμα. Το σχήμα και οι ακριβείς διαστάσεις των λιμνών ποικίλουν ανάλογα με τη διεργασία, τον τύπο των αποβλήτων (ποσότητα, ποιοτικά χαρακτηριστικά) και το κλίμα της περιοχής. Το σχήμα μπορεί να είναι στρογγυλό, τετράγωνο ή ορθογώνιο με στρογγυλεμένες γωνίες και το μήκος δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το τριπλάσιο του πλάτους



Εικόνα 2.2.3. Δεξαμενές ή λίμνες σταθεροποίησης λυμάτων

Ο πυθμένας των δεξαμενών πρέπει να είναι επίπεδος, εκτός από το σημείο εισροής, για να διευκολύνεται η συνεχής ροή των αποβλήτων. Η στρογγύλευση των γωνιών βοηθά επίσης τη διατήρηση του υδραυλικού τύπου και αποτρέπει τα νεκρά σημεία στη ροή που μπορεί να δημιουργήσουν επιπτώσεις στην επεξεργασία. Κατά το σχεδιασμό πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ιδιαιτερότητες της περιοχής της εγκατάστασης όπως ο τύπος του εδάφους, το κλίμα κ.λ.π., η διαθέσιμη έκταση, η ποσότητα και η ποιότητα των αποβλήτων και το απαιτούμενο επίπεδο επεξεργασίας. Τα τοιχώματα και ο πυθμένας των λιμνών επενδύονται συνήθως με υλικά όπως η άργιλος ή ένα τεχνητό επικαλυπτικό (μπετονίτης, πλαστικό, ελαστικό, σκυρόδεμα ή άλλο υλικό), για να αποτραπεί η ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα από τυχόν διαρροές. Όλες αυτές οι κατασκευές διακρίνονται σε:

- δεξαμενές σταθεροποίησης ή οξειδωσης (αερόβιες, αερόβιες-αναερόβιες, αναερόβιες)
- αεριζόμενες δεξαμενές (αερόβιες, αερόβιες-αναερόβιες, παρατεταμένου αερισμού).

Οι λίμνες σταθεροποίησης (**Σχήμα 2.2.4**) είναι κατάλληλες για μικρές εγκαταστάσεις, εφόσον υπάρχει αρκετή εδαφική έκταση με πρόσφορη τοπογραφική διαμόρφωση και κατάλληλη φύση του εδάφους για την αποφυγή ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα και λειτουργούν υπό συνθήκες φυσικού ή τεχνητού αερισμού ή και αναερόβια. Ο φυσικός αερισμός στηρίζεται στη διάλυση και διάχυση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στην ανεπτυγμένη επιφάνεια και στη διαδικασία της παραγωγής οξυγόνου με φωτοσύνθεση από τα φύκια.

Μια αεριζόμενη λίμνη είναι στην ουσία ένας βιολογικός αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης, χωρίς επανακυκλοφορία, όπου πραγματοποιείται οξειδωση του οργανικού φορτίου. Ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων κυμαίνεται από 3 έως 6 ημέρες. Ανάλογα με τη ποσότητα του αέρα που προστίθεται κατά τη διεργασία διακρίνονται σε αερόβιες και αερόβιες / αναερόβιες. Όταν ο αερισμός δεν δημιουργεί συνθήκες πλήρους ανάμιξης στον πυθμένα της λίμνης μπορεί να εμφανιστούν αναερόβιες συνθήκες. Η εκροή περιέχει το 1/2 έως 1/3 της ποσότητας του BOD εισόδου υπό μορφή βακτηριακής μάζας ενώ το μεγαλύτερο μέρος του φορτίου απομακρύνεται με καθίζηση. Εάν ανακυκλωθεί η ιλύς από τη δεξαμενή καθίζησης, η μέθοδος μετατρέπεται σε μέθοδο ενεργού ιλύος. Η εκροή των επεξεργασμένων αποβλήτων

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

χαρακτηρίζεται από το απομένον φορτίο του BOD και από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών



Εικόνα 2.2.4. Αερισμός λιμνών σταθεροποίησης λυμάτων με πλωτούς αναδευτήρες

Κατά το σχεδιασμό μιας λίμνης αερισμού οι παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται είναι η απομάκρυνση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, η απαίτηση σε οξυγόνο, η θερμοκρασία, η ενέργεια για ανάμειξη και ο διαχωρισμός των στερεών. Ο τεχνητός αερισμός γίνεται συνήθως με επιπλέοντες αναμικτήρες (αεριστήρες). Οι δεξαμενές μεγάλου βάθους χωρίς μηχανικό αερισμό παρουσιάζουν είτε μικτή βιολογική δράση (αερόβια κοντά στην επιφάνεια, αναερόβια στον πυθμένα και επαμφοτερίζουσα στη μέση) είτε λειτουργούν πρακτικά ως αναερόβιες, λόγω του υψηλού φορτίου και της φύσης των αποβλήτων.

2.5 Ανάλυση δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων

Στην εργασία των Bhatkhande *et al.*, (2001), παρουσιάζονται συνολικά περισσότερες από 50 εφαρμογές της φωτοκατάλυσης σε αντίστοιχα οργανικά μόρια και ανόργανες ενώσεις. Όλες αυτές οι ενώσεις υπάρχουν διαλυμένες τόσο σε αστικά όσο και βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Κάποιες δε από αυτές (κυρίως τα χρώματα) είναι εξαιρετικά δύσκολο να απομακρυνθούν από το νερό μέσα από μια κλασική βιολογική διαδικασία όπως αυτή της ενεργού ιλύος. Η ανάγκη μιας πιο ενεργής επεξεργασίας κρίνεται απαραίτητη.

Στον Πίνακα 2, παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής της φωτοκατάλυσης σε ποικιλία ενώσεων.

Πίνακας 2. Συνοπτική παρουσίαση χημικών ενώσεων που αποδομήθηκαν με τη χρήση φωτοκατάλυσης και παρουσιάζονται σε ποικιλία ερευνητικών και τεχνικών δημοσιεύσεων.

Ενωση	Φωτοκαταλύτης	Πηγή φωτός	Παραπροϊόντα	Σχόλια	Πηγή
CCl ₄	Degussa P-25, TiO ₂	1000 W XE arc lamp	CO, CO ₂	Υψηλή συγκέντρωση υποστρώματος και χαμηλή συγκέντρωση O ₂	Choi and Hoffmann,
Αιθανόλη	Degussa P-25, TiO ₂	20w, NEC blacklight fluorescent tube, solar parabolic trough	Δεν αναλύθηκαν	Μελετήθηκε η επίδραση του pH και των ανιόντων. Η μεγαλύτερη απόδοση καταγράφηκε για pH μεταξύ 2.8 και 3.8	Abdulah et al.,
AgNO ₃	TiO ₂ anatase and rutile	400W high pressure mercury lamp	Κανένα	Ο καταλύτης ως anatase είναι πλέον αποτελεσματικό από ότι σε rutile ενώ η απόθεση του Ag είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερο pH.	Ohtani et al.,
Ξενζίνη	Degussa P-25, TiO ₂	Επτά 15 W blacklight blue fluorescent bulbs	Φαινόλη	Η παρουσία της βενζίνης μειώνει τη φωτοκαταλυτική δράση	Turchi and Ollis,
Φαινόλη	Degussa P-25, TiO ₂	UV-B and UV-C 15 W	Δεν αναλύθηκαν	Η φωτοκαταλυτική δράση είναι κατά πολύ μεγαλύτερη στα 254 nm παρά στα 350 nm	Matthew and McEvoy,
4-χλωροφαινόλη	Degussa P-25, TiO ₂	Τεχνητό UV φως	Hydroquinone, benzoquinone, hydroxybenzoquinone, phenol, 4-chlorocatechol, 2,4 dihydroxybiphenyl	Η αποτελεσματικότητα των φωτονίων μειώνεται με την αύξηση του pH	Treurich et al.,
Νίπλε του Νεθυλενίου (χρωστική)	Degussa P-25, TiO ₂	100 W, Mercury lamp μέτριας πίεσης	Δεν αναλύθηκαν	Η μέθοδος μπορεί να είναι χρήσιμη και η προσθήκη μια μικρής ποσότητας H ₂ O ₂ αυξάνει την ταχύτητα αντίδρασης σημαντικά	Matthews,

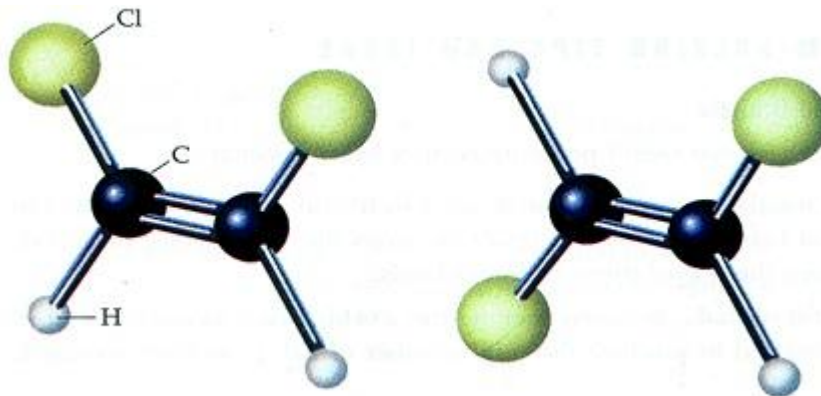
Για μεγάλο αριθμό αναπτυσσόμενων χωρών στην Αφρική, Ασία και Κεντρική Αμερική η επαναχρησιμοποίηση αστικών υγρών αποβλήτων κυρίως στη γεωργία αποτελεί μια μελλοντική ανάγκη (Dillert *et al.*, 1998). Δυστυχώς όμως από τεχνικής άποψης η επαναχρησιμοποίηση περιορίζεται από την αδυναμία των συμβατικών τεχνικών να απομακρύνουν πλήρως (ή ικανοποιητικά) μολυντές όπως οι παθογόνοι μικροοργανισμοί. Για το λόγο αυτό άλλωστε η βιολογική επεξεργασία δεν αποτελεί από μόνη της λύση στο πρόβλημα και χημικές (χλωρίωση, οζόνωση) ή φυσικοχημικές (υπεριώδεις ακτινοβολίες) μέθοδοι χρησιμοποιούνται με μόνο ουσιαστικά σκοπό την απολύμανση των εκροών.

Η χλωρίωση είναι η πλέον κοινή μέθοδο απολύμανσης με σημαντική αποτελεσματικότητα στη θανάτωση βακτηρίων και ιών (Bull *et al.*, 1990). Δυστυχώς όμως πολύ συχνά σχηματίζονται παραπροϊόντα όπως οι χλωραμίνες, με σημαντικές τοξικές δράσεις (Μήτρακας, 2000). Η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (ultra violet radiation, UV) ως εναλλακτικής λύσης είναι αξιοσημείωτη με σημαντικά αποτελέσματα, μικρό κόστος λειτουργίας, ασφαλής χρήση και μη παραγωγή παραπροϊόντων. Δυστυχώς όμως και πάλι η τυχόν παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στην εκροή έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της δράσης του UV, καθώς σημαντικό μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας απορροφάται από τα σωματίδια αυτά (Μήτρακας, 2000). Τέλος η χρήση του όζοντος έδωσε τα πλέον εντυπωσιακά αποτελέσματα με τουλάχιστον τρία όμως σημαντικά μειονεκτήματα:

- i Το μεγάλο κόστος εγκατάστασης.
- ii Το μεγάλο κόστος λειτουργίας.
- iii Την ανάγκη για συντήρηση από εξειδικευμένο προσωπικό
- iv Δε δουλεύει το ίδιο καλά, όταν υπάρχει αύξηση της οργανικής ύλης

Η έρευνα πάνω στην αποτελεσματικότητα των μέσων απολύμανσης (τριτοβάθμια επεξεργασία) συνεχίζεται εδώ και χρόνια. Στην προσπάθεια επιστημόνων και μηχανικών να επιτύχουν τη μέγιστη δυνατή απομάκρυνση παθογόνων με το μικρότερο δυνατό κόστος καινούργιες μέθοδοι και τεχνικές χρησιμοποιούνται. Μια από αυτές τις τεχνικές είναι και αυτή της φωτοκατάλυσης

2.6 Οργανικές Ενώσεις



Σχήμα 2.6.1.: Η γεωμετρική ισομέρεια με μοριακά μοντέλα. Αριστερά έχουμε το cis-1,2 διχλωροβουτένιο και δεξιά το trans -1,2 διχλωροβουτένιο. (www.google.com/images)

Οργανικές ενώσεις (Σχ.2.6.1) ονομάζονται οι ενώσεις που περιέχουν ανάμεσα στα άλλα στοιχεία τους και άνθρακα όπως π.χ. οι ενώσεις C_2H_6O , $C_2H_3O_2K$, CHI_3 , CH_4 κ.ά.. Εξαιρέση αποτελούν, και μελετώνται από την ανόργανη χημεία, ενώσεις όπως το μονοξείδιο (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το (ασταθές) ανθρακικό οξύ (H_2CO_3) και τα άλατά του (Na_2CO_3 , $CaCO_3$ κλπ.), τα καρβίδια (CaC_2 , Al_4C_3 κλπ.), αλλά και ο ίδιος ο άνθρακας.

Η οργανική ύλη αποτελεί πολύ συνηθισμένο και πολύ σημαντικό ρύπο. Βρίσκεται με μεγάλες συγκεντρώσεις στα αστικά και πολλά βιομηχανικά υγρά απόβλητα αλλά και στα στερεά απόβλητα. Είναι πολύ σημαντικός ρύπος αφού προκαλεί αποξυγόνωση του νερού πράγμα που μπορεί να μειώσει ή ακόμη να εξαφανίσει τους πληθυσμούς των ψαριών.

Η οργανική ύλη αποτελεί τη βασική τροφή των ετεροτροφικών-χημικοσυνθετικών μικροοργανισμών, κατά το πλείστο βακτηριδίων. Με ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου οι μικροοργανισμοί είναι αερόβιοι. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οργανικής ύλης συνεπάγονται μεγαλύτερη μάζα μικροοργανισμών (βιομάζα) και συνεπώς ταχύτερη κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου (μάζα/χρόνο). Αν η ταχύτητα αυτή είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα οξυγόνωσης, προκύπτει μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου. Οι ενώσεις του άνθρακα που έχουν απομονωθεί, παρασκευαστεί, μελετηθεί και έχουν βρει τουλάχιστον μία εφαρμογή είναι σήμερα πάνω από 10 εκατομμύρια και είναι περισσότερες ακόμη και από όλες τις άλλες

ενώσεις των άλλων στοιχείων μαζί. Αυτό συμβαίνει επειδή τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζουν μια μοναδική ευκολία στο σχηματισμό αλυσίδων ή δακτυλίων σύνδεσης. Με αυτές τις συνδέσεις μορφής αλυσίδων ή δακτυλίων του άνθρακα συνδέονται άτομα αζώτου (N), οξυγόνου (O), υδρογόνου (H) ή άλλων στοιχείων δημιουργώντας μια τεράστια ποικιλία μορίων.

Οργανικές ενώσεις είναι, μεταξύ άλλων, και ουσίες καθημερινής χρήσης, όπως το οινόπνευμα (αιθανόλη), το προπάνιο και το βουτάνιο (που χρησιμοποιούνται ως καύσιμο στα γκαζάκια υγραερίου), τα πλαστικά, το καουτσούκ κ.λ.π. Επίσης, το πετρέλαιο είναι μείγμα πολλών οργανικών ουσιών. Στις οργανικές ενώσεις (DNA, αμινοξέα, πρωτεΐνες κλπ.) στηρίζεται και το φαινόμενο της ζωής στη γη σε τέτοιο βαθμό που δεν είναι υπερβολή να πούμε ότι τα πάντα στηρίζονται στις οργανικές ενώσεις.

Στην Περιβαλλοντική Τεχνολογία η οργανική ύλη μετριέται σε όρους πτητικών στερεών, βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου και ολικού οργανικού άνθρακα.

Πτητικά στερεά (Volatile Solids, VS)

Μετά από θέρμανση των ολικών στερεών σε 550-600°C η απώλεια βάρους μετρά τα VS και το υπόλοιπο (στάχτη) τα σταθερά στερεά (Fixed Solids, FS). Στην παραπάνω θερμοκρασία σχεδόν όλη η οργανική ύλη εξαερώνεται πράγμα που σχεδόν δε συμβαίνει με την ανόργανη ύλη. Έτσι τα VS αντιπροσωπεύουν κατά προσέγγιση τα οργανικά στερεά. Τα VS και FS χρησιμοποιούνται συνήθως για τον χαρακτηρισμό των αιωρούμενων στερεών των λυμάτων και ιλύων.

Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD)

Είναι η συνήθως χρησιμοποιούμενη παράμετρος για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου των λυμάτων και ρυπασμένων υδάτινων σωμάτων. Το ολικό BOD (BOD_u) μιας ποσότητας νερού ορίζεται ως η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των περιεχόμενων οργανικών υλών. Η ολοκλήρωση του πειράματος BOD απαιτεί πολύ χρόνο. Απαιτούνται 20 ημέρες για να ικανοποιηθούν τα 95-99% του BOD_u και γι' αυτό χρησιμοποιείται συνήθως το BOD₅ που είναι το BOD που ικανοποιείται κατά τις 5 πρώτες ημέρες του πειράματος σε θερμοκρασία 20°C.

Η ταχύτητα της βιολογικής οξείδωσης εξαρτάται από το είδος της οργανικής ύλης ενώ υπάρχουν οργανικές ύλες που δεν οξειδώνονται βιολογικά (μη βιοδιασπάσιμες ύλες). Έτσι το BOD (BOD_u ή BOD₅) μετρά την οργανική μάζα κατά χονδρική προσέγγιση

μόνο και ο λόγος BOD_5/BOD_u επηρεάζεται από το είδος των οργανικών υλών του νερού και λυμάτων αλλά και από το βαθμό βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων αφού προηγείται η οξειδωση των ευκολότερα βιοδιασπάσιμων υλών.

Η μεγάλη αξία του BOD βρίσκεται στο ότι μετρά άμεσα το κυριότερο ρυπαντικό αποτέλεσμα της οργανικής ύλης δηλαδή την κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου που πραγματοποιούν οι μικροοργανισμοί κατά την οξειδωσή της.

Κατά το τυπικό πείραμα του BOD τοποθετείται το διάλυμα του δείγματος σε σφραγιζόμενη φιάλη και μετρίεται το διαλυμένο οξυγόνο στην αρχή και στο τέλος του πειράματος. Η διαφορά των δύο μετρήσεων είναι το BOD. Με προσθήκη κατάλληλων χημικών (Θειουρία, Αλληλοθειουρία) εμποδίζεται η νιτροποίηση και συνεπώς η μετρούμενη κατανάλωση οξυγόνου οφείλεται μόνο στην οξειδωση της οργανικής ύλης.

Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD)

Το COD είναι η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξειδωση της οργανικής ύλης σε CO_2 και νερό. Η οξειδωση πραγματοποιείται με προσθήκη διχρωμικού κάλιου από την ποσότητα του οποίου προκύπτει η τιμή του COD.

Το COD χρησιμοποιείται ευρύτατα αντί του BOD ή συμπληρωματικά με αυτό. Έχει το μεγάλο πλεονέκτημα της ταχύτητας αφού η μέτρηση ολοκληρώνεται σε 2-3 ώρες αλλά μετρά όχι μόνο τη βιοδιασπάσιμη αλλά και τη μη βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη και συνεπώς αποτελεί μέτρο των αποξυγονωτικών συνεπειών λιγότερο αντιπροσωπευτικό από το BOD. Είναι πάντοτε $COD > BOD_u > BOD_5$.

Ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon, TOC)

Είναι μέτρο ιδιαίτερα κατάλληλο για μικρές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης που ενδιαφέρουν ιδιαίτερα την παραγωγή πόσιμου νερού. Το πείραμα εκτελείται πολύ γρήγορα με καύση και μέτρηση του παραγόμενου CO_2 με τη βοήθεια κατάλληλου αναλυτή. Στα αστικά ανεπεξέργαστα λύματα είναι συνήθως: $BOD_5/TOC = 1,0-1,6$.

2.7. Ταξινόμηση οργανικών ενώσεων

Οι οργανικές ουσίες μπορεί να ταξινομηθούν με βάση διάφορα κριτήρια:

- 1. Ανάλογα με το είδος του δεσμού των ατόμων του άνθρακα.** Αρχικά, διακρίνονται σε κορεσμένες ή ακόρεστες, ανάλογα με το αν τα άτομα του άνθρακα μεταξύ τους, ενώνονται με απλούς ή πολλαπλούς (διπλούς ή τριπλούς) δεσμούς αντίστοιχα.
- 2. Ανάλογα με τη μορφή της ανθρακικής αλυσίδας.** Μια άλλη διάκριση χωρίζει τις οργανικές ενώσεις σε ευθύγραμμες ή άκυκλες ή αλειφατικές και σε κυκλικές. Οι κυκλικές χωρίζονται περαιτέρω σε ισοκυκλικές και ετεροκυκλικές, ενώ τέλος οι ισοκυκλικές διακρίνονται σε αρωματικές και αλεικυκλικές.
- 3. Ανάλογα με το είδος της χαρακτηριστικής ομάδας** οι οργανικές ενώσεις διακρίνονται σε χημικές τάξεις και αυτές με τη σειρά τους σε ομόλογες σειρές. Οι απλούστερες οργανικές ενώσεις είναι οι υδρογονάνθρακες που αποτελούνται μόνο από άνθρακα και υδρογόνο. Με αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου ενός υδρογονάνθρακα από άτομα ή ομάδων ατόμων άλλων στοιχείων που λέγονται **υποκαταστάτες** προκύπτουν (θεωρητικά) άλλες οργανικές ενώσεις. Όταν αυτές οι ενώσεις περιέχουν στο μόριό τους μια χαρακτηριστική ομάδα τότε καλούνται **μονοπαράγωγα** υδρογονανθράκων, ενώ αν περιέχουν δύο ή περισσότερες, ίδιες ή ακόμη και διαφορετικές, καλούνται **πολυπαράγωγα** υδρογονανθράκων. Την ταξινόμηση των οργανικών μπορούμε να την δούμε και σχηματικά παρακάτω στο σχήμα 2.2.5.



Σχ.2.2.5 Ταξινόμηση Οργανικών Ενώσεων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

3.1 Ορισμός αστικών αποβλήτων

Τα **αστικά απόβλητα** προέρχονται από οικιακές ή εμπορικές δραστηριότητες και αποτελούνται από τρόφιμα, φυτικές ύλες, χαρτί, πλαστικά, ελαστικά, υφάσματα, ξύλο, γυαλί κλπ, αλλά μπορούν να περιέχουν και μεγαλύτερα αντικείμενα, όπως κορμούς δένδρων, μεταλλικές συσκευές, υλικά κατεδαφίσεων κλπ. Συνήθως τα αστικά απορρίμματα περιέχουν και μικρές ποσότητες επικίνδυνων ουσιών (ορυκτέλαια, γεωργικά φάρμακα, απορρυπαντικά κλπ).

Τα ΑΣΑ. είναι οικιακά και παρεμφερή Στερεά Απόβλητα (ή αστικά απορρίμματα) και περιλαμβάνουν τα απόβλητα που παράγονται κυρίως από οικισμούς, αλλά και τα απόβλητα άλλων δραστηριοτήτων που προσομοιάζουν με αυτά. Οι κυριότερες πηγές παραγωγής οικιακών και παρεμφερών απορριμμάτων, είναι οι κατοικίες, τα εμπορικά καταστήματα και άλλες «αστικές δραστηριότητες (π.χ. εστιατόρια, καφετέριες, ξενοδοχεία, βιοτεχνίες κλπ). Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και Σ.Α. που παράγονται από άλλες δραστηριότητες, αλλά προσομοιάζουν με τα αστικά απορρίμματα. Τέτοια είναι π.χ. ένα τμήμα των Νοσοκομειακών Στερεών Απορριμμάτων, απόβλητα ορισμένων βιομηχανιών κλπ.

3.2. Κατηγορίες αποβλήτων

Τα απόβλητα ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

- **Αστικά απόβλητα.** Προέρχονται από οικιακά συγκροτήματα, γραφεία, ξενοδοχεία, καταστήματα, σχολεία κλπ.
- **Απόβλητα βιομηχανιών και βιοτεχνιών.**
- **Επιφανειακά νερά απορροής.**
- **Νερά διήθησης – απορροής.** Τα οποία δέχεται το αποχετευτικό σύστημα λόγω της μη απόλυτης στεγανότητάς του και που προέρχονται από τον υδροφόρο

ορίζοντα και τα νερά επιφανειακής απορροής. Για τον υπολογισμό της παροχής υγρών αποβλήτων που δέχονται οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αποβλήτων (ΕΕΑ) λαμβάνονται υπόψη όλες οι κατηγορίες αυτών. Ο υπολογισμός της παροχής είτε γίνεται αναλυτικά, είτε κάνοντας ορισμένες παραδοχές και απλοποιήσεις. Στις ΕΕΑ ενός παντοροικού συστήματος αποχετευτικού συστήματος ένα ποσοστό της παροχής μιας βροχερής περιόδου αποθηκεύεται σε δεξαμενές ανάσχεσης για να επεξεργαστεί πλήρως σε περιόδους χαμηλών παροχών.

Τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Στα φυσικά,
- Τα χημικά,
- Τα βιολογικά.

Τα σπουδαιότερα φυσικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων αφορούν τα στερεά που περιέχουν τη θερμοκρασία, το χρώμα και την οσμή τους. Τα στερεά βρίσκονται αιωρούμενα ή διαλυμένα στη μάζα των αποβλήτων και αποτελούνται από οργανικά και ανόργανα συστατικά. Τα ολικά στερεά (TS) διακρίνονται σε Διαλυμένα Στερεά (DS) και Αιωρούμενα Στερεά (SS).

TS: Total Solids

DS: Dissolved Solids

SS: Suspended solids

Η θερμοκρασία των αποβλήτων είναι γενικά μεγαλύτερη από την θερμοκρασία του πόσιμου νερού και έχει αρνητική επίδραση στο περιβάλλον (θάνατος των ωφέλιμων οργανισμών και ανάπτυξη ανεπιθύμητων οργανισμών), ενώ το χρώμα είναι ενδεικτικό της ηλικίας και της προέλευσης των αποβλήτων καθώς και της παρουσίας διαφόρων χρωστικών ουσιών.

Τέλος, απόβλητα που έχουν υποστεί σήψη έχουν πολύ ενοχλητική οσμή, η δημιουργία της οποίας μπορεί να οφείλεται και στην ύπαρξη ουσιών από βιομηχανικά απόβλητα.

Τα χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Οργανικά συστατικά
- Ανόργανα συστατικά
- Αέρια

Τα κυριότερα οργανικά συστατικά είναι οι πρωτεΐνες, οι υδρογονάνθρακες, τα λιπίδια, οι επιφανειακές ενεργές ουσίες, οι φαινόλες, τα φυτοφάρμακα. Για την αφομοίωση των οργανικών ουσιών μπαίνει σε λειτουργία ένας πολυσύνθετος βιοχημικός μηχανισμός, που τελικά καταλήγει στην αποδόμηση αυτών και στην μετατροπή τους σταδιακά στην πιο σταθερή μορφή των ανόργανων αλάτων και αερίων. Η αποδόμηση διακρίνεται σε αερόβια, αν γίνεται από αερόβιους οργανισμούς ή σε αναερόβια, όταν δεν υπάρχει διαλυμένο ελεύθερο οξυγόνο. Τα τελικά προϊόντα της αερόβιας βιοχημικής αποδομήσεως (H₂O, CO₂, NO₃ κλπ.) δεν είναι γενικά ανθυγιεινά ή ενοχλητικά, σε αντίθεση με της αναερόβιας (H₂S, CH₄, NH₃ κλπ.), που είναι δύσοσμα, τοξικά, ερεθιστικά ή εκρηκτικά. Για το λόγο αυτό επιδιώκεται γενικά η εξασφάλιση αερόβιων συνθηκών αποδόμησης στο περιβάλλον .

Τα οικιακά απορρίμματα αποτελούν ένα ιδιαίτερος ανομοιογενές μείγμα υλικών. Η ποιοτική ανάλυση των οικιακών απορριμμάτων αποσκοπεί στο να προσδιορίσει βασικές ποσοστιαίες κατηγορίες υλικών σε αυτά, προκειμένου να προσδιορισθεί ό,τι πληροφορία είναι απαραίτητη για την κατάρτιση σχεδίων διαχείρισης, επεξεργασίας και αξιοποίησής τους (ανακύκλωση, ανάκτηση ενέργειας, κ.λπ.). Η πιο δόκιμη κατηγοριοποίηση των απορριμμάτων, όπως προκύπτει από σειρά δειγματοληψιών και αναλύσεων, περιλαμβάνει τις εξής ομάδες (κλάσματα) υλικών:

Ζυμώσιμα (οργανικό βιοαποδομήσιμο κλάσμα των απορριμμάτων): Περιλαμβάνονται τα υπολείμματα κουζίνας και κήπου.

Χαρτί: Περιλαμβάνονται τα πάσης φύσεως χαρτιά και χαρτόνια που προέρχονται κυρίως από έντυπο υλικό και συσκευασίες προϊόντων.

Μέταλλα: Περιλαμβάνεται το σύνολο των μεταλλικών υλικών που απαντώνται στα απορρίμματα. Δόκιμος είναι ένας διαχωρισμός σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα (κυρίως λόγω της μαγνητικής ιδιότητας των πρώτων), με τα τελευταία να έχουν ως κυριότερο αντιπρόσωπο το αλουμίνιο. Σε ορισμένες αναλύσεις έχουν εξετασθεί ως ξεχωριστή υποκατηγορία και οι μπαταρίες λόγω της σχετικά υψηλότερης επικινδυνότητάς τους.

Γυαλί: Η διαχείριση αποβλήτου γυαλιού στη χώρα μας πάσχει κυρίως από την έλλειψη υαλουργιών, κυρίως σε περιοχές μακριά από την Αττική. Είναι δόκιμος ο διαχωρισμός σε λευκό, καφέ και πράσινο γυαλί, όσον αφορά την ανακύκλωση, καθώς η παραγωγή καφέ και λευκού γυαλιού απαιτεί υαλότριμμα μόνο του ίδιου χρώματος.

Πλαστικό: Περιλαμβάνεται το σύνολο των πολυμερών απορριμμάτων. Η

κατηγορία αυτή γίνεται διαρκώς μεγαλύτερη κατά τα τελευταία χρόνια και στη χώρα μας, ως συνέπεια της αλλαγής των καταναλωτικών συνηθειών (στροφή σε συσκευασμένα προϊόντα, κ.λπ.). Χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι η έντονη ανομοιογένειά της, λόγω των πολλών χρησιμοποιούμενων πολυμερών (π.χ. PVC, PE, PP, PS, PET, ABS, κ.λπ.).

- Δέρμα-Ξύλο-Λάστιχο-Υφασμα: Χαρακτηρίζονται ως λοιπά καύσιμα (ΔΞΛΥ).
- Αδρανή: Εδώ περιλαμβάνονται χημικά ανενεργά υλικά που καταλήγουν στα οικιακά απορρίμματα (π.χ. χώματα, πέτρες, κ.λπ.).
- Λοιπά: Στο κλάσμα αυτό καταλήγουν τα υλικά εκείνα που δε μπορούν να κατανεμηθούν σε καμία από τις άλλες κατηγορίες.

Επικίνδυνα απόβλητα

Ως επικίνδυνο απόβλητο ορίζεται κάθε στερεό απόβλητο ή συνδυασμός στερεών αποβλήτων, τα οποία λόγω της ποιότητας τους, της συγκέντρωσης των συστατικών τους ή και των φυσικών, χημικών ή μεταδοτικών χαρακτηριστικών τους, έχουν την ιδιότητα να:

- Προκαλούν ασθένειες που μπορούν να οδηγήσουν έως και το θάνατο.
- Μολύνουν ανεπανόρθωτα το περιβάλλον (έδαφος, νερό και ατμόσφαιρα) με αποτέλεσμα την καταστροφή της χλωρίδας και της πανίδας.

Μη επικίνδυνα απόβλητα

Οι κυριότερες μη επικίνδυνες ειδικές κατηγορίες Σ.Α. είναι οι εξής:

1) Βιομηχανικά απόβλητα:



Εικόνα 3.1.1. Καθαρισμός Αστικών και Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων

Τα βιομηχανικά απόβλητα διακρίνονται στα επικίνδυνα και στα μη επικίνδυνα. Τα μη επικίνδυνα προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες (**Εικόνα 3.1.1**), τόσο από την ίδια την παραγωγική διαδικασία όσο και τα απορρίμματα εκείνα που μοιάζουν με τα οικιακά. Στον όρο “βιομηχανία” περιλαμβάνονται από περιβαλλοντικής άποψη όλες οι μικρές και μεγάλες σταθερές πηγές ρύπανσης. Στην Ελλάδα δραστηριοποιείται ένας σημαντικός αριθμός βιομηχανικών μονάδων από την παραγωγική διαδικασία των οποίων προκύπτουν ΣΑ τα οποία σύμφωνα με την ταξινόμηση του EWC (Ευρωπαϊκού Κατάλογου Αποβλήτων) δεν είναι επικίνδυνα.

2) Αδρανή απόβλητα από κατασκευές, εκσκαφές και κατεδαφίσεις (Α.Ε.Κ.Κ.) (**Εικόνα 3.1.2**): Κύριες πηγές αυτής της κατηγορίας είναι η κατασκευή Δημοσίων και Ιδιωτικών Έργων (π.χ οδοποιία, αποχέτευση, κτιριακά κ.λπ.) και τα υλικά συντήρησης και κατεδάφισης (μπαζα). Σημειώνεται ότι η Οδηγία της Ε.Ε. (1999/31) απαγορεύει τη διάθεση αδρανών υλικών και εν γένει μπαζών στους Χ.Υ.Τ.Α. και επιβάλλει τη διάθεσή τους σε ανεξάρτητους χώρους ταφής αδρανών. Επιπροσθέτως ο Νόμος “περί ίδρυσης Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων” (Ν. 2939/2001) περιλαμβάνει και τα υλικά κατεδάφισης στην κατηγορία “άλλα” προϊόντα. Κατά αναλογία με τα αντίστοιχα προεδρικά διατάγματα

(ελαστικά, ΑΗΗΕ), οι παραγωγοί των ΑΕΚΚ οφείλουν να συστήσουν ή ίδιοι ή να συμμετέχουν σε συλλογικά συστήματα διαχείρισης.



Εικόνα 3.1.2.:Αδρανή απόβλητα από κατασκευές, εκσκαφές και κατεδαφίσεις

3) Μεταχειρισμένα ελαστικά:



Εικόνα 3.1.3:Μεταχειρισμένα Ελαστικά από βουλκανιζατέρ

Κύριες πηγές αυτής της κατηγορίας (**Εικόνα 3.1.3**) είναι τα καταστήματα επισώτρων (βουλκανιζατέρ), αλλά και έμμεσα τα οχήματα Ι.Χ., Δ.Χ., τρακτέρ αγροτικής χρήσεως κ.λπ. Σύμφωνα με το Ν.2939/01 και το Π.Δ. 109/04 οι παραγωγοί ελαστικών υποχρεούνται να οργανώσουν οι ίδιοι ή να συμμετέχουν σε ατομικά ή συλλογικά

συστήματα διαχείρισης των ελαστικών. Επιπλέον οι ιδιοκτήτες, κάτοχοι ή τελικοί χρήστες μεταχειρισμένων ελαστικών υποχρεούνται να τα μεταφέρουν οι ίδιοι και να τα παραδίδουν σε σημεία συλλογής ή σε νόμιμους συλλέκτες ή σε εγκεκριμένα συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης. Τα μεταχειρισμένα ελαστικά δεν μπορούν να διατίθενται σε Χ.Υ.Τ.Α. σύμφωνα με το ισχύον θεσμικό πλαίσιο, προβλέπεται η προσωρινή συγκέντρωσή τους και η συλλογή και αξιοποίησή τους σε συνεργασία με το σύστημα εναλλακτικής διαχείρισης ελαστικών ECOELASTICA.

4) Οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους – Καταλύτες Οχημάτων (Ο.Τ.Κ.Ζ.):



Εικόνα 3.1.4: Αποσυρόμενα Οχήματα

Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται τα αποσυρόμενα οχήματα (**Εικόνα 3.1.4**) και οι μεταχειρισμένοι καταλυτικοί μετατροπείς, αλλά και τα μεταχειρισμένα ανταλλακτικά που προκύπτουν από την επισκευή των οχημάτων.

5) Απόβλητα ειδών Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (Α.Η.Η.Ε.):



Εικόνα 3.1.5 Απόβλητα ειδών Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (Α.Η.Η.Ε.)

Περιλαμβάνονται πάσης φύσεως Α.Η.Η.Ε.,(Εικόνα 3.1.5) όπως ψυγεία, πλυντήρια, τηλεοράσεις, υπολογιστές, εκτυπωτές, αριθμομηχανές, φωτιστικά είδη, φούρνοι μικροκυμάτων, θερμαντικά σώματα, φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, συσκευές φαξ, τηλέφωνα, κάμερες, λαμπτήρες φθορισμού κ.λπ.

6) Ογκώδη αντικείμενα:



Εικόνα 3.1.6:Απόβλητα από κτίρια

Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνεται μία πλειάδα ευμεγεθών Σ.Α. **(Εικόνα 3.1.6)** Πηγές αυτής της κατηγορίας είναι εν μέρει όλες οι δραστηριότητες, όπως κατοικίες, εμπορικά καταστήματα, ξενοδοχεία, βιοτεχνία, κλαδέματα κ.λπ. Δεν αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία αποβλήτων, αλλά εξετάζονται συχνά χωριστά ως προς την συλλογή – μεταφορά – αποθήκευση – προεπεξεργασία τους, λόγω της ιδιαιτερότητας που απαιτεί ο χειρισμός τους, εξαιτίας του μεγέθους τους. Ενδεικτικά αναφέρονται εδώ, τα έπιπλα, βαρέλια, παλέτες, στρώματα κ.λπ.

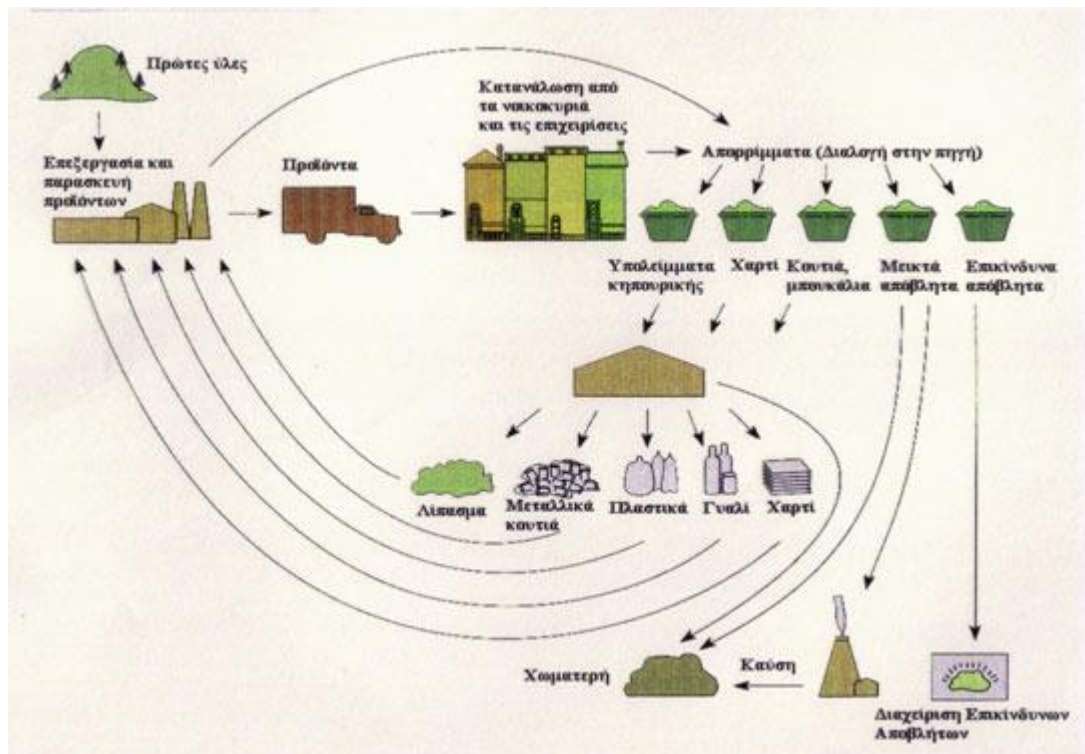
7) Νοσοκομειακά Σ. Α.:



Εικόνα 3.1.7. Απόβλητα από νοσοκομειακές μονάδες

Πηγή προέλευσης είναι οι νοσηλευτικές μονάδες και γενικότερα μονάδες υγειονομικού ενδιαφέροντος, όπως τα νοσοκομεία, τα ιατρικά κέντρα, οι κλινικές και τα ιατρικά και βιολογικά εργαστήρια **(Εικόνα 3.1.7)**. Αυτά διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: τα προσομοιάζοντα με τα οικιακά (συσκευασίες, απόβλητα κυλικείων κ.λπ.), τα μολυσματικά απόβλητα (όσα φέρουν παθογόνους παράγοντες, όπως γάζες μολυσμένες, μέλη σώματος, κόπρανα πειραματόζωων κ.λπ.) και τα ειδικά απόβλητα (αιχμηρά αντικείμενα, ραδιενεργά, τοξικά κ.λπ.). Με εξαίρεση τα προσομοιάζοντα με τα οικιακά, τα υπόλοιπα δεν συμπεριλαμβάνονται στα ΑΣΑ. σύμφωνα με την ΚΥΑ 50910/2727/2003. Όπως προαναφέρθηκε, για ορισμένες από τις ανωτέρω ειδικές κατηγορίες αποβλήτων, λειτουργούν σήμερα στην Ελλάδα,

εγκεκριμένα από το Υ.Π.Ε.Κ.Α., Συστήματα Εναλλακτικής Διαχείρισης Αποβλήτων, (Σχήμα 3.1.8) κατ' εφαρμογή του Νόμου 2939/2001 (ΦΕΚ 179/Α/6.8.2001), τα οποία έχουν αναλάβει τη διαχείρισή τους σε εθνικό επίπεδο.



Σχ.3.1.8 Ένα ενδεικτικό Σύστημα διαχείρισης αστικών στερεών αποβλήτων

3.3 Σύσταση Αποβλήτων

Τα λύματα παρουσιάζονται σαν πολυφασικό μείγμα στο οποίο συνυπάρχουν στερεά, τέλεια διαλύματα και κολλοειδείς διασπορές. Η κύρια μάζα των λυμάτων είναι H₂O. Η οργανική σύσταση των λυμάτων (σε φρέσκο δείγμα):

- Πρωτεΐνες 40-60%
- Υδατάνθρακες 25-50%
- Λιπαρές ενώσεις 10%

Οι οργανικές αυτές ενώσεις συνυπάρχουν με τα προϊόντα της αποικοδόμησής τους, δηλαδή Αμινοξέα, Αμμωνία, Υδροθείο, Αλκοόλες, Λιπαρά οξέα, Φαινόλες, Ινδόλη, Διοξειδίο του άνθρακα, Μεθάνιο, Υδρογόνο, Νιτρικά και Νιτρώδη άλατα, Θείο και Θειικά άλατα καθώς και με διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις, όπως απορρυπαντικά και άλατα (ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά κ.α.). Το περιεχόμενο σε στερεά των αστικών λυμάτων είναι τάξης μεγέθους των 700mg/lit αν και υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις προς τα πάνω που καθορίζονται από τη σκληρότητα του πόσιμου νερού.

3.4. Επεξεργασία αστικών λυμάτων.



Σχ.3.13. Υποδομές Αποχέτευσης και Επεξεργασίας αστικών λυμάτων Σαπών

Ο καθαρισμός των λυμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε τρεις βαθμίδες:

- Στην μηχανική βαθμίδα.

Αυτή περιλαμβάνει εγκαταστάσεις χοντρικού καθαρισμού και κατακράτησης ουσιών που μπορούν να καθιζάνουν. Ο χοντρικός καθαρισμός κατακρατά τις χοντρές ουσίες των λυμάτων ενώ οι κοκκώδεις ύλες κατακρατούνται στον αμμοσυλλέκτη. Στην δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης καθιζάνουν αιωρούμενες στερεές ύλες και σχηματίζουν μια λάσπη. Με την μηχανική βαθμίδα περιορίζουμε το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand) (BOD) κατά 30-35%.

- **Στη βιολογική βαθμίδα.**

Περιλαμβάνει δεξαμενές στις οποίες δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες (κυρίως θρεπτικές ουσίες και οξυγόνο) για ανάπτυξη μικροοργανισμών που θα πετύχουν την αποσύνθεση των οργανικών συστατικών των λυμάτων. Οι αποσυντιθέμενες οργανικές ουσίες συλλέγονται σε δεξαμενή καθίζησης που ακολουθεί τη βιολογική βαθμίδα. Με την μηχανικο-βιολογική βαθμίδα περιορίζουμε το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) κατά 80-95%.

- **Στη χημική βαθμίδα.**

Η τελευταία απαλλάσσει τα καθαρισμένα λύματα από τα βακτηρίδια (με την χλωρίωση) και από τις τυχόν ανεπιθύμητες ουσίες (νιτρικά, φωσφορικά, βαρέα μέταλλα). Η επεξεργασία αυτή γίνεται με την προσθήκη κατάλληλων χημικών ουσιών, ωστόσο μπορεί η απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου να επιτευχθεί και στη βιολογική βαθμίδα. Οι βαθμίδες καθαρισμού συνήθως διατάσσονται η μία πίσω από την άλλη με την παραπάνω σειρά, μπορούν όμως να λειτουργήσουν και χωριστά ή σε συνδυασμό.

3.5. Βιολογικά χαρακτηριστικά λυμάτων

Η βιολογική προέλευση των λυμάτων και η επαφή τους με το περιβάλλον των αγωγών προσαγωγής κ.λπ., η ύπαρξη οργανικού υποστρώματος σ' αυτά, που επιτρέπει την ανάπτυξη μικροοργανισμών, καθώς και σωρεία άλλων παραγόντων, συντελούν ώστε τα λύματα να βρithουν από μικροβιακούς πληθυσμούς. Στα λύματα, εκτός από τη συνηθισμένη χλωρίδα και πανίδα των νερών και του εδάφους, μπορούν να βρεθούν όλοι σχεδόν οι οργανισμοί που συμβιών ή παρασιτούν στους οργανισμούς. Το οργανικό υπόστρωμα επιτρέπει τη γρήγορη ανάπτυξη μικροβιακών πληθυσμών και την παράλληλη διατήρηση αρκετών μορφών που κατορθώνουν να επιζούν σε σχετικά αντίξοο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα παθογόνων οργανισμών για τον άνθρωπο σε μορφή σπορίων. Η οικολογία των υπονόμων είναι πολυσύνθετη (βρέθηκαν μέχρι και κροκόδειλοι στους υπονόμους της Νέας Υόρκης) και περιλαμβάνει ιούς, βακτήρια, φύκη, μούχλες, πρωτόζωα, μέχρι και δικοτυλήδονα και θηλαστικά. Πολύ εύκολα βρίσκονται σε λύματα οι παρακάτω οργανισμοί: ASPERGILLUS, PENICILLIUM, MUCOR, BACILLUS LATICUS, NITROSOMONAS, NITROSOCOCCUS, NITROBACTER, BEGGIATOA, B.COLI, B.PYOCYANIQUE,

LEPTOTHRIX, CRENOTHRIX, GALIONELLA, DESULFONIBRIO,
DESUFLURICANS, AMEBAE, ZOOGLEA, THIOBACILLUS, COMONONUS,
FLAVOBACTERIUM, ACHROMOBACTER, ALCALIGENS, PSEUDOMONAS,
PARAMECIE, HONOTUS, COLEPS, STENTOR, ARCELLA, PLOIMIDES, ROTIFERI
και SUCTORIE. Η ταξινόμηση των μικροοργανισμών γίνεται σύμφωνα με τα κριτήρια
της συστηματικής ενώ συναντώνται συχνά και ειδικές ταξινομήσεις, με διάφορα
χαρακτηριστικά, όπως:

ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ – ΤΥΠΟΣ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ

ΠΕΔΙΟ

Ψυχρόφιλοι 2-20°C 12-18°C

Μεσόφιλοι 20-45°C 25-40°C

Θερμόφιλοι 45-75°C 55-65°C

ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΥΣ ΤΡΟΦΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Αυτότροφοι φωτοσυνθετικοί

Πηγή ενέργειας: ηλιακό φως

Πηγή άνθρακα: CO₂

Συνθήκες ανάπτυξης

(Σχήμα αντιδράσεως): $CO_2 + 7H_2O (CH_2O)_6 + O_2 + H_2O$

Λιθότροφοι

Πηγή ενέργειας: οξειδοαναγωγή ανόργανων ουσιών

Πηγή άνθρακα: CO₂

Συνθήκες ανάπτυξης:

• Αερόβιοι: $2NH_4 + 3O_2 \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O + 4H$

• Αναερόβιοι: $5S + 2H_2O + 6NO_3 \rightarrow 5SO_4 + 3N_2 + 4H$

Χημικοτροφικοί - Οργανικότροφοι

Πηγή ενέργειας: οξειδοαναγωγή οργανικών ουσιών

Πηγή άνθρακα: οργανική ύλη

Συνθήκες ανάπτυξης:

- αερόβιοι: $(\text{CH}_2\text{O})_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- αναερόβιοι: $(\text{CH}_2\text{O})_6 \rightarrow 3\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$

Προκειμένου να προσδιορισθεί ένα μικροβιακό σύστημα στα λύματα

απαιτείται προσδιορισμός των παρακάτω παραγόντων:

- Κύριες φυσικοχημικές μεταβλητές του λύματος.
- Ταξινόμηση και ποσοτικός προσδιορισμός των μικροοργανισμών που εμπεριέχονται.
- Κύριες χημικές αντιδράσεις που εξαρτώνται από τον μεταβολισμό
- των οργανισμών που εμπεριέχονται.
- Κινητική και στοιχειομετρία των κύριων μεταβολικών αντιδράσεων.
- Δυναμική των πληθυσμών και βιοχημικές αλληλεπιδράσεις.
- Περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε όλες τις μεταβολές του συστήματος.
- Τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης ανάμεσα στους μικροοργανισμούς είναι:
- Ανταγωνισμός: όταν όμοιοι οργανισμοί ανταγωνίζονται για το χώρο και την τροφή.
- Θήρευση: όταν ένα είδος τρέφεται με ένα άλλο.
- Παρασιτισμός: όταν οργανισμοί ζουν σε βάρος κάποιου άλλου.
- Ομοιοτροφισμός: όταν οργανισμοί ζουν μαζί παρόλο που διατηρούν την αυτονομία τους.
- Αμοιβαιότητα: οργανισμοί που έχουν τους μεταβολισμούς τους σε συνεργασία.
- Συμβίωση: όταν η ύπαρξη ενός οργανισμού οφείλεται στην ανάπτυξη ενός άλλου.
- Αντιβίωση: όταν ένας οργανισμός παράγει εκκρίσεις βλαβερές για έναν άλλο.

Το πολυσύνθετο των σχέσεων ανάμεσα στους μικροοργανισμούς στα λύματα και η μεγάλη ποικιλία των ειδών που υπάρχουν σ' αυτά, είναι παράγοντες που

δυσκολεύουν τρομακτικά και κάνουν πρακτικά αδύνατο τον προσδιορισμό των μικροοργανισμών στα λύματα. Χρησιμοποιούνται όμως προσδιορισμοί ορισμένων οργανισμών που είναι δείκτες. Έτσι, ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός δείκτη επιτρέπει εκτιμήσεις της μικροβιακής κατάστασης του λύματος. Οι συνηθισμένοι δείκτες που ανιχνεύονται στα λύματα, ή σε αποδέκτες όπου εικάζεται η ύπαρξη λυμάτων, είναι: κολοβακτηριοειδή και κολοβακτηρίδια, εντερόκοκκοι και σαλμονέλες.

Σπάνια ανιχνεύονται ειδικοί νοσογόνοι παράγοντες όπως συγκεκριμένοι αιτιολογικοί παράγοντες νόσων κ.λπ. Συχνά χρησιμοποιείται έμμεσος προσδιορισμός του μικροβιακού φορτίου ως η ταχύτητα αποχρωματισμού του κυανού του μεθυλενίου. Ο πιο συνηθισμένος δείκτης στα λύματα, με υγειονομική σημασία, είναι τα COLI. Ανάλογα με τη διάλυση βρίσκονται σε συγκέντρωση ως 10⁹ ολικά COLI/100ml λύματος, απ'όπου 10⁷-10⁸ κοπρικά COLI/100ml, 10⁷-10⁸ κοπρικοί στρεπτόκοκκοι ανά 100ml, 1000 εντεροϊοί DCT50/100ml. Η σχέση των κοπρικών COLI-SALMONELLA είναι γύρω στις 24.500- 100.000/lit. Η σχέση κοπρικών COLI/εντεροϊούς 1000 ΠΑΚ/PFU

Ανώτατα επιτρεπτά όρια κολοβακτηρειοδών κοπράνων (FC) σε νερά

Κατηγορία νερών	CFU/100 ml
Πόσιμο νερό	0
Νερό κολύμβησης	100
Για αλιεία	1000
Επεξεργασμένη εκροή λυμάτων	200

[CFU: Colony Forming Units]

Πίνακας 3.1

Για το νερό που πωλείται σε φιάλες ή δοχεία, ισχύουν τα ακόλουθα:

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή
Escherichia coli (E. coli)	0/250 ml
Εντερόκοκκοι	0/250 ml
Pseudomonas aeruginosa	0/250 ml
Αριθμός αποικιών σε 22 °C	100/ml
Αριθμός αποικιών σε 37 °C	20/ml

Πίνακας 3.2

Πίνακες 3.1 3.2 Επιτρεπτά όρια κολοβακτηριοδών σε διάφορους
τύπους νερών. (Νταρακάς, 2010 ΚΥΑ Υ2/2600/2001)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

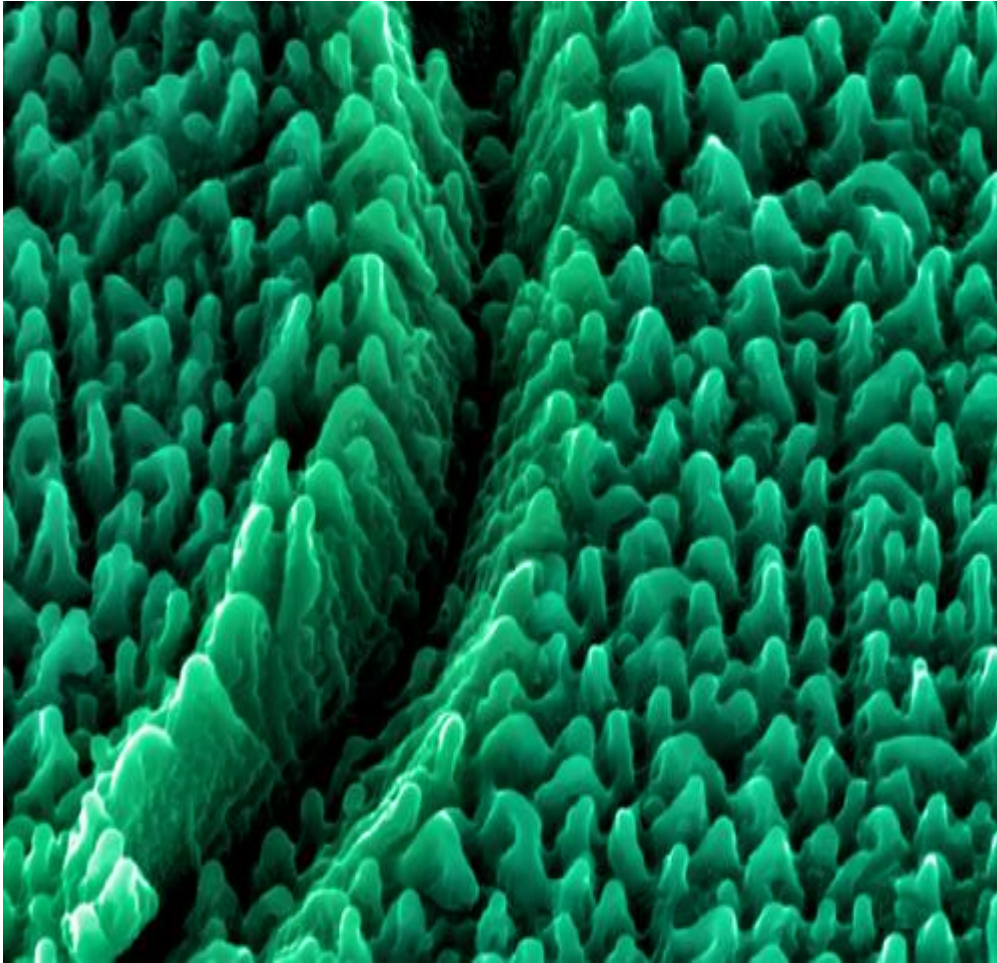
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όταν οι διεργασίες που εφαρμόζονται στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων βασίζονται στη μετατροπή μέσω χημικών αντιδράσεων ονομάζονται χημικές διεργασίες. Συνήθως συνδυάζονται με τις φυσικές και τις βιολογικές διεργασίες. Η χημική επεξεργασία στοχεύει κυρίως στην οξειδωση ουσιών οι οποίες δεν αποικοδομούνται (οξειδώνονται) βιολογικά. Οι βασικές χημικές διεργασίες στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι η χημική οξείδωση, η εξουδετέρωση, η χημική κατακρήμνιση, η κροκίδωση, η χημική απολύμανση κ.λ.π. Η χημική οξείδωση εφαρμόζεται κυρίως για την επεξεργασία μη βιοδασπώμενων αποβλήτων και στοχεύει στη μετατροπή συγκεκριμένων ρύπων, με τη χρήση κατάλληλων χημικών μέσων, σε ουσίες λιγότερο επικίνδυνες ή καλύτερα «βιοεπεξεργάσιμες» για το περιβάλλον. Δεν αποτελεί όμως πάντα την οικονομικότερη λύση όταν εφαρμόζεται στην πράξη. Ιδιαίτερα όταν πρόκειται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων οικιακής και μόνο προέλευσης, η δαπάνη των αντιδραστηρίων που απαιτούνται είναι αρκετά μεγάλη ώστε η μέθοδος της χημικής οξείδωσης να μην είναι ανταγωνιστική προς αυτήν της βιολογικής. Η χημική οξείδωση περιλαμβάνει τη χρήση οξειδωτικών αντιδραστηρίων όπως το όζον (O_3), το διοξείδιο του χλωρίου (ClO_2), το χλώριο (Cl_2), το υποχλωριώδες οξύ ($HOCl$), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) κ.ά.

4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση υγρών αποβλήτων. Η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος αποικοδόμησης ουσιών όπως αλκάνια, καρβοξυλικά οξέα, ζιζανιοκτόνα, απορρυπαντικά και χρωστικές. Εκτός από την δυνατότητα καταστροφής τοξικών ουσιών οργανικής προέλευσης, είναι δυνατή η οξείδωση ανόργανων ιόντων όπως NO_3^- , CN^- , NO_2^- , η απομάκρυνση πολύτιμων μετάλλων όπως λευκόχρυσος, χρυσός, άργυρος (Pt, Au, Ag) αλλά και βαρέων μετάλλων όπως υδράργυρος, μόλυβδος, χρώμιο (Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+6}). Εκτός από την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ρύπων και ανάκτηση βαρέων μετάλλων, η μέθοδος εφαρμόζεται και στην απολύμανση του πόσιμου νερού και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική δράση των σωματιδίων OH^\cdot όχι απλώς αποικοδομεί (οξειδώνει) τις οργανικές ενώσεις και τελικά τις μετατρέπει σε διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , αλλά προσβάλλει και καταστρέφει την κυτταρική μεμβράνη διαφόρων μικροοργανισμών. Το πλεονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης του νερού σε σχέση με τη χλωρίωση είναι ότι αποφεύγεται ο σχηματισμός οργανοχλωριωμένων παραγώγων που έχει αποδειχτεί ότι έχουν καρκινογόνο δράση.



Εικόνα: Αντιμικροβιακές εφαρμογές νανοϋλικών και νανοσυνθέσεων

4.3 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Για μεγάλο αριθμό αναπτυσσόμενων χωρών στην Αφρική, Ασία και Κεντρική Αμερική η επαναχρησιμοποίηση αστικών υγρών αποβλήτων κυρίως στη γεωργία αποτελεί μια μελλοντική ανάγκη (Dillert *et al.*, 1998). Δυστυχώς όμως από τεχνικής άποψης η επαναχρησιμοποίηση περιορίζεται από την αδυναμία των συμβατικών τεχνικών να απομακρύνουν πλήρως (ή ικανοποιητικά) μολυντές όπως οι παθογόνοι μικροοργανισμοί. Για το λόγο αυτό άλλωστε η βιολογική επεξεργασία δεν αποτελεί από μόνη της λύση στο πρόβλημα και χημικές (χλωρίωση, οζόνωση) ή

φυσικοχημικές (υπεριώδεις ακτινοβολίες) μέθοδοι χρησιμοποιούνται με μόνο ουσιαστικά σκοπό την απολύμανση των εκροών.

Η χλωρίωση είναι η πλέον κοινή μέθοδο απολύμανσης με σημαντική αποτελεσματικότητα στη θανάτωση βακτηρίων και ιών (Bull *et al.*, 1990). Δυστυχώς όμως πολύ συχνά σχηματίζονται παραπροϊόντα όπως οι χλωραμίνες, με σημαντικές τοξικές δράσεις (Μήτρακας, 2000). Η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (ultra violet radiation, UV) ως εναλλακτικής λύσης είναι αξιοσημείωτη με σημαντικά αποτελέσματα, μικρό κόστος λειτουργίας, ασφαλής χρήση και μη παραγωγή παραπροϊόντων. Δυστυχώς όμως και πάλι η τυχόν παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στην εκροή έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της δράσης του UV, καθώς σημαντικό μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας απορροφάται από τα σωματίδια αυτά (Μήτρακας, 2000). Τέλος η χρήση του όζοντος έδωσε τα πλέον εντυπωσιακά αποτελέσματα με τουλάχιστον τρία όμως σημαντικά μειονεκτήματα:

- i Το μεγάλο κόστος εγκατάστασης.
- ii Το μεγάλο κόστος λειτουργίας.
- iii Την ανάγκη για συντήρηση από εξειδικευμένο προσωπικό
- iv Δε δουλεύει το ίδιο καλά, όταν υπάρχει αύξηση της οργανικής ύλης

Η έρευνα πάνω στην αποτελεσματικότητα των μέσων απολύμανσης (τριτοβάθμια επεξεργασία) συνεχίζεται εδώ και χρόνια. Στην προσπάθεια επιστημόνων και μηχανικών να επιτύχουν τη μέγιστη δυνατή απομάκρυνση παθογόνων με το μικρότερο δυνατό κόστος καινούργιες μέθοδοι και τεχνικές χρησιμοποιούνται. Μια από αυτές τις τεχνικές είναι και αυτή της φωτοκατάλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ TiO₂

5.1. Εισαγωγή

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO₂ μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, για την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη, είτε με ορατή ακτινοβολία, μέσω του μηχανισμού της φωτοευαισθητοποίησης με ενεργοποίηση των μορίων του αζωχρώματος. Σε αυτό το Κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση των δεδομένων που υπάρχουν για τους δυο παραπάνω μηχανισμούς φωτοδιάσπασης του αζωχρώματος, καθώς επίσης για τις λειτουργικές παραμέτρους της αντίδρασης και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO₂ που επηρεάζουν τους ρυθμούς φωτοδιάσπασης. Η ανασκόπηση εστιάζεται επίσης σε τρόπους βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO₂, όπως με εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνειά του, με δημιουργία σύνθετων ημιαγωγών και με ενίσχυσή του.

5.2 Το διοξείδιο του τιτανίου

Το TiO₂ είναι ένας ημιαγωγός *n*-τύπου εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου (σε πιέσεις οξυγόνου κοντά στην ατμόσφαιρα επικρατούν οι κενές θέσεις οξυγόνου). Οι δυο κοινές κρυσταλλογραφικές δομές του TiO₂ είναι το ρουτίλιο (*rutile*) και ο ανατάσης (*anatase*), των οποίων οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί. Υπάρχει και η δομή του μπρουκίτη (*brookite*) με ορθορομβικούς κρυστάλλους, που όμως δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι του TiO₂ αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων

οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή.

Αυτές οι διαφορές στη δομή προκαλούν διαφορές στις πυκνότητες μάζας και στις ηλεκτρονικές δομές. Το TiO_2 , λόγω του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος ($g E = 3.2 \text{ eV}$), απαιτεί διέγερση στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, η οποία είναι μικρότερη από το 10% της συνολικής έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη Γη. Από αυτή την άποψη, η χρησιμοποίηση του TiO_2 για την αξιοποίηση του ηλιακού φωτός περιορίζεται. Συγκεκριμένα, ο συντελεστής απορρόφησης, a , του rutile TiO_2 για μήκος κύματος ακτινοβολίας $\lambda = 415 \text{ nm}$ είναι $a = 10 \text{ cm}^{-1}$, ενώ για $\lambda = 300 \text{ nm}$ είναι $a = 106 \text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα: Δυνατότητα απομάκρυνσης των ρύπων μέσω φωτοκαταλυτικής διάσπασης.

5.3 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης αζωχρωμάτων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_2

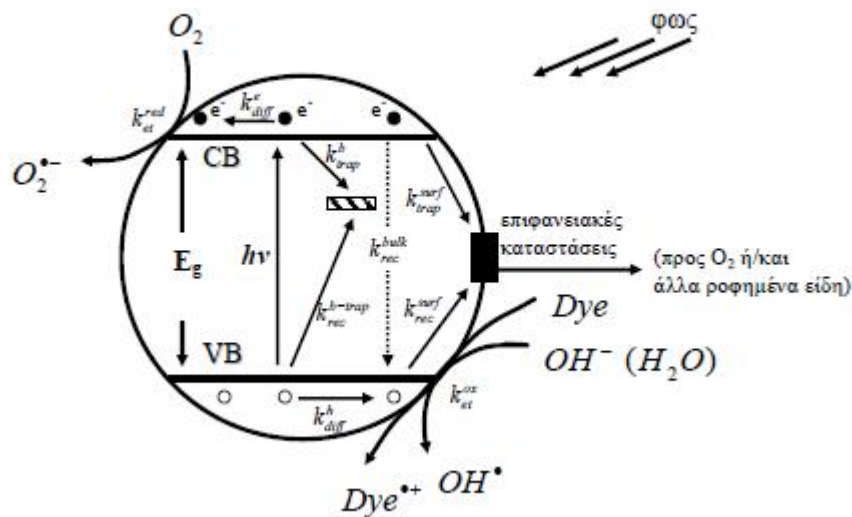
Το TiO_2 , όπως και τα περισσότερα μεταλλοξειδία, υδροξυλιώνεται όταν έρθει σε επαφή με υγρασία, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πιο σταθερής μορφής. Το νερό προσροφείται στην επιφάνεια είτε μοριακά, είτε διασπαστικά. Έχει αποδειχθεί με χρήση διαφόρων τεχνικών ότι, ενώ το νερό προσροφείται μοριακά σε οξειδωμένες επιφάνειες TiO_2 , εμφανίζεται να διασπάται σε ανηγμένες επιφάνειες, με δημιουργία προσροφημένων ιόντων OH^- (ή ομάδων OH) στην επιφάνεια. Η υδροξυλίωση της επιφάνειας είναι μια αναγκαία συνθήκη για την εμφάνιση φωτοενεργότητας. Σε υδατικά αιωρήματα TiO_2 , η μέγιστη επιφανειακή κάλυψη των υδροξυλομάδων είναι 5-15 mol/nm².

Για τη μελέτη του μηχανισμού φωτοδιάσπασης αζωχρωμάτων και πιο γενικά χρωστικών ουσιών λαμβάνεται καταρχήν υπόψη η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται για τη διέγερση. Με βάση το μήκος κύματος της διέγερσης διακρίνονται δυο διαφορετικοί μηχανισμοί φωτοδιάσπασης που διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως στα αρχικά τους βήματα. Κάτω από UV ακτινοβολία (αν και η φωτοδιέγερση του χρώματος συμβαίνει σε μικρό ποσοστό) το TiO_2 είναι αυτό που απορροφά φωτόνια και διεγείρεται (*άμεση φωτοκατάλυση*). Κάτω από ορατή ακτινοβολία, το TiO_2 δεν διεγείρεται καθώς το κατώφλι της απορρόφησής του είναι 385 nm, αλλά διεγείρεται το ροφημένο πάνω στον ημιαγωγό χρώμα (*ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση*). Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές για τη μελέτη αυτών των μηχανισμών φωτοδιάσπασης χρωστικών και για την ανίχνευση των ενδιάμεσων ειδών και περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

5.3.1 Άμεση Φωτοκατάλυση

Αφού το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα 3.2 eV (anatase) ενεργοποιείται μόνο με UV ακτινοβολία, μήκους κύματος μικρότερου από 385 nm, για τη δημιουργία ζευγών ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών. Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται μέσω του ενεργειακού χάσματος στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικές οπές. Αυτή η γρήγορη διαδικασία εμφανίζεται

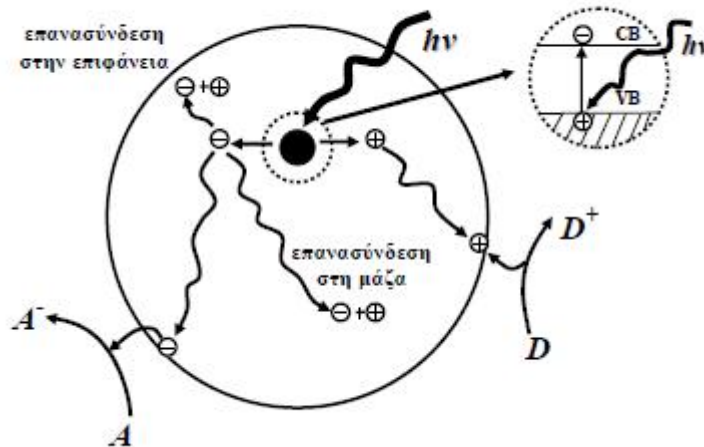
σε femto-δευτερόλεπτα (*fs*). Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (+1.0 έως +3.5 V ως προς NHE, εξαρτώμενο από τον ημιαγωγό και το pH), ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι καλά αναγωγικά (+0.5 έως -1.5 V συναρτήσει NHE) Στο Σχ. 5.1, απεικονίζονται σε μικροσκοπική κλίμακα μερικά αλλά σε καμία περίπτωση όλα τα φωτοφυσικά γεγονότα που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκατάλυση. Τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια και οπές μπορούν στη συνέχεια να επανασυνδεθούν εκλύοντας θερμότητα, να παγιδευτούν σε μετασταθείς επιφανειακές καταστάσεις ή να αντιδράσουν με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που βρίσκονται ροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού ή μέσα στην περιβάλλουσα το φορτισμένο σωματίδιο ηλεκτρονική διπλοστοιβάδα.



Σχήμα 5.1.: Φωτοκαταλυτική διαδικασία για τη διάσπαση μορίων χρώματος πάνω σε μια επιφάνεια ημιαγωγού.

Απουσία των κατάλληλων “δεσμευτών” (*scavengers*) ηλεκτρονίου και οπής, η συσσωρευμένη ενέργεια χάνεται μέσα σε λίγα nano-δευτερόλεπτα (*ns*), λόγω επανασύνδεσης. Η επανασύνδεση των φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών είναι μια σκοτεινή αντίδραση και συμβαίνει τόσο στη μάζα (*volume recombination*) όσο και στην επιφάνεια του TiO_2 (*surface recombination*) (Σχ. 5.2). Επειδή αυτή η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη, η διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίου είναι κινητικά ανταγωνιστική μόνο όταν ο αντίστοιχος δότης ή δέκτης είναι ροφημένος πριν από τη αντίδραση φωτοδιάσπασης. Πράγματι, έχει προταθεί ότι πρωταρχική ρόφηση είναι αναγκαία προϋπόθεση για υψηλής απόδοσης

αντίδραση, αν και, σε υδατικά αιωρήματα μεταλλοξειδίου, ομάδες υδροξυλίου ή μόρια νερού μπορούν να παίξουν το ρόλο των επιφανειακών παγίδων για τη φωτοδημιουργούμενη σπή. Η παγίδευση του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου και της φωτοδημιουργούμενης σπή έχει επαληθευτεί με φασματοσκοπία φωτοανάκλασης (*photorelectance spectroscopy*) με picosecond και nanosecond φωτόλυση λάμψης (*flash photolysis*) και με πειράματα EPR.



Σχήμα 5.2: Σχηματικό διάγραμμα των κυριότερων διεργασιών που συμβαίνουν σε ένα σωματίδιο ημιαγωγού μετά από την ηλεκτρονική του διέγερση.

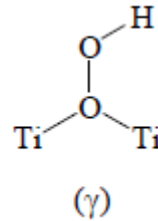
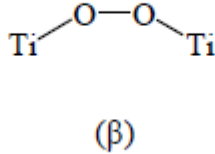
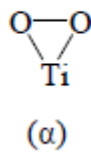
Ο χρόνος της μεταφοράς των φωτοδημιουργούμενων φορέων, στην επιφάνεια ενός σωματιδίου TiO_2 , είναι της τάξης των ps. Η ολική κβαντική ικανότητα για διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προσδιορίζεται από δυο κρίσιμες και ανταγωνιστικές διαδικασίες. Αυτές είναι:

(α) ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην επανασύνδεση (στη μάζα) και στην παγίδευση των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου (ps μέχρι ns) και

(β) ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην επανασύνδεση (στην επιφάνεια) των παγιδευμένων φορέων φορτίου και στην διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου (μs μέχρι ms).

Μια αύξηση, είτε του χρόνου ζωής επανασύνδεσης των φορέων φορτίου, είτε της σταθεράς ρυθμού της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίου, αναμένεται να καταλήξει σε υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις για φωτολύσεις μόνιμης κατάστασης (*steady-state photolyses*). Αυτή η συσχέτιση επαληθεύτηκε με τεχνικές time-resolved

microwave conductivity (TRMC) πολλών εμπορικών δειγμάτων TiO_2 [19,20]. Βρέθηκε ότι το TiO_2 της εταιρίας Degussa (P-25) έχει υψηλή φωτοενεργότητα εξαιτίας της αργής επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Οι διαφορετικοί χρόνοι ζωής επανασύνδεσης και οι διαφορετικές σταθερές ρυθμού της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίου που παρατηρήθηκαν σχετίστηκαν με τις διαφορετικές μεθόδους παρασκευής των δειγμάτων που καταλήγουν σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές και επιφανειακές μορφολογίες. Οι συσχετίσεις που παρατηρούνται ανάμεσα στις κβαντικές αποδόσεις και στα δυναμικά των φορέων φορτίου τονίζουν την σημασία της σταθεράς ρυθμού της διεπιφανειακής μεταφοράς φορτίου και του χρόνου ζωής της επανασύνδεσης των φορέων φορτίου σε συνεισφέροντες παράγοντες στην φωτοενεργότητα του TiO_2 . Στην επιφάνεια, οι οπές αιχμαλωτίζονται από επιφανειακά υδροξύλια, που μετά από πολυάριθμες μελέτες (ESR, EPR, pulsed radiolysis, κ.ά.) έχουν αποδειχθεί ότι είναι παγίδες οπής, οδηγώντας στη δημιουργία επιφανειακών ριζών υδροξυλίου $OH\bullet$. Η παγίδευση της οπής επιτυγχάνεται ακόμα και από ροφημένα μόρια H_2O_2 δίνοντας και σε αυτή την περίπτωση επιφανειακές ρίζες $OH\bullet$. Εξαιτίας του υψηλά οξειδωτικού τους χαρακτήρα, ο χρόνος ζωής των επιφανειακών ριζών $OH\bullet$ παρουσία νερού είναι τόσο μικρός που μπορούν να ανιχνευτούν μόνο με τεχνικές spin trapping με ακόλουθη ανάλυση ESR. Επίσης, η αντίδραση της οπής με ροφημένο μόριο χρώματος προκαλεί την οξειδωσή του. Αποδεικνύεται ότι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα εμποδίζεται από οξυγόνο και η συγκέντρωση του οξυγόνου έχει μια μεγάλη επίδραση στο σχετικό ρυθμό φωτοκαταλυτικής διάσπασης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι Gerischer και Heller έχουν προτείνει ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου στο οξυγόνο μπορεί να είναι το ρυθμιστικό βήμα στην φωτοκατάλυση. Επίσης, έχει προταθεί ότι η anatase μορφή είναι πιο ευαίσθητη στην πρόσληψη οξυγόνου από ότι η rutile μορφή του TiO_2 . Η ανιοντική ρίζα του υπεروπεροξειδίου είναι ένα ικανό οξειδωτικό είδος, που μπορεί να προσβάλλει τόσο ουδέτερα υποστρώματα όσο ρίζες ροφημένες στην επιφάνεια ή/και ιοντικές ρίζες. Εναλλακτικά, μια σειρά πρωτονίωσης-αναγωγής-πρωτονίωσης δημιουργεί υπεροξειδίο του υδρογόνου (*hydrogen peroxide*) πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , με ενδιάμεσο σχηματισμό ριζών υδροπεροξειδίου. Μια μέθοδος που χρησιμοποιεί ο-τολιδίνη, σαν ένα οξειδοαναγωγικό δείκτη, έχει αναπτυχθεί για να μελετήσει το ροφημένο υπεροξειδίο στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι πιθανές δομές των υπεροξο-συμπλόκων που σχηματίζονται στην επιφάνεια έχουν προσδιοριστεί να είναι οι ακόλουθες:

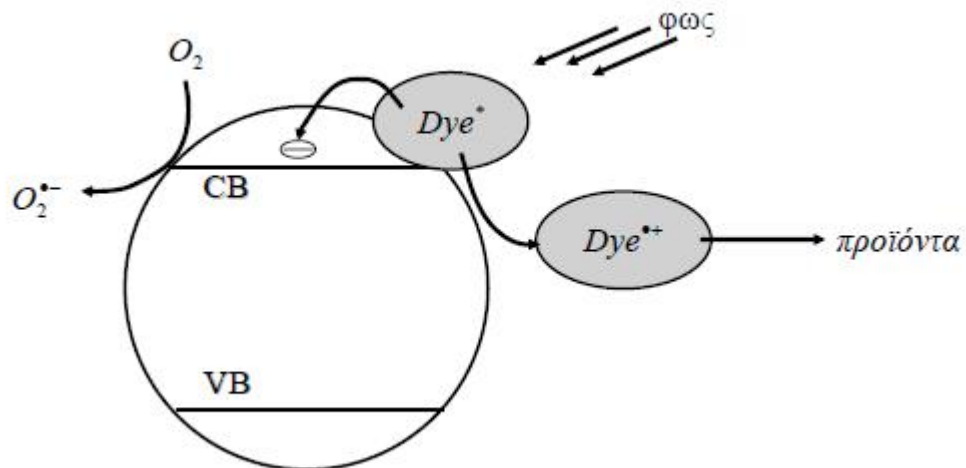


Το H_2O_2 που σχηματίζεται μπορεί, στη συνέχεια, να διασπαστεί πάνω στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet)

Πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίθετη μεταφορά ηλεκτρονίου (*back electron transfer*) από το ροφημένο υπερυπεροξείδιο, σε μια δεσμευμένη στην επιφάνεια οπή και η δημιουργία οξυγόνου στην απλή διεγερμένη κατάσταση (*singlet oxygen*) σαν πρωταρχικό οξειδωτικό σε αυτές τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις δεν φαίνεται πιθανή. Αν και προϊόντα της οξυγόνωσης με (*singlet oxygenation*) παρατηρούνται μερικές φορές σε αυτά τα φωτοκαταλυτικά σχήματα, αυτά τα ίδια προϊόντα μπορούν επίσης να σχηματιστούν από άλλες διαδρομές. Επιπρόσθετα, η ανίχνευση προϊόντων σύμφωνα με την *singlet oxygenation* είναι εξαίρεση παρά κανόνας, και πολλά παραδείγματα είναι διαθέσιμα στα οποία τα παρατηρούμενα οξειδωτικά προϊόντα διαφέρουν από αυτά που αναμένονται από τις διαδρομές που εμπλέκουν το O_2 . Επιπλέον, η χρήση ειδικών quencher για O_2 αποτυγχάνει να μεταβάλλει σημαντικά τη σειρά των αντιδράσεων φωτοκαταλυτικής οξειδωτικής διάσπασης. Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα δραστικά είδη οξυγόνου εμπλέκονται στη διάσπαση του χρώματος, αλλά οι ρίζες υδροξυλίου συμβάλουν πολύ περισσότερο από τα υπόλοιπα στη διάσπαση. Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να "σπάσουν" διάφορους δεσμούς χρωμοφόρων ομάδων οδηγώντας το μόριο του χρώματος σε αποχρωματισμό. Ο αποχρωματισμός των αζωχρωμάτων σχετίζεται με τη δομή τους. Η ερευνητική ομάδα του Herrmann εξέτασε τη φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων κάτω από UV-ακτινοβολία με τη χρήση σωματιδίων TiO_2 και διαπίστωσε ότι το ισοζύγιο μάζας σε άζωτο υποδεικνύει ότι η κεντρική αζω-ομάδα μετατρέπεται σε αέριο άζωτο. Αυτή η μετατροπή είναι ιδανική για την καταστροφή των ρύπων που περιέχουν άζωτο, όχι μόνο για τη φωτοκατάλυση αλλά επίσης και για κάθε φυσικοχημική μέθοδο. Οι αρωματικοί δακτύλιοι δέχονται επιτυχείς προσβολές από τις φωτοδημιουργούμενες ρίζες OH^\bullet οδηγώντας στο σχηματισμό υδροξυλιωμένων ενδιάμεσων, πριν από το άνοιγμα του δακτυλίου και τον τελικό σχηματισμό $2 CO$, το οποίο σχηματίζεται από διαδοχικές επαναλαμβανόμενες αντιδράσεις *photo-Kolbe* με καρβοξυλικά ενδιάμεσα.

5.3.2 Ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση

Τα χρώματα μπορούν να διασπαστούν και κάτω από ορατή ακτινοβολία σε υδατικά αιωρήματα TiO_2 , μέσω της διαδικασίας της *φωτοευαισθητοποίησης*, η οποία περιλαμβάνει την αρχική διέγερση του χρώματος (*ευαισθητοποιητή*), το οποίο είναι ροφημένο στην επιφάνεια του TiO_2 , και τη μεταφορά του φορτίου, από την απλή ή την τριπλή διεγερμένη κατάσταση του χρώματος, στην ζώνη αγωγιμότητας του σωματιδίου του ημιαγωγού. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση το TiO_2 παίζει ένα σημαντικό ρόλο ως ενδιάμεσος φορέας μεταφοράς φορτίου, αν και το ίδιο δε διεγείρεται. Η αρχή της φωτοευαισθητοποιημένης διάσπασης πάνω σε ένα σωματίδιο ημιαγωγού παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3.



Σχήμα 5.3: Φωτοευαισθητοποιημένη διαδικασία για τη διάσπαση μορίων χρώματος πάνω σε μια επιφάνεια ημιαγωγού.

Κατά τη διέγερση με ορατή ακτινοβολία, τα μόρια του χρώματος μεταπίπτουν σε διεγερμένες απλές και τριπλές καταστάσεις. Στα περισσότερα παραδείγματα, μόνο η απλή διεγερμένη κατάσταση του χρώματος είναι ικανή να συμμετέχει στη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου. Η απόδοση της διεργασίας και ο χρόνος ζωής της τριπλής διεγερμένης κατάστασης δεν επηρεάζονται ουσιαστικά από την παρουσία του TiO_2 . Τα αζωχρώματα δεν είναι συνήθως δραστικά κάτω από ορατή ακτινοβολία εξαιτίας των βραχύβιων διεγερμένων τους καταστάσεων. Για παράδειγμα, ο χρόνος ζωής της απλής διεγερμένης κατάστασης του Acid Orange 7 (AO7) είναι περίπου 135ps και της τριπλής διεγερμένης κατάστασης έχει υπολογιστεί να είναι 20 μs . Η

απενεργοποίηση των διεγερμένων απλών καταστάσεων συνήθως εμφανίζεται μέσω μιας μη εκπέμπουσας εσωτερικής μετατροπής. Τα χρώματα, όπως το ΑΟ7, αποτυγχάνουν να δώσουν τριπλές διεγερμένες καταστάσεις από απευθείας παλμική διέγερση με laser (*direct laser pulse excitation*), επιβεβαιώνοντας τη χαμηλή ικανότητα για εσωτερική διασταύρωση σε αυτή την τάξη χρωμάτων. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η απλή διεγερμένη κατάσταση είναι πιθανώς η κύρια δραστική κατάσταση που μπορεί να συμμετάσχει στη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου. Το οξυγόνο στην απλή διεγερμένη κατάσταση είναι περίπου 1 V πιο οξειδωτικό συγκριτικά με αυτό στην θεμελιώδη του κατάσταση και συνεπώς είναι σημαντικά πιο ηλεκτρονιόφιλο. Σαν αποτέλεσμα, το O₂ μπορεί να αντιδράσει τόσο με οργανικές ενώσεις όσο και με το ίδιο το χρώμα. Ο δεύτερος δρόμος εμπλέκει μεταφορά ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη κατάσταση του χρώματος στη ζώνη αγωγιμότητας του σωματιδίου του ημιαγωγού, όπως έχει αποδειχθεί σε διάφορες μελέτες. Αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι ο σχηματισμός της κατιοντικής ρίζας του χρώματος.

5.4 Σημαντικές παράμετροι που επιδρούν στο ρυθμό της φωτοδιάσπασης

5.4.1 Λειτουργικές παράμετροι της αντίδρασης

A. Ph

Εξαιτίας του αμφοτερικού χαρακτήρα του TiO₂ σε υδατικά αιωρήματα, όπως και των περισσότερων οξειδίων ημιαγωγών, ένας σημαντικός παράγοντας της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στις επιφάνειες των σωματιδίων είναι το pH των αιωρημάτων, αφού αυτό επηρεάζει τις ιδιότητες επιφανειακής φόρτισης του φωτοκαταλύτη.

B. Θερμοκρασία

Εξαιτίας της φωτονικής ενεργοποίησης, τα φωτοκαταλυτικά συστήματα δεν απαιτούν θέρμανση και λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ενέργειες ενεργοποίησης των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι μικρότερες από αυτές των ηλεκτροχημικών και ετερογενώς καταλυτικών αντιδράσεων. Συνεπώς, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις δεν είναι ευαίσθητες σε μικρές αλλαγές της θερμοκρασίας και τα πιθανά βήματα που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, όπως η ρόφηση, εκρόφηση, μετανάστευση στην

επιφάνεια, και η ανακατανομή των ροφημένων ειδών, δεν εμφανίζονται να είναι τα καθοριστικά βήματα του ρυθμού σε αυτή τη περίπτωση. Η αύξηση του ρυθμού αντίδρασης που παρατηρείται με αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση κάποιων αζωχρωμάτων μπορεί να οφείλεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μικρότερους ρυθμούς επανασύνδεσης των φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίου και οπής. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι υπάρχουν και σκοτεινές καταλυτικές αντιδράσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία.

Γ. Φόρτιση σε φωτοκαταλύτη

Οι αρχικοί ρυθμοί φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων σε αιωρήματα έχει βρεθεί ότι είναι απευθείας ανάλογοι με τη συγκέντρωση του καταλύτη, γεγονός το οποίο υποδεικνύει καθαρό φωτοκαταλυτικό σύστημα. Όμως, πάνω από κάποια συγκεκριμένη τιμή της ποσότητας του φωτοκαταλύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται και γίνεται ανεξάρτητος από αυτή. Αυτό το όριο εξαρτάται από τη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας του φωτοαντιδραστήρα και σχετίζεται με την σκέδαση του φωτός και τη διαδρομή του μέσω του αιωρήματος. Πρέπει, πάντως, να επιλέγεται εκείνη η φόρτιση σε φωτοκαταλύτη που εξασφαλίζει ολική απορρόφηση των ικανών φωτονίων.

Δ. Συγκέντρωση του χρώματος

Γενικά, η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας έχει μια σημαντική επίδραση στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

Ε. Ένταση της ακτινοβολίας

Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι γενικά ανάλογος με την ένταση της ακτινοβολίας. Αφού το TiO_2 αιωρείται σε ένα διάλυμα, ο βαθμός της απορρόφησης του φωτός εξαρτάται από τη φόρτιση του συστήματος σε φωτοκαταλύτη και από την ένταση της ακτινοβολίας. Οι Ollis et al. Έχουν ανακεφαλαιώσει τις μελέτες που αναφέρονται στην επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην κινητική της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και δήλωσαν ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ο ρυθμός θα αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης του φωτός, σε ενδιάμεσες εντάσεις φωτός ο ρυθμός θα εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός και σε υψηλές εντάσεις φωτός ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της έντασης του φωτός.

ΣΤ. Πίεση του οξυγόνου

Για τις αντιδράσεις σε υγρή φάση, είναι δύσκολο να μελετηθεί η επίδραση της πίεσης του οξυγόνου, διότι η αντίδραση είναι πολυφασική. Γενικά, γίνεται η υπόθεση ότι το οξυγόνο ροφείται πάνω στο TiO_2 από την υγρή φάση, όπου είναι διαλυμένο.

5.4.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του TiO_2

Πολλές μελέτες έχουν εστιάσει στην επίδραση των διαφορετικών κρυσταλλικών δομών του TiO_2 για τη λειτουργία του ως φωτοκαταλύτη στη διάσπαση οργανικών ρύπων. Είναι, γενικά, αποδεκτό ότι η anatase μορφή είναι περισσότερο δραστική ως φωτοκαταλύτης από τη rutile μορφή. Η φτωχή φωτοκαταλυτική δραστικότητα της rutile μορφής έχει αποδοθεί στον υψηλότερο ρυθμό επανασύνδεσης του φωτοδημιουργούμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Η φωτοκαταλυτική ικανότητα του TiO_2 επηρεάζεται, εκτός από την κρυσταλλική δομή και από πολλούς άλλους παράγοντες, όπως η κρυσταλλικότητα, η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η μέθοδος παρασκευής. Είναι γνωστό ότι η μετατροπή του άμορφου υλικού σε anatase ή rutile μορφή, καθώς επίσης και το μέγεθος των σωματιδίων και το σχήμα τους, επηρεάζεται από τις συνθήκες παρασκευής του υλικού και από τη θερμική του κατεργασία. Διάφορες μέθοδοι παρασκευής, όπως υδρόλυση, λύματος-πηκτώματος (*sol-gel*), μικρογαλακτώματος (*microemulsion*) ή αντίστροφων μικκυλίων (*reverse micelles*) και υδροθερμική σύνθεση, έχουν πρόσφατα αναφερθεί.

5.5 Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2

5.5.1 Εισαγωγή

Η ολική φωτοκαταλυτική ενεργότητα ενός συγκεκριμένου φωτοκαταλυτικού συστήματος για ένα καθορισμένο σκοπό ρυθμίζεται από πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένης της σταθερότητας του ημιαγωγού κάτω από φωτισμό, της ικανότητας της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και της απόκρισής του στην περιοχή του μήκους κύματος ακτινοβολίας. Το TiO_2 είναι ένας αρκετά σταθερός φωτοκαταλύτης, αλλά αφού το χάσμα ζώνης σθένους του είναι μεγάλο ($E_{g} = 3.2$ eV) είναι ενεργός στην υπεριώδη περιοχή, η οποία αντιστοιχεί σε <10% της συνολικής έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Ένα από τα περισσότερο ενεργά πεδία της έρευνας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης που χρησιμοποιεί σωματίδια ημιαγωγού είναι η εξέλιξη του συστήματος έτσι ώστε να είναι ικανό να χρησιμοποιεί τη φυσική ηλιακή ακτινοβολία για τις αντιδράσεις φωτοδιάσπασης. Μέθοδοι για την αύξηση της

δραστικότητας του TiO_2 ή για την εύρεση νέου τύπου περισσότερο δραστικών καταλυτικών συστημάτων για τη φωτοδιάσπαση χρωμάτων με χρήση ορατής ακτινοβολίας είναι ένα πολύ σημαντικό θέμα. Η δραστηριότητα του TiO_2 γενικά εξαρτάται, εκτός από τη φύση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, από τις εγγενείς ιδιότητες της μάζας και της επιφάνειας των δειγμάτων. Η μοίρα των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τις διαδικασίες διεπιφανειακής μεταφοράς φορτίου, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο και κάτω από UV ακτινοβολία και κάτω από ορατή ακτινοβολία. Αυτές οι διαδικασίες εξαρτώνται πολύ από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων του TiO_2 και από τις κινητικότητες και τους χρόνους ζωής των φορέων φορτίου. Συνεπώς, η τροποποίηση της επιφάνειας του TiO_2 μπορεί να επηρεάσει δραστικά την παραπάνω διαδικασία. Μέχρι σήμερα, δυο σημαντικά πλεονεκτήματα της τροποποίησης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων με ημιαγωγούς έχουν μελετηθεί, τα οποία βασίζονται

(α) στην αναστολή της επανασύνδεσης με αύξηση του διαχωρισμού του φορτίου και επομένως της ικανότητας της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και

(β) στην αύξηση της έκτασης της απόκρισης του μήκους κύματος. Παρακάτω θα δοθούν μερικά παραδείγματα του μεγάλου όγκου της δουλειάς στην περιοχή της τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας.

5.5.2 Εναπόθεση μετάλλου (Metal Deposition)

Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 έχει αποδειχθεί ότι είναι χρήσιμη για τη βελτίωση της ικανότητας της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας αλλάζοντας τις επιφανειακές ιδιότητες του ημιαγωγού. Η αύξηση της φωτοενεργότητας του TiO_2 με εναπόθεση μετάλλου πρώτα παρατηρήθηκε για τη φωτομετατροπή του H_2O σε H_2 και O_2 χρησιμοποιώντας ένα σύστημα Pt/TiO_2 . Το μέταλλο στην πραγματικότητα τροποποιεί τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του ημιαγωγού αλλάζοντας την κατανομή των ηλεκτρονίων. Όταν τα δυο υλικά έρχονται σε επαφή, τα επίπεδα Fermi του μετάλλου και του ημιαγωγού ευθυγραμμίζονται προκαλώντας ροή των ηλεκτρονίων από το μέταλλο στον ημιαγωγό. Η μείωση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων μέσα στον ημιαγωγό οδηγεί σε μια αύξηση της οξύτητας των υδροξυλομάδων. Αυτό με τη σειρά του επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική διαδικασία στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

5.5.3 Σύνθετοι Ημιαγωγοί (*Composite Semiconductors*)

Οι συζευγμένοι (*coupled*) ημιαγωγοί, ως φωτοκαταλύτες, παρέχουν έναν ενδιαφέροντα τρόπο να αυξάνουν την ικανότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας βελτιώνοντας το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου και εκτείνοντας την κλίμακα ενέργειας της φωτοδιέγερσης του συστήματος.

5.5.4 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης (*Transition Metal Doping*)

Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση του προβλήματος επέκτασης της απόκρισης του ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, όπως το TiO_2 , στο ορατό φως είναι η *ενίσχυση* του ημιαγωγού, γνωστή ως *doping*, με ξένα κατιόντα. Τα κατιόντα μπορεί να έχουν σθένος μεγαλύτερο ή μικρότερο από το σθένος του τιτανίου (+4) και να εισάγουν έτσι μέσα στο ενεργειακό χάσμα στάθμες δότη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή στάθμες δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους, αντίστοιχα. Οι στάθμες δότη και δέκτη δεν αποτελούν φορείς φορτίου γιατί ενσωματώνονται μέσα στο πλέγμα του TiO_2 . Ωστόσο, η διέγερση της ζώνης του ενισχυτή μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΧΡΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

6.1 ΣΥΛΛΗΨΗ ΤΗΣ ΙΔΕΑΣ

Η φωτοχημική επεξεργασία με τη χρήση υδατοδιαλυτών χημικών ενώσεων για την παραγωγή οξειδωτικών μορίων ως τεχνολογία απολύμανσης συμβαδίζει χρονικά με αυτή της υπεριώδους ακτινοβολίας στα τέλη της δεκαετίας του 1970 (Watts *et al.*, 1995). Το κόστος όμως αυτής της μεθόδου ήταν σημαντικά υψηλό, παρόμοιο με αυτό της οζόνωσης ενώ η αποτελεσματικότητα της αμφισβητήθηκε. Η χρήση ετερογενούς φωτοκαταλύτη, όπως το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2), για την επεξεργασία «δύσκολων» οργανικών μολυντών στο νερό στη δεκαετία του 1980, έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα με ταυτόχρονα μικρό (σχετικά) κόστος (Watts *et al.*, 1995, Dillert *et al.*, 1998). Το γεγονός ότι για να λειτουργήσει μια τέτοια διαδικασία επεξεργασίας είναι αναγκαία η παρουσία μιας πηγής φωτός, που συχνά ήταν (και είναι) μονάδες UV (που ήδη χρησιμοποιούνταν για απολύμανση λυμάτων), γέννησε την ιδέα αξιοποίησης του φαινομένου στην τριτοβάθμια επεξεργασία. Το σκεπτικό μέσα από το συνδυασμό αυτό ήταν ουσιαστικά η αύξηση της απόδοσης της απολύμανσης που επιφέρει η υπεριώδης ακτινοβολία μέσα από την προσθετική δράση της φωτοκατάλυσης.

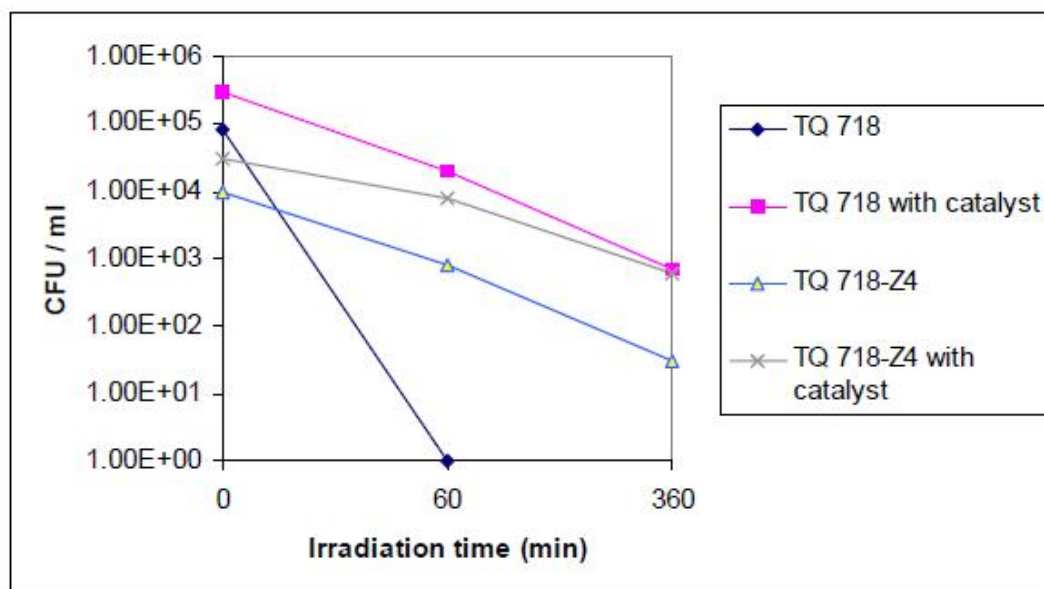
Έτσι στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ανοίγει ένα καινούργιο κεφάλαιο στην επιστήμη της φωτοκατάλυσης καθώς γίνεται προσπάθεια μελέτης της δυνατότητας εφαρμογής της τεχνολογίας στην απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Δυστυχώς όμως οι δημοσιεύσεις σ'αυτόν τον τομέα της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά περιορισμένες πολύ πιθανόν εξαιτίας (όπως σημειώνεται παρακάτω) της περιορισμένης επιτυχίας της μεθόδου.

6.2 ΠΩΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙ Η ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΩΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Η φωτοκατάλυση ως μέσο απολύμανσης δεν διαφέρει ουσιαστικά από τη φωτοκατάλυση ως μέσο επεξεργασίας. Τα οξειδωτικά μόρια που παράγονται από το νερό κατά την πρόσπτωση του φωτός στον ετερογενή καταλύτη έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση των οργανικών μορίων που συνθέτουν την κυτταρική μεμβράνη των παθογόνων μικροοργανισμών (Watts *et al.*, 1995, Dillert *et al.*, 1998, Tanaka *et al.*, 2001). Παρόμοια δράση εμφανίζουν όλα τα οξειδωτικά μέσα απολύμανσης όπως το όζον ή η χλωρίωση (Μήτρακας, 2000).

6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ

Οι Dillert *et al.*, (1998), χρησιμοποίησαν δυο διαφορετικές λάμπες παραγωγής UV ακτινοβολίας, τις TQ 718-Z4 και TQ 718. Ο ετερογενής φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική αυτή διάταξη ήταν ο Degussa P25 με βάση TiO_2 , σε συγκέντρωση 5 g/L. Στο Σχήμα 2, που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας με ή χωρίς την παρουσία καταλύτη στο συνολικό αριθμό μικροοργανισμών παρόντων στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Στο Διάγραμμα 1, παρουσιάζεται και πάλι η επίδραση της πειραματικής διάταξης, αυτή τη φορά σε ένα τεχνητό αιώρημα *E. coli*.

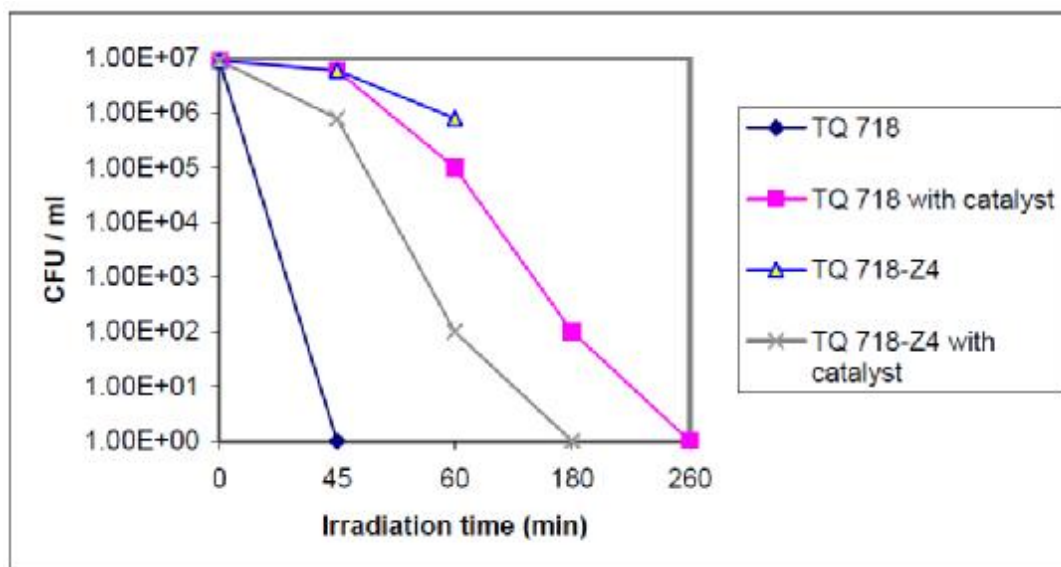


Διάγραμμα 1.

Διάγραμμα 1. Η επίδραση της παρουσίας φωτοκαταλύτη στην απολύμανση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (Dillert *et al.*, 1998).

Τα ερωτήματα που πηγάζουν από τα Σχήματα 1 και 2 είναι τα ακόλουθα:

- Υπάρχει απολυμαντική δράση εξαιτίας της φωτοκατάλυσης ή η νέκρωση των μικροοργανισμών οφείλεται αποκλειστικά στην υπεριώδη ακτινοβολία;
- Για ποιο λόγο η απόδοση του συστήματος μειώνεται παρουσία του φωτοκαταλύτη αντί να αυξάνει όπως άλλωστε τόνιζε η αρχική υπόθεση; Σύμφωνα με τους συγγραφείς η απόδειξη της απολυμαντικής δράσης των μικροοργανισμών αποδεικνύεται από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο πειραμάτων για τις λάμπες TQ 718-Z4. Η εντυπωσιακή βελτίωση της απόδοσης του συγκεκριμένου συστήματος με την παρουσία φωτοκαταλύτη (Διάγραμμα 2) οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης απολυμαντικής δράσης εξαιτίας της φωτοκατάλυσης. Οι λόγοι πάντως που οι συγγραφείς επικαλούνται για τη μείωση της αποτελεσματικότητας του συστήματος στις λάμπες TQ 718 τόσο στα πραγματικά απόβλητα όσο και στο αιώρημα μικροοργανισμών είναι δύο. Πρώτον το γεγονός της ανάλωσης σημαντικού μέρους των παραγόμενων υδροξυλίων στην οξείδωση της υπάρχουσας οργανικής ουσίας (έφτασε μέχρι και το 98 %) και δεύτερον στο γεγονός ότι τα ίδια τα σωματίδια του καταλύτη δημιουργούσαν «σκίαση» εμποδίζοντας την απευθείας επίδραση της ακτινοβολίας στους μικροοργανισμούς.



Διάγραμμα 2. Η επίδραση της παρουσίας φωτοκαταλύτη στην απολύμανση αιωρήματος *E. coli* (Dillert *et al.*, 1998).

Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και από τους Herrera Malian *et al.*, (2003) σε πειράματα που διεξήγαν τόσο με υπεριώδης ακτινοβολία όσο και με φυσικό ηλιακό φως. Η παρουσία του καταλύτη όχι μόνο απέτυχε να αυξήσει την ικανότητα των δύο αυτών πηγών φωτός να απολυμαίνουν, σε πραγματικές συνθήκες επεξεργασμένα υγρά απόβλητα αλλά αντίθετα παρουσίασε αρνητική επίδραση. Οι συγγραφείς αδυνατούν να φτάσουν σε κάποιο σίγουρο συμπέρασμα σχετικά με την απολυμαντική ή όχι δράση της φωτοκατάλυσης, αλλά και ταυτόχρονα δεν εξηγούν αναλυτικά για ποιο λόγο υπάρχει μείωση (έστω και μη στατιστικά σημαντική) της απολυμαντικής δράσης και του UV και του ήλιου. Στις εργασίες των Vidal *et al.*, (1999), Dunlop *et al.*, (2002) με υγρά απόβλητα και πόσιμο νερό αντίστοιχα τονίζεται η αδυναμία του καταλύτη να προκαλέσει το αναμενόμενο αθροιστικό απολυμαντικό αποτέλεσμα με την υπεριώδη ακτινοβολία είτε αυτή προέρχεται από λάμπες UV είτε από φυσικό φως. Δεν καταγράφονται όμως στοιχεία που να αναφέρουν μείωση της δραστηριότητας των απολυμαντικών αυτών μέσων εξαιτίας της παρουσίας του καταλύτη.

Θετική επίδραση έχει η παρουσία του καταλύτη μόνο όταν το pH των αποβλήτων έχει ρυθμιστεί σε χαμηλές τιμές (5). Και πάλι οι συγγραφείς δεν εξηγούν γιατί κάτι τέτοιο λαμβάνει χώρα, ενώ περιορίζονται να παρατηρήσουν ότι τα ολικά κολοβακτηρίδια δεν επηρεάστηκαν από τη ρύθμιση του pH, διατηρώντας σχεδόν σταθερό τον πληθυσμό τους όταν δεν υπήρχε ούτε πηγή φωτός ούτε καταλύτης.

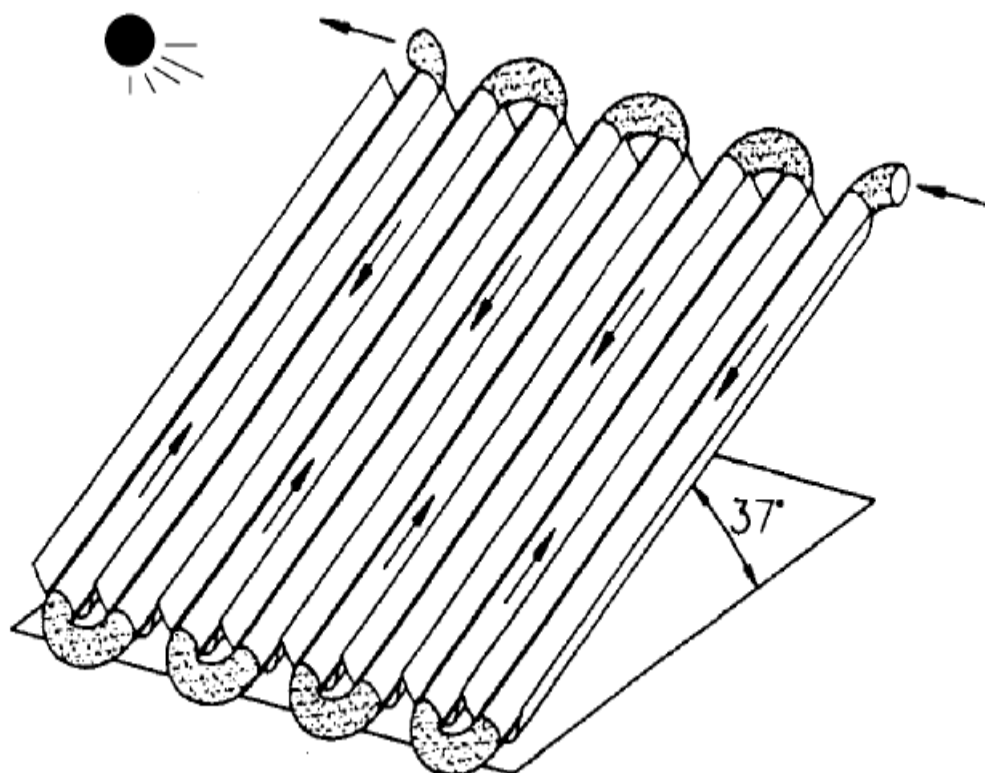
Τέλος, κατά τη διακοπή της ακτινοβολίας των υγρών αποβλήτων από UV, η παρουσία καταλύτη καθυστερεί την επανεργοποίηση των κολοβακτηριδίων (Herrera Malian *et al.*, 2003). Η θετική αυτή δράση του καταλύτη καταγράφηκε και από τους Rincon and Pulgarin (2003). Σύμφωνα με τους συγγραφείς η ζημιά που προκαλείται στο DNA των μικροοργανισμών από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να διορθωθεί από τους ίδιους τους μικροοργανισμούς όταν βρεθούν σε κατάλληλες συνθήκες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα μετά την λήξη της ακτινοβολίας ο πληθυσμός των παθογόνων μικροοργανισμών να επανέρχεται στα αρχικά επίπεδα. Αντίθετα παρουσία καταλύτη το χρονικό διάστημα επανεργοποίησης των μικροοργανισμών μεγαλώνει ενώ ο πληθυσμός τους παραμένει μικρότερος από τον αρχικό. Το φαινόμενο αυτό (σύμφωνα με τους συγγραφείς οφείλεται) στην οξειδωτική δράση της φωτοκατάλυσης που προκαλεί μονιμότερες της υπεριώδους ακτινοβολίας βλάβες στα κύτταρα των μικροοργανισμών.

6.4. Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού

Η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση του πόσιμου νερού. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των ελεύθερων υδροξυλικών ριζών $\text{O}\cdot$ σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξειδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού σε σχέση με την κλασική μέθοδο απολύμανσης, είναι η απουσία των οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται κατά τη χλωρίωση και τα οποία είναι διεθνώς αποδεδειγμένο ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Σημαντικό όμως μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης είναι η απουσία οποιασδήποτε υπολειμματικής δράσης του οξειδωτικού, γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει την εφαρμογή της χωρίς την παρουσία χλωρίου. Η χρησιμοποίηση όμως της φωτοκατάλυσης ως προδρόμου σταδίου απολύμανσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του χρησιμοποιούμενου χλωρίου, άρα και της ποσότητας των δημιουργούμενων οργανοχλωριωμένων παραγώγων.

6.5. Φυσικές συνθήκες φωτισμού

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ως μέθοδος αντιρρύπανσης, 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 εξ' ίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια. Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοσή της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί και με το διάχυτο φωτισμό. Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Επιπλέον καθίσταται δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, όπου η χρησιμοποίηση λαμπτήρων κρίνεται πλήρως αντισυμβατική. Πιλοτικές εγκαταστάσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πόσιμου ύδατος ή υγρών αποβλήτων με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός λειτουργούν ήδη στα ερευνητικά κέντρα SANDIA και SERI των ΗΠΑ καθώς και στις εγκαταστάσεις της ΕΕ στην Ισπανία (Platforma Solar de Almeira) (Σχήμα 6.3.).



Σχήμα 6.3: Σχηματική παράσταση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός. Καταλύτης TiO_2 σε μορφή αιωρήματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

7.1. Η φύση του φωτός

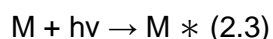
Στο κυματικό μοντέλο, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από ένα μήκος κύματος λ , μια συχνότητα ν και την ταχύτητα του φωτός c (στο κενό). Οι τρεις αυτές ποσότητες σχετίζονται στην εξίσωση: $\lambda \nu = c$ (2.1)

Η τιμή της ταχύτητας του φωτός στο κενό είναι σταθερή ($c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$), ενώ οι τιμές των λ και ν μπορούν να καλύψουν μια μεγάλη κλίμακα. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα περιγράφει μια ποικιλία τύπων ακτινοβολίας, από ακτίνες γ μέχρι ραΗ φωτοχημεία ασχολείται με την περιοχή από 100 μέχρι 1000 nm (από 3×10^{15} μέχρι 3×10^{14} Hz, ή από 10^5 μέχρι 10^4 cm^{-1}) διοκύματα, διαχωριζόμενες από τα μήκη κύματός τους.

Στο κβαντικό μοντέλο, μια δέσμη ακτινοβολίας θεωρείται ως μια ροή φωτονίων (*photons*) ή κβάντων (*quanta*). Ένα φωτόνιο δεν έχει μάζα αλλά έχει ενέργεια, E , που σχετίζεται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας μέσω εξίσωσης Planck: $E = h \nu$ (2.2)

όπου h είναι η σταθερά του Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$). Από τις Εξ. 2.1 και 2.2,

συνεπάγεται ότι η ενέργεια του φωτονίου είναι 1.99×10^{-18} και $1.99 \times 10^{-19} \text{ J}$, αντίστοιχα, για φως 100 και 1000 nm. Αυτή η εικόνα του φωτός που σχηματίζεται από τα ξεχωριστά φωτόνια είναι απαραίτητη στη φωτοχημεία. Η αλληλεπίδραση του φωτός με μοριακά συστήματα είναι γενικά μια αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ένα μόριο και σε ένα φωτόνιο. Μπορεί να γραφεί σε μια πολύ γενική μορφή ως εξής:



όπου με M και M^* συμβολίζεται το μόριο στη θεμελιώδη και τη διεγερμένη κατάσταση, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από την εξίσωση αυτή, το διεγερμένο μόριο

είναι ένα μόριο με μια επιπλέον ενέργεια $h\nu$. Η επιπλέον αυτή ενέργεια και οι ιδιαίτερες ιδιότητες που απονέμει στο μόριο οδηγούν σε φωτοχημικές αντιδράσεις.

7.2 Αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης

7.2.1 Απορρόφηση φωτός

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες περιλαμβάνουν αρχική απορρόφηση φωτονίων από ένα μόριο ή το υπόστρωμα για να παράγουν πολύ δραστικές, ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις. Η ικανότητα της φωτο-επαγόμενης χημείας ελέγχεται από τα χαρακτηριστικά του συστήματος απορρόφησης του φωτός. Ένα μόριο μπορεί να μεταπηδήσει από τη θεμελιώδη ηλεκτρονική του κατάσταση σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση με την απορρόφηση ενός κβάντου φωτός. Η απαραίτητη συνθήκη είναι η φωτονική ενέργεια, $h\nu$, να αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στη θεμελιώδη και τη διεγερμένη του κατάσταση. Αυτή η διαφορά ενέργειας, για τα συνηθισμένα οργανικά και ανόργανα μόρια που έχουν χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις, αντιστοιχεί σε φως στην ορατή και στην εγγύς- υπεριώδη περιοχή. Όταν ικανοποιείται αυτή η συνθήκη, μια διαδικασία ηλεκτρονικής διέγερσης ελέγχεται από τους κανόνες επιλογής [3,11-13]. Στην πραγματικότητα, οι κανόνες επιλογής, συχνά, καταρρέουν εξαιτίας της απλότητας των μοριακών κβαντομηχανικών διατυπώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για να αναπτύξουν αυτούς τους κανόνες επιλογής [3]. Είναι γεγονός ότι μια μετάπτωση που είναι, θεωρητικά, απαγορευμένη στην πραγματικότητα εμφανίζεται αν και πολύ ασθενώς. Παρ' όλα αυτά, οι κανόνες επιλογής παρέχουν μια σειρά από γενικότητες που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για την κατανόηση των προτύπων στην πειραματική φωτοχημεία. Για παράδειγμα, η διέγερση μιας ασθενούς μετάπτωσης δεν θα προκαλέσει αισθητά μια φωτοχημική αντίδραση, με την έννοια ότι λίγα από τα φωτόνια θα προσροφηθούν στην πραγματικότητα. Πρέπει όμως να τονιστεί, ότι η ίδια η αντίδραση θα είναι πολύ εμφανής αν κάθε απορροφούμενο φωτόνιο μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός μορίου προϊόντος (υψηλή κβαντική απόδοση). Επομένως, μόρια με χαμηλές εντάσεις απορρόφησης δεν είναι απαραίτητα φτωχά φωτοχημικά αντιδραστήρια. Η φωτοχημική ικανότητα μιας διέγερσης επίσης καθορίζεται από το ποιος δίαυλος αποδιέγερσης είναι επικρατέστερος, όπως θα συζητηθεί στην επόμενη παράγραφο.

7.2.2 Μοριακή Διέγερση και Αποδιέγερση

Το ενεργειακό επίπεδο της απλής θεμελιώδους κατάστασης ενός μορίου παριστάνεται ως $0 S$ και δείχνει την ενέργεια του μορίου σε θερμοκρασία δωματίου. Οι θεμελιώδεις δονητικές καταστάσεις των τριών διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων για το μόριο παριστάνονται ως $2 S$ και $1 S$ για τις απλές καταστάσεις (singlet states) και $1 T$ για την *τριπλή κατάσταση* (triplet state). Η τριπλή κατάσταση για το μόριο είναι λίγο χαμηλότερης ενέργειας από την απλή διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Τα σχετικά ενεργειακά επίπεδα των διεγερμένων καταστάσεων του μορίου είναι σημαντικά στην περίπτωση της αντιμετώπισης της φωτοευαισθητοποίησης ημιαγωγών μέσω διέγερσης μορίου χρώματος. Πάρα πολλά δονητικά ενεργειακά επίπεδα τα οποία σχετίζονται με ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα υπάρχουν, , για λόγους απλότητας. Η απορρόφηση ακτινοβολίας καταλήγει σε διέγερση του μορίου από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια από τις διεγερμένες απλές καταστάσεις. Η διέγερση στη απλή διεγερμένη κατάσταση $2 S$ (που απαιτεί μικρότερο μήκος κύματος από αυτό για τη διέγερση σε $1 S$). Οι κανόνες επιλογής για μια διαδικασία ηλεκτρονικής διέγερσης υποδηλώνουν ότι απευθείας φωτοδιέγερση από την απλή θεμελιώδη κατάσταση στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση είναι απαγορευμένη λόγω spin. Η απορρόφηση ενός φωτονίου ακτινοβολίας εμφανίζεται πολύ γρήγορα με μια τάξη μεγέθους 10-15 s. Το μόριο μπορεί να χάσει την ενέργειά του με διάφορους τρόπους [13]. Η διαδικασία μπορεί να συμβεί αμέσως, με την εκπομπή ενός φωτονίου της ίδιας ενέργειας (*φθορισμός συντονισμού, resonance fluorescence*) ή μπορεί να χάσει την ενέργεια δόνησης με συγκρούσεις με γειτονικά του μόρια και να πέσει στην χαμηλότερη στάθμη δόνησης της $2 S$ (*δόνηση χαλάρωσης, vibrational relaxation*). Γενικά, θα υπάρχουν διεγερμένες στάθμες στην επόμενη χαμηλότερη απλή κατάσταση $1 S$ που θα έχουν ενέργειες συγκρίσιμες με τη χαμηλότερη κατάσταση της $2 S$. Έτσι η μετάβαση από την $2 S$ στην $1 S$ ευνοείται πολύ και ονομάζεται *εσωτερική μετατροπή* (internal conversion). Η χρονική κλίμακα για την εσωτερική μετατροπή είναι 10-14 έως 10-13 s. Το μόριο τότε χάνει γρήγορα ενέργεια με πρόσθετες συγκρούσεις ώσπου να φτάσει στη χαμηλότερη στάθμη της χαμηλότερης διεγερμένης απλής κατάστασης $S1$. Σε αυτό το σημείο, πολλά πράγματα μπορούν να συμβούν. Μπορεί απλά να γυρίσει στη θεμελιώδη κατάσταση με άλλες συγκρούσεις αποδίδοντας ενέργεια με τη μορφή μη ακτινοβολούμενης θερμότητας ή μπορεί να γυρίσει αμέσως από τη στάθμη $1 S$ στη θεμελιώδη κατάσταση εκπέμποντας ένα φωτόνιο (*κανονικός φθορισμός, normal fluorescence*). Η διάρκεια φθορισμού είναι ίση με το χρόνο ζωής της διεγερμένης απλής κατάστασης (10-9 έως 10-5 s). Μια τρίτη δυνατότητα είναι ότι το

μόριο μπορεί να μεταπέσει από την απλή κατάσταση στην αντίστοιχη τριπλή. $S \rightarrow T$, ένα φαινόμενο που ονομάζεται εσωτερική διασταύρωση (intersystem crossing) και συμβαίνει σε χρόνο 10^{-6} s. Η διασταύρωση έχει σα συνέπεια την αποσύζευξη δυο ηλεκτρονίων και το να βρεθεί το μόριο σε μια διεγερμένη στάθμη δόνησης. Μια δόνηση επαναφοράς θα φέρει το μόριο γρήγορα στη χαμηλότερη στάθμη $1 T$. Πολύ λίγα μόρια παρουσιάζουν την εσωτερική διασταύρωση, αλλά ο χρόνος ζωής αυτής της κατάστασης $1 T$ είναι σχετικά μεγάλος (10^{-6} έως 10 s). Η ενέργεια της κατάστασης $1 T$ είναι χαμηλότερη της $1 S$ και γι' αυτό ένα μόριο στην τριπλή κατάσταση είναι πιο πιθανό να χάσει ενέργεια με συγκρούσεις. Πάντως, μερικές ουσίες επιστρέφουν από μια τριπλή κατάσταση στη θεμελιώδη με εκπομπή φωτονίου (φωσφορισμός, phosphorescence). Η διάρκεια φωσφορισμού εξαρτάται από το χρόνο ζωής της $1 T$ και μπορεί να διαρκέσει έως 10 s. Η επαναφορά των διεγερμένων απλών και τριπλών καταστάσεων μπορεί επίσης να συμβεί από διάσπαση των διεγερμένων ειδών με σκοπό να σχηματίσουν νέα χημικά είδη. Τέτοιες αντιδράσεις περιλαμβάνουν φωτο-επαγόμενη διάσπαση, ενδομοριακό μετασχηματισμό και ενδομοριακή και μεσεπιφανειακή ηλεκτρονιακή ή ενεργειακή μεταφορά. Οι φωτοχημικές αντιδράσεις εμφανίζονται σε μια χρονική κλίμακα 10^{-12} έως 10^{-9} s [3].

7.3 Ημιαγωγοί

7.3.1 Ενεργειακές ζώνες και αγωγιμότητα των ημιαγωγών

Σύμφωνα με τη θεωρία των ζωνών, σ' ένα κρύσταλλο πολλών ατόμων, κάθε στάθμη διευρύνεται σε ζώνη ενέργειας, που περιλαμβάνει N στάθμες ενέργειας, αν N είναι τα άτομα του κρυστάλλου και κάθε στάθμη μπορεί να περιέχει μόνο δυο ηλεκτρόνια σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Μέσα σε κάθε ζώνη, ο διαχωρισμός ενέργειας μεταξύ δυο ενεργειακών σταθμών γίνεται τόσο μικρός που η ενεργειακή ζώνη μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύνολο ενεργειακών σταθμών. Κάθε ενεργειακή ζώνη έχει επίσης ένα καθορισμένο ανώτατο και κατώτερο άκρο (άκρα ζώνης). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την ανταλλαγή ηλεκτρονίων, που μπορεί να συμβαίνει στην κατάλυση, έχουν οι υψηλότερα κατειλημμένες και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band) και η χαμηλότερα κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους συμβολίζεται με $VB E$ και το κατώτερο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας συμβολίζεται με $CB E$. Αν για ένα συγκεκριμένο στερεό, αυτές οι δυο ζώνες αλληλοκαλύπτονται, τότε

το στερεό είναι ένα μέταλλο ενώ αν διαχωρίζονται μεταξύ τους από ένα χάσμα, κενό από ενεργειακές στάθμες, που ονομάζεται ζώνη χάσματος ή απαγορευμένη ζώνη (*bandgap*), τότε το στερεό είναι είτε ημιαγωγός είτε μονωτής. Μια εξαιρετικά σημαντική παράμετρος είναι η ενέργεια ζώνης χάσματος ή ενεργειακό χάσμα (*bandgap energy*), $g E$, που ορίζεται σαν τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των άκρων της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους. Για να γίνουν ευκίνητα τα ηλεκτρόνια σ' ένα στερεό (η βάση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας), πρέπει να μπορούν να καταλάβουν μια μερικά κενή ενεργειακή στάθμη μέσα σε μια ενεργειακή ζώνη. Στα μέταλλα, οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες και σε θερμοκρασία δωματίου, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν εύκολα στις κενές στάθμες και μετακινούνται με την ώθηση μιας εφαρμοζόμενης τάσης. Ωστόσο, στους ημιαγωγούς (και μονωτές) οι κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες διαχωρίζονται από τις κενές με την απαγορευμένη ζώνη και έτσι, σε χαμηλή θερμοκρασία, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Η τιμή του ενεργειακού χάσματος διαχωρίζει τους ημιαγωγούς από τους μονωτές. Γενικά, τα στερεά στα οποία το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4 eV χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί, ενώ οι μονωτές έχουν ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο από 4 eV [14]. Τα στερεά στα οποία η τιμή του $g E$ είναι τέτοια ώστε η θερμική διέγερση να μεταφέρει ικανό αριθμό ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας θεωρούνται ως ημιαγωγοί. Η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους, δημιουργεί μια θετικά φορτισμένη κενή θέση που ονομάζεται θετική οπή (*hole*). Η θετική οπή μπορεί να θεωρηθεί σαν ευκίνητη οντότητα αφού, εξουδετέρωση μιας οπής από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με μετακίνηση της οπής στην αντίθετη διεύθυνση. Οι ημιαγωγοί που οφείλουν την αγωγιμότητά τους στη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, στους οποίους η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (n) είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (p), ονομάζονται ενδογενείς ημιαγωγοί (*intrinsic semiconductors*). Τυπικά παραδείγματα τέτοιων ημιαγωγών είναι τα Si, Ge, InAs, InSb, CuO κ.ά. Υπάρχουν όμως και οι μη στοιχειομετρικοί ημιαγωγοί (NiO, ZnO, TiO₂) και οι ημιαγωγοί προσθήκης ή εξωγενείς ημιαγωγοί (*extrinsic semiconductors*) στους οποίους στάθμες ενέργειας, που δημιουργούνται από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο (π.χ. μερικά ανηγμένο μεταλλοξείδιο) ή με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα του ημιαγωγού (*doping*) προσφέρουν και τους περισσότερους φορείς φορτίου. Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους διακρίνονται σε n-τύπου και p-τύπου ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου. Στους n-ημιαγωγούς (ZnO, TiO₂), η περίσσεια θετικών ιόντων ή η έλλειψη αρνητικών ιόντων ή η πρόσμειξη ατόμου με μεγαλύτερο σθένος ή

κατιόντος μεγαλύτερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου δημιουργεί στάθμη δότη (donor level) . σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης δότη που προέρχονται από την περίσσεια των θετικών ιόντων ή την πρόσμιξη μπορούν να ανυψωθούν ευκολότερα, με θερμική διέγερση (μικρότερη ενέργεια, E_d), στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τις θερμικά παραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους (φορείς μειονότητας). Έτσι, η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου. Παρόμοια, στους p-ημιαγωγούς (NiO), η περίσσεια αρνητικών ιόντων ή η έλλειψη θετικών ιόντων ή η πρόσμιξη ατόμου με μικρότερο σθένος ή κατιόντος μικρότερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου δημιουργεί στάθμη δέκτη (acceptor level) . σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν ευκολότερα (μικρότερη ενέργεια, E_a) στη στάθμη δέκτη από τη ζώνη σθένους, δημιουργώντας θετικές οπές. Οι θετικές οπές της ζώνης σθένους (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (φορείς μειονότητας). Έτσι, η αγωγιμότητα οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου. Οι στάθμες δότη και δέκτη φορτίζονται εξαιτίας της απώλειας ή της απόκτησης ηλεκτρονίων, αλλά δεν είναι φορείς φορτίου επειδή σταθεροποιούνται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η ημιαγωγιμότητα ενός υλικού, εξαρτάται σημαντικά από το είδος και την συγκέντρωση των προσμίξεων που υπάρχουν σε αυτό. Το επίπεδο Fermi ή ενέργεια επιπέδου Fermi (Fermi energy level), $F E$, είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη συμπεριφορά των ημιαγωγών [9]. Καθορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ακριβώς $\frac{1}{2}$. Σε ένα ενδογενή ημιαγωγό, το επίπεδο Fermi κείται στο μέσο της απόστασης ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας . Σε ένα p-τύπου ημιαγωγό, το επίπεδο Fermi κείται λίγο πάνω από τη ζώνη σθένους, ενώ σε ένα n-τύπου ημιαγωγό βρίσκονται ακριβώς κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς n-τύπου και p-τύπου, η θέση του επιπέδου Fermi μπορεί να μετατοπιστεί όταν ο ημιαγωγός έρχεται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει φορισμένα είδη

7.3.2 Φωτοδιέγερση Ημιαγωγών

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ένας μηχανισμός παραγωγής ευκίνητων φορέων φορτίου (mobile charge carriers) είναι η θερμική διέγερση. Ωστόσο, αυτός ο μηχανισμός είναι σημαντικός μόνο για ημιαγωγούς με μικρό ενεργειακό χάσμα ($E_g < 0.5\text{eV}$), αφού η μέση θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου είναι μόνο 0.026eV ($= kT$). Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να ανυψωθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη

αγωγιμότητας με την απορρόφηση ενός φωτονίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους ελεύθερου ηλεκτρονίου ($c e^-$) στη ζώνη αγωγιμότητας και μιας ελεύθερης οπής ($v h^+$) στη ζώνη σθένους (αν παραληφθεί η δυνατότητα δημιουργίας ενός εξιτονίου, δηλαδή ενός δέσμιου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής). Οι φωτοδημιουργούμενοι αυτοί φορείς συνεισφέρουν στην αύξηση της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων και επομένως στην αύξηση της αγωγιμότητας (φωτοαγωγιμότητα¹). Μια αναγκαία συνθήκη για τη φωτοδιέγερση είναι η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει την ενέργεια χάσματος ζωνών, $g E$, δηλαδή

$$h\nu \geq E_g \quad (2.4)$$

Η ενέργεια ζώνης χάσματος θέτει με αυτή τη σχέση τη συνθήκη για την απορρόφηση του φωτός. Το μήκος κύματος του φωτονίου που αντιστοιχεί στην ενέργεια ζώνης χάσματος, $g \lambda$, μπορεί να υπολογιστεί από την Εξ. 2.5:

$$\lambda_g(\text{nm}) = hc = 1240/E_g (\text{eV}) \quad (2.5)$$

Συνεπώς, μήκη κύματος μεγαλύτερα από το $g \lambda$ δεν απορροφούνται από τον ημιαγωγό, με άλλα λόγια, ο ημιαγωγός είναι “διάφανος” σε εκείνα τα μήκη κύματος. Σε μήκη κύματος μικρότερα από το $g \lambda$, τα φωτόνια απορροφούνται μέσα σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Ο ημιαγωγός καθορίζει έτσι, ένα “κατώφλι απόκρισης” στο φως. Μέσα στον ημιαγωγό, η απόσβεση του φωτός ακολουθεί τον εκθετικό νόμο

$$I = I_0 \exp(-aI) \quad (2.6)$$

όπου I είναι η απόσταση εισχώρησης του φωτός στο υλικό και a είναι το αντίστροφο μήκος απορρόφησης. Για παράδειγμα, για το TiO_2 , το a έχει την τιμή $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm, και δείχνει ότι φως μήκους κύματος 320 nm απορροφείται κατά 90% αφού διεισδύσει στον ημιαγωγό σε 3900 Å. Κοντά στο “κατώφλι”, η τιμή του a αυξάνεται με αύξηση της ενέργειας των φωτονίων. Συχνά, μια εξίσωση του τύπου:

$$a h\nu = \text{const} (h\nu - E_g)^n \quad (2.7)$$

δίνει μια ικανοποιητική περιγραφή της συμπεριφοράς της απορρόφησης σε αυτό το πεδίο μήκους κύματος. Εδώ, ο εκθέτης n έχει την τιμή 0.5 για μια άμεση και την τιμή 2 για μια έμμεση μετάβαση.

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι ένα κριτήριο στην επιλογή ενός χρήσιμου ημιαγωγού είναι η περιοχή μηκών κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να απορροφώνται από τον ημιαγωγό. Από πρακτικής άποψης, θετικό θα ήταν αν η

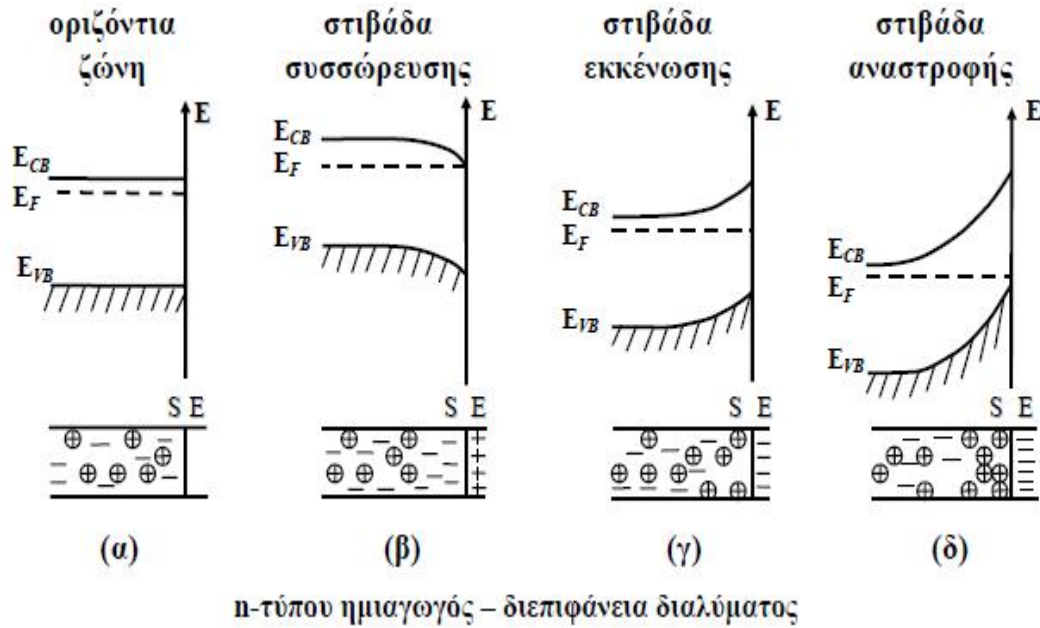
περιοχή μηκών κύματος του ηλιακού φωτός απορροφώνται από τον ημιαγωγό.

Ωστόσο, τα κριτήρια σταθερότητας καθιστούν μειονεκτική τη χρήση ημιαγωγών με μικρό ενεργειακό χάσμα.

7.3.3 Επαφή ημιαγωγού με άλλη φάση

Η επαφή ανάμεσα σε ένα ημιαγωγό και μια άλλη φάση (π.χ. υγρή, αέρια ή μεταλλική) γενικά οδηγεί σε μια ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα στις δυο φάσεις, μέχρι να επιτευχθούν οι συνθήκες ισορροπίας και να εξισωθούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους (επίπεδα Fermi). Η ανακατανομή αυτή των ηλεκτρικών φορτίων έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας διπλοστιβάδας (double layer) στη διεπιφάνεια. Η μεταφορά των κινητών φορέων φορτίου ανάμεσα στον ημιαγωγό και την φάση σε επαφή ή η παγίδευση σε επιφανειακές καταστάσεις στη διεπιφάνεια, παράγει μια στιβάδα φορτίου (space charge layer). Για αλληλεπιδράσεις ημιαγωγού-αέριας φάσης, ένας n-τύπου ημιαγωγός, όπως το TiO_2 , μπορεί να έχει διαθέσιμες επιφανειακές καταστάσεις για παγίδευση ηλεκτρονίου. Στην περίπτωση αυτή, η περιοχή της επιφάνειας θα γίνει αρνητικά φορτισμένη. Για να διατηρηθεί ηλεκτρική ουδετερότητα μια θετική στιβάδα φορτίου αναπτύσσεται στην πλευρά του ημιαγωγού προκαλώντας μια μετατόπιση στο ηλεκτροστατικό δυναμικό και μια κλίση ζώνης (band bending) προς τα πάνω (προς την κατεύθυνση της επιφάνειας). Το Σχ. 7.3.3 απεικονίζει οι στιβάδες φορτίου που παράγονται από την κινητικότητα του φορτίου διαμέσου της διεπιφάνειας ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη για έναν n-τύπου ημιαγωγό [16]. Το Σχ. 7.3.3 (α) δείχνει το δυναμικό οριζόντιας ζώνης (flat band potential) απουσία στιβάδας φορτίου. Ο ημιαγωγός διαθέτει μια ομοιόμορφη κατανομή φορτίου. Η ύπαρξη ενός θετικού φορτίου στη διεπιφάνεια (Σχ. 7.3.3 (β)) αυξάνει τη συγκέντρωση του φορέα πλειονότητας των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια μέσα στην περιοχή της στιβάδας φορτίου. Η στιβάδα φορτίου που σχηματίζεται ονομάζεται στιβάδα συσσώρευσης (accumulation layer). Οι ζώνες του ημιαγωγού θα κλίνουν προς τα επάνω, καθώς η μια κινείται προς την κατεύθυνση της επιφάνειας σαν αποτέλεσμα της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και καθώς κινείται προς την κατεύθυνση της θετικά φορτισμένης εξωτερικής στιβάδας. Όταν αρνητικά φορτία συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια, η συγκέντρωση του φορέα πλειονότητας των ηλεκτρονίων είναι μικρότερη από αυτή στο εσωτερικό του ημιαγωγού (Σχ. 7.3.3 (γ)). Η στιβάδα φορτίου που σχηματίζεται είναι μια στιβάδα εκκένωσης (depletion layer) και οι ζώνες κλίνουν προς τα κάτω προς την κατεύθυνση της επιφάνειας. Όταν η εκκένωση του φορέα πλειονότητας φορτίου εκτείνεται μακριά

μέσα στον ημιαγωγό, το επίπεδο Fermi μπορεί να μειωθεί κάτω από εγγενές επίπεδο, το οποίο είναι στη μέση ανάμεσα το κατώτερο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας και το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Η περιοχή της επιφάνειας του ημιαγωγού εμφανίζεται να είναι p -τύπου ενώ το σώμα (*bulk*) ακόμα παρουσιάζει συμπεριφορά n -τύπου. Αυτή η στιβάδα φορτίου ονομάζεται *στιβάδα αναστροφής* (*inversion layer*) (Σχ. 7.3.3 (δ)). Όταν ένας ημιαγωγός είναι σε επαφή με ένα διάλυμα και φωτιστεί με ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας (ίσης ή μεγαλύτερης από το ενεργειακό του χάσμα), η απορρόφηση ενός φωτονίου επιτρέπει σε ένα ηλεκτρόνιο να μεταφερθεί από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητας, δηλαδή δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Για να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν οι φωτοδημιουργούμενοι φορείς φορτίου ώστε να παράγουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια των ημιαγωγών, με ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα, πρέπει να εμποδιστεί η επανασύνδεσή τους. Σε αυτό το σημείο, μπορεί να φανεί η χρησιμότητα της κλίσης των ζωνών και της στιβάδας φορτίου στη διεπιφάνεια του συστήματος ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη. Η στιβάδα φορτίου και το αντίστοιχο ηλεκτρικό πεδίο για έναν n -τύπου ημιαγωγό εκτείνεται αρκετά μέσα στη μάζα μόνο κάτω από συνθήκες που δημιουργείται μια περιοχή κενή από ηλεκτρόνια. Το ενεργειακό διάγραμμα για μια τέτοια περίπτωση n -τύπου ημιαγωγού στο σκοτάδι και κάτω από φωτισμό σε επαφή με ένα ηλεκτρολύτη. Η κλίση της ζώνης στο σκοτάδι δείχνει την παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου στη στιβάδα φορτίου με μια κατανομή φορτίου ισορροπίας. Κάτω από φωτισμό, το φράγμα δυναμικού στη στιβάδα φορτίου τείνει να διαχωρίσει τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, τα ηλεκτρόνια μεταναστεύουν στη μάζα ενώ οι οπές στη διεπιφάνεια. Η δημιουργία του ηλεκτρικού φορτίου, κάτω από φωτισμό, οδηγεί σε απόκλιση από την ισορροπία στην αντίθετη κατεύθυνση από το ηλεκτρικό πεδίο που υπήρχε στο σκοτάδι. Αυτό σημαίνει μια ίση ελάττωση της θετικής περίσσειας φορτίου στη στιβάδα φορτίου και της αρνητικής περίσσειας φορτίου στον ηλεκτρολύτη. Με αυτόν τον τρόπο, η κλίση της ζώνης μειώνεται.



Σχήμα 7.3.3. Σχηματισμός στιβάδας φορτίου και κλίση ζώνης

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι αν η κλίση ζώνης είναι μεγάλη, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας διαχέονται γρήγορα, εξαιτίας της βαθμίδας συγκέντρωσης, μακριά από τη διεπιφάνεια, πριν να επανασυνδεθούν με τις φωτοπαραγόμενες οπές. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα εκτέλεσης χρήσιμων αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Ωστόσο, αν δεν υπάρχει κλίση ζώνης (συνθήκες οριζόντιας ζώνης), τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές επανασυνδέονται γρήγορα στη διεπιφάνεια παράγοντας θερμότητα αντί των χρήσιμων αντιδράσεων. Η κεκλιμένη ζώνη δρα έτσι σαν ένα “φράγμα” στην επανασύνδεση. Η ύπαρξη περιοχής συσσώρευσης μειώνει την απόδοση τέτοιων συστημάτων για την εκτέλεση χρήσιμων επιφανειακών αντιδράσεων παρόλο που υπάρχει επίσης και σε αυτή την περίπτωση ένα ηλεκτρικό πεδίο κοντά στη διεπιφάνεια. Η περιοχή αυτή έχει πολύ μικρότερο εύρος και διαχωρίζει ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής στην αντίθετη κατεύθυνση. Μπορεί να εμποδίζει τις οπές να φτάσουν στη διεπιφάνεια, αλλά ευνοεί την επανασύνδεση σε αυτή την περιοχή και στην επιφάνεια καθώς αυξάνει τη συγκέντρωση των

ηλεκτρονίων εκεί. Το σύστημα ημιαγωγός-μέταλλο αντιπροσωπεύει ένα καλό παράδειγμα στο οποίο απεικονίζονται η στιβάδα φορτίου, η κλίση ζώνης και ο σχηματισμός φράγματος Schottky Ηλεκτρικά ουδέτερα και απομονωμένα το ένα από το άλλο, το μέταλλο και ο n-τύπου ημιαγωγός έχουν διαφορετικές θέσεις των επιπέδων Fermi. Στην περίπτωση που θα συζητηθεί εδώ, το μέταλλο έχει ένα υψηλότερο έργο εξόδου (work function) (ϕ_m) από τον ημιαγωγό (ϕ_s). Όταν τα δυο υλικά έρχονται σε επαφή, εμφανίζεται μεταφορά ηλεκτρονίου από τον ημιαγωγό στο μέταλλο μέχρις ότου ευθυγραμμιστούν τα δυο επίπεδα Fermi. Η επαφή δημιουργεί μια στιβάδα φορτίου. Η επιφάνεια του μετάλλου έχει αποκτήσει μια περίσσεια αρνητικού φορτίου ενώ ο ημιαγωγός διαθέτει μια περίσσεια θετικού φορτίου σαν αποτέλεσμα της ηλεκτρονικής μεταφοράς από την περιοχή φράγματος (barrier region). Οι ζώνες του ημιαγωγού κλίνουν προς τα πάνω προς την κατεύθυνση της επιφάνειας και η στιβάδα λέγεται ότι είναι εκκενωμένη. Η στιβάδα που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζεται φράγμα Schottky (Schottky barrier). Το ύψος του φράγματος, ϕ_b , δίνεται από τη σχέση:

$$\phi_b = \phi_m - E_x \quad (2.8)$$

όπου E_x είναι η ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity), που μετριέται από την άκρη της ζώνης αγωγιμότητας στη στάθμη κενού (vacuum level) του ημιαγωγού, ο E_c . Το διάγραμμα του Σχ. 7.3.3. απεικονίζει μια ιδανική επαφή διεπιφάνειας μετάλλου-ημιαγωγού, π.χ. δεν υπάρχουν επιφανειακές καταστάσεις στον ημιαγωγό, κ.λ.π. Το φράγμα Schottky που παράγεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού μπορεί να λειτουργήσει σαν μια ικανή “παγίδα” ηλεκτρονίου εμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στη φωτοκατάλυση.

7.4 Απαιτούμενες ιδιότητες για αποτελεσματικούς ημιαγωγούς

Η ικανότητα ενός ημιαγωγού να συμμετέχει σε φωτο-επαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου σε ροφημένα είδη πάνω στην επιφάνειά του καθορίζεται από τις ενεργειακές θέσεις των ζωνών του ημιαγωγού και τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του ροφημένου είδους. Το σχετικό επίπεδο του δυναμικού του δέκτη απαιτείται θερμοδυναμικά να είναι πιο κάτω (περισσότερο θετικό) από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού ($C_B E$) και το δυναμικό επίπεδο του δότη χρειάζεται να είναι πιο πάνω (περισσότερο αρνητικό) από τη θέση της ζώνης σθένους του ημιαγωγού ($V_B E$). Οι θέσεις των ζωνών των διάφορων ημιαγωγών. Η εσωτερική

κλίμακα ενέργειας δίνεται στην αριστερή πλευρά για σύγκριση με τη στάθμη του κενού (vacuum level) και στη δεξιά πλευρά για σύγκριση με το κανονικό δυναμικό υδρογόνου (Normal Hydrogen Electrode, NHE). Οι θέσεις προέρχονται από τα δυναμικά οριζόντιας ζώνης σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη σε pH=1. Το pH του διαλύματος του ηλεκτρολύτη επηρεάζει τις θέσεις των άκρων ζώνης των διάφορων ημιαγωγών συγκρινόμενες με τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ροφημένων ειδών. Ένας ημιαγωγός για να είναι κατάλληλος για φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διάσπασης οργανικών ενώσεων θα πρέπει να διαθέτει τα εξής:

- **Κατάλληλο ενεργειακό χάσμα:**

Είναι εύκολα κατανοητό ότι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($g E$) πρέπει να είναι κοντά στο ενεργειακό χάσμα που απαιτείται για άριστη χρησιμοποίηση της ηλιακής ενέργειας.

- **Θέσεις των ζωνών:**

Ένα άλλο κριτήριο για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ενώσεων

είναι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους H_2O/OH^\bullet ($OH^- \rightarrow OH^\bullet + e^-$,

$E_0 = -2.8 V$) να βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού [8] και να είναι

σταθερό σε παρατεταμένες χρονικές περιόδους.

- **Σταθερότητα κάτω από φωτισμό:**

Οι ημιαγωγοί πρέπει να είναι σταθεροί όταν έρθουν σε επαφή με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη τόσο στο σκοτάδι όσο και κάτω από φωτισμό. Πρόβλημα εμφανίζεται στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται n -τύπου ημιαγωγοί σε φωτοκαταλύτες, όπου οι φωτοπαραγόμενες οπές της ζώνης σθένους που μετακινούνται στη διεπιφάνεια, είναι ικανές να οξειδώσουν τον ημιαγωγό [14]. Για να εκλείψει ο κίνδυνος της φωτοδιάβρωσης, η κινητική του οξειδοαναγωγικού ζεύγους που εισάγεται στο διάλυμα θα πρέπει να είναι αρκετά γρήγορη για να παγιδεύσει τους φορείς που φτάνουν στη διεπιφάνεια. Ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην παγίδευση του φορέα από ένα επιφανειακό άτομο του κρυστάλλου (διάβρωση) και την παγίδευση του φορέα από το οξειδοαναγωγικό είδος στο διάλυμα κατέχει ένα ουσιαστικό ρόλο στη λειτουργία του φωτοκαταλυτικού συστήματος.

- **Υψηλή κβαντική απόδοση:**

Η ικανότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας μετράται με την *κβαντική απόδοση* (*quantum yield*) του συστήματος, η οποία καθορίζεται ως ο αριθμός των γεγονότων που συμβαίνουν ανά απορροφούμενο φωτόνιο. Η ικανότητα για τη μέτρηση της

πραγματικής απορρόφησης φωτός είναι πολύ δύσκολη σε ετερογενή συστήματα εξαιτίας του *διασκορπισμού* (*scattering*) του φωτός στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Συνήθως γίνεται η υπόθεση ότι όλο το φως απορροφάται και η ικανότητα αναφέρεται σε φαινομενική (apparent) κβαντική απόδοση. Αν διάφορα προϊόντα σχηματίζονται από τη φωτοκαταλυτική αντίδραση, τότε η ικανότητα μερικές φορές μετράται ως η απόδοση ενός συγκεκριμένου προϊόντος. Για τον καθορισμό της ικανότητας ή της κβαντικής απόδοσης, ένας συνδυασμός όλων των πιθανών διαδρομών του ηλεκτρονίου και της οπής πρέπει να θεωρηθεί. Η κβαντική απόδοση για ένα ιδανικό σύστημα, Φ , δίνεται από την απλή σχέση:

$$\Phi = K_{ct} / K_{ct} + K_R \quad (2.9)$$

είναι ανάλογη του ρυθμού των διαδικασιών μεταφοράς φορτίου ($CT k$) και αντιστρόφως ανάλογη του αθροίσματος του ρυθμού μεταφοράς φορτίου ($CT k$) και του ρυθμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής ($R k$) (στην κύρια μάζα και στην επιφάνεια του υλικού). Έχει γίνει η υπόθεση ότι η διάχυση των προϊόντων στο διάλυμα είναι γρήγορη, χωρίς την αντίστροφη αντίδραση της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων με τους δότες και των οπών με τους δέκτες. Αν δεν λάμβανε χώρα επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου, η κβαντική απόδοση θα λάμβανε την ιδανική τιμή 1 για τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Σε αυτή την περίπτωση, ο ρυθμός της μεταφοράς ηλεκτρονίου θα εξαρτιόταν από τη διάχυση των φορέων φορτίου στην επιφάνεια, απουσία περίσσειας επιφανειακού φορτίου. Σε ένα πραγματικό σύστημα, η επανασύνδεση εμφανίζεται και η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων ($s n$) και των οπών ($s p$) στην επιφάνεια δεν είναι ίση [17]. Για παράδειγμα, παγίδες φορέων φορτίου χρησιμοποιούνται για να προωθήσουν την παγίδευση των ηλεκτρονίων και των οπών στην επιφάνεια οδηγώντας σε μια περισσότερο ικανή διαδικασία μεταφοράς φορτίου. Για διαδικασίες φωτοοξειδωσης με χρήση TiO_2 , $s s n > p$, επειδή η διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου σε μοριακό οξυγόνο παγιδευμένο σε ατέλειες (*defects*) είναι σχετικά αργή [17]. Πολλοί ημιαγωγοί απλών οξειδίων και θειούχων έχουν ενέργειες ζώνης χάσματος ικανές για την προώθηση ή την κατάλυση μιας μεγάλης σειράς χημικών αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Αυτοί περιλαμβάνουν το TiO_2 ($g E = 3.2 eV$), WO_3 ($g E = 2.8 eV$), $SrTiO_3$ ($g E = 3.2 eV$), $\alpha-Fe_2O_3$ ($g E = 3.1 eV$), ZnO ($g E = 3.2 eV$) και ZnS ($g E = 3.6 eV$). Μεταξύ των ημιαγωγών που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα ως φωτοκαταλύτες για τη διάσπαση οργανικών ρύπων και για εκτεταμένες περιβαλλοντικές εφαρμογές, το TiO_2 (ή αλλιώς, η τιτάνια) έχει αποδειχθεί ο περισσότερο υποσχόμενος για τη φωτοκαταλυτική καταστροφή των οργανικών ρύπων [8,18], είτε στη μορφή αιωρήματος ή κolloειδούς στα σωματιδιακά

φωτοκαταλυτικά συστήματα, είτε ως ακινητοποιημένου πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα. Το TiO_2 χαρακτηρίζεται από τα εξής πλεονεκτήματα: είναι πολύ σταθερό στη φωτοδιάβρωση και τη χημική διάβρωση, είναι βιολογικά και χημικά αδρανές, μη τοξικό, ευρέως διαθέσιμο, φθηνό, μπορεί πολύ εύκολα να ακινητοποιηθεί σε κατάλληλα υποστρώματα και παρέχει τον καλύτερο συνδυασμό ανάμεσα την καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα σε υδατικά μέσα. Οι ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων, όπως το CdS , $CdSe$ ή PbS , δεν είναι κατάλληλοι για φωτοκατάλυση λόγω της μη σταθερότητας τους, τουλάχιστον σε υδατικά μέσα, καθώς υφίστανται φωτοανοδική διάβρωση. Επιπλέον, αυτά τα υλικά είναι γνωστό ότι είναι τοξικά. Τα πολυμορφικά οξειδία του σιδήρου ($\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-FeCOOH$, $\beta-FeCOOH$, $\delta-FeCOOH$ και $\gamma-FeCOOH$) δεν είναι κατάλληλοι ημιαγωγοί (αν και είναι φθηνοί και έχουν υψηλές ενέργειες ζώνης χάσματος), καθώς υφίστανται φωτοκαθοδική διάβρωση [19]. Το ενεργειακό χάσμα του ZnO (3.2 eV) είναι ισοδύναμο με αυτό της anatase μορφής του TiO_2 . Το ZnO φαίνεται να είναι κατάλληλο εναλλακτικό του TiO_2 , αν και είναι ασταθές όσο αφορά τη διάστασή του [20] που δίνει $Zn(OH)_2$ πάνω στην επιφάνεια του ZnO και συνεπώς οδηγείται σε αδρανοποίηση με το χρόνο

7.5 Προϊόντα φωτοαποικοδόμησης οργανικών ρύπων

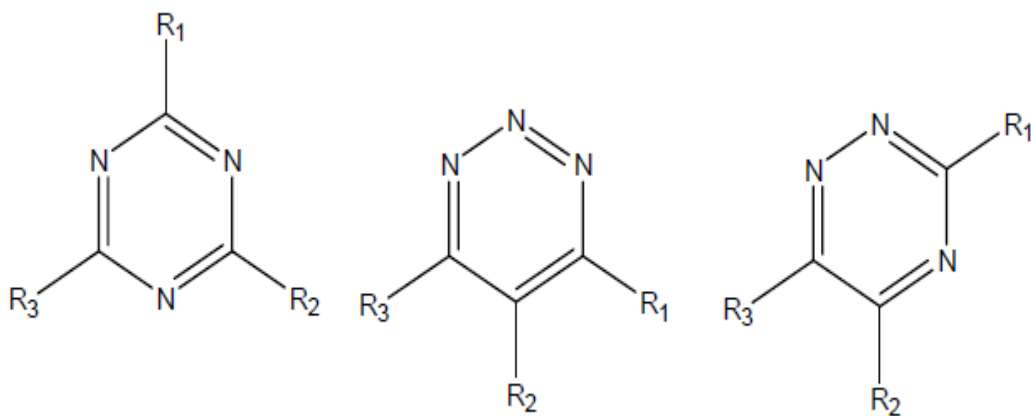
Η μελέτη και η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων αλλά και των τελικών προϊόντων της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία. Ο ρυθμός αλλά και ο συνολικός βαθμός διάσπασης ενός οργανικού ρύπου κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία μπορεί να υπολογιστεί προσδιορίζοντας είτε τη μείωση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος (συνήθως τη συγκέντρωση του αρχικού ρύπου) είτε την αύξηση της συγκέντρωσης ενός προϊόντος (συνήθως του παραγόμενου CO_2 ή των τελικών ανόργανων ιόντων στο διάλυμα) συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Μέσω αυτών των μεθόδων μπορεί να προσδιορισθεί το συνολικό ποσοστό διάσπασης του οργανικού ρύπου, χωρίς όμως να λαμβάνουμε άμεσες πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό, στη φωτοκατάλυση χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι ανίχνευσης και ταυτοποίησης των πιθανών ενδιάμεσων προϊόντων, μέσω των οποίων λαμβάνουμε πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης.

Γενικά, στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οργανικών ρύπων, σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης είναι μεγάλος αλλά δεν ανιχνεύονται ενδιάμεσα προϊόντα, ενώ αντίθετα σε υψηλές συγκεντρώσεις μειώνεται ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης αλλά ανιχνεύονται ενδιάμεσα

προϊόντα. Με μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία παρατηρούμε ότι η πλειοψηφία των ερευνητών έχει επικεντρώσει το ερευνητικό της ενδιαφέρον σε δυο μεγάλες κατηγορίες οργανικών ρύπων με σκοπό την πλήρη μελέτη και κατανόηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού. Οι κατηγορίες αυτές των οργανικών ρύπων είναι [39,53-55]:

(α) Διαλύματα χρωστικών ουσιών και φυτοφαρμάκων.

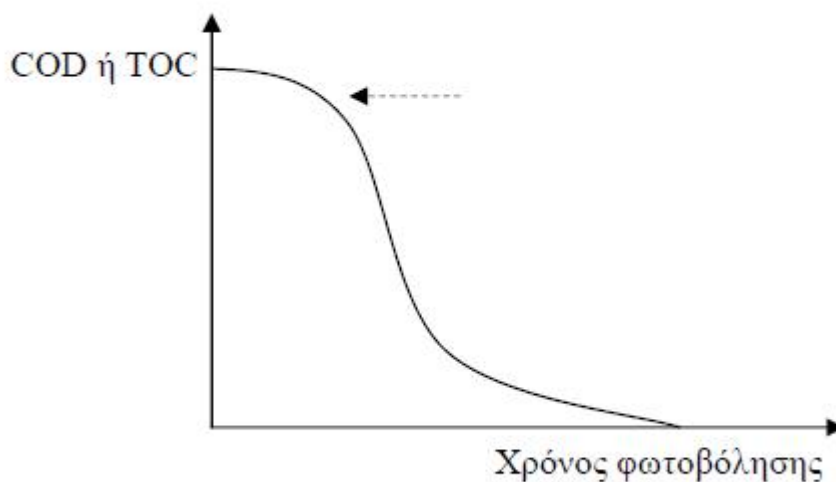
Από πειραματικά αποτελέσματα έχει αποδειχθεί ότι στη φωτοκαταλυτική διάσπαση διαλυμάτων χρωστικών και φυτοφαρμάκων έχουμε πλήρη διάσπαση των ρύπων προς CO₂, έστω και σε μεγάλους χρόνους. Μόνο στην περίπτωση μιας κατηγορίας των φυτοφαρμάκων και συγκεκριμένα των ατραζινών (σχήμα 7.1) έχει παρατηρηθεί ότι δεν έχουμε πλήρη διάσπαση τους.



Σχήμα 7.1 Συντακτικές δομές ισομερών των ατραζινών με R₁, R₂ και R₃, διάφοροι οργανικοί υποκαταστάτες.

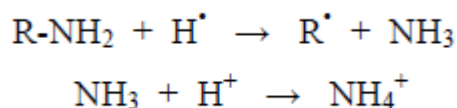
Σύμφωνα με μελέτες [56,57] οι ατραζίνες κατά τη φωτοκατάλυση με TiO₂ αποικοδομούνται προς κυανουρικό οξύ χωρίς όμως να λαμβάνει χώρα περαιτέρω αποικοδόμηση. Το κυανουρικό οξύ λόγω των χημικών ιδιοτήτων του και της μεγάλης

σταθερότητας του πολύ δύσκολα υδρολύεται ή οξειδώνεται μόνο με τη βοήθεια TiO_2 . Τελευταία έχει βρεθεί ότι το κυανουρικό οξύ αποικοδομείται πλήρως φωτοκαταλυτικά με TiO_2 , παρουσία όμως ιόντων φθορίου (F^-) σε χαμηλό pH. Συνήθως, κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία η τιμή του COD και TOC μειώνεται με το χρόνο φωτοβόλησης, ενώ η συγκέντρωση των ανόργανων ιόντων συνήθως μειώνεται γραμμικά στην αρχή ενώ ακολούθως παραμένει σταθερή. Οι πειραματικές καμπύλες COD και TOC ακολουθούν εκθετική ή σιγμοειδή μορφή (S – μορφή). Η εμφάνιση σιγμοειδούς καμπύλης, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.2 υποδηλώνει το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων [53,59].



Σχήμα 7.2 Μορφή σιγμοειδούς καμπύλης στην κατάλυση που υποδηλώνει το πιθανό σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων.

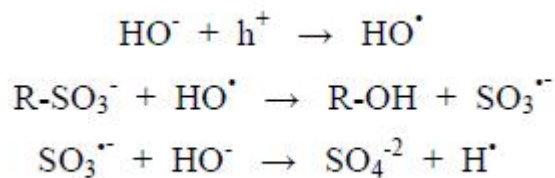
Καταγράφοντας τα αποτελέσματα αποικοδόμησης χρωστικών και ιδιαίτερα των αζωενώσεων, οι αναλυτικές μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό ενδιάμεσων προϊόντων των διαλυμάτων χρωστικών είναι αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας (GC-MS), υγρή χρωματογραφία (HPLC) και φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) [7,8,53,60,62]. Η ανίχνευση των ενδιάμεσων προϊόντων, ανάλογα με τον τύπο της χρωστικής στο φωτοκαταλυτικό σύστημα, μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης. Ο μηχανισμός λοιπόν διάσπασης των αζωενώσεων περιγράφεται ως εξής: Το μόριο μιας αζωένωσης προσβάλλεται αρχικά στον αζωδεσμό ή σε γειτονικές του θέσεις (-C=N=N-) διασπώντας το αρχικό οργανικό μόριο σε αντίστοιχα μόρια μικρότερου μοριακού βάρους. Η ανίχνευση ενδιάμεσων με συντακτική δομή παρόμοια επιμέρους τμημάτων της αρχικής ένωσης επιβεβαιώνουν την παραπάνω υπόθεση. Πριν τη διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου φαίνεται ότι προσβάλλονται και οξειδώνονται πρώτα οι υποκατεστημένες ομάδες των αρωματικών δακτυλίων όπως -OH, -NH₂, -SO₃H ή οι πλευρικές τους αλυσίδες και τελευταίοι προσβάλλονται οι αρωματικοί δακτύλιοι οι οποίοι οξειδώνονται και δίνουν τα αντίστοιχα άκυκλα οργανικά οξέα όπως οξαλικό, προπανοδιικό οξύ (C₃H₄O₄), υδροξυοξικό (C₂H₄O₃), οξικό, μυρμηγκικό και από τα οποία τελικά λαμβάνουμε CO₂ και H₂O [62,63]. Στην περίπτωση των χλωριωμένων διαλυμάτων χρωστικών, τα ιόντα Cl⁻, απελευθερώνονται και εμφανίζονται πρώτα στο διάλυμα κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Η διάσπαση του αζωδεσμού ή των αμινομάδων στις αζωχρωστικές συνήθως καταλήγει σε ιόντα NH₄⁺, NO₃⁻ και N₂. Το ποσοστό μετατροπής του αζώτου της χρωστικής στα παραπάνω ιόντα εξαρτάται κυρίως από τον τύπο της χρωστικής και το χρόνο φωτοβόλησης. Τα άτομα του N στις αμινομάδες της χρωστικής οδηγούν σε ιόντα NH₄⁺ μέσω διαδοχικής προσβολής ριζών υδρογόνου (3.46-3.47).



(7.46-7.47)

Η συνολική ποσότητα των ιόντων που περιέχουν άζωτο και ανιχνεύονται στο τελικό διάλυμα μετά το πέρας της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας είναι συνήθως μικρότερη

από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης υποδηλώνοντας ότι ένα μέρος των σχηματιζόμενων ιόντων που περιέχουν άζωτο προσροφώνται στην επιφάνεια του TiO_2 κατά το σχηματισμό τους ή ότι ένα μέρος των ιόντων μετατρέπεται τελικά σε μοριακό N_2 ή NH_3 , οπότε διαφεύγει στην αέρια φάση χωρίς να μπορεί να ανιχνευθεί [54]. Στις χρωστικές στις οποίες περιέχεται θείο (S) στο μόριο τους, δημιουργούνταιθειικά ιόντα (SO_4^{2-}). Η ταχύτητα σχηματισμού τωνθειικών ιόντων στο διάλυμα είναι μικρότερη από τη ταχύτητα αποχρωματισμού αλλά σημαντικά μεγαλύτερη από τη ταχύτητα μείωσης του οργανικού φορτίου (TOC) της χρωστικής. Η ασυμφωνία της πειραματικής συγκέντρωσης θείου με τη μορφή ιόντων σε σχέση με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης οφείλεται, όπως και στην περίπτωση του αζώτου, στην προσρόφηση των SO_4^{2-} στην επιφάνεια του καταλύτη [39]. Ο σχηματισμός των SO_4^{2-} στο διάλυμα περιγράφεται γενικά από τις παρακάτω αντιδράσεις (7.48-7.50):

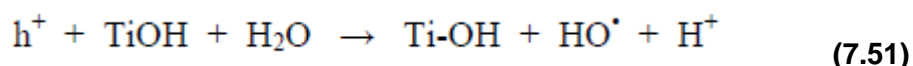


(7.48-7.49-7.50)

(β) Πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι πτητικοί οργανικοί ρύποι που έχουν χρησιμοποιηθεί στη φωτοκατάλυση με TiO_2 και έχουν μελετηθεί είναι αλκάνια (CH_4 , CH_3CH_3 , $CH_3CH_2CH_3$), αλκοόλες (αιθανόλη), κετόνες (ακετόνη), αρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο, νιτροβενζόλιο) καθώς και το τριχλωροαιθυλένιο ($CHCl_3$) [53,65,66]. Από τα αποτελέσματα μελετών, φαίνεται ότι στην περίπτωση φωτοκατάλυσης αλκανίων μικρής ανθρακικής αλυσίδας (μέχρι 2 άτομα άνθρακα) έχουμε πλήρη οξειδωση των αλκανίων και σχηματισμό CO_2 και H_2O . Στη φωτοκατάλυση αλκανίων με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα ($n \geq 3$) ανιχνεύουμε ενδιάμεσα προϊόντα, όπως αλδεΐδες ή κετόνες και τελικά διάσπαση σε CO_2 και H_2O . Η δραστηριότητα των ατόμων άνθρακα των αλκανίων που προσβάλλονται κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία από τις δραστικές ρίζες ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , HO^\bullet) εξαρτάται από τη δομή και τον αριθμό των ατόμων άνθρακα ($C_{tert} > C_{quat} > C_{sec} > C_{prim}$) του αλκανίου. Μάλιστα, έχει αποδειχθεί ότι όσο αυξάνει το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, τόσο αυξάνει η δραστηριότητα των ατόμων άνθρακα των αλκανίων [67]. Ο προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκατάλυσης των αλκανίων είναι ο σχηματισμός ενδιάμεσου προϊόντος (αλκοόλη), που σε πολλές

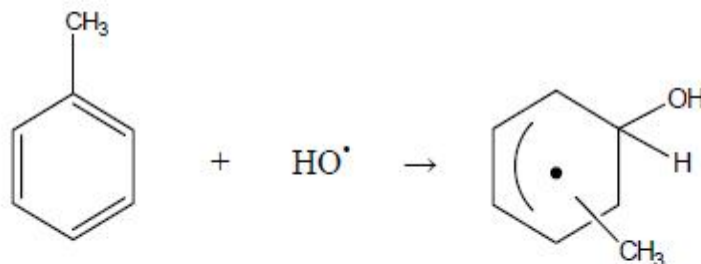
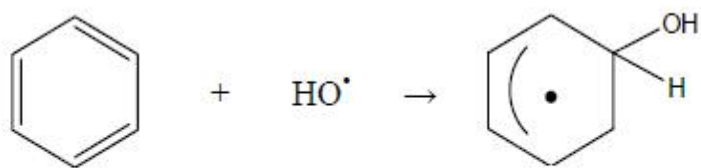
περιπτώσεις δεν ανιχνεύεται λόγω της προσρόφησης της στην επιφάνεια του καταλύτη. Τελικά οξειδωση της αλκοόλης σε κετόνη και τελικά η μετατροπή της σε CO₂ και H₂O. Στη φωτοκατάλυση αλκοολών και κετονών ο μηχανισμός της αντίδρασης προχωρεί μέσω της φωτοοξειδωσης. Έτσι λοιπόν, στη φωτοκατάλυση για παράδειγμα της αιθανόλης έχουν ανιχνευθεί CH₃CHO, CH₃COOH, HCHO,

HCOOH, ως ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης σε αντίθεση με τη φωτοοξειδωση της ακετόνης που ανιχνεύθηκε μόνο CO₂ και κανένα άλλο ενδιάμεσο προϊόν [68,69]. Για την φωτοοξειδωση των αλκοολών έχουν προταθεί δύο πιθανοί μηχανισμοί οξειδωσης: (α) άμεση οξειδωση ή αφυδάτωση οδηγώντας τελικά με οξειδωση σε αλδεύδες ή κετόνες και (β) αφυδρογόνωση που τελικά οδηγεί στα αντίστοιχα αλκένια και την οξειδωση τους. Μια επίσης σημαντική κατηγορία οργανικών πτητικών ενώσεων που έχουν μελετηθεί είναι οι αρωματικές ενώσεις και κυρίως το βενζόλιο και το λουόλιο [70,71]. Από τα πειραματικά αποτελέσματα μελετών προκύπτει ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές από τη φωτοδιέγερση του TiO₂ οξειδώνουν τα υδροξύλια της επιφάνειας του καταλύτη (-OH) δίνοντας ρίζες HO[•], σύμφωνα με την συνολική αντίδραση (7.51)

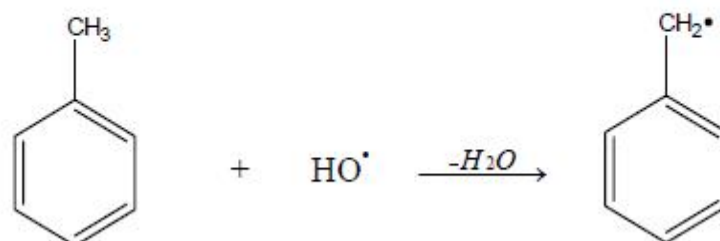


Οι ρίζες αυτές δίνουν αντιδράσεις προσθήκης στον αρωματικό δακτύλιο ή απόσπασης στην πλευρική αλυσίδα ανάλογα την αρωματική ένωση (52-54).

(α) Προσθήκη



(β) Απόσπαση



Σχήμα (7.52-7.53-7.54)

Η ταχύτητα φωτοοξειδωσης των αρωματικών ενώσεων είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτήν των αλκανίων ή αλκοολών, αφού αποτελούν πολύ σταθερότερες ενώσεις. Ένας άλλος λόγος της μικρής δραστηριότητας των αρωματικών ενώσεων στη φωτοοξείδωσή τους, είναι η έντονη προσρόφηση των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης στην επιφάνεια του TiO₂. Συγκεκριμένα, κατά τη φωτοκατάλυση του βενζολίου δεν ανιχνεύθηκαν, μέσω χρωματογραφίας (GC/MS), στην αέρια φάση ενδιάμεσα προϊόντα πλην του CO₂ που αποτελεί και το τελικό προϊόν. Αντίθετα, στην επιφάνεια του TiO₂ ανιχνεύθηκαν, προσροφημένα ενδιάμεσα προϊόντα όπως 1,4 βενζοκινόνη, υδροκινόνη και φαινόλη [72]. Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν

και κατά τη φωτοκατάλυση του τολουολίου στην αέρια φάση [73]. Στην επιφάνεια του TiO_2 ανιχνεύθηκε βενζυλική αλκοόλη, βενζαλδεΐδη και βενζοϊκό οξύ. Η φύση των ενδιάμεσων προϊόντων του τολουολίου μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο βενζολικός δακτύλιος προσβάλλεται και διασπάται δύσκολα κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία, γεγονός που ερμηνεύει και τη μικρή ταχύτητα φωτοοξειδωσης των ενώσεων αυτών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ:

Η χρησιμότητα της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων έχει αποδειχθεί από σειρά επιστημονικών δημοσιεύσεων και πρακτικών εφαρμογών. Όσο αφορά όμως τη δραστικότητα της ως μεθόδου απολύμανσης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων ή και πόσιμοι νερού τα αποτελέσματα δεν είναι τόσο ενθαρρυντικά. Δυστυχώς η αρχική υπόθεση ότι η παρουσία καταλύτη θα δρούσε αθροιστικά με την προσπίπτουσα ακτινοβολία (κυρίως UV) και θα αύξανε την αποτελεσματικότητα της δεν επιβεβαιώθηκε. Αντίθετα μάλιστα υπάρχουν αρκετά δημοσιευμένα στοιχεία που οδηγούν στο ακριβώς ενάντιο συμπέρασμα. Η φυσική παρουσία των σωματιδίων του καταλύτη δημιουργεί φαινόμενα σκίασης (όπως οποιαδήποτε αιωρούμενα σωματίδια) που έχουν ως αποτέλεσμα την «κάλυψη» των παθογόνων μικροοργανισμών από τις ακτινοβολίες. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων υδροξυλίων αδυνατεί να καλύψει το κενό αυτό. Παρόλα αυτά υπάρχουν και κάποια θετικά στοιχεία στη χρήση φωτοκαταλύτη στην απολύμανση με ακτινοβολία, γεγονός που εξηγεί και το υπάρχον επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Συνοπτικά τα στοιχεία αυτά έχουν ως εξής:

- Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση. Η δράση των υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού
- Η καταστροφή οργανικών μορίων. Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της απολύμανσης έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.
- Χαμηλό κόστος. Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ø Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης Δρ. Θρασύβουλος Μανιός
- Ø Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Καθ.Θεμιστοκλής Λέκκας
- Ø Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά Απόβλητα
Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών Μαρία Ε. Στυλίδη
- Ø Πτυχιακή Εργασία «Περιβαλλοντική Διαχείριση και Τεχνολογικός Εξοπλισμός
Υγρών Αποβλήτων » Δρ. Παναγιωτάρας Διονύσιος
- Ø Διδακτορική Διατριβή «Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Αζωχρωμάτων απο
Βιομηχανικά απόβλητα» ,Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών
Υποβληθείσα απο ΜΑΡΙΑ Ε.ΣΤΥΛΙΔΗ ,Πάτρα 2004
- Ø Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Διεργασίες Επεξεργασίας Νερού
Ευθύμιος Νταρακάς, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και
Τεχνικής Περιβάλλοντος, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, 2010, σελίδες 87.
- Ø ΚΥΑ Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης». [ΦΕΚ
892/Β/11.07.2001](#)

Ø ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

- http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/4910/1/%CE%94%CE%99%CE%A0%CE%9B%CE%A9%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%99%CE%9A%CE%97%20%CE%95%CE%A1%CE%93%CE%91%CE%A3%CE%99%CE%91_%CE%95%CE%A5%CE%91%CE%93%CE%93%CE%95%CE%9B%CE%99%CE%91%20%CE%92%CE%91%CE%A1%CE%95%CE%9B%CE%91.pdf
- <http://poseidon.library.tuc.gr/artemis/MT2009-0081/MT2009-0081.pdf>
- <http://poseidon.library.tuc.gr/artemis/MT2009-0055/MT2009-0055.pdf>
- <http://users.auth.gr/darakas/DEYA.pdf>
- [http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/917/1/Nimertis_Mpouras\(g\).pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/917/1/Nimertis_Mpouras(g).pdf)

 **Οι εικόνες έχουν βρεθεί από τις εξής ιστοσελίδες:**

- ✓ http://www.chem.uoa.gr/scinews/greenchem/Green_chem.htm
- ✓ <http://users.auth.gr/darakas/DEYA.pdf>
- ✓ <http://digitalschool.minedu.gov.gr/modules/ebook/show.php/DSGL-C135/474/3143,12627/>
- ✓ http://xronika05.blogspot.gr/2010/09/blog-post_8051.html
- ✓ http://www.google.gr/imgres?q=%CE%B1%CE%B4%CF%81%CE%B1%CE%BD%CE%B7+%CE%B1%CF%80%CE%BF%CE%B2%CE%BB%CE%B7%CF%84%CE%B1&um=1&hl=el&newwindow=1&sa=X&tbo=d&tbm=isch&tbnid=LVulb19kxz48bM:&imgrefurl=http://thiva-press.blogspot.com/2012_01_15_archive.html&docid=n69rdIXbLiZeJM&imgurl=http://2.bp.blogspot.com/-2z0tUFqBX0c/TxIF1cxVPVI/AAAAAAAAAc0w/bnbN8mddsSM/s400/8173-mpaza.jpg&w=375&h=251&ei=h-DvUKr_K4qL0AXe6IH4Bw&zoom=1&iact=rc&dur=205&sig=107271229405936460661&page=1&tbnh=140&tbnw=209&start=0&ndsp=26&ved=1t:429,r:16,s:0,i:127&tx=55&ty=55&biw=1440&bih=809
- ✓ <http://attica.olx.gr/17-18-19-80e-iid-441283751>
- ✓ <http://kartesios.com/?p=21473>
- ✓ http://bnr.bg/sites/el/Lifestyle/Nature/Pages/11012012_electrical_waste.aspx
- ✓ <http://www.voria.gr/index.php?module=news&func=display&sid=104069>
- ✓ <http://www.slapp.gr/epikairoτητα/oikologia/nosokomiaka-apovlita>
- ✓ http://piazzadelpopolo.blogspot.gr/2011/10/blog-post_1963.html
- ✓ http://www.foodbites.eu/j15/index.php?option=com_content&view=article&id=817%3A2012-03-26-18-32-10&catid=82%3Afood-safety&Itemid=80&lang=el
- ✓ http://www.realestatecorner.gr/el/article_groups/2/articles/186

