

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΟΠΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΚΑΙ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΓΙΑ
ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΝΕΡΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2014

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο «Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης της Ηλιακής Ενέργειας» του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» υπό την επίβλεψη του Διευθυντή Ερευνών Δρ. Π. Φαλάρα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<i>σελίδα</i>
Ευχαριστίες	6
Abstract	7
Γενική Εισαγωγή	8
1. Ετερογενής φωτοκατάλυση	
1.1 Γενική περιγραφή	10
1.2 Φωτοκαταλύτες	11
1.2.1 Ημιαγωγοί	11
1.2.2 Διέγερση ημιαγωγών μέσω φυσικής ακτινοβολίας	13
1.2.3 Κριτήρια επιλογής φωτοκαταλύτη	14
1.3 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης	15
2. Φυσικοχημεία του διοξειδίου του τιτανίου	
2.1 Γενικά χαρακτηριστικά	18
2.2 Ακινητοποίηση TiO_2 - Παρασκευή λεπτών νανοκρυσταλλικών υμενίων	21
2.3 Η τεχνική sol-gel (λύματος – πηκτής) (μηχανισμός – εναπόθεση –θερμική κατεργασία)	23
2.4 Χημική τροποποίηση (doping) νανοδομημένης τιτανίας	26
2.4.1 Τροποποίηση νανοδομημένης τιτανίας με άζωτο	27
2.5 Νανοσωλήνες τιτανίας	30
2.6 Επίδραση τιτανίας στη φωτοκατάλυση	32
2.6.1 Μέγεθος νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου	32
2.6.2 Χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής του TiO_2	32
2.7 Σύγχρονες εφαρμογές φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας με χρήση του διοξειδίου του τιτανίου	33
2.7.1 Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές του TiO_2	33
2.7.2 Αντιβακτηριδιακή δράση του TiO_2	34
2.7.3 Καθαρισμός της ατμόσφαιρας	35
2.7.4 Αντιθαμβωτικές επιφάνειες	35
2.7.5 Άλλες εφαρμογές	36
3. Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες	
3.1 Σχεδιασμός	38
3.2 Κατηγορίες	39
3.2.1 Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης	40

3.2.2	Αντιδραστήρες σταθεροποιημένου φωτοκαταλύτη	41
3.2.3	Σύγκριση αντιδραστήρων κινητού & ακινητοποιημένου καταλύτη	41
3.2.4	Μονολιθικοί αντιδραστήρες οπτικών ινών	43
4. Αντιδραστήρας φωτοκατάλυσης “Clean Water”		
4.1	Γενικά	45
4.2	Στόχοι	47
4.3	Νανοϋλικά	50
4.3.1	Φωτοκαταλύτες νανοδομών ενισχυμένου διοξειδίου του τιτανίου	50
4.3.2	Σύνθετοι νανοσωλήνες άνθρακα/ νανοδομές τιτανίου	58
4.3.3	Φωτοκαταλυτικές μεμβράνες	60
4.3.4	Φωτοκαταλυτική αποτοξίνωση νερού	63
4.4	Λειτουργία	73
4.4.1	Ανάπτυξη εργαστηριακού UV-Vis φωτοαντιδραστήρα μεμβράνης (ΠΕ7)	73
4.4.2	Ενεργειακή απόδοση	77
5. Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας οπτικών ινών και μεμβράνης για καθαρισμό νερού σε περιοχές εκτός δικτύου		
5.1	Στόχοι	78
5.2	Σχεδιασμός	79
5.2.1	Αρχικό σχέδιο	79
5.2.2	Βελτιστοποίηση αρχικού σχεδίου	80
5.2.3	Τελικό σχέδιο	82
5.3	Λειτουργία	94
5.4	Υπολογισμός πάχους καναλιού ροής του συμπυκνώματος	96
5.4.1	Μαθηματικό υπόβαθρο	97
5.4.2	Προγραμματιστικός κώδικας υπολογισμού πτώσης πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης	99
6. Προοπτικές		
6.1	Σύνοψη- Συμπεράσματα	102
6.2	Πεδίο δράσης στην αγορά	103
6.3	Εναλλακτικές ιδέες- προτάσεις	106
Παράρτημα		107
Βιβλιογραφία		110

Για τον Σπυράκο,

που πάντα θα μας γεμίζει δύναμη να συνεχίσουμε

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να αναγνωρίσω την προσφορά όλων όσων βοήθησαν άμεσα ή έμμεσα στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας και να τους εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου.

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιστημονικό υπεύθυνο και επιβλέποντα καθηγητή του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, Δρ. Μανωλάκο Δημήτριο, για το άριστο κλίμα συνεργασίας που είχαμε, την εμπιστοσύνη του και για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Ευχαριστώ επίσης τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, για τις παρατηρήσεις τους και την τελική διαμόρφωση του κειμένου.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στον Δρ. Φαλάρα Πολύκαρπο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα σύγχρονο ερευνητικό κέντρο όπως ο Δημόκριτος. Τίποτα δε θα είχε γίνει χωρίς τη δική του στήριξη και συμπαράσταση. Η βοήθεια του, όπου αφορούσε το κομμάτι της διπλωματικής, αλλά και γενικότερα σε όλες τις υπόλοιπες -μικρές αλλά εξίσου σημαντικές- «πιο καθημερινές λεπτομέρειες», ήταν και θα είναι ειλικρινά ανεκτίμητη.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ρωμανό Γεώργιο, του οποίου η γνώμη υπήρξε μείζονος σημασίας, η βοήθειά του ήταν πάντα στη διάθεσή μου και αποτέλεσε βασικό συστατικό για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Επίσης, ζωτική ήταν η συμβολή των Νίκου, Μιχάλη, Χρύσας, Λύδας και του Μάριου που ήταν πάντα εκεί, τόσο απ' την επιστημονική σκοπιά όσο και από την φιλική. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου, για όλους αυτούς τους τελευταίους μήνες.

Τέλος, θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους «δικούς μου» ανθρώπους, την οικογένεια μου και τους φίλους μου, για την αμέριστη ψυχολογική συμπαράσταση και κάθε είδους υποστήριξη που μου προσέφεραν. Χωρίς την ενθάρρυνση, τη φροντίδα τους και ίσως και την πίεσή τους, το έργο αυτό θα ήταν αδύνατον να ολοκληρωθεί.

ABSTRACT

Water treatment methods are currently a field of research, with tremendous potential, because of the big needs of modern human societies for drinking water. Many techniques have been developed for water purification, and two of the most commonly used are membrane filtration and photocatalysis. It is strongly believed that an innovative combination of these two methods will open new and promising horizons in water treatment research.

An innovative, continuous flow, photocatalytic membrane reactor, which takes advantage of both ultrafiltration and heterogeneous photocatalysis, has been constructed and is available for use in the laboratory of "Photooxidation Conversion and Storage of Solar Energy" at the Institute of Physical Chemistry, NCSR "Demokritos". The aim of this thesis was to upscale this –available only for laboratory use- reactor, to a new one at larger scale that will be energy independent and will have the capacity to operate at high flux, so that it can be installed in remote areas. As a result, this work could be divided in three different parts.

The first three chapters are the necessary theoretical background. Emphasis is given to the phenomenon of heterogeneous photocatalysis and the function of titanium dioxide as a photocatalyst. Titania is one of the most widespread photocatalysts, for both commercial or research use, and its properties, fabrication or doping techniques and role in the mechanism of heterogeneous photocatalysis are already studied in depth. The first part ends with reference to the categories of photocatalytic reactors and their operating principles.

In Chapter 4 the synthesis of the highly reactive TiO_2 photocatalysts is described, as well as the synthetic procedures for anion doping (N, F, S, C), for the development of advanced nanocomposites of TiO_2 with carbon nanomaterials (carbon nanotubes and grapheme oxide) and finally the challenging fabrication of double sided photocatalytically active ultrafiltration membranes.

Chapter 5 includes the desing of the upscaled innovative reactor. In the process of upscaling, the device's footprint didn't change, due to the use of multichannel monolith membranes. Chemical etched optical fibers, which will be able to receive sunlight from solar collectors, would be responsible for the irradiation inside the reactor, making the device energy independent. A fluid mechanics study, that led to the creation of a computer code for calculating the pressure drop along the membrane, so that we can supervise the membrane's operation conditions, the amount of water that is purified and the quality of photocatalysis, and as a result optimize our photocatalytic optical fiber membrane reactor.

Finally, potential impact and ideas for future development are discussed. This is possible not only in the field of research, but also in the market of water treatment technologies, which is showing great interest in such innovative and environmental solutions.

ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία επιβλαβών οργανικών χημικών ενώσεων στην ύδρευση και η απόρριψη λυμάτων από χημικές βιομηχανίες, μονάδες παραγωγής ενέργειας, χώρους υγειονομικής ταφής και γεωργικής προέλευσης είναι ένα θέμα παγκόσμιας ανησυχίας. Η εξασφάλιση της ποιότητας των υδάτων, σε εποχή βιομηχανικής ανάπτυξης που τροφοδοτεί με τεράστια ποσά ρυπαντών τον υδροφόρο ορίζοντα, απαιτεί νέες μεθόδους απορρύπανσης, υψηλής απόδοσης, οικονομικά και ενεργειακά συμφέρουσες. Ο κύριος στόχος της επεξεργασίας νερού, είναι η εκμετάλλευση διαφόρων φυσικοχημικών φαινομένων για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών του νερού και για το σκοπό αυτό εφαρμόζονται τεχνικές όπως ο αερισμός (οξειδωση), η κροκίδωση / συσσωμάτωση / καθίζηση, η επίπλευση, η διύλιση, η χημική οξείδωση (κατακρήμνιση / ιζηματοποίηση), η προσρόφηση, η αποσκλήρυνση (με υδράσβεστο, σόδα ή με ιοντοεναλλαγή), η διήθηση σε μεμβράνες (MF, UF, NF, RO) και η απολύμανση.

Τις τελευταίες δεκαετίες οι διαχωρισμοί μεμβρανών σε βιομηχανική κλίμακα έχουν καθιερωθεί σαν μια νέα οικογένεια αποδεκτών τεχνολογιών που συμπληρώνουν και συχνά υποκαθιστούν τις παραδοσιακές διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων όπως κροκίδωση, καθίζηση, φυγοκέντρωση, παρέχοντας λύσεις σε ιδιαιτέρως οξυμένα προβλήματα που αφορούν τη ρύπανση του περιβάλλοντος, την έλλειψη και την ποιότητα του νερού. Η εμπορική επιτυχία της τεχνολογίας μεμβρανών στηρίζεται στη συνεχή βελτίωσή τους όσον αφορά τα υλικά αλλά και τη διεργασία που την καθιστούν οικονομικά βιώσιμη και εφαρμόσιμη στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση αποβλήτων.

Επίσης πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της επεξεργασίας του νερού έχουν επιτρέψει την βελτίωση των μεθόδων της οξειδωτικής διάσπασης οργανικών ουσιών διαλυμένων ή διασκορπισμένων σε υδατικά μέσα, εφαρμόζοντας καταλυτικές και φωτοχημικές μεθόδους. Αυτές οι μέθοδοι ονομάζονται «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)». Ο όρος αυτός αφορά τις μεθόδους εκείνες οι οποίες στηρίζονται στη συνεργατική δράση της UV-B υπεριώδους ακτινοβολίας με οξειδωτικά μέσα όπως το O_3 και το H_2O_2 , ή της ορατής και UV-A ακτινοβολίας με ημιαγωγικά οξειδία όπως το TiO_2 (ετερογενής φωτοκατάλυση) ή το αντιδραστήριο, Fe^{+3}/H_2O_2 , (ομογενής). Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2,8V αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά μέσα για όλες σχεδόν τις οργανικές ενώσεις και είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Η ετερογενής φωτοκατάλυση, η οποία είναι και η μέθοδος που θα μας απασχολήσει, μπορεί να επιφέρει πλήρη οξείδωση οργανικών ρύπων χωρίς περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Στα πλεονεκτήματα της φωτοκατάλυσης συγκαταλέγονται το ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων, η χημική και βιολογική αδράνεια των καταλυτικών ημιαγωγών π.χ. TiO_2 , το σχετικά χαμηλό κόστος των υλικών αυτών, η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίηση τους που μειώνει ακόμα το κόστος της όλης μεθόδου, χωρίς παράλληλα να επιβαρύνει το περιβάλλον περεταίρω με χημικούς ρύπους και η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) προς ενεργοποίηση του καταλύτη.

Ο συνδυασμός της φωτοκατάλυσης με την τεχνολογία μεμβρανών, μπορεί να δώσει περεταίρω ώθηση στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση υδατικών

αποβλήτων. Οι μικροπορώδεις και μεσοπορώδεις ανόργανες μεμβράνες έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον στην επεξεργασία νερού, εξαιτίας της εξαιρετικής τους θερμικής και χημικής σταθερότητας και του πλεονεκτημάτος της επαναχρησιμοποίησής μετά από κάψιμο, σε σύγκριση με τις πολυμερικές. Μεταξύ των φωτοκαταλυτών εξέχουσα θέση κατέχει η TiO_2 , που αντιμετωπίζει δραστικά τα βασικά μειονέκτηματα των τεχνολογιών μεμβράνης που είναι η παραγωγή τοξικού συμπυκνώματος και οι επικαθίσεις. Ελάχιστες είναι οι ευρεσιτεχνίες που περιγράφουν λειτουργία αντιδραστήρων με χρήση μεμβράνης ταυτόχρονα ως φωτοκαταλυτικό και διηθητικό μέσο και σε όλες τις περιπτώσεις, η μεμβράνη φέρει μόνο μία φωτοκαταλυτικά ενεργή επιφάνεια.

Ένας φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας μεμβράνης, που να μπορεί να εκμεταλλευτεί επιτυχώς τόσο τα πλεονεκτήματα της χρήσης των μεμβρανών όσο και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για τον καθαρισμό νερού έχει κατασκευαστεί και παντενταριστεί στο Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος και λειτουργεί σε εργαστηριακή κλίμακα.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η βελτιστοποίηση του υπάρχοντος αντιδραστήρα. Αυτή η προσπάθεια περιλάμβανε αρχικά την μελέτη και κατανόηση των νανοϋλικών και των φωτοκαταλυτικά ενεργών μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν για τον επιτυχή καθαρισμό νερού μέσω ταυτόχρονης εφαρμογής φωτοκατάλυσης και διήθησης. Στη συνέχεια ακολούθησε ο σχεδιασμός ενός αναβαθμισμένου και βελτιστοποιημένου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα μεμβράνης, ο οποίος θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για καθαρισμό νερού σε περιοχές εκτός δικτύου, διαχειριζόμενος πολύ μεγάλες παροχές ημερησίως. Στόχος ήταν επίσης η ενεργειακή αυτονομία του αντιδραστήρα, γεγονός που οδήγησε σε έναν καινοτόμο σχεδιασμό με χρήση και εκμετάλλευση της τεχνολογίας των οπτικών ινών. Παράλληλα με το σχεδιασμό, κατασκευάστηκε προγραμματιστικός κώδικας, ο οποίος υπολογίζει τις πτώσεις πιέσεων που δημιουργούνται κατά μήκος των μεμβρανών, ώστε να βελτιστοποιηθεί η γεωμετρία και να υπάρξει στοιχειώδης έλεγχος αντοχής των υλικών.

1. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1.1 Γενική εισαγωγή

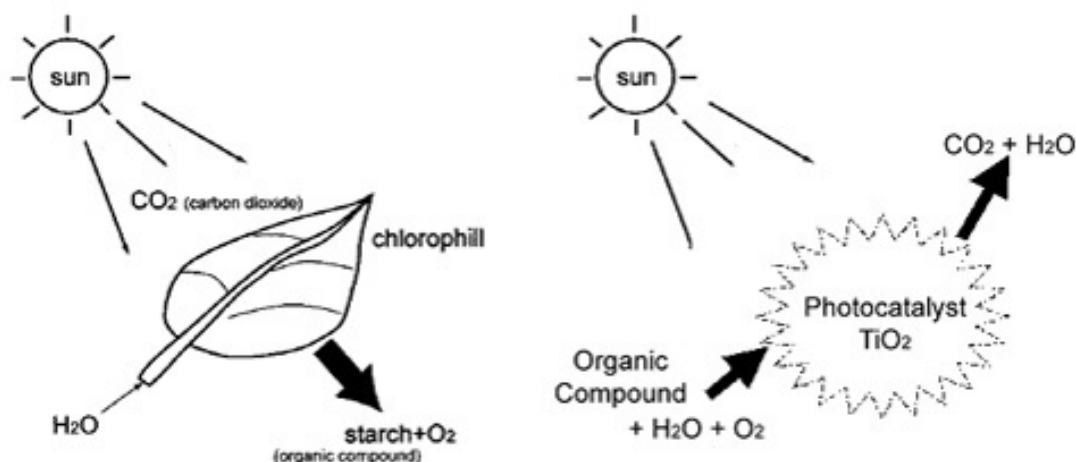
Τα τελευταία 15 χρόνια το επιστημονικό και μηχανικό ενδιαφέρον της εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης έχει αυξηθεί εκθετικά. Η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει εφαρμοστεί σε μία ποικιλία περιβαλλοντολογικών προβλημάτων όπως ο καθαρισμός του νερού και του αέρα. Επίσης, έχει αποδειχτεί ότι είναι χρήσιμη για την καταστροφή μικροοργανισμών (όπως βακτήρια, ιούς), για την απενεργοποίηση των καρκινικών κυττάρων, για τον έλεγχο της οσμής, για την φωτοδιάσπαση του νερού προς παραγωγή αέριου υδρογόνου, για τη σταθεροποίηση του αζώτου και για τον καθαρισμό των λιπαρών κηλίδων. [10]

Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ΠΟΜΑ, η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα [11]:

- I. Χρησιμοποιεί χαμηλής ενέργειας υπεριώδες φως με τους ημιαγωγούς να δρουν ως φωτοκαταλύτες και οδηγεί σε πλήρη ανοργανοποίηση των ρύπων σε περιβαλλοντικά μη επιβλαβείς ενώσεις.
- II. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις καθιστούν εφικτή την καταστροφή των μη βιοαποδομήσιμων πυρίμαχων ρύπων.
- III. Ενώ οι καταλυτικές διαδικασίες κανονικά απαιτούν υψηλή θερμοκρασία ή υψηλή πίεση, η φωτοκαταλυτική οξειδωση είναι μία υποσχόμενη τεχνική για πολλούς σκοπούς λόγω της ικανότητάς της να λειτουργεί στις -ή και ελαφρώς πάνω- συνθήκες περιβάλλοντος.

Η φωτοκατάλυση ορίζεται ως η «επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης υπό την παρουσία καταλύτη». Ένας καταλύτης δεν αλλάζει, τροποποιείται ή καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης. Ο ορισμός περιλαμβάνει φωτοευαισθητοποίηση, μια διαδικασία στην οποία μία φωτοχημική μεταβολή λαμβάνει χώρα σε μία μοριακή ουσία ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας από μια άλλη μοριακή ουσία που ονομάζεται φωτοευαισθητοποιητής. [12]

Η χλωροφύλλη των φυτών είναι ένας τύπος φωτοκαταλύτη. Η φωτοκατάλυση μπορεί εύκολα να συγκριθεί με τη φωτοσύνθεση. Όπως η χλωροφύλλη απορροφά το ηλιακό φως για να μετατρέψει το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα σε οξυγόνο και γλυκόζη, η φωτοκατάλυση δημιουργεί ισχυρό οξειδωτικό μέσο για να διασπάσει κάθε οργανική ύλη σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, υπό την παρουσία φωτοκαταλύτη, φως και νερού.



Εικόνα 1.1- Αναλογία φωτοκατάλυσης - φωτοσύνθεσης

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων, (κυρίως OH^*) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου 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). [13]

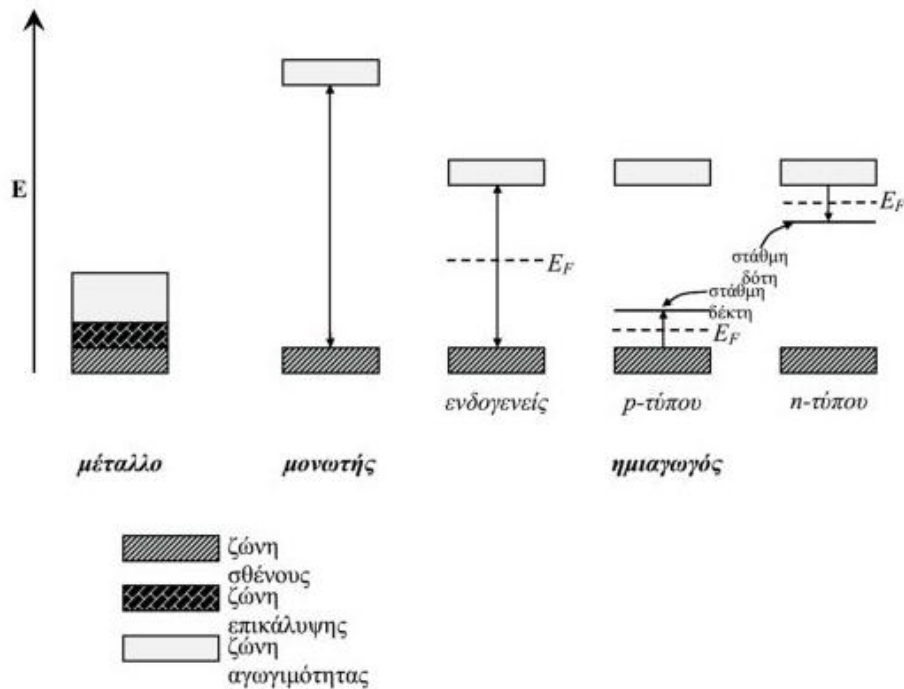
1.2 Φωτοκαταλύτες

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Κατά κανόνα είναι ημιαγωγοί.

1.2.1 Ημιαγωγοί

Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία των στερεών, τα κρυσταλλικά υλικά παρουσιάζουν ενεργειακό διάγραμμα που χαρακτηρίζεται από τη παρουσία ενεργειακών ζωνών. Κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία σημαντικό ρόλο έχουν οι υψηλότερα κατειλημμένες και οι χαμηλότερα κενές ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (E_{VB}) (valence band) ενώ η χαμηλότερα κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (E_{CB}) (conduction band) και ανάμεσα σ' αυτές πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Στους ημιαγωγούς και στους μονωτές οι δύο ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ένα χάσμα, κενό από ενεργειακές στάθμες, που ονομάζεται ζώνη χάσματος ή απαγορευμένη ζώνη (bandgap). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των άκρων της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους ονομάζεται ενέργεια ζώνης χάσματος ή ενεργειακό χάσμα (E_g) (bandgap energy), και αποτελεί το βασικό κριτήριο για την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να δοθεί από το περιβάλλον στο σύστημα ώστε ηλεκτρόνια να

μεταπηδήσουν από τη μία ζώνη στην άλλη. Αντιθέτως για τα μέταλλα δεν υπάρχει η ζώνη χάσματος επειδή δύο ζώνες αλληλοκαλύπτονται (Εικόνα 1.2). [14,16]



Εικόνα 1.2– Ενεργειακό διάγραμμα και μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου).

Στα μέταλλα, οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες οπότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων στις κενές στάθμες είναι αυτόματη. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς λόγω της ύπαρξης της απαγορευμένης ζώνης (το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4 eV), σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από την ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό είναι δυνατόν να συμβεί εφόσον υπάρξει μια θερμική διέγερση με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος. Παράλληλα, με την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια κενή θέση στη ζώνη σθένους που καλείται οπή (hole) και είναι θετικά φορτισμένη. Όπως ισχύει για τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας έτσι και οι οπές της ζώνης σθένους είναι φορείς αγωγιμότητας, αφού, η εξουδετέρωσή τους από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με μετακίνηση τους στην αντίθετη κατεύθυνση. Στη περίπτωση που οι ημιαγωγοί δεν έχουν προσμίξεις (doping) η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (n) είναι ίση με την συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (p). Οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ενδογενείς (intrinsic semiconductors) (Εικόνα 1.2). [15,16]

Υπάρχουν όμως και οι εξωγενείς ημιαγωγοί στους οποίους οι στάθμες ενέργειας, που δημιουργούνται από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο (π.χ. μερικά ανοιγμένο 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 σε p-τύπου ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου, ηλεκτρόνια ή οπές αντίστοιχα.

Στους η-ημιαγωγούς, η περίσσεια αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες δοτών, που προκαλούνται από ατέλειες ή προσμίξεις, και βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης ενός δότη μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ελεύθερα πλέον ηλεκτρόνια (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τις θερμικά παραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους (φορείς μειονότητας). Έτσι, η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου [17]. Στους p-ημιαγωγούς, η έλλειψη αρνητικών φορέων φορτίου οφείλεται σε ενεργειακές στάθμες αποδεκτών (acceptor level) (Εικόνα. 1.2) που βρίσκονται σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν εύκολα από τη ζώνη σθένους στη στάθμη αποδέκτη, 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 τώρα οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου (φορείς πλειονότητας).

1.2.2 Διέγερση ημιαγωγών μέσω φωτεινής ακτινοβολίας

Όπως αναφερθήκε, η θερμική διέγερση είναι ένας μηχανισμός παραγωγής ευκίνητων φορέων φορτίου. 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 $0.026 \text{ eV} (=kT)$. Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και μέσω οπτικής διέγερσης δηλαδή με την απορρόφηση ενός φωτονίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους ελεύθερου ηλεκτρονίου (e_c) στη ζώνη αγωγιμότητας και μιας ελεύθερης οπής (h_g^+) στη ζώνη σθένους. Οι φωτοδημιουργούμενοι αυτοί φορείς συνεισφέρουν στην αύξηση της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων και επομένως στην αύξηση της αγωγιμότητας. Για να επιτευχθεί η φωτοδιέγερση απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος, E_g , δηλαδή :

$$h * v \geq E_g$$

Το μήκος κύματος του φωτονίου που αντιστοιχεί στη ενέργεια ζώνης χάσματος λ_g , μπορεί να υπολογιστεί από την:

$$\lambda_g(nm) = \frac{h * c}{E_g(eV)}$$

Επομένως, μήκη κύματος μεγαλύτερα από το λ_g δεν απορροφούνται από τον ημιαγωγό, ενώ σε μήκη κύματος μικρότερα από το λ_g , τα φωτόνια απορροφούνται μέσα σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του. Μέσα στον ημιαγωγό, η απόσβεση του φωτός ακολουθεί τον εκθετικό νόμο [18] :

$$I = I_0 * \exp(-al)$$

Όπου I_0 είναι η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας σε βάθος l εντός ενός υλικού, α είναι ο συντελεστής απορρόφησης (η τιμή του είναι το αντίστροφο του βάθους διείσδυσης). Για το TiO_2 , το α έχει την τιμή $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320nm, και δείχνει ότι φως μήκους κύματος 320nm απορροφάται σε βάθος $l=0,348 \times 10^{-4} \text{ cm}$. Κοντά στο όριο, η τιμή του α αυξάνεται με αύξηση της ενέργειας των φωτονίων.

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι ένα κριτήριο στην επιλογή ενός ημιαγωγού για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, είναι να απορροφά σε μεγάλο εύρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας έτσι ώστε να αξιοποιείται όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας.

1.2.3 Κριτήρια επιλογής φωτοκαταλύτη

Ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι:

- φωτοενεργός
- να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- βιολογικά και χημικά αδρανής
- φωτοσταθερός
- χαμηλού κόστους
- μη τοξικός

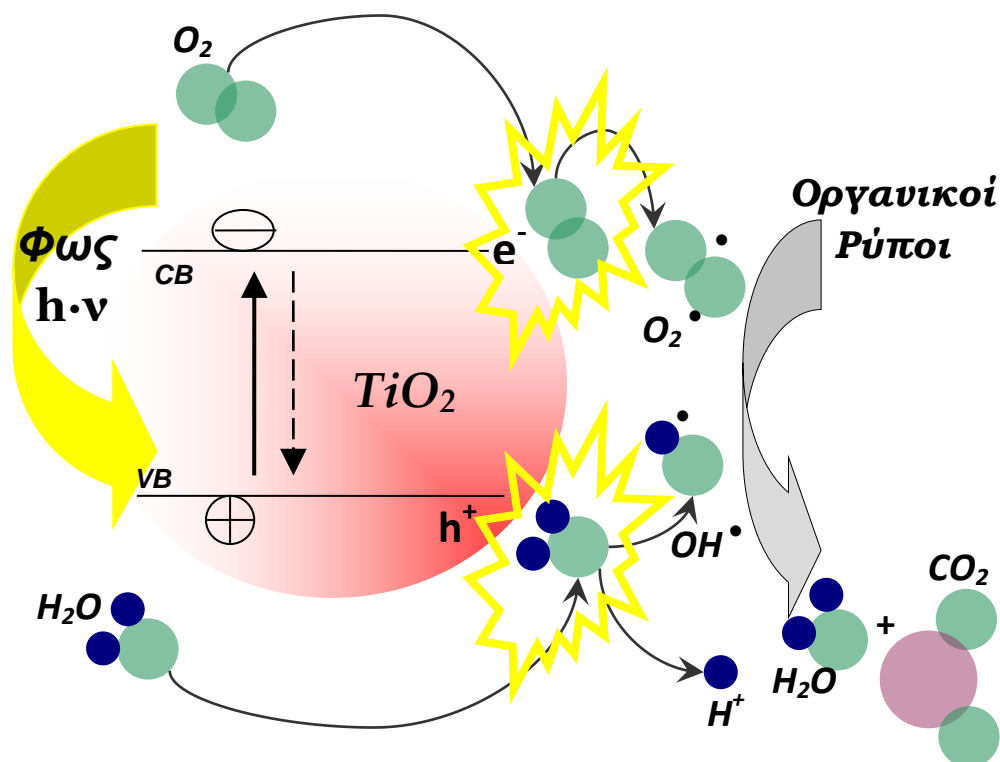
Διάφορα απλά οξείδια και σουλφίδια ημιαγωγών έχουν αρκετή ενέργεια για να προάγουν ή να καταλύσουν ένα μεγάλο αριθμό χημικών αντιδράσεων περιβαλλοντολογικού ενδιαφέροντος. Αυτοί οι ημιαγωγοί περιλαμβάνουν τα TiO_2 (διοξείδιο του τιτανίου), WO_3 (τριοξείδιο του βολφραμίου), $SrTiO_3$ (τιτανικό στρόντιο), Fe_2O_3 (οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου), ZnO (οξείδιο του ψευδαργύρου) και ZnS (θειούχος ψευδάργυρος). Μεταξύ αυτών των ημιαγωγών, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ή το τροποποιημένο TiO_2 είναι ο πιο κοινά χρησιμοποιούμενος καταλύτης για τη φωτοκαταλυτική οξειδωση υδατικών και αέριων ρύπων. Το TiO_2 είναι εξαιρετικά φωτοδραστικό, πολύ σταθερό στη φωτοδιάβρωση και τη χημική διάβρωση, βιολογικά και χημικά αδρανές, μη τοξικό, με καλό ποσοστό προσρόφησης/εκρόφησης αντιδρώντων (ιδιαιτέρως οξυγόνο) και φτηνό. Η μελέτη των φυσικοχημικών αρχών της διεπαφής ημιαγωγού-υγρού έδειξαν ότι η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου για καθαρισμό λυμάτων είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για μικρές συγκεντρώσεις ρύπου.

Τα αρχικά κριτήρια για καλούς φωτοκαταλύτες-ημιαγωγούς που έχουν σκοπό τη διάσπαση οργανικών ενώσεων είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους $H_2O/^*OH$ να βρίσκεται στην περιοχή χάσματος του υλικού και οι ημιαγωγοί να είναι σταθεροί για μεγάλες χρονικές περιόδους. Τα σουλφίδια μετάλλων είναι ακατάλληλα για τις απαιτήσεις σταθερότητας του ημιαγωγού γιατί υφίστανται φωτοανοδική διάβρωση, ενώ οι πολυμορφίες του οξειδίου του σιδήρου ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$) δεν είναι κατάλληλοι ημιαγωγοί, παρόλο που είναι φτηνοί και που έχουν υψηλά ενεργειακά χάσματα, επειδή υφίστανται φωτοκαθοδική διάβρωση. [11]

Το TiO_2 σε μορφή ανατάση εμφανίζεται να είναι ο πιο φωτοδραστικός και πρακτικός ημιαγωγός για περιβαλλοντολογικές εφαρμογές όπως ο καθαρισμός νερού, η επεξεργασία αποβλήτων, ο έλεγχος των βλαβερών αποβλήτων, ο καθαρισμός αέρα και η απολύμανση νερού. Το ZnO φαίνεται καλό υποκατάστατο του TiO_2 . Ωστόσο, το ZnO είναι ασταθές με αμφίβολη διάλυση και δίνει Zn(OH)_2 πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου του ZnO και έτσι ο καταλύτης οδηγείται σε απενεργοποίηση με το πέρασμα του χρόνου.

1.3 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

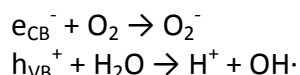
Η φωτοκατάλυση αποτελεί άλλη μία μορφή κατάλυσης (όπως για παράδειγμα η ενζυμική και η θερμική) και η περιγραφή της θα πρέπει να αντιστοιχεί στη γενικότερη θεώρηση του φαινομένου της κατάλυσης. Το γενικό περίγραμμα του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης φαίνεται στην Εικόνα 1.3:



Εικόνα 1.3– Γραφική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικού ρύπου στην επιφάνεια ενός νανοκρυσταλλικού σωματιδίου τιτανίου. (VB: ζώνη σθένους, CB: ζώνη αγωγιμότητας).

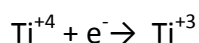
Η έναρξη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (πρόκειται για το φωτοκαταλύτη που θα μας απασχολήσει), γίνεται με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($E_{h\nu} \geq E_g = 3.2 \text{ eV} \Rightarrow \lambda \leq 387.5 \text{ nm}$). Ως αποτέλεσμα αυτής της διέγερσης, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του

ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορτισμένων (φωτοεπαγόμενων) φορτίων: φωτοηλεκτρόνια (e_{CB}^-) στη ζώνη αγωγιμότητας CB και θετικές οπές (h_{VB}^+) στη ζώνη σθένους VB, αντίστοιχα). Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να ανασυνδυαστούν (recombination) μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική είτε να «ταξιδέψουν» στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου οπού μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες [μοριακό οξυγόνο (διοξυγόνο)] και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα (νερό) σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις [16]:

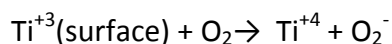


Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η αποικοδόμηση δεν γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια. Ωστόσο, τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Όπως ήταν ωστόσο αναμενόμενο, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις. Μάλιστα, τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με την παρουσία ή απουσία νερού, υποδεικνύοντας ότι η ελεύθερη ρίζα που ενδεχομένως εμπλέκεται σε αυτές τις αποστάσεις είναι η ανιονική ρίζα του οξυγόνου O_2^- .

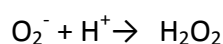
Αναλυτικά η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι η ακόλουθη: Τα ηλεκτρόνια (e^-) τα οποία έχουν διεγερθεί στη στοιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{+4} στο κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση [16,19]:



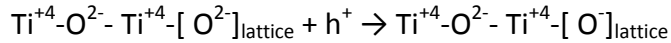
Τα επιφανειακά κατιόντα Ti^{+3} αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια O_2 προς τον σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων (O_2^-) σύμφωνα με την αντίδραση:



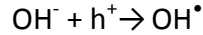
Το O_2^- έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του αγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σύμφωνα με την αντίδραση:



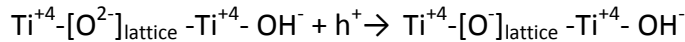
Από την άλλη πλευρά, οι θετικές οπές (h^+) οι οποίες έχουν σχηματιστεί στην ζώνη σθένους του ημιαγωγού μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος (lattice) σύμφωνα με την αντίδραση:



είτε με τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (OH⁻):



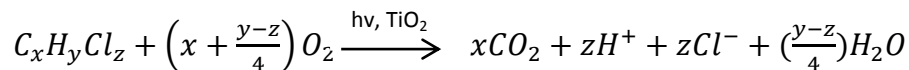
Επίσης, οι θετικές οπές μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα (OH⁻) σε πλεγματικό οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια:



Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται από δύο κυρίως διεργασίες: τον αποδοτικό διαχωρισμό των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών. Η ρύθμιση αυτών των παραγόντων δύναται να προκαλέσει κατακόρυφη αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική. Τέτοιες ρυθμίσεις προκαλούνται με τον έλεγχο στο τρόπο παρασκευής (επιφανειακά χαρακτηριστικά) και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου, τη χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος και το περιορισμό απενεργοποίησης του καταλύτη.

Σημαντικός παράγοντας είναι η ύπαρξη των κατάλληλων δεσμευτών (scavengers). Αν δεν υπάρχουν οι κατάλληλοι, η αποθηκευμένη ενέργεια διασκορπίζεται μέσα σε λίγα νανοδευτερόλεπτα από ανασυνδυασμό. Η παρουσία κατάλληλου σαρωτή μπορεί να παγιδεύσει τα ηλεκτρόνια ή τις οπές, να εμποδίσει τους ανασυνδυασμούς και να επιτευχθούν τελικά οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Η γενική στοιχειομετρία λοιπόν μιας ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης ενός γενικώς χλωριωμένου υδρογονάνθρακα προς πλήρη αποικοδόμηση του, μπορεί να γραφτεί ως εξής [11]:



2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

2.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Το χημικό στοιχείο τιτάνιο (titanium) είναι πολύ ανθεκτικό, αργυρόλευκο, όλκιμο μέταλλο μικρής πυκνότητας. Ο ατομικός αριθμός του είναι 22 και η σχετική ατομική μάζα του 47.867. Το χημικό του σύμβολο είναι "Ti" και ανήκει στην ομάδα 4 του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 4, στο d-block και στην πρώτη κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει θερμοκρασία τήξης 1668° C και θερμοκρασία βρασμού 3287° C. [20]



Εικόνα 2.1- Κρυσταλλική ράβδος τιτανίου [20]

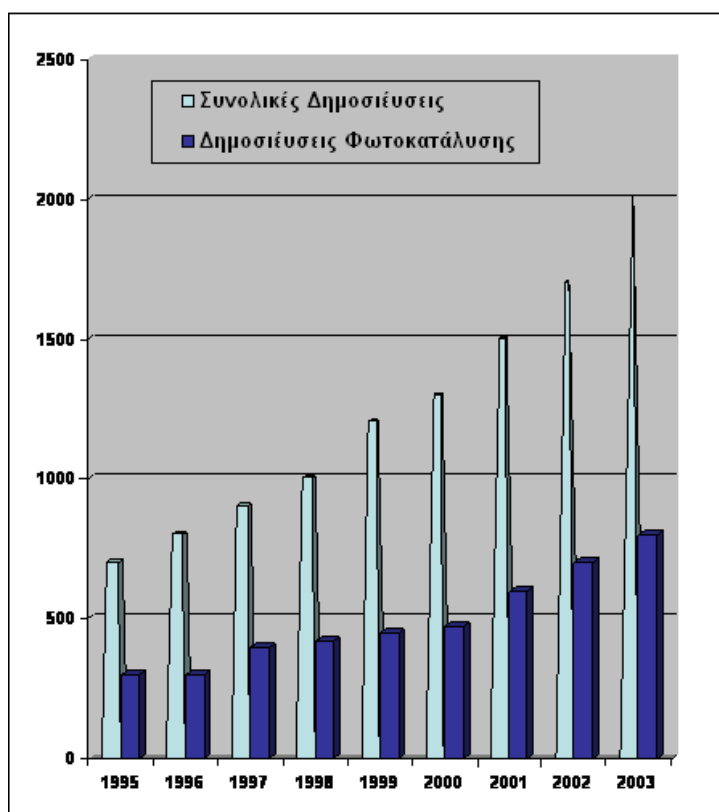
Το τιτάνιο είναι το 9ο πιο άφθονο στοιχείο και αποτελεί περίπου το 0,6 % w/w του στερεού φλοιού της Γης. Βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα έμβια όντα, τα πετρώματα, τα υδατικά συστήματα και τα εδάφη.

Εμφανίζεται στη φύση πάντα ενωμένο και στα ορυκτά του υπάρχει συνήθως οξυγόνο αλλά και αλκαλιμέταλλα, μέταλλα αλκαλικών γαιών, σίδηρος, μαγγάνιο, χαλκός, πυρίτιο κ.ά.

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα από τα πιο βασικά υλικά στην καθημερινή μας ζωή. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορα είδη χρωμάτων, καλλυντικών και τροφίμων. Στις μέρες μας, η ετήσια κατανάλωση διοξειδίου τιτανίου στον πλανήτη υπερβαίνει τα τρία εκατομμύρια τόνους. Είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου, με ενεργειακό χάσμα από 3 έως 3.2 eV. Έτσι για τη διέγερση του, απαιτείται ακτινοβολήση στο υπεριώδες. Η E_f του TiO_2 βρίσκεται 1.6

eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας ($E_{CB}-E_F=1.6$ eV). Η παρουσία επιφανειακών ατελειών δομής (κενές θέσεις οξυγόνου) συντελεί στην δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα (in-gap), περίπου στα 1-1.4 eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας [21]. Αυτές οι καταστάσεις εξηγούν τις "ουρές" οι οποίες εμφανίζονται στο φάσμα UV-Vis (οι καλούμενες και "ουρές" Urbach) [22] ενώ συγχρόνως επηρεάζουν και την συμπεριφορά του ημιαγωγού σε διάφορες εφαρμογές [23].

Το TiO_2 ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει την ικανότητα να αποσυνθέτει ρύπους, δυσώδεις χημικές ουσίες, τοξικές χημικές ουσίες, βακτήρια, κ.λ.π. Για παράδειγμα τα οργανικά συστατικά των χρωμάτων αποσυντίθενται ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης (φαινόμενο *paint-chalking*). Πρόσφατα, η εφαρμογή αυτή έχει επικεντρωθεί στην αποικοδόμηση υγρών (π.χ. αζωχρώματα) και αέριων ρύπων (π.χ. πτητικές οργανικές ενώσεις VOCs), που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος [24]. Η σπουδαιότητα της χρήσης του διοξειδίου του τιτανίου για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές την τελευταία δεκαετία πιστοποιείται από τον μεγάλο αριθμό επιστημονικών δημοσιεύσεων μ' αυτόν τον σκοπό (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2– Ραγδαία αύξηση των επιστημονικών δημοσιεύσεων του TiO_2 από το 1995 έως το 2003.[25]

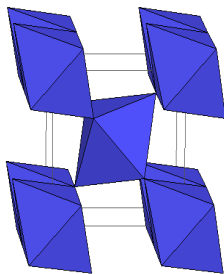
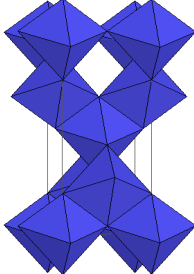
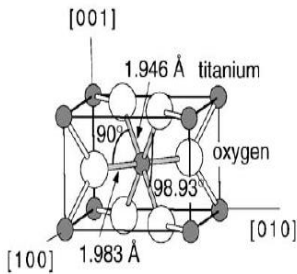
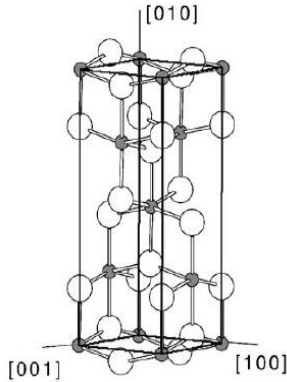
Το TiO_2 βρίσκεται συνήθως σε μορφή σκόνης λευκού χρώματος, η οποία είναι χημικώς αδρανής, μη τοξική και φιλική προς το περιβάλλον. Παρασκευάζεται εύκολα σε μεγάλες ποσότητες και η προμήθεια της παρουσιάζει χαμηλό κόστος. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν το TiO_2 έναν από τους πιο σημαντικούς από πρακτική άποψη ημιαγωγούς.

Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις κύριες δομές πολυμορφισμού που παρουσιάζουν διαφορετική διεύθυνση των ατόμων στο χώρο: ανατάση (anatase) ρουτιλίου (rutile) και μπρουκίτη (brookite). Στις δυο πρώτες μορφές που αναφέραμε οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί ενώ στον μπρουκίτη, ορθορομβικοί. Οι συνηθέστερες δομές είναι του ανατάση και του ρουτιλίου [26]. Υπάρχουν βέβαια αυξανόμενες αποδείξεις που προτείνουν ότι ο ανατάσης είναι πιο ενεργός από το ρουτίλιο για την οξειδωτική φωτοκαταλυτική αντίδραση.

Το TiO_2 έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δρα δηλαδή τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά *Brönstead-Lowry* (δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων H^+). Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι να ενυδατώνεται πολύ εύκολα.

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και σχεδιάγραμμα δομής για τον ανατάση και το ρουτίλιο.

Πίνακας 2.1– Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες και σχεδιαγράμματα δομής ρουτιλίου και ανατάση [27].

	Ρουτίλιο	Ανατάσης
Ενεργ. Χάσμα (E_g):	3.02 eV	3.23 eV
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ΔG°_f :	-212.6 kcal·mol ⁻¹	-211.4 kcal·mol ⁻¹
Ευκινήσια ηλεκτρονίων κατά Hall:	0.1 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	4-20 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
Πυκνότητα ρ (25°C):	4.250 g·cm ⁻³	3.894 g·cm ⁻³
Δείκτης διάθλασης: (633nm)	2.8	2.5
Απόσταση δεσμού Ti-O:	1.959Å	1.917Å
Συμβολισμός συμμετρίας Θεωρίας Ομάδων:	<i>P4₂/mnm</i>	<i>I4/amd</i>
Δομή πλήρωσης χώρου (filled space): (Τα οκτάεδρα συμβολίζουν στο χώρο τη δομή TiO_6)		
Σχετική Ατομική Θέση:		

2.2 Ακίνητοποίηση TiO_2 - Παρασκευή λεπτών νανοκρυσταλλικών υμενίων

Πολλές μελέτες που σχετίζονται με τις αντιδράσεις φωτοδιάσπασης έχουν διεξαχθεί χρησιμοποιώντας αιωρήματα κονιοποιημένου TiO_2 (συνήθως Degussa P25) σε μολυσμένο υδατικό διάλυμα. Η χρήση του TiO_2 ως αιώρημα είναι κάπως αποτελεσματική λόγω της μεγάλης ενεργής επιφάνειας του καταλύτη που είναι διαθέσιμη για αντίδραση. Κυρίως χρησιμοποιούνται ~0.1 wt % πηκτώματα σωματιδίων του TiO_2 , ολικού μεγέθους 0.1-30nm ανάλογα με την πηγή. Κάποιοι ερευνητές έχουν αναπτύξει ακόμη και πιλοτικής κλίμακας συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με χρήση TiO_2 ως υδατικό εναίωρημα.

Ωστόσο, η χρήση των αιωρημάτων απαιτεί το διαχωρισμό και την ανακύκλωση του εξαιρετικά λεπτού διαλύτη από το επεξεργασμένο διάλυμα. Αυτό είναι συνήθως μία ενοχλητική, χρονοβόρα, ακριβή διαδικασία, η οποία επιβαρύνει το συνολικό κεφάλαιο και το κόστος λειτουργίας της μονάδας. Επιπλέον, η κόνις TiO_2 εύκολα δημιουργεί συσσωματώματα στο υδατικό διάλυμα, χάνοντας έτσι τη δραστηριότητά της. Ένα άλλο πρόβλημα είναι ότι το βάθος διείσδυσης του υπεριώδους φωτός είναι πολύ μικρό στο αδιαφανές αιώρημα τιτανίας, εξ' αιτίας της ισχυρής απορρόφησης της από τον καταλύτη και των διαλυμένων ρύπων και ως εκ τούτου η περιοχή φωτισμού του καταλύτη παραμένει περιορισμένη. [28]

Προκειμένου να αποφθεχθεί η διαδικασία διαχωρισμού, ο καταλύτης μπορεί να σταθεροποιηθεί πάνω σε ένα σταθερό στερεό υπόστρωμα. Όταν ο καταλύτης είναι ακίνητοποιημένος, υπάρχει εγγενώς μία μείωση της ενεργής επιφάνειας που είναι διαθέσιμη για αντίδραση. Επιπροσθέτως, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού και το συνολικό ποσοστό μπορεί να περιορισθεί λόγω της μεταφοράς μάζας του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη και έτσι η ολική αφαιρετική αποδοτικότητα μειώνεται. Ο φωτοκαταλύτης μπορεί να επιστρωθεί σε διάφορα υποστρώματα, όπως τα τοιχώματα του αντιδραστήρα, μία μήτρα υποστήριξης, ή το περίβλημα της πηγής φωτός.

Πολλές διαφορετικές μέθοδοι για την ακίνητοποίηση του TiO_2 σε σταθερό υπόστρωμα έχουν ερευνηθεί και παρατίθενται στον πίνακα 2.2. Παραδείγματος χάριν συνήθης είναι η μέθοδος εβάπτισης-απόσυρσης τιτανίας ακολουθούμενη από ξήρανση και πύρωση, δεδομένου ότι είναι απλή, χαμηλού κόστους και αποτελεσματική. Ωστόσο, για να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο υμένιο, η διαδικασία επίστρωσης πρέπει να επαναληφθεί πολλές φορές για να δημιουργήσει κάποια σημαντική επικάλυψη.

Μέθοδος Ακίνητοποίησης	Επικαλυμμένο υπόστρωμα
Επικάλυψη εμβάπτισης-απόσυρσης (dip-coating)	μικροσφαιρίδια γυαλιού, γυάλινη σωλήνωση, γυάλινη πλάκα, ίνες γυαλιού, επικαλυμμένο γυαλί με οξείδιο του κασσίτερου, χαλαζίας, πήγμα πυριτίου, άμμος, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, πολυαιθυλένιο
Μέθοδος Λύματος-Πηκτής (sol-gel)	χαλαζίας, οπτικές ίνες, γυάλινα μικροσφαιρίδια, πήγμα πυριτίου, γυάλινο πλακίδιο, επικαλυμμένο γυαλί με οξείδιο κασσιτέρου
Ηλεκτροχημική οξείδωση	Τιτάνιο
Θερμική οξείδωση	Τιτάνιο: κράμα τιτανίου
Ανοδίωση του $TiCl_3$	Γυαλί οξειδίου κασσιτέρου, Ti, Au και Pt
Ηλεκτροφορητική επικάλυψη	ανοξειδωτος χάλυβας, τιτάνιο, κράμα τιτανίου, γυαλί οξειδίου κασσιτέρου

Πίνακας 2.2- Μέθοδοι ακίνητοποίησης διοξειδίου του τιτανίου και υποστρώματα υποστήριξης που επικαλύφθηκαν.[29]

Ένα υμένιο χαρακτηρίζεται ως νανοκρυσταλλικό, όταν το μέγεθος των σωματιδίων (κόκκων) που το συνθέτουν κυμαίνεται μέσα στο εύρος 1-100nm. Τα νανοκρυσταλλικά υμένια TiO_2 αποτελούνται από σωματίδια πολύ μικρών διαστάσεων τα οποία μετά την πυροσυσσωμάτωση τους σχηματίζουν συμπαγή στρώματα τα οποία εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες του ημιαγωγού [30]. Για να δημιουργηθεί μια νέα επιφάνεια από «αρχικό» υλικό (bulk) κάποιος δεσμοί του πρέπει να σπάσουν ή να μεταβληθεί η ισχύς τους, επομένως απαιτείται κατανάλωση έργου. Κάθε υμένιο, ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης/παρασκευής και τις συνθήκες απόθεσης παρουσιάζει διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες και χαρακτηρίζεται ως λείο η τραχύ. Η διαφορετική πορεία παρασκευής της πάστας του ημιαγωγού και ο τρόπος εναπόθεσής της σε οποιοδήποτε υπόστρωμα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία υμενίων με ιδιαίτερες και μοναδικές ιδιότητες, κάτι που σημαίνει μεγάλο εύρος πρακτικών εφαρμογών.

Ιδιαίτερως σε νανοκρυσταλλικά υμένια με μέγεθος κόκκων <5nm (σωματίδια μεγέθους Q) εμφανίζονται πολύ μεγάλες αλλαγές στις ιδιότητες του ημιαγωγού, οι οποίες αποδίδονται στο φαινόμενο που καλείται "κβάντωση μεγέθους" (size quantum effect). Η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι το μέγεθος των σωματιδίων του ημιαγωγού είναι πλέον συγκρίσιμο με το κατά *de Broglie* μήκος κύματος των ηλεκτρικών φορέων φορτίου του ημιαγωγού. [31]

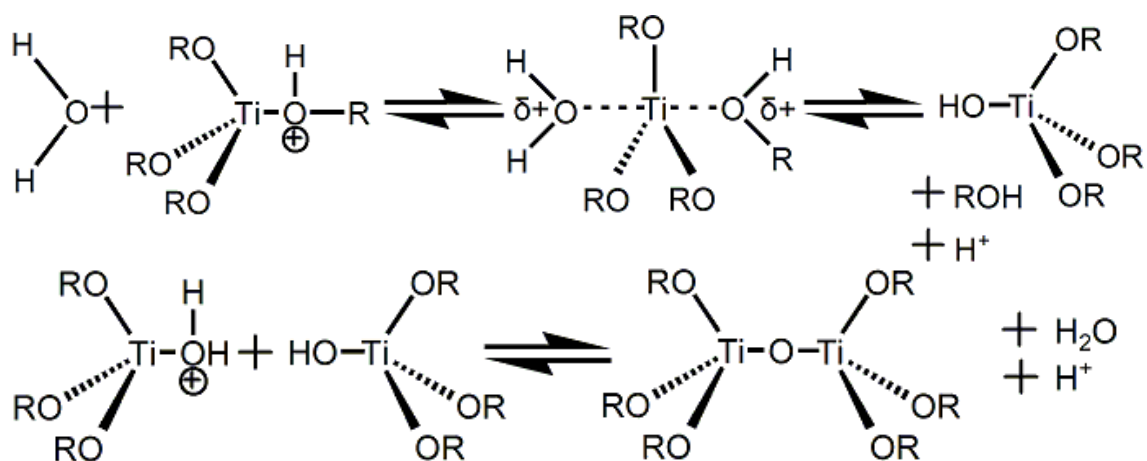
Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι επιφανειακές και φυσικοχημικές διαφορές που διαπιστώνονται ανάμεσα στο αρχικό υμένιο και στα υμένια που προκύπτουν από την εναπόθεση (με τον ίδιο ακριβώς τρόπο) περισσοτέρων στρωμάτων. Αυτή η κατεργασία, η οποία έχει σαν στόχο έχει τόσο την αύξηση της ενεργού επιφάνειας όσο κυρίως την βελτίωση της ομοιογένειας, έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει σημαντικά (μέχρι έναν αριθμό στρωμάτων) την φωτοκαταλυτική απόδοση του ημιαγωγού.

2.3 Η τεχνική sol-gel (λύματος-πηκτής) (Μηχανισμός- Εναπόθεση- Θερμική κατεργασία)

Η δυνατότητα παρασκευής λεπτών και διάφανων υμενίων με απόλυτα ελεγχόμενες συνθήκες με την μέθοδο λύματος πηκτής πραγματοποιείται μέσω της δημιουργίας ενός κolloειδούς διαλύματος (sol) και στην τελικής μετατροπής του σε πηκτή (gel) μέσω διαδοχικών αντιδράσεων υδρόλυσης-συμπύκνωσης. [32]

Η τεχνική λύματος-πηκτής βασίζεται σε συγκεκριμένη γενική πορεία. Αρχικά απαιτείται η παρασκευή ενός ομογενούς διαλύματος μιας προδρόμου ενώσεως. Το διάλυμα αυτό, το οποίο μπορεί να είναι είτε ιοντικό είτε μοριακό, καθιστά δυνατή την ανάμειξη σε ατομική κλίμακα των συστατικών. Η υγρή φάση μπορεί να είναι νερό (υδατικό διάλυμα) ή κάποια αλκοόλη (μη υδατικό διάλυμα) με οργανική αλυσίδα που περιέχει λίγα άτομα άνθρακα. Ο σχηματισμός του λύματος αυτού επιτυγχάνεται με την ρύθμιση των υδρογονιόντων και των υδροξυλιόντων μέσω της ρύθμισης του pH (2-3) με την χρήση κάποιου ισχυρού οξέος (καταλύτης) όπως για παράδειγμα διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού ή νιτρικού οξέος. Η επιλογή του καταλύτη γίνεται με τρόπο ώστε να είναι συμβατός με τον διαλύτη του συστήματος (που μπορεί να είναι νερό, αλκοόλη κτλ), να οξειδώνεται εύκολα, οπότε κατά την θερμική επεξεργασία να μην αφήνει υπολείμματα. Στην συνέχεια της πορείας επέρχεται μετατροπή του διαλύματος σε gel (πηκτή ή πήκτωμα). Εδώ σημαντικό ρόλο παίζει ο έλεγχος παραμέτρων όπως η θερμοκρασία και η διάρκεια της αντίδρασης. Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων αυτών αποτελεί μια εξαιρετικά δύσκολη και σε μεγάλο βαθμό εμπειρική διαδικασία, καθώς οι ιδεατές τιμές των παραμέτρων αυτών αλλάζουν από υλικό σε υλικό ακόμη και από συγκέντρωση σε συγκέντρωση. [33,34]

Τα δύο παραπάνω στάδια μπορούν να περιγραφούν από δύο όξινες καταλυόμενες αντιδράσεις: μια υδρόλυση (hydrolysis) και μια συμπύκνωση (condensation) (Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3– Μηχανισμός όξινά καταλυόμενης: υδρόλυσης (πάνω) και συμπύκνωσης (κάτω).

Είναι σημαντικό ότι η αντίδραση συμπύκνωσης δεν ακολουθεί την αντίδραση υδρόλυσης, καθώς τα δύο στάδια μπορούν να συμβαίνουν ταυτόχρονα. Έτσι δημιουργείται μια ανόργανη αλυσίδα επαναλαμβανόμενων δομικών ομάδων τιτανίου-οξυγόνου. Το μέγεθος της αλυσίδας αυτής καθορίζει το μέγεθος του

νανοσωματιδίου τιτάνιας και κατ' επέκταση τις ιδιότητες και την απόδοση του ημιαγωγού. Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι ταχύτατες και σχεδόν ποσοτικές, ολοκληρώνονται σε κλάσματα δευτερολέπτου, δίνοντας ένα λευκό ίζημα TiO_2 , χωρίς σαφή δομικά χαρακτηριστικά.

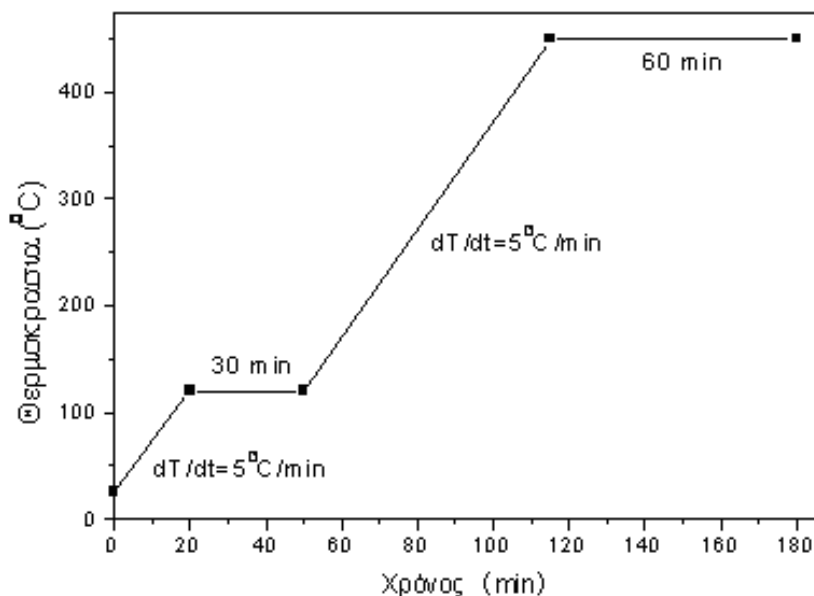
Ακολουθεί η μορφοποίηση-εναπόθεση του gel, πάνω στο υπόστρωμα με διάφορες τεχνικές (dip-coating, doctor-blade, spin-coating) με αποτέλεσμα την διαμόρφωση των επιφανειακών χαρακτηριστικών του υμενίου. Για την παρασκευή λεπτών διάφανων υμενίων επιλέγεται συχνά η μέθοδος της τεχνικής εβάπτισης-απόσυρσης (dip-coating). Η τεχνική αυτή περιγράφεται ως η διεργασία κατά την οποία το υπόστρωμα (ύαλος μικροσκοπίου) βυθίζεται σε υγρό (sol) και στην συνέχεια ανασύρεται με αυστηρά καθορισμένη ταχύτητα. Ανάλογα με την σταθερότητα του sol η ανάσυρση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ταχύτητα με την οποία ανασύρεται το δείγμα και το ιξώδες του διαλύματος καθορίζουν το πάχος του υμενίου. Για περιοχές ταχυτήτων που τα ρευστά παρουσιάζουν Νευτώνεια συμπεριφορά, το πάχος του υμενίου υπολογίζεται από την εξίσωση Landau-Levich [35,36]:

$$d = 0,94 \frac{(\eta u)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

όπου d το πάχος του υμενίου, u η ταχύτητα ανάσυρσης, η το ιξώδες του διαλύματος sol, γ_{LV} η επιφανειακή τάση υγρού-αερίου, ρ η πυκνότητα του διαλύματος sol και g η επιτάχυνση της βαρύτητας. Αφού η ταχύτητα ανάσυρσης είναι η σημαντική παράμετρος για το πάχος του σχηματιζόμενου υμενίου, επιβάλλεται η ρύθμιση και ο απόλυτος έλεγχος των συνθηκών αυτών.

Η θερμική κατεργασία του gel αποτελεί το τελευταίο στάδιο της τεχνικής sol-gel για την παρασκευή του τελικού προϊόντος. Κατά τη διάρκεια αυτής λαμβάνουν χώρα οι εξής διεργασίες:

Αρχικά εξατμίζεται ο διαλύτης σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την συρρίκνωση του sol (geling) και το πλησίασμα των κolloειδών σωματιδίων. Ακολουθεί η γήρανση (ageing) του sol με άμεση συνέπεια την ανάπτυξη δεσμών μεταξύ γειτονικών σωματιδίων τιτάνιας. Κατά την πορεία της θερμικής κατεργασίας επιτυγχάνεται η καύση του οργανικού τροποποιητή και των υπολειμμάτων του διαλύτη. Η καύση αποτελεί σημαντική παράμετρο για την ρύθμιση του πορώδους και είναι υπεύθυνη για την τελική εικόνα του υμενίου. Επίσης απομακρύνεται ανθρακικό υπόλειμμα με τη μορφή CO_2 αποτέλεσμα να διατηρούνται αναλλοίωτες οι ημιαγωγικές ιδιότητες του TiO_2 . Κατά την θερμική κατεργασία του υμενίου λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης του ημιαγωγού (υπεύθυνη για τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες-ικανότητες του) και η πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων με σύζευξη γειτονικών νανοκρυσταλλιδίων.



Εικόνα 2.4– Διάγραμμα θερμικής κατεργασίας υμενίων διοξειδίου του τιτανίου.

Κάθε μία από τις παραπάνω διεργασίες συμβάλλει με το ίδιο βάρος στην τελική ποιότητα του υμενίου. Ο ρυθμός θέρμανσης, η μέγιστη θερμοκρασία και τα ενδιάμεσα θερμικά «σκαλοπάτια» επιταχύνουν ή επιβραδύνουν τις παραπάνω διεργασίες. Κατά την θέρμανση των υμενίων ακολουθήθηκε το πειραματικό προφίλ, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.4.

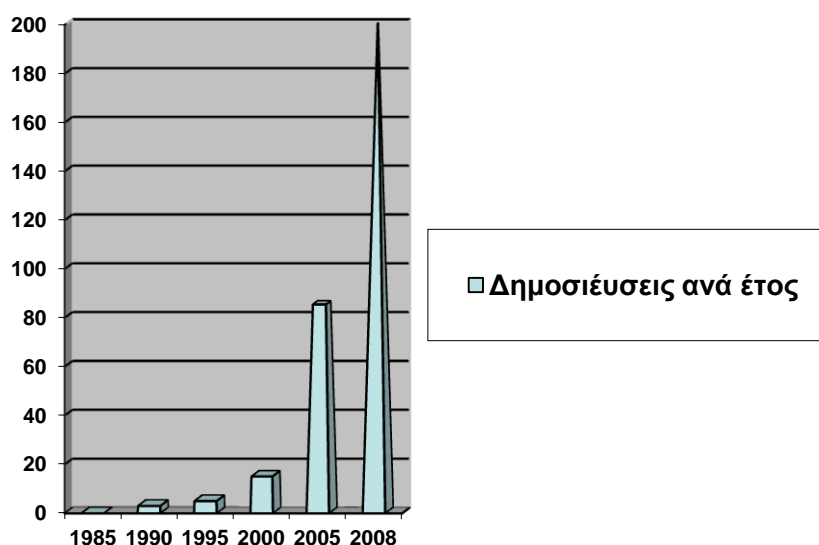
Μετά τους 120°C, όπου έχει χαθεί το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου, μέσω φαινομένων εξάτμισης, αρχίζει και πάλι με αυστηρά ελεγχόμενο ρυθμό η καύση του υμενίου. Ήδη από τους 250°C, το υμένιο αποκτά μία κίτρινη χροιά, η οποία χάνεται κοντά στο τελική τιμή της θερμοκρασίας των 450°C. Κατά την θερμική κατεργασία λαμβάνουν χώρα τόσο φυσικές όσο και χημικές διεργασίες ενώ το ατμοσφαιρικό οξυγόνο είναι υπεύθυνο για την οξειδωτική δράση. Στην τελική θερμοκρασία το διοξείδιο του τιτανίου αποκτά την κρυσταλλική δομή του ανατάση ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία θα μετατραπεί σε ρουτίλιο. Η σύνδεση των νανοκρυσταλλιτών μεταξύ τους μέσω της διεργασίας της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) εξασφαλίζει ομοιόμορφες ηλεκτρικές ιδιότητες σε όλη την μάζα της τιτανίας χωρίς να συμβαίνει αλλαγή του μεγέθους των κρυσταλλικών σωματιδίων. Πρόκειται για μία θερμική αλληλεπίδραση των επιφανειακών υδροξυλομάδων που διαθέτουν τα σφαιρικά σωματίδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απόσπαση μορίων νερού και τη δημιουργία γεφυρών -Ti-O-Ti-.

Έτσι προκύπτει αλληλεπίδραση των σωματιδίων και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της τιτανίας. Το φαινόμενο αυτό αποδεικνύεται ανεκτίμητο στην περίπτωση της φωτοευαισθητοποίησης και της φωτοηλεκτροκατάλυσης όπου τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού πρέπει να «ταξιδέψουν» μέχρι το αγώγιμο ηλεκτρόδιο. [16]

2.4 Χημική τροποποίηση νανοδομημένης τιτανίας

Το TiO_2 είναι γνωστό ότι αποτελεί έναν ικανό φωτοκαταλύτη υπό την επίδραση του υπεριώδους φωτός. [37] Από το 1998 και ύστερα έντονο υπήρξε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για την τροποποίηση του εν λόγω ημιαγωγού με σκοπό την χρήση του σε καθημερινές φωτοεπαγόμενες εφαρμογές με την αξιοποίηση εξ' ολοκλήρου του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, συμπεριλαμβανομένου του ορατού. Αρχικά οι μελέτες επικεντρώθηκαν στην επιφανειακή ή χημική τροποποίηση του διοξειδίου του τιτανίου με μέταλλα όπως ο άργυρος. [38]

Η τροποποίηση με μέταλλα οδήγησε σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του ημιαγωγού υπό την επίδραση του υπεριώδους φωτός αλλά δεν οδήγησε στην δημιουργία ενός νέου υλικού με έντονη φωτοκαταλυτική δράση στην ορατή περιοχή. Από το 2003 και έπειτα εντατικοποιήθηκε η προσπάθεια της χημικής τροποποίησης του TiO_2 με μια σειρά αμέταλλων (N, C, S, F) [39], ιδέα που μέχρι το 2006 καρποφόρησε με αποτέλεσμα την δυνατότητα ευρείας χρησιμοποίησης του φωτοκαταλύτη σε εφαρμογές εσωτερικού χώρου (in-door) (Εικόνα 2.5).



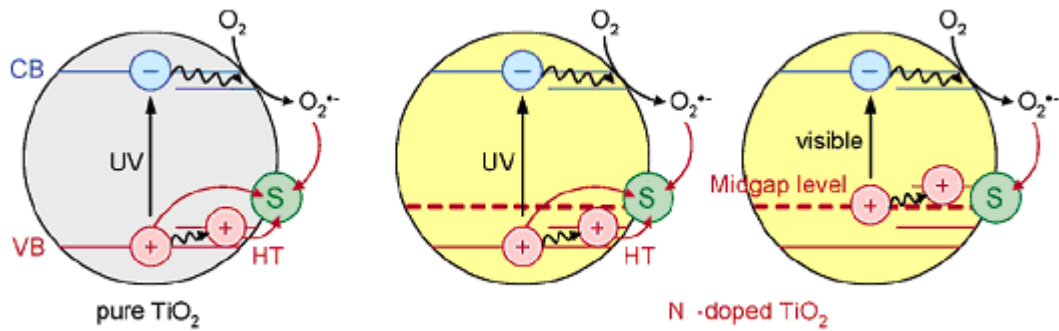
Εικόνα 2.5– Αλματώδης η αύξηση των δημοσιεύσεων που αφορούν την τροποποίηση του ημιαγωγού με αμέταλλα (N, C, S, F) την τελευταία δεκαετία (Web of Science).

2.4.1 Τροποποίηση (doping) νανοδομημένης τιτανίας με άζωτο

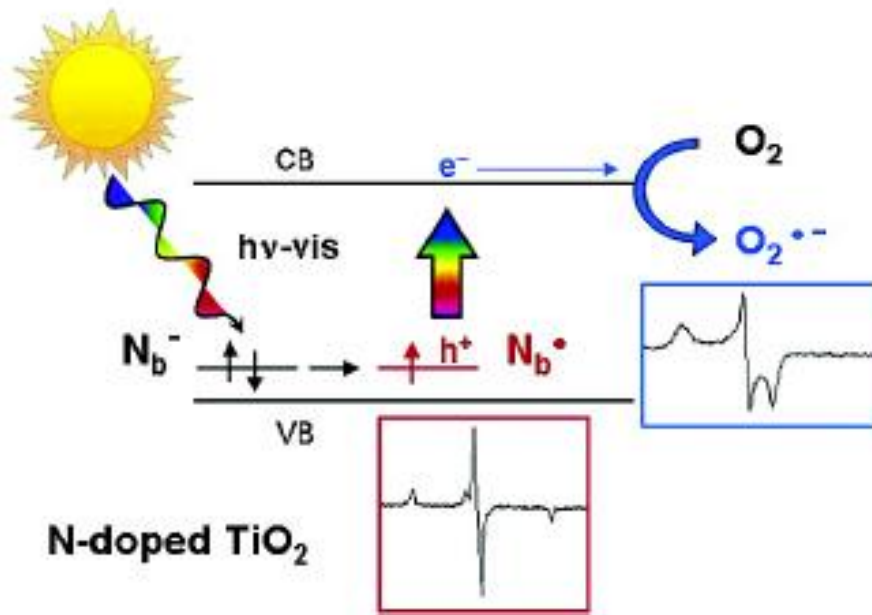
Η τροποποίηση ενός ημιαγωγού και συγκεκριμένα του διοξειδίου του τιτανίου προτιμάται από την τροποποίηση με άλλα αμέταλλα όπως ο άνθρακας (C) και το θείο (S) εξαιτίας των παρακάτω πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει στη τροποποίηση της τιτανίας. [16]

- Το άζωτο είναι ένα στοιχείο που λόγω της θέσης του στον περιοδικό πίνακα έχει την δυνατότητα και σχηματίζει πολλές ενώσεις (οργανικές και ανόργανες) με χαμηλό κόστος που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση του διοξειδίου του τιτανίου.
- Η τροποποίηση του ημιαγωγού με άζωτο επιτυγχάνεται σε μικρό χρονικό διάστημα, σχετικά εύκολα χωρίς την ανάγκη ακριβών και ειδικών πειραματικών διατάξεων.
- Με τη τροποποίηση προκαλείται αλλαγή του χρώματος του ημιαγωγού από λευκό σε υποκίτρινο δίνοντας έτσι την δυνατότητα ενός εύκολου πρώτου ελέγχου της πραγματοποίησης της.
- Είναι δυνατόν να ελεγχθεί με πολύ μεγάλη ακρίβεια το ποσοστό του αζώτου στο τελικό υλικό, ενώ βιβλιογραφικά το άζωτο επιτυγχάνει τα μεγαλύτερα ποσοστά τροποποίησης (ντοπαρίσματος).
- Τα νέα υλικά που παράγονται μέσω της τροποποίησης του με άζωτο επιδεικνύουν καλές φωτοκαταλυτικές δυνατότητες (υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση) υπό την επίδραση της ορατής περιοχής του ηλιακού φάσματος, θέτοντας τα ως ικανά να χρησιμοποιηθούν καθημερινά.
- Κατά την χημική τροποποίηση του ημιαγωγού με άζωτο είναι δυνατόν να επιτευχθεί η παρασκευή δυο διαφορετικών δομών (σύμφωνα με τα θεωρητικά μοντέλα που θα αναλυθούν στην συνέχεια) με φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό αλλά με διαφορετικές χημικές ιδιότητες, επομένως χρήσιμα σε πιθανά διαφορετικές εφαρμογές.

Εποπτικά, η δράση του αζώτου ερμηνεύεται από την ύπαρξη ενεργειακών «σκαλοπατιών» μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, οπότε τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται με το φως από την στιβάδα σθένους χρειάζονται σταδιακά μικρότερα ποσά ενέργειας για να καταφέρουν να περάσουν στη στιβάδα αγωγιμότητας και να μπορέσει να ολοκληρωθεί έτσι ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Επομένως είναι δυνατόν η ενέργεια από το ορατό φάσμα του φωτός να επιτρέπει την μεταπήδηση των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους, διαδοχικά, πρώτα στις ψευδό-ενεργειακές ζώνες του αζώτου και στην συνέχεια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Στην Εικόνα 2.6 περιγράφεται ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στο υπεριώδες ενός μη τροποποιημένου ημιαγωγού του διοξειδίου του τιτανίου και η επίτευξη της ίδιας δράσης του καταλύτη στο ορατό μετά την τροποποίηση με άζωτο. Η παραπάνω ανάλυση/ περιγραφή αφορά την χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής φάσης του ανατάση του διοξειδίου του τιτανίου.



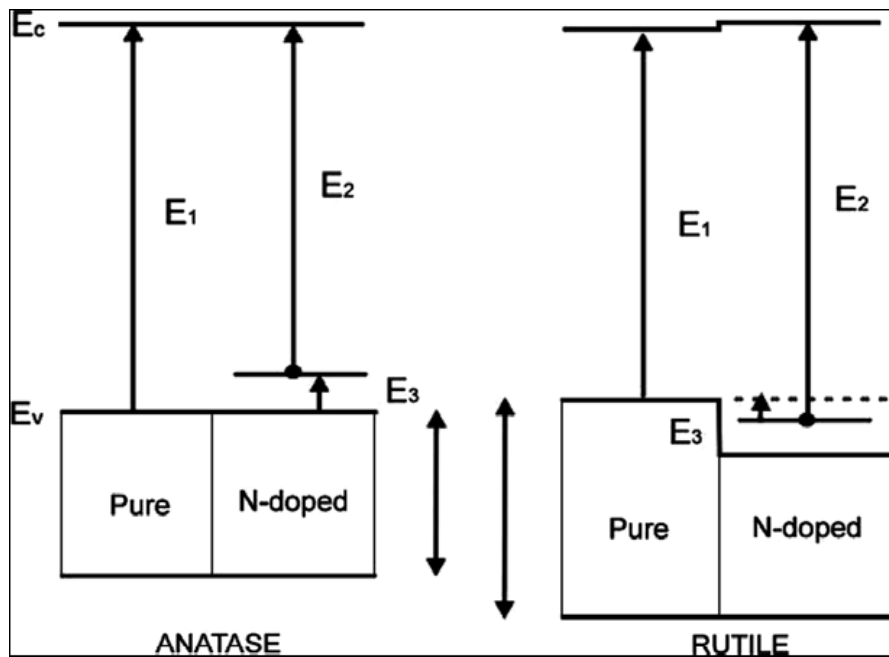
(α)



(β)

Εικόνα 2.6– (α) Συγκριτική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης για ένα μη τροποποιημένο ημιαγωγό (*pure TiO₂*) και ενός χημικά τροποποιημένου με άζωτο (*N-doped TiO₂*), (β) Γραφική απεικόνιση της διαδρομής του e^- κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία.[40]

Η περίπτωση του ρουτιλίου είναι διαφορετική. Για να αντιπαραβάλουμε τις δύο περιπτώσεις σχεδιάζουμε στην παρακάτω Εικόνα 2.7, τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα ανατάσης και ρουτηλίου καθώς και τις ενεργειακές στάθμες που εμφανίζονται μετά τον εμπλουτισμό τους με άζωτο.



Εικόνα 2.7– Απεικόνιση της ηλεκτρονιακής δομής τροποποιημένου (N-doped) και μη (pure) για τις δύο φάσεις [ανατάση (anatase) και ρουτίλιο (rutile)] του διοξειδίου του τιτανίου. [41]

Κατά την χημική τροποποίηση του ρουτιλίου με άζωτο παρατηρείται αύξηση του ενεργειακού χάσματος σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό. Παράλληλα, οι ενδοχασματικές ενεργειακές στάθμες δημιουργούνται περίπου στο ύψος της ζώνης σθένους του μη τροποποιημένου υλικού, με αποτέλεσμα πρακτικά να μην υπάρχουν τα ενεργειακά σκαλοπάτια που θα βοηθούσαν τα ηλεκτρόνια να μεταφερθούν με μικρότερα ποσά ενέργειας στην ζώνη αγωγιμότητας. Επιπλέον η ζώνη αγωγιμότητας μετατοπίζεται σε υψηλότερα δυναμικά δυσκολεύοντας περαιτέρω το ήδη δύσκολο έργο των ηλεκτρονίων που τώρα απαιτούν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για να διεγερθούν. Έτσι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μειώνεται αντί να αυξάνεται. Αντίθετα ο ανατάσης είναι κατάλληλος φωτοκαταλύτης για τροποποίηση με άζωτο εφόσον επιτυγχάνει με τις ενδοχασματικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που δημιουργούνται, να δώσει στα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους μια εναλλακτική και ενεργειακά πιο εύκολη διαδρομή προς την ζώνη αγωγιμότητας.

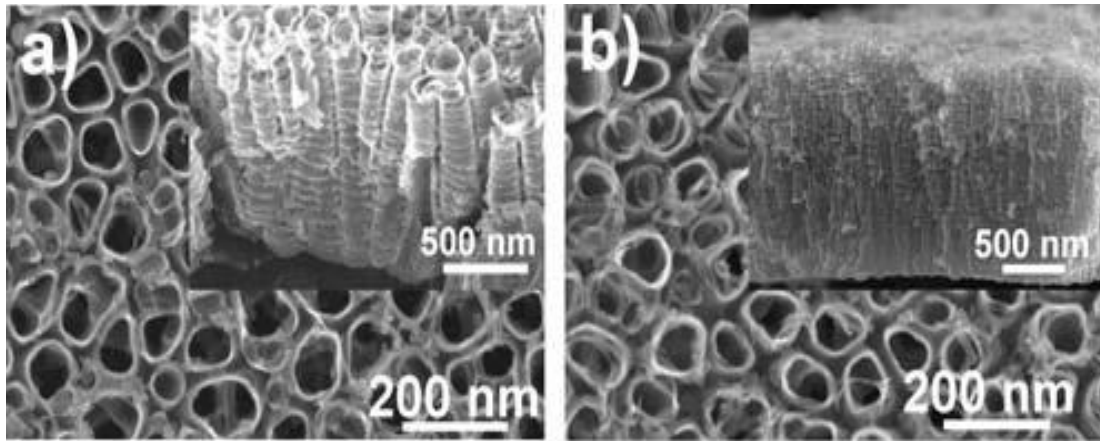
2.5 Νανοσωλήνες τιτανίας

Τα υμένα νανοδομημένης τιτανίας έχοντας την συγκεκριμένη προαναφερθείσα μορφολογία προτιμώνται για χρήση στις φωτοευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες υψηλής απόδοσης. Αυτά χρησιμοποίησαν και οι Michael Grätzel και Brian O'Regan το 1991 πετυχαίνοντας απόδοση της τάξης του 11%. Όμως μια νέα δομή της τιτανίας ήρθε λίγο αργότερα για να δώσει νέα ώθηση στην ανάπτυξη αυτού του είδους των κυψελίδων, η δομή των αυτό-οργανωμένων νανοσωλήνων τιτανίας. Όπως αποδείχθηκε και αυτή η ιδιαίτερη μορφολογία ενός υμενίου τιτανίας μπορεί να εμβαπτιστεί με μια χρωστική και να λειτουργήσει με παρόμοιο τρόπο όπως τα υμένα νανοδομημένης τιτανίας. Ένα πλεονέκτημα-κλειδί που αποδίδεται σε μια κάθετα διατεταγμένη δομή νανοσωλήνων σε σχέση με τα πορώδη υμένα είναι ότι δεν υπάρχει κανένα φαινόμενο παρεμπόδισης στη μεταφορά φορτίων εξαιτίας των ορίων των κόκκων. Αυτό συμβαίνει γιατί οι νανοσωλήνες μπορούν να λειτουργήσουν σαν καλώδια μεταφοράς με τη ροή των ηλεκτρονίων να μην συναντά διεπιφάνειες κόκκων οι οποίες αντιστέκονται σε αυτή τη διάδοση. Εκτός όμως από την χρήση που αφορά τις ηλιακές κυψελίδες η νέα δομή με το παραπάνω πλεονέκτημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί (να δοκιμαστεί) και για φωτοεπαγόμενες εφαρμογές. [42,43]

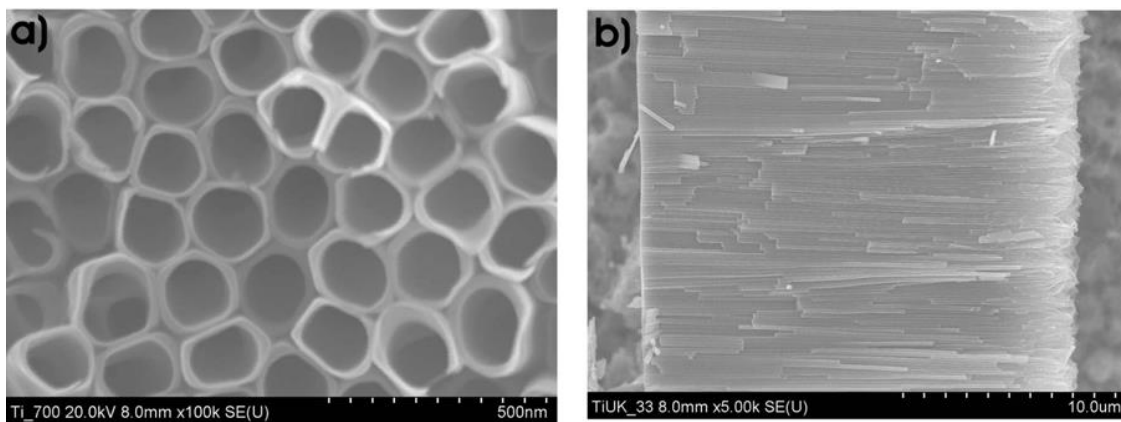
Είναι επιστημονικά αποδεδειγμένο ότι η χημική ή επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωλήνων με μέταλλα όπως ο άργυρος, ο χαλκός και ο σίδηρος προκαλούν μεταβολές (συνήθως αυξάνουν) την φωτοκαταλυτική δράση του νέου υλικού ενώ είναι δυνατόν να μεταβάλουν εξ' ολοκλήρου την συμπεριφορά της επιφάνειας του από υπερυδρόφιλη σε υπερυδρόφοβη [44,45]. Είναι επίσης γνωστό, σύμφωνα με νέες μελέτες ότι η εισαγωγή ενός μετάλλου στον ημιαγωγό πιθανόν να του προσδώσει μαγνητικές ιδιότητες ανοίγοντας έτσι τον δρόμο για την χρησιμοποίηση του νέου καινοτόμου υλικού σε ηλεκτρονικά συστήματα. [46]

Η νέα μορφή νανοδομημένης τιτανίας που αποτελούν οι νανοσωλήνες TiO_2 παρασκευάζονται ηλεκτροχημικά με ανοδική οξείδωση μεταλλικού τιτανίου, η οποία οδηγεί σε μία αυτοοργανωμένη συμπαγή δομή διακριτών νανοσωλήνων TiO_2 , κάθετα προσανατολισμένων σε μεταλλικό υπόστρωμα Ti [47]. Γενικά για να σχηματιστούν νάνο-σωλήνες μεγάλου μήκους απαιτείται είτε η ελεγχόμενη μέθοδος ανοδίωσης του τιτανίου υπό συνθήκες κατάρρευσης (rapid breakdown anodization (RBA)) είτε η ποτενσιοστατική ανοδίωση σε υψηλή τάση και οργανικό διαλύτη αιθυλενογλυκόλης (EG). Όπως είδαμε και στα νανοσωματίδια το μεγάλο μήκος (πάχος υμενίου για τα σωματίδια, μήκος για τους νανοσωλήνες) παίζει σπουδαίο ρόλο αφού αυξάνει κατά πολύ την ενεργό επιφάνεια στοιχείο σημαντικό για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του καταλύτη.

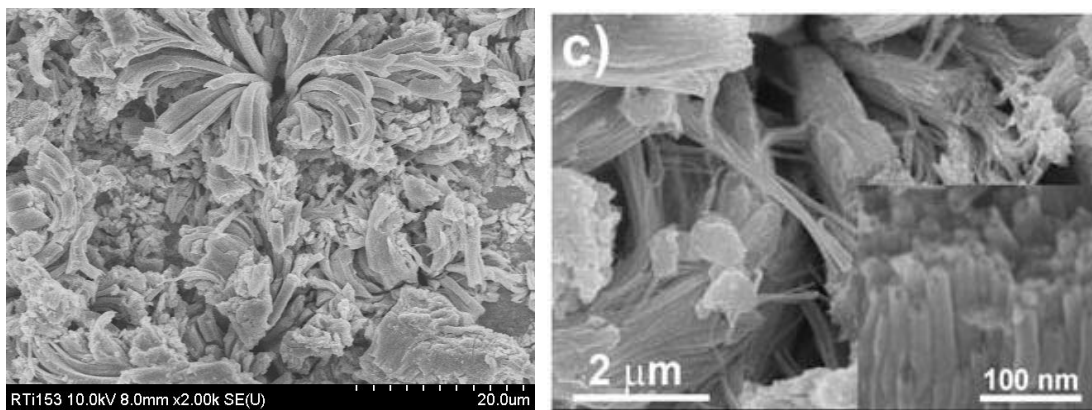
Οι διαστάσεις των νανοσωλήνων που παρασκευάζονται εξαρτώνται ισχυρά από τις συνθήκες, την τάση ανοδίωσης και το περιβάλλον ανάπτυξης. Στα πιο κάτω σχήματα (Εικόνα 2.8-2.9) φαίνονται τέτοιοι νανοσωλήνες με διαστάσεις της τάξης του 1 μm μήκους, 100 nm διαμέτρου και 10nm πάχος τοιχώματος για την εικόνα (a) και ίδιας διαμέτρου και ίδιου πάχους τοιχώματος με περίπου 2,5 μm μήκους για την εικόνα (b).



Εικόνα 2.8– Κάτοψη και πλάγια όψη (ένθετο) SEM υμενίων από νανοσωλήνες TiO_2 ανεπτυγμένα σε ηλεκτρολύτες που περιέχουν α) φωσφορικό άλας και β) θειικό άλας.



Εικόνα 2.9– Κάτοψη (α) και πλάγια όψη (β) SEM υμενίων από νανοσωλήνες TiO_2 ανεπτυγμένα σε Ethylene Glycol που περιέχει HF.



Εικόνα 2.10– Κάτοψη SEM σε δυο κλίμακες και πλάγια όψη (ένθετο) υμενίων από νανοσωλήνες TiO_2 αναπτυγμένα με την RBA.

2.6 Επίδραση τιτανίας στην φωτοκατάλυση

2.6.1 Μέγεθος νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου

Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του διοξειδίου του τιτανίου. Καθώς μειώνεται το μέγεθος αυξάνεται η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη δηλαδή μεγαλύτερος αριθμός μορίων μπορούν να αντιδράσουν με τα ζεύγη φορτίων $e^-_{(CB)}$ και $h^+_{(VB)}$, επομένως αυξάνεται η απόδοση της διεργασίας. Επίσης καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, οι δομικές και όπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες του υπόκεινται σε σημαντικές διαφοροποιήσεις επηρεάζοντας θετικά την δράση του καταλύτη [49]. Πειραματικά, έχει διαπιστωθεί ότι κατά την φωτο-οξειδωση αερίων ρύπων (π.χ. τολουόλιο) ο μηχανισμός (πορεία) της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μεταβάλλεται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων του φωτοκαταλύτη. Σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 6 nm προκαλούν την πλήρη μετατροπή του αέριου ρύπου σε CO_2 και H_2O ενώ για σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου των 10nm παρατηρείται η μετατροπή του ρύπου σε άλλα οργανικά παραπροϊόντα (π.χ. βενζαλδεύδη).[50]

2.6.2 Χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής του διοξειδίου του τιτανίου

Σκοπός της χημικής τροποποίησης του διοξειδίου του τιτανίου σε μοριακό επίπεδο είναι είτε η μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος της τιτανίας στην περιοχή του ορατού, είτε η αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων. Η προσθήκη μεταλλοκατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου προκαλεί αύξηση της απορρόφησης των φωτονίων και πιθανότατα αποτελεσματικότερο και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα διαχωρισμό των φορτίων (παρεμπόδιση επανασύνδεσης) ενώ παράλληλα βοηθά τόσο στην ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια όσο και στην αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσής τους, με αποτέλεσμα να αντιδρούν αποτελεσματικότερα προς σχηματισμό δραστικών οξειδωτικών [51,19]. Τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να δράσουν σαν παγίδες φωτοηλεκτρονίων ή οπών. [52]

Οι παραπάνω δράσεις προϋποθέτουν ότι οι ενεργειακές στάθμες των μετάλλων μέσα στον κρύσταλλο βρίσκεται ανάμεσα στη ζώνη σθένους και τη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Αποτέλεσμα της ύπαρξης ενεργειακών καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού είναι ο ενεργειακά ευκολότερος διαχωρισμός φορτίων. Το τελευταίο φαινόμενο μπορεί να δεχτεί τη συνέργεια μεταπτώσεων $d-d$ μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Βέβαια πρέπει να αναφερθεί ότι η προσθήκη μεταλλοκατιόντων δεν έχει πάντα συνεργητική δράση στην απόδοση μιας αντίδρασης αλλά μπορεί να δράσει και ανασταλτικά στο μηχανισμό της φωτοκατάλυσης. Τα τελευταία χρόνια πάντως ερευνάται εκτεταμένα η αντικατάσταση ατόμων του οξυγόνου με ετεροάτομα-αμέταλλα.

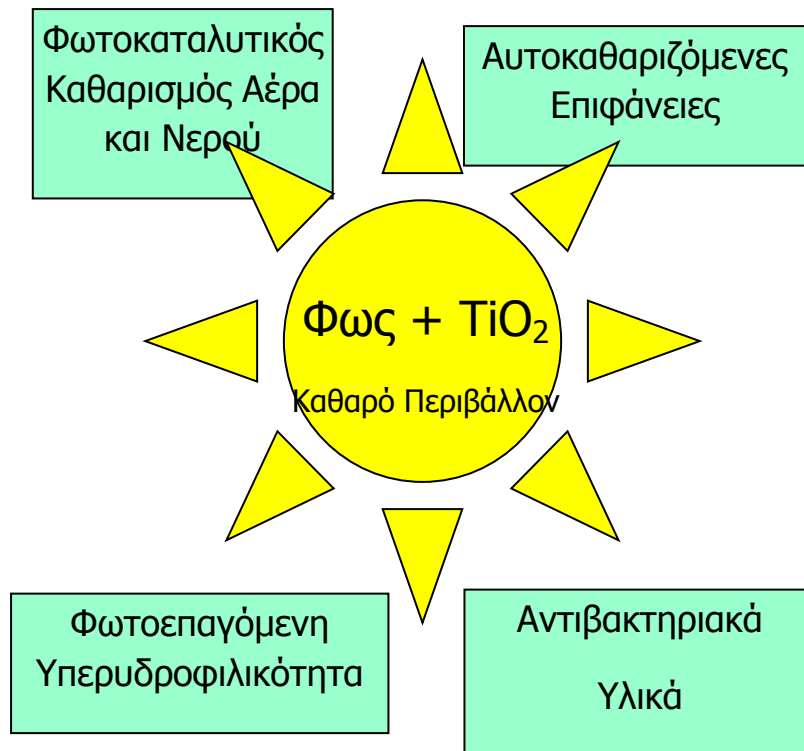
2.7 Σύγχρονες εφαρμογές φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας με χρήση του διοξειδίου του τιτανίου

Ο περιβαλλοντικός καθαρισμός με την χρήση TiO_2 σαν φωτοκαταλύτη παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον παράλληλα με τη τροποποίηση ενός μεγάλου αριθμού περιβαλλοντικών προβλημάτων στην κοινωνία. Πρόσφατα, η εφαρμογή αυτή έχει επικεντρωθεί στον καθαρισμό και την επεξεργασία του νερού και του αέρα, που συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον στην προστασία του περιβάλλοντος. Ο καταλύτης, ανάλογα με την εφαρμογή, χρησιμοποιείται είτε ως σκόνη είτε ως εναιώρημα είτε μέσω ακινητοποίησης του πάνω σε οποιοδήποτε υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα όμως της χρήσης κοινού καταλύτη έχουν μειονεκτήματα στην ανάδευση κατά την διάρκεια της αντίδρασης και στον διαχωρισμό των προϊόντων μετά από αυτήν. Η παρασκευή καταλυτικών μεμβρανών με την μορφή λεπτών υμενίων κάνει δυνατή την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών και επεκτείνει τις βιομηχανικές εφαρμογές, όπως χρήση σε αντιβακτηριδιακά κεραμικά πλακίδια και αυτό-καθαριζόμενα γυαλιά.

Το διοξείδιο του τιτανίου έχει ερευνηθεί έντονα ως φωτοκαταλυτικός ημιαγωγός από τότε που οι Fujishima και Honda ανακάλυψαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού σε ηλεκτρόδια TiO_2 χωρίς την χρήση ηλεκτρισμού το 1972 [52]. Το γεγονός αυτό, έδωσε το έναυσμα μιας νέας εποχής στην ετερογενή φωτοκατάλυση. Πριν από αυτό, είχαν γίνει πολλές έρευνες για την δέσμευση υδρογόνου από το νερό με την χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας. Πρόσφατα, πολλές εφαρμοσμένες έρευνες για τον καθαρισμό του νερού και του αέρα χρησιμοποιούν αποτελέσματα διάσπασης οργανικής ύλης οφειλόμενα σε ισχυρή οξειδωση μειώνοντας την ισχύ του φωτοκαταλύτη ως απαίτηση της περιβαλλοντολογικής προστασίας. Οι εργασίες αυτές ουσιαστικά ξεκίνησαν στο τέλος της δεκαετίας του 1960 στο πανεπιστήμιο του Τόκιο κατά την έρευνα πάνω σε φωτοηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες (photoelectrochemical solar cells). Μολονότι πολλά ουσιαστικά αποτελέσματα που αφορούν την φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου έχουν αποσαφηνιστεί με τη βοήθεια εντατικών εργασιών, έχουν πραγματοποιηθεί λίγες επιτυχείς βιομηχανικές εφαρμογές στο περιβάλλον καθώς επίσης και φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

2.7.1 Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές TiO_2

Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζονται οι κύριοι τομείς της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του διοξειδίου του τιτανίου. Όπως αναφέρθηκε ήδη, τα τελευταία 10 χρόνια η φωτοκατάλυση έχει γίνει όλο και περισσότερο ελκυστική για τη βιομηχανία σχετικά με την ανάπτυξη των τεχνολογιών για την αποικοδόμηση υγρών και αέριων ρύπων [53]. Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές διαδικασίες οξειδωσης, η τεχνολογία φωτοκατάλυσης έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η ευκολία δημιουργίας και λειτουργίας σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, μικρή κατανάλωση ενέργειας και συνεπώς χαμηλότερο κόστος. [54]



Εικόνα 2.11– Σημαντικοί τομείς της δραστηριότητας φωτοκατάλυσης του διοξειδίου του τιτανίου.

2.7.2 Αντιβακτηριακή δράση TiO_2

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην καταπολέμηση ανάπτυξης οργανισμών, οι οποίοι έχουν αρχικά μικρό μέγεθος, όπως τα βακτήρια και οι ιοί. Επομένως, λόγω φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί αποικοδόμηση βακτηρίων, χωρίς να υπάρχει απαίτηση χημικής απολύμανσης. [16]



Εικόνα 2.12– Αποικοδόμηση βακτηρίων λόγω φωτοκατάλυσης. [16]

Τα διαδοχικά στάδια του μηχανισμού αποικοδόμησης βακτηρίων (Εικόνα 2.12) μέσω φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι τα έξης :

- Φωτοχημική Οξείδωση Συνενζύμου Α στο διμερές του με αποτέλεσμα την αναστολή μεταβολικών λειτουργιών.
- Καταστροφή κυτταρικής μεμβράνης λόγω φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της ενδοτοξίνης (endotoxin).
- Καταστροφή λιπιδίων (Lipid peroxidation).

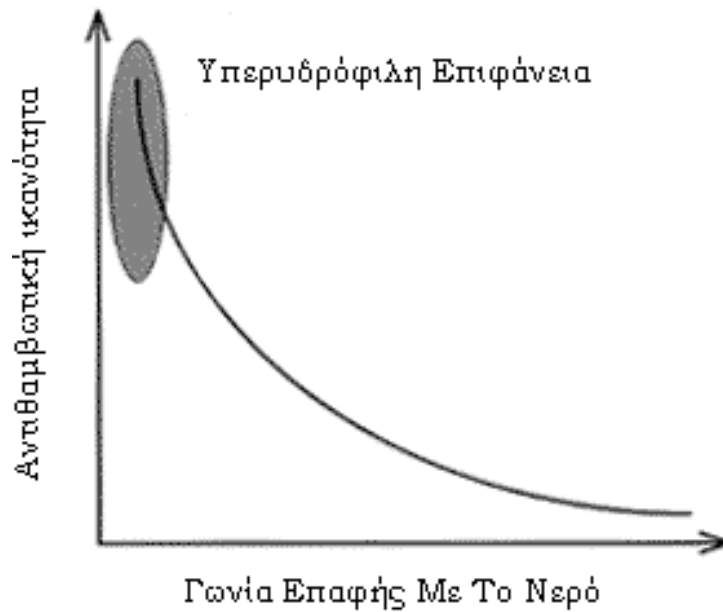
Η αντιβακτηριακή δράση του TiO_2 μέσω φωτοκατάλυσης έχει βρει πρακτικές εφαρμογές στα κτίρια. Για παράδειγμα στην κατασκευή νοσοκομειακών εγκαταστάσεων, στις οποίες οι χώροι, που είναι απαραίτητα, να είναι πάντα αποστειρωμένοι, όπως χειρουργεία, μονάδες εντατικής θεραπείας κ.τ.λ κατασκευάζονται με φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά (πλακάκια δαπέδου, τοίχου και ψευδοροφές), με αποτέλεσμα την αυτοαποστείρωση του χώρου μόνο με την βοήθεια υπεριώδους ακτινοβολίας.

2.7.3 Καθαρισμός της ατμόσφαιρας

Η καταπολέμηση των NO_x με επικάλυψη διοξειδίου του τιτανίου στις επιφάνειες των προστατευτικών κιγκλιδωμάτων στις εθνικές οδούς έχει εφαρμοστεί στην Οσάκα της Ιαπωνίας. Άλλες εφαρμογές τέτοιου είδους είναι ο καθαρισμός του αέρα από επικαλύψεις TiO_2 σε μεγάλες κατασκευές και εξωτερικούς τοίχους. Επίσης, έχουν υπάρξει εφαρμογές σε κλιματιστικά για εσωτερικούς χώρους. Έτσι επιτυγχάνεται καθαρισμός του αέρα και καταπολέμηση οσμών με ακτινοβολία στο UV ειδικά παρασκευασμένων φίλτρων διοξειδίου του τιτανίου σε διατάξεις καθαρισμού αέρα (air-cleaners), με σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι δεν απαιτείται αντικατάσταση των φίλτρων, αφού οι ρύποι που κατακρατούνται σ' αυτό, αποικοδομούνται λόγω φωτοκατάλυσης.

2.7.4 Αντιθαμβωτικές επιφάνειες

Το θόλωμα στην επιφάνεια των καθρεπτών και των υάλων εμφανίζεται όταν υγρός αέρας συμπυκνώνεται, με το σχηματισμό πολλών μικρών σταγονιδίων νερού, τα οποία διασκορπίζουν το φως. Σε μια υπερυδροφιλή επιφάνεια, δεν σχηματίζεται κανένα σταγονίδιο ύδατος. Άντ' αυτού, στην επιφάνεια θα σχηματιστεί ένα ομοιόμορφο film ύδατος, το οποίο δεν διασκορπίζει το φως. Είναι επίσης δυνατό, ανάλογα με την υγρασία και την θερμοκρασία του περιβάλλοντος, το λεπτό υμένιο του ύδατος να είναι αρκετά λεπτό ώστε να εξατμιστεί γρήγορα. Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται ποιοτικά η εξάρτηση της αντιθαμβωτικής ιδιότητας από την γωνία επαφής των σταγονιδίων του νερού.



Εικόνα 2.13– Εξάρτηση της αντιθαμβωτικής ιδιότητας από την γωνία επαφής των σταγονιδίων του νερού.

Κατά την σύγκριση της συμπεριφοράς ενός υπερυδρόφιλου καθρέπτη και ενός κανονικού καθρέπτη, όταν εκτίθενται σε υδρατμούς, παρατηρείται ότι ο κανονικός καθρέπτης θολώνει γρήγορα, ενώ ο υπερυδρόφιλος διατηρεί τη καθαρότητα του. Επιπλέον καθρέπτες με υπερυδρόφιλα επιστρώματα διατηρούν την ικανότητά τους για διαβροχή, για μεγάλο χρονικό διάστημα [55]. Τα διάφορα προϊόντα υάλων, δηλαδή καθρέπτες, υαλοπίνακες, υάλινα πλακίδια, κ.α. μπορούν τώρα να παραχθούν με αντιθαμβωτικές ιδιότητες χρησιμοποιώντας αυτήν την νέα τεχνολογία, με απλή επεξεργασία και με χαμηλό κόστος. Στην πραγματικότητα, πολλά μέρη των ιαπωνικών αυτοκινήτων και άλλων κατασκευών εξοπλίζονται με αντιθαμβωτικούς υπερυδρόφιλους υαλοπίνακες και καθρέπτες.

Η αντίθετη προσέγγιση, δηλαδή η προσπάθεια τα σταγονίδια ύδατος να αφαιρεθούν με τη άπωση του ύδατος από την επιφάνεια της υάλου, έχει αποτελέσει επίσης αντικείμενο έντονων ερευνητικών προσπαθειών [56]. Αυτή η προσέγγιση έχει επίσης αξία λόγω του ότι, τα σταγονίδια ύδατος απλώς απομακρύνονται από την επιφάνεια, όπως φαίνεται σε πρόσφατη εργασία του Nakajima όπου έχει αναφερθεί μια τέτοια υπερυδροφοβική επιφάνεια. [57]

2.7.5 Άλλες εφαρμογές

Ένα υπερυδρόφιλο υπόστρωμα έχει το χαρακτηριστικό να τείνει να απομακρύνει τα σταγονίδια νερού. Η εμφάνιση υγρασίας στα εσωτερικά γυάλινα πλακάκια, που συμβαίνει συχνά το χειμώνα, μπορεί να αποτραπεί μέσω μιας υπερυδρόφιλου υάλου. Για παράδειγμα στην καλλιέργεια με την χρήση θερμοκηπίων, η επικάλυψη της εσωτερικής επιφάνειας βινυλίου με ένα υπερυδρόφιλο υμένιο μπορεί να αποτρέψει το σχηματισμό υγρασίας, η οποία είναι πιθανό να προκαλέσει καταστροφές.

Η τεχνολογία της υπερυδροφιλικότητας που περιγράφεται παραπάνω βασίζεται στην αλλαγή των ιδιοτήτων της ίδιας της επιφάνειας κατά την φωτοκαταλυτική δράση. Ενώ τόσο η τεχνολογία υπερυδροφιλικότητας όσο και η τεχνολογία φωτοκατάλυσης εφαρμόζονται για την απομάκρυνση ακαθαρσιών, οι βασικοί μηχανισμοί τους είναι αρκετά διαφορετικοί ο ένας από τον άλλον. Η βασική ιδέα είναι ότι το ίδιο υλικό διοξειδίου τιτανίου μπορεί να έχει και τους δύο τύπους ιδιοτήτων, φωτοκαταλυτικό και υπερυδρόφιλο, σε ποικίλες αναλογίες, ανάλογα με τη σύνθεση και τη διαδικασία κατασκευής. Κατά συνέπεια, οι εφαρμογές της τεχνολογίας υπερυδροφιλικότητας δεν περιορίζονται βεβαίως στις αντιθαμβωτικές και αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες. Το πεδίο αυτής της τεχνολογίας αναμφισβήτητα θα επεκταθεί στο μέλλον σε μέχρι τώρα άγνωστους τομείς. [16]

3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

3.1 Σχεδιασμός

Παρά τη δυναμικότητα της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας, η ανάπτυξη ενός πρακτικού, μεγάλης κλίμακας συστήματος επεξεργασίας νερού δεν έχει επιτευχθεί ακόμα. Τα κόστη κεφαλαίου και λειτουργίας ενός φωτοαντιδραστήρα πρέπει να μειωθούν περισσότερο για να ανταγωνιστούν τις συμβατικές διαδικασίες. Ο σχεδιασμός ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα είναι πολύ περισσότερο περίπλοκος από εκείνον ενός συμβατικού καταλυτικού αντιδραστήρα, καθώς εμφανίζεται ένας επιπλέον μηχανικός παράγοντας σχετιζόμενος με το φωτισμό του καταλύτη, εκτός από την ανάμιξη, τη μεταφορά μάζας, τη κινητική της αντίδρασης, τα φορτία του καταλύτη κτλ. Ο μεγάλος βαθμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαδικασιών μεταφοράς, η κινητική της αντίδρασης, και η απορρόφηση του φωτός οδηγεί σε μια ισχυρή σύζευξη των φυσικοχημικών φαινομένων και κατ' επέκταση σ' ένα μείζον εμπόδιο στην ανάπτυξη των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων.

Πολλά προβλήματα πρέπει να λυθούν για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα: (i) η επαρκής έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολία του φωτός, καθώς ο καταλύτης δεν παρουσιάζει καμία δραστηριότητα χωρίς να απορροφήσει φωτόνια κατάλληλης ενέργειας (ii) το πρόβλημα απορρόφησης φωτονίων χαμηλών ενεργειών λόγω της σκέδασης του φωτός πρέπει να συνυπολογιστεί, ανεξαρτήτως από τους κινητικούς μηχανισμούς της αντίδρασης, (iii) ο ρυθμός της αντίδρασης είναι συνήθως αργός σε σύγκριση με τους ρυθμούς συμβατικών αντιδράσεων, λόγω των χαμηλών επιπέδων συγκέντρωσης των ρύπων, (iv) μεγάλες ποσότητες ενεργού και σταθερού καταλύτη πρέπει να τοποθετηθούν στο εσωτερικό του καταλύτη για να προσδώσουν μεγάλη ικανότητα επεξεργασίας. Μαζί με αυτούς τους περιορισμούς, ο παράγοντας φωτισμού είναι κομβικής σημασίας, καθώς το ποσό του καταλύτη που μπορεί να ενεργοποιηθεί καθορίζει την ικανότητα επεξεργασίας νερού του αντιδραστήρα. Ένας ικανοποιητικός σχεδιασμός αντιδραστήρα πρέπει να εκθέτει το μεγαλύτερο δυνατό ποσό ενεργού σταθερού καταλύτη στη φωτισμένη επιφάνεια και πρέπει να έχει υψηλή πυκνότητα ενεργού καταλύτη σε επαφή με το προς επεξεργασία ρευστό μέσα στον αντιδραστήρα. [11]

Με βάση τα προαναφερθέντα προβλήματα, οι νέες διαμορφώσεις του αντιδραστήρα πρέπει να διευθύνουν τις εξής δύο σημαντικές παραμέτρους: (i) κατανομή του φωτός μέσα στον αντιδραστήρα μέσω της απορρόφησης και της σκέδασης ρευστού στον καταλύτη και (ii) παροχή μεγάλου εμβαδού επιφανειών καταλύτη επιστρωμένου ανά μονάδα όγκου του αντιδραστήρα. Οι νέες έννοιες για το σχεδιασμό του αντιδραστήρα πρέπει να παρέχουν ένα μεγάλο ποσοστό ενεργοποιημένου και ακινητοποιημένου καταλύτη σε φωτισμένη επιφάνεια και επίσης πρέπει να έχουν υψηλή πυκνότητα σε επαφή με το προς επεξεργασία ρευστό μέσα στον αντιδραστήρα.

Η φωτεινή ακτινοβολία είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας που διαχωρίζει το φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα από τις συμβατικές θερμικά ενεργές διαδικασίες αντίδρασης. Η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας ελέγχει την τιμή της ενέργειας προσρόφησης φωτός, η οποία καθορίζει το βαθμό της φωτοκαταλυτικής

αντίδρασης. Η λειτουργία της πηγής φωτός UV συνήθως θεωρείται το πιο ακριβό στοιχείο για το σύστημα φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Οι πιο κοινοί και συμβατικοί φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες σταθερής κλίνης είναι δακτυλιοειδής ή σωληνοειδείς με τον φωτοκαταλύτη σε μορφή σκόνης ή ακινητοποιημένο και επικαλυμμένο στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, ή σε υποστήριγμα μήτρας, ή γύρω από μία σωληνοειδή θήκη που περιέχει την πηγή φωτός. Σε αυτού του είδους τη διάταξη, η λάμπα τοποθετείται στο κέντρο του αντιδραστήρα. Η εκπομπή φωτός θεωρείται πως είναι ίση κατά μήκος της λάμπας. Ωστόσο η αποτελεσματικότητα αυτού του είδους των διατάξεων είναι συγκριτικά χαμηλή καθώς η εκμετάλλευση του φωτός δεν είναι αποδοτική λόγω της απορρόφησης και του σκεδασμού του στο μέσο αντίδρασης και της περιορισμένης ενεργής ειδικής επιφάνειας του φωτοκαταλύτη.

Όσον αφορά τις λειτουργικές παραμέτρους ενός τέτοιου αντιδραστήρα, ο ρυθμός της φωτο-ανοργανοποίησης μιας οργανικής χημικής ένωσης μέσω φωτοκατάλυσης εξαρτάται κυρίως από τη φύση και το φορτίο του φωτοκαταλύτη, τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα, τη φύση και τη συγκέντρωση της χημικής ένωσης, τη θερμοκρασία, το μήκος κύματος, τη ροή ακτινοβολίας, το pH, τη συγκέντρωση οξυγόνου, τη παρουσία στοιχείων που παρεμβάλλονται με προσροφήσεις και τη μεταφορά μάζας.

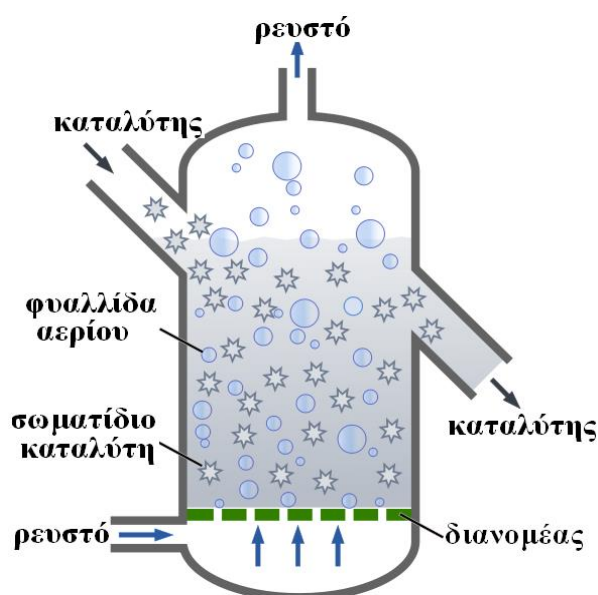
3.2 Κατηγορίες

Σε γενικές γραμμές υπάρχουν πολλές μέθοδοι κατηγοριοποίησης των φωτοαντιδραστήρων στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Με βάση το είδος φωτισμού, οι αντιδραστήρες μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κατηγορίες: σε εκείνους που χρησιμοποιούν το ηλιακό φως και σε εκείνους που χρησιμοποιούν τεχνητό φως. Με βάση την αναπτυχθείσα κατάσταση του καταλύτη, οι αντιδραστήρες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε κόνεως και ακινητοποιημένου καταλύτη. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν αιωρήματα καταλυτών νανοδιαστάσεων έχουν το αναγκαίο μειονέκτημα ότι απαιτούν δαπανηρό διαχωρισμό του καταλύτη. Με βάση τη ρύθμιση της φωτεινής πηγής και του δοχείου του αντιδραστήρα, έχουμε το διαχωρισμό στους ακόλουθους τύπους αντιδραστήρα: (α) εμφάνισης με τις λάμπες βυθισμένες μέσα του, (β) εξωτερικό όπου οι λάμπες βρίσκονται εξωτερικά και (γ) διανομής όπου το φως διανέμεται από την πηγή στον αντιδραστήρα με οπτικά μέσα όπως ανακλαστήρες ή οπτικές ίνες.

Ειδικότερα, οι αντιδραστήρες είναι πολυφασικοί (συνήθως διφασικούς ή και τριφασικούς), οι οποίοι μπορεί να είναι ασυνεχείς με ανάδευση (διαλείποντος έργου - batch), είτε συνεχούς ροής, που διακρίνονται σε ρευστοστερεάς κλίνης και σταθεροποιημένου καταλύτη. [1]

3.2.1 Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης

Οι αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized-bed) αποτελούν συνδυασμό των δυο πιο γνωστών ειδών αντιδραστήρων, συνεχούς ροής και σταθεροποιημένης κλίνης. Ευρέως χρησιμοποιούμενοι στη χημική μηχανική εξαιτίας των άριστων επιδόσεών τους σε μεταφορά μάζας και θερμότητας, ενδείκνυται για ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις. Σε αυτούς, τα σωματίδια καταλύτη, είναι διεσπαρμένα εντός της ρευστής φάσης, από την οποία και περιβάλλονται ολοκληρωτικά. Ο καταλύτης υποστηρίζεται από ένα πορώδες υπόστρωμα, γνωστό ως διανομέα. Το ρευστό αναγκάζεται να διέλθει μέσα από τον διανομέα και διαμέσου των σωματιδίων καταλύτη. Σε χαμηλές ταχύτητες τα σωματίδια στερεού παραμένουν ακίνητα και το αέριο περνάει ανάμεσά τους (σταθερή κλίση). Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα, ο αντιδραστήρας έρχεται σε ένα σημείο που η δύναμη του ρευστού θα εξισορροπεί το βάρος του στερεού. Το σημείο αυτό καλείται αρχική υγροποίηση και συμβαίνει στην ελάχιστη ταχύτητα υγροποίησης. Μόλις ξεπεραστεί το όριο της ελάχιστης ταχύτητας, τα περιεχόμενα της κλίνης αναταράσσονται και αναμειγνύονται σαν να βρισκόταν η δεξαμενή υπό ανάδευση. Ο αντιδραστήρας πλέον λειτουργεί σαν ρευστοστερεά κλίση. [58]



Εικόνα 3.1-Αναπαράσταση αντιδραστήρα ρευστοστερεάς Κλίνης [58]

3.2.2 Αντιδραστήρες σταθεροποιημένου φωτοκαταλύτη

Στην περίπτωση των αντιδραστήρων σταθεροποιημένου φωτοκαταλύτη, αυτός βρίσκεται ακινητοποιημένος επί κατάλληλου υποστρώματος όπως ενεργός άνθρακας, δέσμες οπτικών ινών, ίνες γυαλιού, υάλινοι σωλήνες, μεμβράνες, άμμος χαλαζία, ζεόλιθοι, γέλες πυριτίας, ανοξειδωτο ασάλι και Teflon. Πολλά από αυτά τα συστήματα (ενεργός άνθρακας, άμμος, ζεόλιθοι) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης. Στους αντιδραστήρες σταθεροποιημένου φωτοκαταλύτη είναι συνηθέστερο ο φωτοκαταλύτης να εναποτίθεται φυσικά ή χημικά επί των τοιχωμάτων του κελύφους του αντιδραστήρα γύρω από την πηγή ακτινοβολίας, όπως για παράδειγμα σε υάλινους σωλήνες, ή σε κατάλληλα υποστρώματα εμβαπτισμένα στην υγρή φάση εντός του κελύφους, όπως σε οπτικές ίνες και κυλινδρικές μεμβράνες. [1]

3.2.3 Σύγκριση αντιδραστήρων κινητού & ακινητοποιημένου καταλύτη

Και στους δυο τύπους αντιδραστήρων υπερβολική αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την ελλιπή ακτινοβολία της επιφάνειάς του, καθώς δεν επιτυγχάνεται πλήρης αξιοποίηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Προβλήματα προκύπτουν και από τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων φωτοκαταλύτη που οδηγεί σε σημαντική μείωση του πορώδους και της εκτιθέμενης για ακτινοβολία επιφάνειας. Ο κάτωθι πίνακας συνοψίζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αντιδραστήρων:

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ρευστοστερεάς κλίνης	<ul style="list-style-type: none"> ομοιόμορφη κατανομή καταλύτη αυξάνεται ο λόγος: επιφάνεια καταλύτη /όγκο αντιδραστήρα ελάχιστα προβλήματα στομώματος του καταλύτη, λόγω δυνατότητας επανατροφοδότησης του συστήματος με φρέσκο καταλύτη ελάχιστη διαφορά πίεσης στα άκρα του αντιδραστήρα 	<ul style="list-style-type: none"> ανάγκη διήθησης μετά την αντίδραση φαινόμενα σκέδασης ακτινοβολίας αν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων καταλύτη
Ακίνητοποιημένου Φωτοκαταλύτη	<ul style="list-style-type: none"> συνεχής λειτουργία δε χρειάζεται πρόσθετο φιλτράρισμα επιτυχής απομάκρυνση οργανικώνυλικών, με χρήση υποστρώματος με ροφητικές ικανότητες 	<ul style="list-style-type: none"> πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη και αποκόλλησή του από το υπόστρωμα. χαμηλή ικανότητα αξιοποίησης της ακτινοβολίας, λόγω της ακινητοποίησης του καταλύτη επί υποστρώματος πτώση πίεσης στα άκρα του αντιδραστήρα

Πίνακας 3.1: Σύγκριση αντιδραστήρων κινητού και ακινητοποιημένου καταλύτη [1]

Για την τιτανία η βέλτιστη μάζα είναι από 0,15 g/L έως και 8 g/L, όπου L ο όγκος του αντιδραστήρα. Σε συστήματα όπου ο καταλύτης είναι σταθεροποιημένος σε υπόστρωμα, η αύξηση της μάζας του αντιστοιχεί σε αύξηση του πάχους του φωτοκαταλυτικού υμενίου. Στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνει έως ότου το πάχος του υμενίου αντιστοιχεί στο επιτρεπόμενο βάθος διείσδυσης της προσπίπτουσας στον ημιαγωγό ακτινοβολίας. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να καθοριστεί η βέλτιστη μάζα φωτοκαταλύτη ώστε να γίνεται αποτελεσματική εκμετάλλευση των φωτονίων.

3.2.4 Μονολιθικοί αντιδραστήρες οπτικών ινών

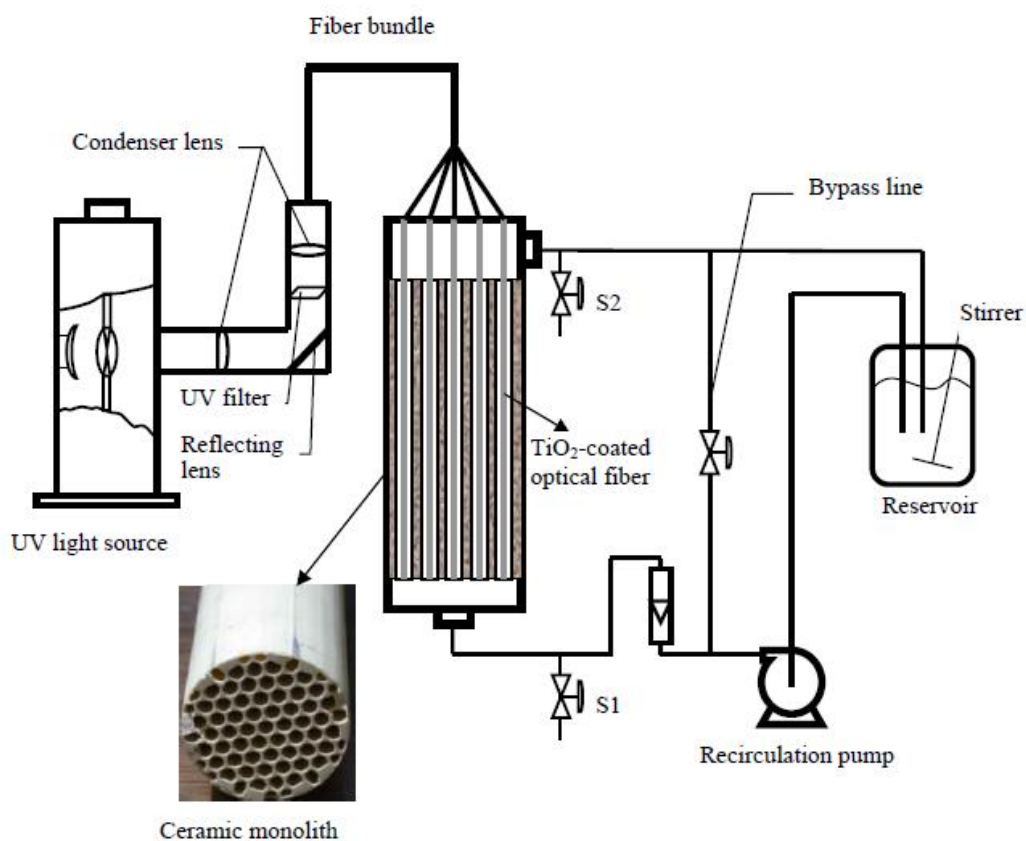
Η επιλογή μιας κατάλληλης διάταξης του καταλύτη είναι ύψιστης σημασίας για το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα μεγάλης κλίμακας, ώστε να μπορεί να παράσχει ένα μεγάλο ποσό ενεργοποιημένου φωτοκαταλύτη ανά μονάδα όγκου του επεξεργασμένου νερού, χωρίς να μειώνεται η επεξεργαστική ικανότητα του αντιδραστήρα. Η πλειοψηφία των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων μειονεκτεί λόγω των χαμηλών αποδόσεων ως προς την εκμετάλλευση του φωτός και τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας, και γι' αυτό περιορίζεται σε μελέτες εργαστηριακής κλίμακας.

Για να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα που προαναφέρθηκαν, οι επιστημονικές έρευνες στράφηκαν προς το σχεδιασμό ενός νέου είδους φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, ο οποίος ονομάστηκε «αντιδραστήρας οπτικών ινών» (OFR- Optical Fiber Reactor). Αρχικά προτάθηκε πως οι οπτικές ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για την μετάδοση του φωτός σε απομακρυσμένα σημεία όσο και ως σταθερό υποστήριγμα για τους φωτοκαταλύτες. Το σύστημα του αντιδραστήρα οπτικών ινών βελτιώνει την ομοιομορφία και τη διανομή του υπεριώδους φωτός σε έναν δοσμένο όγκο αντίδρασης, ενώ επιτρέπει και τη μεταφορά του στα πιο απομακρυσμένα σημεία και ως εκ τούτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επί τόπου επεξεργασία των μολυσμένων περιοχών.

Ωστόσο, η σταθεροποίηση τιτανίας σε μία οπτική ίνα δημιουργεί και τα δικά της προβλήματα. Καταρχήν, εφόσον η διεύθυνση διάχυσης των ρύπων είναι αντίθετη με τη διεύθυνση μετάδοσης του φωτός, οι φορείς φορτίου δύναται να δημιουργηθούν σχετικά μακριά από τη διεπιφάνεια υγρού-καταλύτη και συνεπώς, είναι πιο επιρρεπής στις απώλειες ανασυνδυασμού [58]. Επίσης η εσωτερική αντίσταση μεταφοράς μάζας εντός του υμενίου τιτανίας μειώνει περεταίρω το συνολικό ποσοστό αντίδρασης. Ένα ακόμη μειονέκτημα είναι πως η συγκεκριμένη διαμόρφωση δεν εκμεταλλεύεται ολόκληρο τον όγκο του αντιδραστήρα. Οι οπτικές ίνες καταλαμβάνουν συνήθως το 20-30% του όγκου του αντιδραστήρα και λόγω του πολύ μικρού πάχους τους το επικαλυμμένο φωτοκαταλυτικό υποστήριγμα έχει σχετικά μικρή ενεργή επιφάνεια. [60]

Απ' την άλλη πλευρά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποστήριγμα του καταλύτη με μοναδικές ιδιότητες, ένας κηρηθικός μονόλιθος, που περιέχει ένα μεγάλο αριθμό μικρών παράλληλων καναλιών στο εσωτερικό των οποίων ρέει το αντιδρών ρευστό ενώ ο καταλύτης είναι εναποθετημένος στα τοιχώματα τους. Αυτή η διάταξη μπορεί να μας δώσει μεγάλη αναλογία επιφάνειας-όγκου και να επιτρέψει μεγάλα ποσοστά ροής με χαμηλή πτώση πίεσης. Έχει αποδειχθεί πως ένα τέτοιας μορφής υπόστρωμα μονόλιθου έχει 10-100 φορές μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια απ' ότι υποστρώματα πλακιδίων ή μικροσφαιριδίων με τις ίδιες εξωτερικές διαστάσεις. Επιπλέον, ο μονολιθικός αντιδραστήρας είναι εύκολο να αναβαθμιστεί αυξάνοντας τον αριθμό των καναλιών. [59]

Πρόκληση λοιπόν αποτελεί ο συνδυασμός της τεχνολογίας των οπτικών ινών και των μονολιθικών αντιδραστήρων. Αποτελέσματα ερευνών κατέληξαν στη δημιουργία ποικίλων τέτοιων διατάξεων, που ονομάζονται «πολυ-κάναλοι μονολιθικοί αντιδραστήρες οπτικών ινών» (OFMR- Optical Fiber Monolith Reactors), στους οποίους τοποθετούνται οπτικές ίνες στο εσωτερικό ενός κεραμικού μονόλιθου.



Εικόνα 3.2- Μία σχηματική αναπαράσταση ενός μονολιθικού αντιδραστήρα οπτικών ινών. Διακρίνεται σε ενσωματωμένη εικόνα ο πολυκάναλος κεραμικός μονόλιθος. Στα σημεία S1 και S2 γίνεται η μέτρηση δειγμάτων ώστε να εξακριβωθεί η αποδοτικότητα καθαρισμού. [60]

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ “CLEAN WATER”

4.1 Γενικά

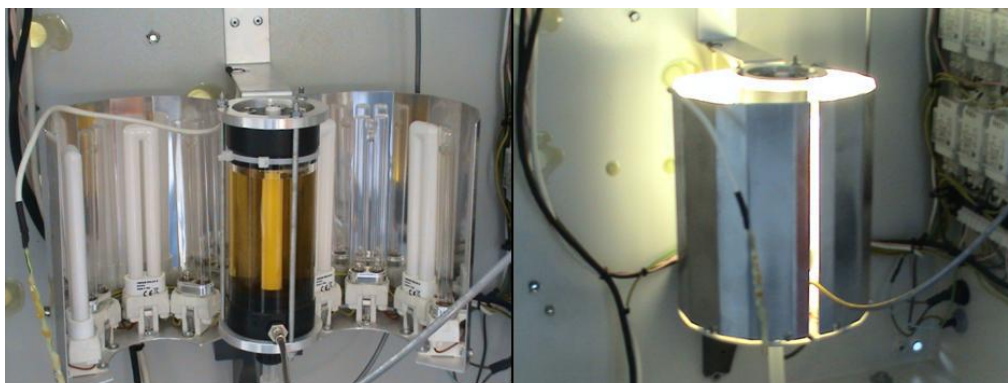
Το έργο με την ονομασία “Clean Water” αποτελεί την επιτυχή προσπάθεια της έρευνας, δοκιμής και τελικώς κατασκευής, ενός καινοτόμου αντιδραστήρα φωτοκατάλυσης/διήθησης μέσω μεμβρανών για οργανικούς ρύπους. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας είναι εγκατεστημένος στο Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, είναι πατενταρισμένος και λειτουργεί σε εργαστηριακή κλίμακα.

Ο κύριος στόχος του “Clean Water” ήταν η ανάπτυξη μιας αποτελεσματικής και βιώσιμης τεχνολογίας καθαρισμού νερού, που θα εκμεταλλεύεται την ηλιακή ενέργεια και την πρόσφατη πρόοδο τόσο στους νανοδομημένους φωτοκαταλύτες τιτανίας, όσο και στις μεμβράνες, για την καταστροφή των εξαιρετικά επιβλαβών χημικών ενώσεων στο νερό, συμπεριλαμβανομένων και νέων ρύπων (τοξινών, ορμονών) που μπορούν να επιφέρουν σοβαρά περιβαλλοντικά και υγειονομικά προβλήματα. Αυτή η καινοτομική προσέγγιση εφαρμόστηκε έπειτα από έρευνες, που εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών δραστηριοτήτων, από την ανάπτυξη των νανοϋλικών και των μεμβρανών, στη μηχανική των αντιδραστήρων και στις αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού και ποσοτικοποίησης νέων ρύπων στο νερό, καθώς κι επίσης σε μελέτες πιλοτικής κλίμακας για την ανάλυση του κόστους για τον καθαρισμό του νερού. Οι ολοκληρωμένες προσπάθειες της κοινοπραξίας του “Clean Water” κατέληξαν συνεπώς σε ένα πλήθος από σημαντικά επιστημονικά επιτεύγματα που αποτελούν τη βάση για μία αυτόνομη και οικονομικά αποδοτική τεχνολογία που εκμεταλλεύεται πλήρως την ηλιακή ενέργεια για την επεξεργασία του νερού. Η μελέτη των βημάτων αυτής της προσπάθειας, βοηθά πολύ στην κατανόηση της διαδικασίας πίσω από το σχεδιασμό ενός σύγχρονου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Αυτά ήταν:

- Η σύνθεση ενός υψηλής δραστηριότητας TiO_2 φωτοκαταλύτη με σημαντικά βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση σε σχέση με αυτή των εμπορικά διαθέσιμων, για καθαρισμό του νερού από ένα ευρύ πλήθος οργανικών ρύπων (φαινολικές ενώσεις, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα και αζωχρώματα) καθώς επίσης καφεΐνης και διφαινυδραμίνης που αποτελεί ένα σημαντικό φαρμακευτικό ρύπο.
- Η ανάπτυξη ενός καινοτόμου νανοκαταλύτη που ανταποκρίνεται στο ορατό φως, με βάση TiO_2 (ντοπαρισμένο) υποκατεστημένο με ανιόντα (N,F,S,C), καθώς επίσης και προηγμένων νανοςύνθετων δομών TiO_2 με νανοϋλικά άνθρακα (νανοσωλήνες άνθρακα και οξειδίο γραφενίου) που παρουσιάζουν μοναδική δραστηριότητα κάτω από το ορατό και ηλιακό φως.
- Η ανάπτυξη μιας διπλής όψεως φωτοκαταλυτικά ενεργής μεμβράνης υπερδιήθησης, που λειτουργεί σε υψηλή ροή και χαμηλή πτώση πίεσης, με υψηλή υδροφιλικότητα, φωτοκαταλυτική απόδοση και ικανότητα

συγκράτησης ρύπων από επιμολυσμένο νερό, που επιτυγχάνει ενισχυμένη αντιρρυπαντική δράση και ελάχιστη παραγωγή τοξικών συμπυκνωμάτων στην πλευρά κατακράτησης.

- Εφαρμογή και αξιολόγηση του καινοτόμου καταλύτη για απομάκρυνση από το νερό εξαιρετικά επιβλαβών κυανοτοξινών (μικροκυστίνη-LR) όπως και ρύπων γεύσης και οσμής που απελευθερώνονται από τα κυανοβακτήρια (geosmin και 2-methylisoborneol) και χημικών ενώσεων που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές (17β- οιστραδιόλη, η δισφαινόλη-A και τετρακυκλίνη) σε συνδυασμό με την ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων για την ανίχνευση ρύπων και ανάλυσης τοξικότητας-βιοδιασπασιμότητας της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.
- Η ανάπτυξη ενός καινοτόμου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα μεμβράνης συνεχούς ροής, που ενσωματώνει τις φωτοκαταλυτικές κεραμικές μεμβράνες και τα νέα νανοϋλικά σταθεροποιημένα επί αλγινικών πολυμερών ινών, υλοποιώντας ένα πολύ σημαντικό στόχο του σχεδίου, δηλαδή να συγχωνεύσει τις ΠΟΜΑ με την τεχνολογία μεμβρανών Νανο/Υπερδιήθησης σε μία αυτόνομη συσκευή καθαρισμού νερού.
- Βελτιστοποίηση των υλικών και των διαδικασιών μαζί με αξιολόγηση της απόδοσης τους σχετικά με τον καθαρισμό του νερού σε έναν πιλοτικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα μεμβράνης, καθώς και ανάλυση κόστους και της διαδικασίας κατασκευής της ανεπτυγμένης τεχνολογίας.



Εικόνα 4.1- Ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας “Clean Water” σε λειτουργία και κλειστός.

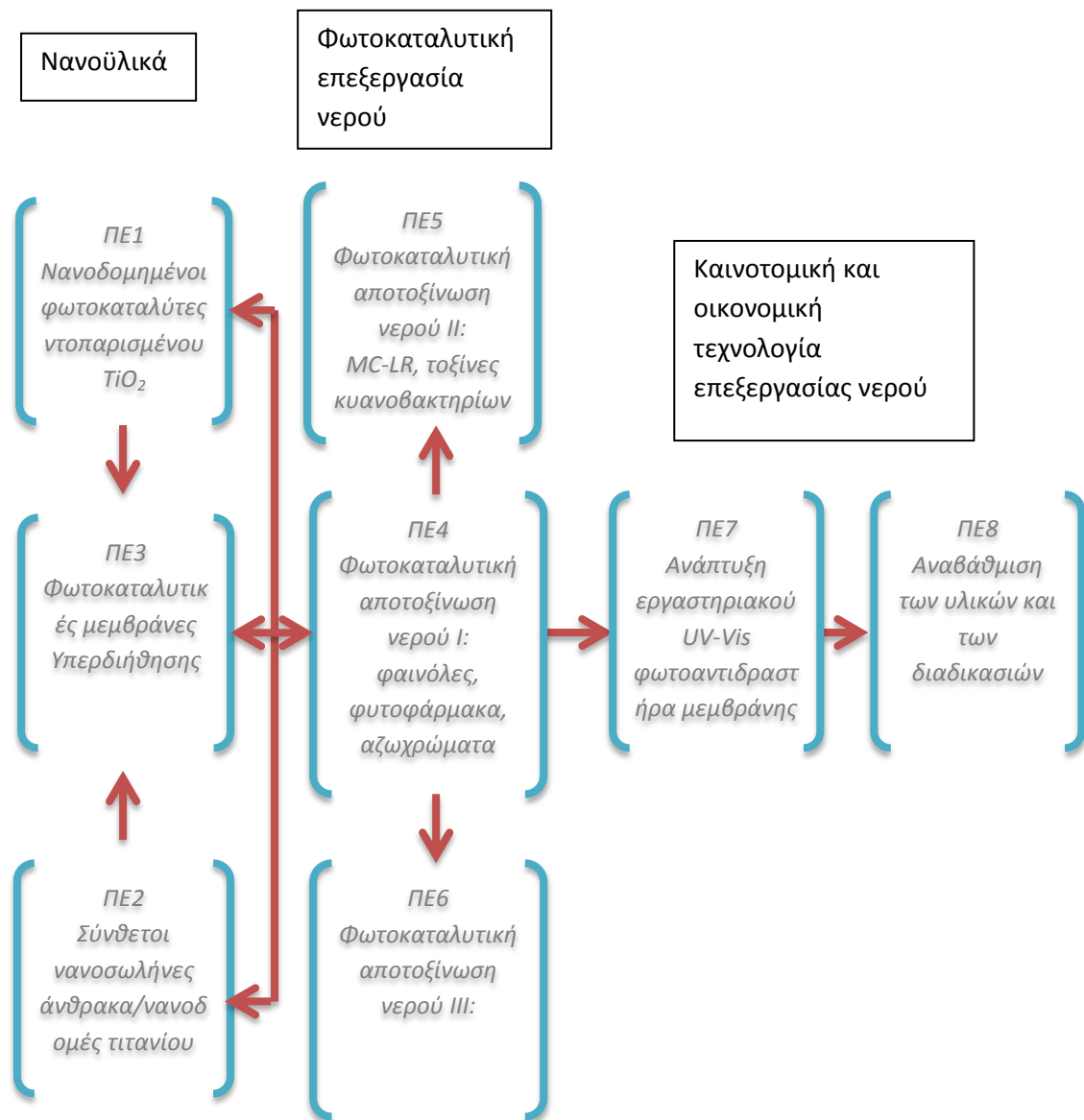
4.2 Στόχοι

Ο καθορισμός των επιμέρους στόχων, ο οποίος οδηγεί τόσο στην κατανόηση των παραμέτρων πίσω από τον επιτυχή σχεδιασμό ενός καινοτομικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα όσο και στην κατανόηση της επιλογής και της κατασκευής των νανοϋλικών, είναι:

1. *Η προετοιμασία νανοδομημένων φωτοκαταλυτών με εύρος λειτουργίας από το υπεριώδες ως το ορατό φως (UV-Vis), με χρήση της μεθόδου διαλύματος-πηκτής (sol-gel) και ο συνδυασμός τους με ενεργοποιημένο άνθρακα ώστε να αναπτυχθεί νανοδομημένη τιτάνια με τις ζητούμενες ιδιότητες και ειδική φωτοκαταλυτική απόδοση με εμπλουτισμό ανόργανων ατόμων (N, C).*
2. *Η ανάπτυξη σύνθετων νανοσωλήνων άνθρακα/ νανοδομών τιτανίου με βάση τη χημική εναπόθεση ατμού (CVD) και τη μέθοδο sol-gel. Θα υπάρξει τεχνολογική εφαρμογή των υβριδικών υλικών αυτών είτε αξιοποιώντας το πάχος των φίλτρων αλουμίνας ή ενσωματώνοντας τα σε πολυμερικές κοίλες ίνες.*
3. *Η ανάπτυξη φωτοκαταλυτικά ενεργών μεμβρανών υπερδιήθησης και υπερδιήθησης με τη βέλτιστη αναλογία ενίσχυσης, βελτιωμένη ενεργή επιφάνεια και με ειδικά επεξεργασμένο μέγεθος πόρων και αποδοτικότητα συγκράτησης των στοχευόμενων ρύπων για ορατή και υπεριώδη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών και τεχνικών επικάλυψης εμφάνισης-απόσυρσης σε διάλυμα-πηκτής.*
4. *Αξιολόγηση της δραστηριότητας των υλικών για τη φωτοαποικοδόμηση των ρύπων στο νερό με συγκριτικές μελέτες της αποδοτικότητας του UV-Vis και του ηλιακού φωτός των τροποποιημένων φωτοκαταλυτών στην αποτοξίνωση του νερού για συγκεκριμένους ρύπους-στόχους: MC-LR τοξίνες κυανοβακτηρίων, γεωσμίνης, 2-methylisoborneol, ενώσεων που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές και την παρεμβολή τους με κλασικούς ρύπους στο νερό όπως οι φαινόλες, τα φυτοφάρμακα και τα αζωχρώματα. Απαραίτητη ήταν η ανάλυση και ποσοτικοποίηση των προϊόντων αποικοδόμησης καθώς και διερεύνηση του μηχανισμού/διαδικασίας της χρησιμοποιώντας τους βασισμένους στα καινοτομικά τιτάνια φωτοκαταλύτες, για να διασφαλιστεί η αποτελεσματικότητα και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των νανοϋλικών.*
5. *Η ανάπτυξη ενός εργαστηριακής κλίμακας συνεχούς ροής αντιδραστήρα φωτοκαταλυτικής- μεμβράνης, που να ενσωματώνει τις φωτοκαταλυτικά ενεργές μεμβράνες νανο/υπερδιήθησης που παράχθηκαν στα προηγούμενα στάδια, οι οποίες θα συνδυάζουν την UV-Vis φωτοκαταλυτική απόδοση και ακινητοποίηση των νέων υλικών με τα οφέλη των μεθόδων διήθησης.*
6. *Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των νέων φωτοκαταλυτικών μεθόδων στη μείωση-εξάλειψη της τοξικότητας. Αναλύσεις τοξικότητας και βιοαποικοδόμησης θα ολοκληρώνουν την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.*

Εποπτικά, οι στόχοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε οκτώ πεδία εργασιών (ΠΕ), τα οποία στη γενική τους μορφή αποτελούν τρεις διαφορετικές ερευνητικές κατευθύνσεις/κατηγορίες.

- **ΠΕ1.** Νανοδομημένοι φωτοκαταλύτες υποκατεστημένης Τιτανίας (TiO_2)
- **ΠΕ2.** Σύνθετοι φωτοκαταλύτες νανοσωλήνων άνθρακα/νανοδομών Τιτανίας
- **ΠΕ3.** Φωτοκαταλυτικές μεμβράνες υπερδιήθησης
- **ΠΕ4.** Φωτοκαταλυτικός επεξεργασία νερού I: φαινόλες, αζωχρώματα, φυτοφάρμακα
- **ΠΕ5.** Φωτοκαταλυτική επεξεργασία νερού II: Μικροκυστίνη-LR, γεωσμίνη και 2 Methylisoborneol
- **ΠΕ6.** Φωτοκαταλυτική επεξεργασία νερού III: ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές
- **ΠΕ7.** Ανάπτυξη εργαστηριακού UV-Vis φωτοαντιδραστήρα μεμβράνης
- **ΠΕ8.** Αναβάθμιση των νανοϋλικών και των διαδικασιών



Εικόνα 4.2- Υποκατηγορίες και γενικές κατηγορίες μελέτης

Για την καλύτερη κατανόησή του, το σχέδιο “Clean Water” υποδιαιρείται σε 3 κύριες ερευνητικές ενότητες. Η πρώτη αποτελείται από τα PE1, PE2, PE3 και επικεντρώνεται στην προετοιμασία των νέων νανοδομημένων φωτοκαταλυτικών υλικών και μεμβρανών. Επιπλέον, μηχανιστικές και αναλυτικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για να εξετάσουν πλήρως τα νέα υλικά μαζί με έρευνες των φωτοκαταλυτικών διαδικασιών που συμβαίνουν στις επιφάνειες. Είναι προφανές πως τα αποτελέσματα της πρώτης κατηγορίας έχουν άμεσο αντίκτυπο στη δεύτερη και τρίτη.

Η δεύτερη ενότητα αποτελείται από τα PE4, PE5, PE6 και επικεντρώνεται στην επεξεργασία του νερού με χρήση των νέων νανοδομημένων φωτοκαταλυτών. Η αποτελεσματικότητα των νέων υλικών και των φωτοκαταλυτικών διαδικασιών κάτω από το UV-Vis και ηλιακό φως θα μελετηθεί για αποτοξίνωση του νερού από τους κλασικούς ρύπους του έως και τους εξαιρετικά επικίνδυνους.

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά που κατασκευάστηκαν και αξιολογήθηκαν στις πρώτες δύο ενότητες έρευνας χρησιμοποιούνται στην τρίτη (ΠΕ7, ΠΕ8) για την ανάπτυξη ενός νέου, συνεχούς ροής, αντιδραστήρα φωτοκαταλυτικής μεμβράνης, που θα ενσωματώσει τις καινοτομικές φωτοκαταλυτικές μεμβράνες και τους ακινητοποιημένους φωτοκαταλύτες.

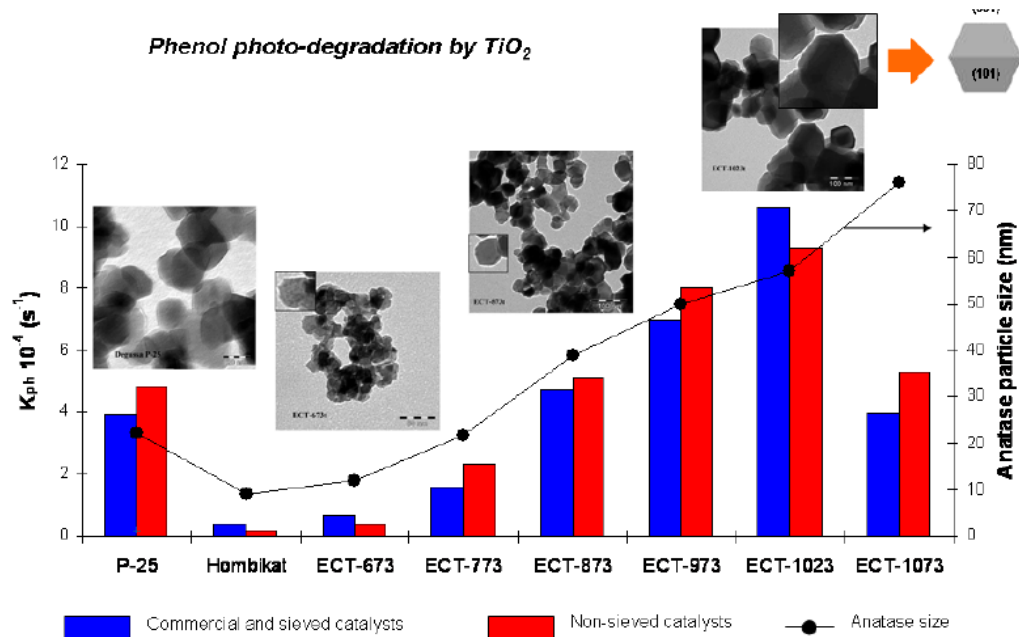
Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα δοθεί έμφαση στην έρευνα που αφορά την πρώτη ενότητα, προκειμένου να κατανοηθούν οι μηχανισμοί φωτοκατάλυσης και να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα των νανοϋλικών που κατασκευάστηκαν, θα γίνει δηλαδή αναφορά και στη δεύτερη ερευνητική ενότητα, με τελικό στόχο στο πακέτο εργασιών (ΠΕ8), να γίνει χρήση των υλικών και διεργασιών σε έναν νέο βελτιστοποιημένο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα μεμβράνης.

4.3 Νανοϋλικά

4.3.1 Φωτοκαταλύτες νανοδομών ενισχυμένου TiO₂

Ο πρώτος στόχος του έργου αφορούσε την ανάπτυξη νανοδομημένων UV-Vis φωτοκαταλυτών τιτανίου βασισμένους σε τροποποιημένη με ανιόντα Τιτανία TiO₂ με χρήση μεθόδων sol-gel και το συνδυασμό τους με τον ενεργοποιημένο άνθρακα.

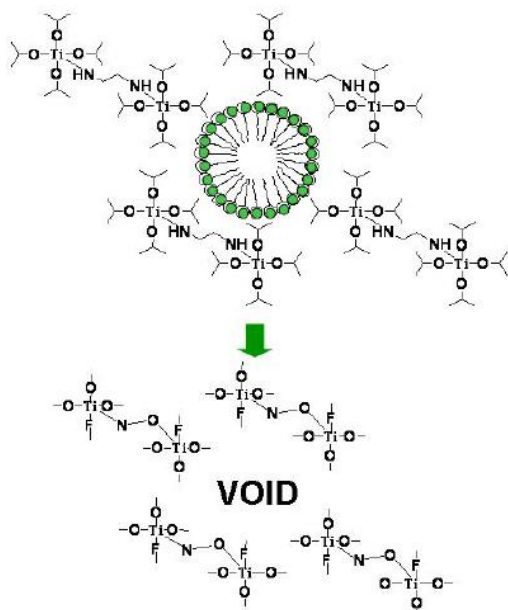
Το πρώτο στάδιο ήταν η βελτιστοποίηση των συνθετικών μεθοδολογιών του καθαρού TiO₂. Η σύνθεση TiO₂ φωτοκαταλυτών υψηλής δραστηριότητας, όπως προαναφέρθηκε, επιτεύχθηκε μέσω μιας βελτιωμένης μεθόδου διαλύματος-πηκτής (sol-gel) συνδυασμένης με την απομάκρυνση των μεγαλύτερων αδρανών υλικών, υπο ροή σε αδρανή ατμόσφαιρα και προσδιορισμού της βέλτιστης δυνατής θερμοκρασίας ανόπτισης. Ειδικότερα, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με ανόπτιση στους 1023 K (ECT-1023t) παρουσίασε σημαντικά βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση υπερβαίνοντας εκείνη των εμπορικά διαθέσιμων φωτοκαταλυτών τιτανίου (Εικόνα 4.3), ειδικά σε σχέση με τον αναφοράς Evonik Aeroxide® P25 που χρησιμοποιείται ευρέως στις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές φωτοκατάλυσης [63]. Αυτή η ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα πηγάζει πρωτίστως από την μεγαλύτερη ικανότητα του καταλύτη να παράγει υψηλά δραστικές ρίζες υδροξυλίου (HO^{*}) και υπεροξειδίου (HO₂^{*}) [64]. Η μεγάλη κρυσταλλικότητα του βελτιστοποιημένου υλικού συνοδεύεται από χαμηλή συγκέντρωση ατελειών και ευνοϊκή πολύπλευρη μορφολογία των μεγάλων σωματιδίων ανατάσης καθώς και η συνύπαρξη φάσεων ανατάσης/ρουτιλίου προάγουν τον φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό φορτίων με χαμηλά ποσοστά e⁻/h⁺. Περαιτέρω ανάπτυξη αυτής της μεθόδου sol-gel με χρήση θειικού οξέος κατέληξε στη σύνθεση ενός νέου, ακόμα περισσότερου δραστικού φωτοκαταλύτη TiO₂ που πατενταρίστηκε.



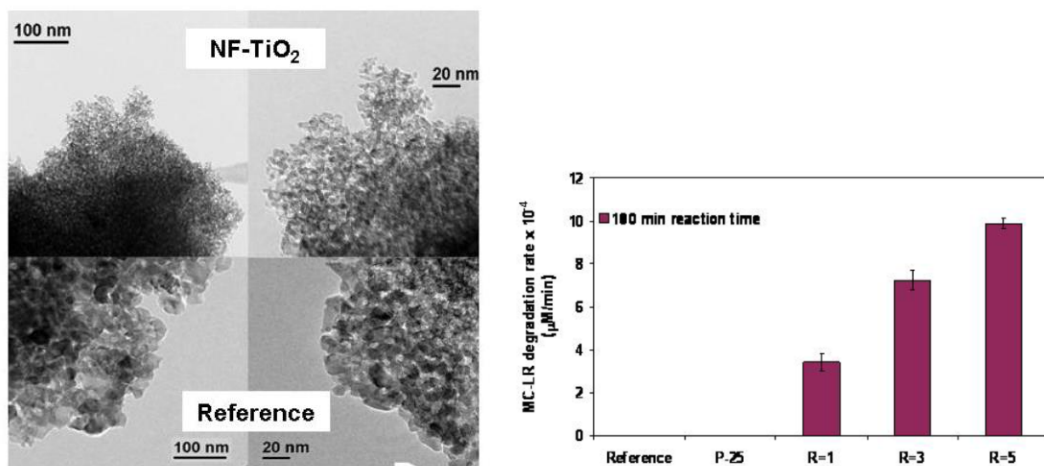
Εικόνα 4.3- Αποικοδόμηση φαινόλης από τους νέους ECT φωτοκαταλύτες [61].

Καινοτομική sol-gel σύνθεση εφαρμόστηκε για να συνθέσει μεσοπορώδη τροποποιημένα TiO₂ με ανιόντα με N-F, S και C ετερο-άτομα χρησιμοποιώντας κατάλληλες επιφανειοδραστικές ουσίες και αντιδραστήρια, με σκοπό την ταυτόχρονη βελτίωση τις δομικών, μορφολογικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών διοξειδίου του τιτανίου και να πετύχει ντοπάρισμα του πλέγματος της τιτανίας με υψηλά επαγόμενη από το ορατό φως δραστηριότητα. Συν-ντοπάρισμα (co-doping) του TiO₂ με ανιόντα N και F επετεύχθη με μια τροποποιημένη μέθοδο sol-gel με χρήση μη ιοντικών τασιενεργών ουσιών φθορίου, ως πρότυπο μέσον δημιουργίας της πορώδους δομής και ως πηγής φθορίου σε συνδυασμό με αιθυλενοδιαμίνη ως πηγής αζώτου (Εικόνα 4.4-4.5).

Surfactant assisted sol-gel synthesis of NF-TiO₂



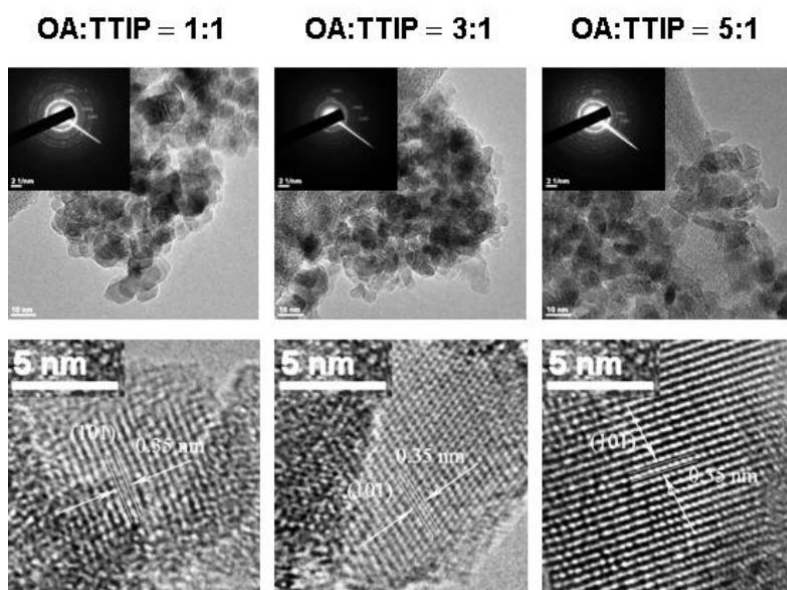
Εικόνα 4.4- Η σύνθεση από sol-gel του NF-TiO₂



Εικόνα 4.5- Η φωτοκαταλυτική δράση του του NF-TiO₂ για αποικοδόμηση της MC-LR.

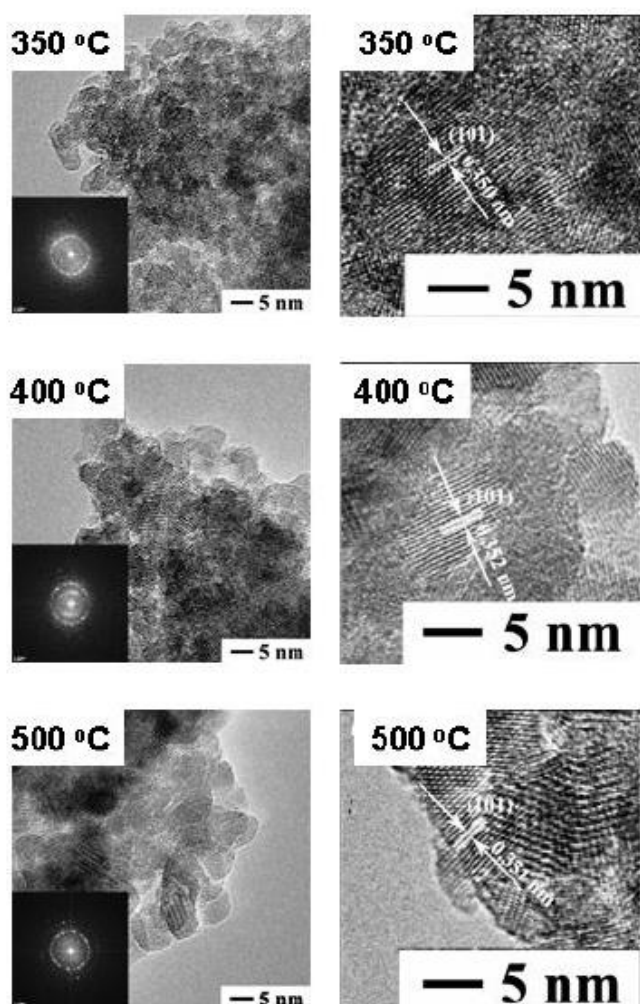
Μεταβάλλοντας την αναλογία R της φθοριωμένης τασιενεργής ένωσης στην περιοχή από 1.0 ως 5.0 επιτρέπεται προσαρμογή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υλικών (ενεργή επιφάνεια, ικανότητα να είναι πορώδες, μέγεθος κρυσταλλιτών και κατανομή μεγέθους πόρων) που είχε ως αποτέλεσμα στη σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής αποδοτικότητας των N-F TiO₂ για την αποδόμηση της μικροκυστίνης-LR υπό το ορατό φως, με βέλτιστη απόδοση για R=5.0. [65]

Νανოსωματίδια τροποποιημένου TiO₂ με άνθρακα συντέθηκαν με τη μέθοδο sol-gel χρησιμοποιώντας ελαϊκό οξύ ως δομικό μέσω σημιουργίας πόρων και πηγής άνθρακα. Διαφορετικές μοριακές αναλογίες μεταξύ ελαϊκού οξέος (EA) και τετραϊσοπροποξείδιο του τιτανίου (ΤΤΙΠ) (EA:ΤΤΙΠ = 1:1, 3:1, 5:1) μαζί με χαμηλή θερμοκρασία φρύξης (350° C) εφαρμόστηκαν για να βελτιστοποιηθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες και η ευαισθητοποίηση του C-TiO₂ στο ορατό φως (Εικόνα 4.6). [66]

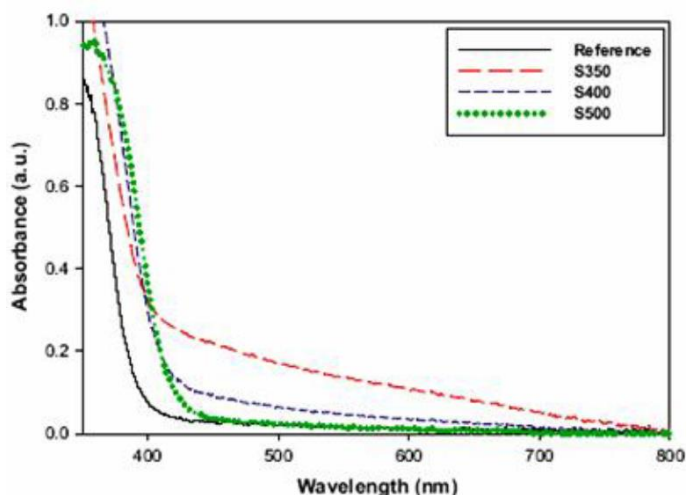


Εικόνα 4.6- TiO₂ τροποποιημένο με άνθρακα

Αυτή η υποβοηθούμενη από τασιενεργές ενώσεις τεχνική sol-gel εφαρμόστηκε για τη σύνθεση λεπτών υμενίων S-ντοπαρισμένου TiO_2 , που δεν προβλεπόταν στο αρχικό πρόγραμμα εργασιών, με χρήση πολυοξυαιθυλενίου (80), μονοελαϊκής σορβιτάνης (Tween 80), τασιενεργών και H_2SO_4 ως πρόδρομο σχηματισμού θείου και ύδατος (Εικόνα 4.6) [68]. Οι συνθήκες ανόπτισης ελέγχθηκαν προσεκτικά για να μεγιστοποιηθεί η ενσωμάτωση του θείου στο πλέγμα διοξειδίου του τιτανίου και η φωτοκαταλυτική του απόδοση. Τα βελτιστοποιημένα τροποποιημένα με ανιόντα TiO_2 υλικά παρουσίασαν μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδες μαζί με μια «στενή» κατανομή μεγέθους πόρων και μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών (Πίνακας 4.1). Τέτοια εξαιρετικά δαιδαλώδη δίκτυα πόρων προσφέρουν άφθονες θέσεις προσρόφησης-εκρόφησης που διευκολύνουν τη διάχυση ρύπων κατά τη φωτοκαταλυτική αντίδραση, ενώ παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων TiO_2 και προωθούν φωτοπαραγόμενη μεταφορά και διαχωρισμό φορτίου, τα οποία είναι όλα σημαντικές ιδιότητες που διευκολύνουν τις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές διαδικασίες.



Εικόνα 4.7- TiO_2 τροποποιημένο με θείο.



Εικόνα 4.8- TiO_2 τροποποιημένο με θείο σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτισης. [61]

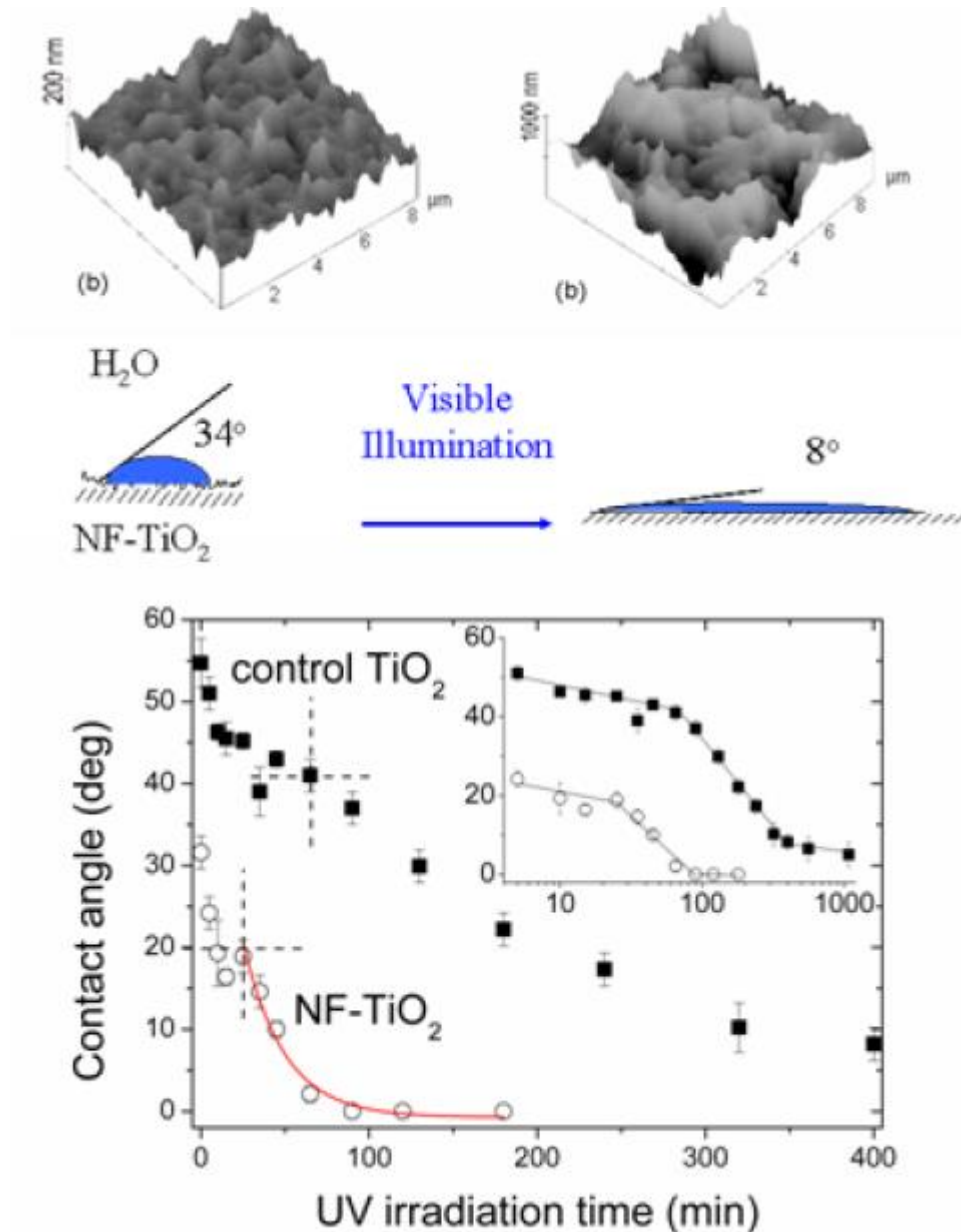
Υλικό	S_{BET} (m^2/g)	Όγκος πόρου (cm^3/g)	Πορώδες (%)	Κρυσταλλική φάση	Κρυσταλλικό μέγεθος (nm)	$D_{(101)}$ (Å)
NF- TiO_2	136	0.234	48	Ανατάσης	8.8	3.5
S- TiO_2	179	0.128	33	Ανατάσης	3.3	3.48
C- TiO_2	103	0.147	36	Ανατάσης	13.4	3.52

Πίνακας 4.1- Δομικά χαρακτηριστικά του TiO_2 τροποποιημένου με ανιόντα NF,S,C.

Η ενίσχυση των νανοϋλικών τιτανίας με ανόργανα ανιόντα είχε ως αποτέλεσμα την επέκταση της οπτικής τους απορρόφησης στην ορατή περιοχή με όρια απορρόφησης 2.85, 2.94, 2.69 eV για τα NF-, S- και C-ντοπαρισμένα TiO_2 αντίστοιχα. Ενδεδειγμένες έρευνες του σχηματισμού και της φύσης των ειδών των ανιόντων και της ενεργοποίησης από το ορατό φως του ντοπαρισμένου TiO_2 μέσω XPS και φωτο-εξαρτώμενες EPR μετρήσεις έδειξαν τον σχηματισμό των εντοπισμένων καταστάσεων ενέργειας πάνω από τη ζώνη σθένους του TiO_2 επιτρέποντας τη συγκομιδή φωτός στην ορατή περιοχή. Συνδυασμός των επωφελών δομών των πόρων των νανοϋλικών με το αποτελεσματικό ντοπάρισμα του πλέγματος TiO_2 με ανιόντα και η συνακόλουθη διαμόρφωση των τοπικών χασμάτων ενεργειακών καταστάσεων απέδωσαν την ανάπτυξη υψηλής απόδοσης φωτοκαταλύτη. Αυτά τα νανοϋλικά TiO_2 παρουσίασαν μοναδική αντιδραστικότητα στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των εξαιρετικά επιβλαβών MC-LR τοξινών σε νερό υπό ορατό φως ($\lambda > 420\text{nm}$), ξεπερνώντας σε απόδοση τόσο τους εμπορικούς φωτοκαταλύτες και τα σχετικά TiO_2 υλικά που προετοιμάστηκαν υπό την απουσία των τασιενεργών με/ή ντοπαρισμένων με ανιόντα αντιδραστηρίων. [65,66,67]

Επιπλέον, η ακινητοποίηση των τροποποιημένων με ανιόντα TiO_2 νανοϋλικών σε υποστρώματα γυαλιού προσέφερε νανοδομημένα φωτοκαταλυτικά υμένα με ενισχυμένη μηχανική σταθερότητα και επαναχρησιμοποίηση για διαδοχικά φωτοκαταλυτικά πειράματα κάτω από το ορατό φως. Επιπρόσθετα, τα υμένα NF- TiO_2 υποβλήθηκαν σε αργή, επαγόμενη από ορατό φως, υδροφιλική μετατροπή, με μια μείωση της γωνίας διαβροχής στις 8° σε αντίθεση με τα μη τροποποιημένα ανάλογά τους που λάμβαναν περιορισμένη στο φάσμα μόνο του UV οπτική απόκριση (Εικόνα 4.9). Το φαινόμενο συνέβει με βραδύτερο ρυθμό από ότι

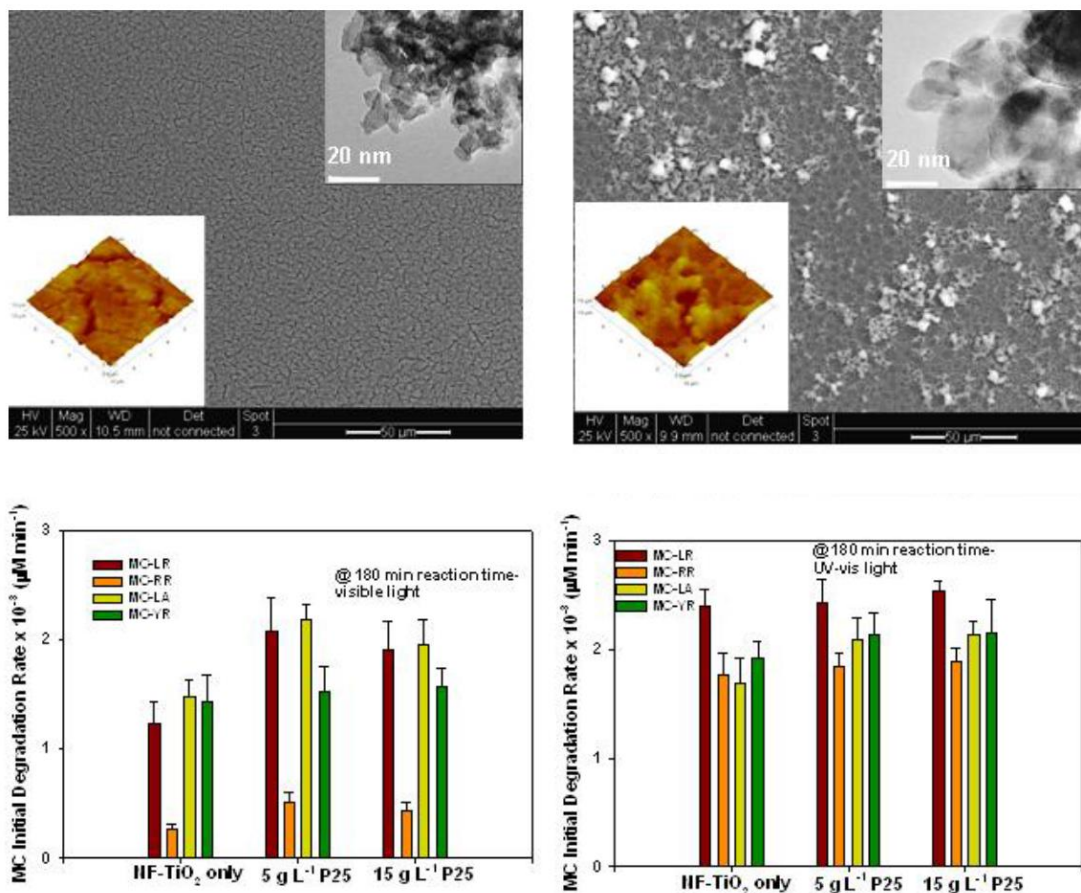
το αντίστοιχο με διεγερμένη από UV υπερυδροφιλικότητα. Η απόκριση της διαβροχής των υμενίων NF-TiO₂ συσχετίζεται καλά με τη διακύμανση των οπτικών ιδιοτήτων τους και την επιφανειακή μορφολογία και το πιο σημαντικό με την φωτοκαταλυτική δράση τους, καθιστώντας τα υλικά αυτά πολύ ελπιδοφόρα για τις εφαρμογές αυτοκαθαρισμού υπό το ορατό φως.



Εικόνα 4.9- Φωτοεπαγόμενη υδροφιλικότητα των υμενίων NF-TiO₂ υπό το ορατό φως. [16]

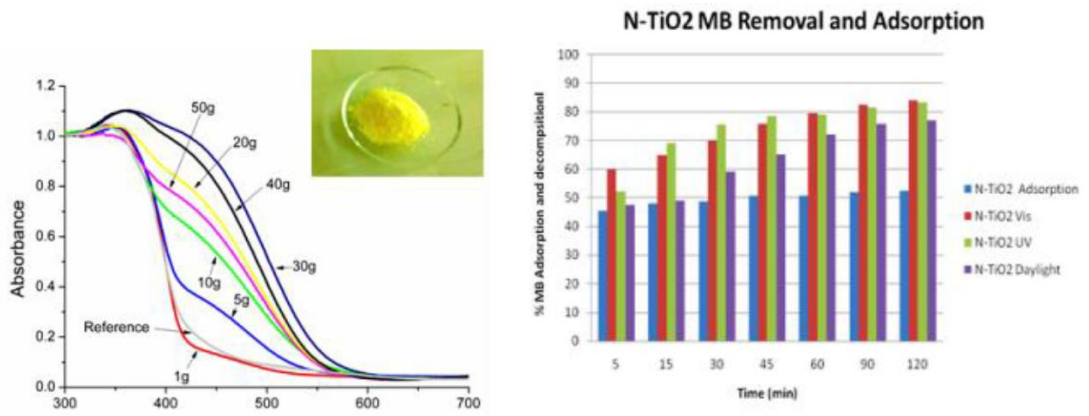
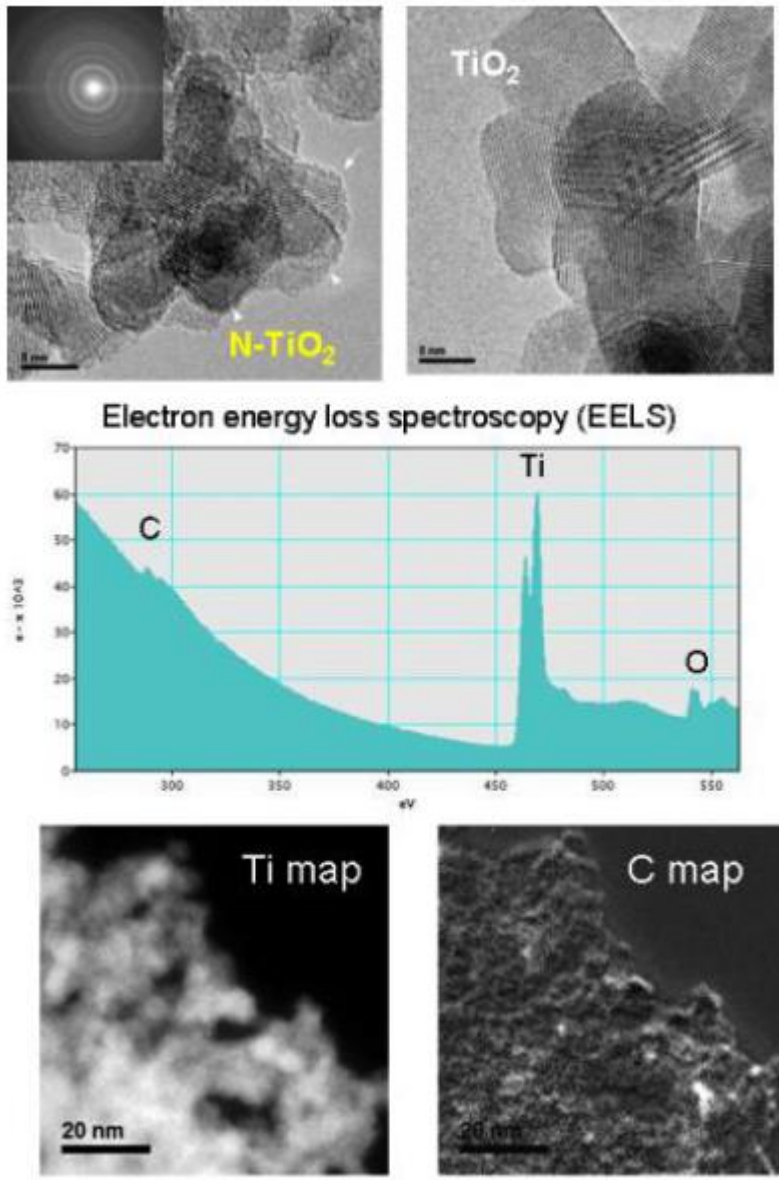
Σύνθετα υμένια NF-TiO₂/P25 αναπτύχθηκαν περαιτέρω ως ένα πολλά υποσχόμενο μέσον για να ξεπεραστούν οι περιορισμοί που υπάρχουν σε ότι αφορά τη δραστηριότητα ενισχυμένων με ανιόντα TiO₂ φωτοκαταλυτών για τον φωτοκαταλυτικό καθαρισμό του νερού από τοξίνες κυανοβακτηρίων με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας. Η προσθήκη νανοσωματιδίων Aeroxide P25 στο διάλυμα είχε ως αποτέλεσμα υμένια με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET, όγκο πόρων, πορώδες και συνολική μάζα διοξειδίου του τιτανίου, καθώς και μεγαλύτερο πάχος και

τραχύτητα έπειτα από θερμική επεξεργασία (Εικόνα 4.10). Τα σύνθετα NF-TiO₂/P25 υμένα έδειξαν σημαντική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για την αποικοδόμηση των τεσσάρων μικροκυστινών (MC-LR, -RR, -LA, και -YR), και κυλινδροσπερμοψίνης κάτω από ορατό και UV-Vis φως.



Εικόνα 4.10- Σύνθετα NF-TiO₂/P25 υμένα και η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα για την αποικοδόμηση κυανοτοξίνων κάτω από υπεριώδες και ορατό φως.

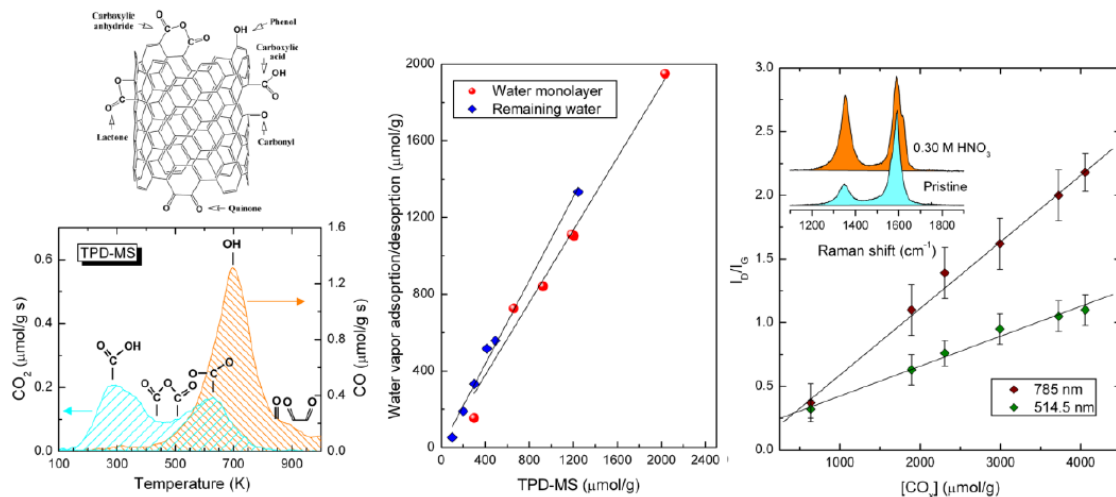
Η σύνθεση του N-τροποποιημένου TiO₂ βελτιστοποιήθηκε με χρήση ουρίας ως πρόδρομου N κατά την sol-gel σύνθεση. Τόσο η περιεκτικότητα σε ουρία όσο και η θερμοκρασία βελτιστοποιήθηκαν, παρέχοντας το ιδανικό όριο απορρόφησης των 2.19eV για ηλιακή συγκομιδή φωτός. Ο βέλτιστος νανοκαταλύτης παρουσίασε σημαντική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κάτω από ορατή ακτινοβολία (440-460nm), UVA και ηλιακό φως. Αυτή η δραστηριότητα αποδίδεται στο σχηματισμό κρυσταλλικών TiO₂ πυρήνων νανοσωματιδίων καλυμμένων ομοιογενώς με ένα ανθρακούχο κέλυφος, που ενεργεί ως ευαισθητοποιητής στο ορατό φως. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα προωθείται περαιτέρω από τη μεγάλη ειδική επιφάνεια και το πορώδες του καταλύτη, καθώς και από την καθυστέρηση των επιπτώσεων του ανασυνδυασμού λόγω του μικρού μεγέθους των νανοσωματιδίων και το βελτιωμένο διαχωρισμό φορτίου σε ανόργανη/οργανική ετεροεπαφή (Εικόνα 4.11). [70]



Εικόνα 4.11- Τροποποιημένα με ουρία νανοσωματίδια TiO₂ και η φωτοκαταλυτική αντιδραστικότητά τους για αποικοδόμηση methylene-blue. [61]

4.3.2 Σύνθετοι νανοσωλήνες άνθρακα/ νανοδομές τιτανίου

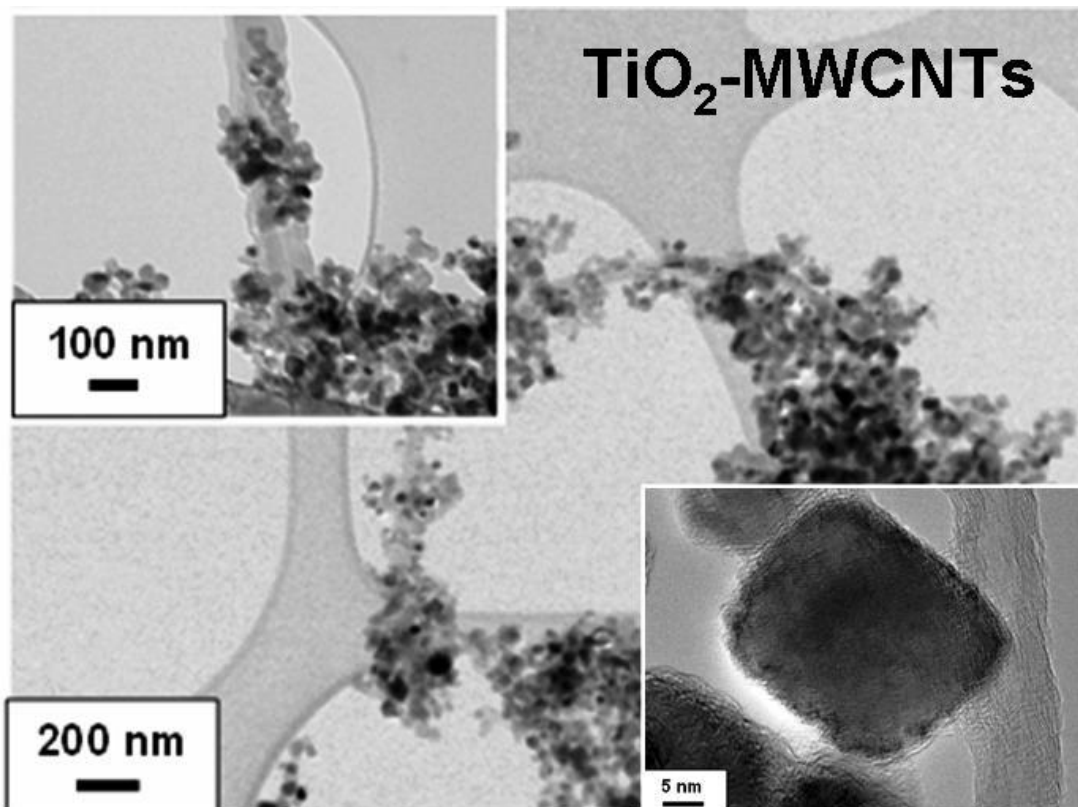
Καλά ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) παρήχθησαν μέσα σε ανοδιομένα δισκία αλουμίνας με χημική εναπόθεση ατμού (CVD) με χρήση σωματιδίων Fe_3O_4 ως καταλύτη σταθεροποιημένων με τασιενεργές ενώσεις σε διάλυμα τολουολίου ως πηγής άνθρακα. Η χημεία επιφάνειας των CNTs μονού και πολλαπλού τοιχώματος σχεδιάστηκε τέλεια με υδροθερμική μέθοδο HNO_3 ώστε να επιτραπεί η αποτελεσματική σύνδεση με τα νανοσωματίδια τιτανίας μέσω οξυγονούχων ομάδων επιφάνειας. Συνδυάζοντας την αναλυτική ευκρίνεια της θερμοκρασιακά ελεγχόμενης εκρόφησης νερού, της φασματοσκοπίας Raman, της θερμοσταθμικής μεθόδου σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας και της πορομετρίας N_2 ήμασταν σε θέση να ελέγξουμε και να ποσοτικοποιήσουμε οξυγονούχες ομάδες στην επιφάνεια των CNTs καθώς και να εξηγήσουμε την προέλευση της μεταβολής της δομής των πόρων λαμβάνοντας υπόψιν τις συνθήκες ενεργοποίησης και τις ιδιότητες των CNTs. (Εικόνα 4.12) [71,72]



Εικόνα 4.12- Η επεξεργασία των single wall CNTs. [61]

Οι ενεργοποιημένοι CNTs χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μιας ευρείας ποικιλίας νανოსύνθετων $TiO_2/CNTs$ καταλυτών είτε σε μορφή κόνεων είτε σε μορφή λεπτών υμενίων. Το συμπέρασμα ήταν ότι η διασπορά των νανοσωματιδίων του TiO_2 στους ενεργοποιημένους CNTs εξαρτάται από τη φύση τους, καθώς η ενεργοποίησή τους είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για την παρασκευή αποτελεσματικών σύνθετων $TiO_2/CNTs$ (Εικόνα 4.13). Πρόσθετες εργασίες έγιναν για την παρασκευή σύνθετων δομών άνθρακα και διοξειδίου του τιτανίου με χρήση των προηγμένων νανοϋλικών άνθρακα που πρόσφατα έχουν αποκτήσει μεγάλη προσοχή στη φωτοκατάλυση, δηλαδή οξειδίο του γραφενίου (GO) και φουλερένια (C_{60}). Τα σύνθετα οξειδίου του γραφενίου-οξειδίου του τιτανίου (GOT) και συγκριτικά τα $C_{60}-TiO_2$ και $CNT-TiO_2$ συντέθηκαν με χρήση της μεθόδου υγρής εναπόθεσης με διαφορετική περιεκτικότητα νανοάνθρακα και επακόλουθη θερμική επεξεργασία σε N_2 σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συνδυάζοντας αρκετές αναλυτικές τεχνικές (AFM, SEM, TEM, TGA-DTG, διαχύτης ανάκλασης UV-Vis, XPS, Raman, πορομετρία N_2) η ιδανική μορφολογία και

διεπιφανειακή σύζευξη των νανοσωματιδίων TiO_2 με φύλλα GO επιτεύχθηκε σε 3.3-4.0 wt% του GO έπειτα από θερμική επεξεργασία στους 200°C . [61]

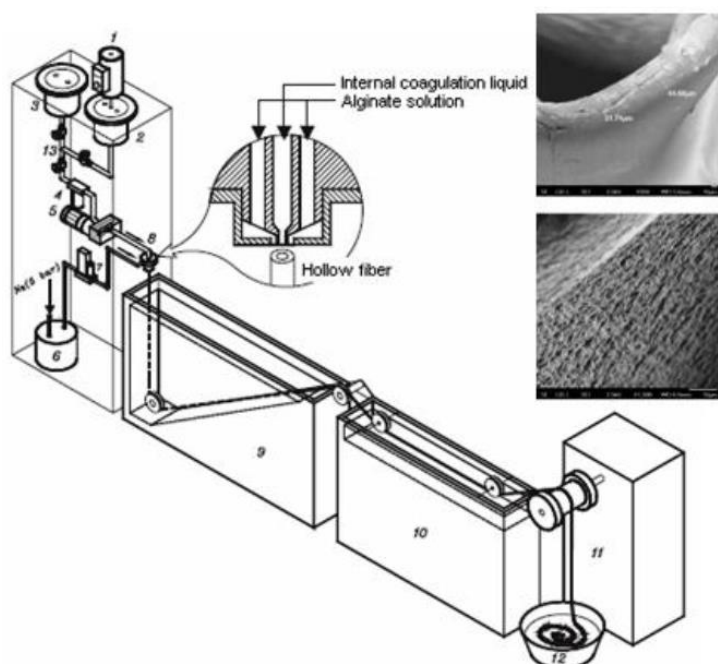


Εικόνα 4.13- Σύνθετα TiO_2 multiwalled CNT.

Μια εναλλακτική συνθετική διαδρομή για υβριδικές CNT/ TiO_2 νανοδομές αναπτύχθηκε από χημική εναπόθεση ατμού οργανικών πρόδρομων τιτανίας (MO-CVD), που παρέχει μία κλιμακωτή μέθοδο παρασκευής, αποφεύγοντας τη χρήση διαλυτών και χρονοβόρων υδροθερμικών διαδικασιών, καθώς και την ανάγκη για ενεργοποίηση του CNT.

Μία τεχνική CVD αναπτύχθηκε, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή υβριδικών νανοσωλήνων με κάθε ένα να αποτελείται από δύο καλά διατεταγμένους, ομοαξονικούς, επικολημένους σωλήνες, με τον εσωτερικό να είναι CNTs πολλαπλού τοιχώματος και τον εξωτερικό να είναι νανοσωλήνας τιτανίας. Διαφορετικές MO-CVD διαμορφώσεις ερευνήθηκαν στη συνέχεια, συμπεριλαμβανομένων, της κατεργασίας CNTs μετά τη σύνθεσή τους μέσω χημικής εναπόθεσης ατμού CVD και της τεχνικής της ταυτόχρονης ανάπτυξης των CNTs με εναπόθεση TiO_2 , ώστε να βελτιστοποιηθεί η σύνθεση υβριδικών CNT/ TiO_2 νανοσωληνοειδών φωτοκαταλυτών με ελεγχόμενη φάση ανάπτυξης και δομικά χαρακτηριστικά, και κυρίως την πιθανότητα μιας μεγαλύτερης κλίμακας παραγωγής. Η τεχνολογική εφαρμογή του TiO_2 με βάση νανοϋλικά πραγματοποιήθηκε με επιτυχία μέσω της ενσωμάτωσης τους σε αλγινικές πολυμερικές κοίλες ίνες κατασκευασμένες μέσω διαδικασίας ξηράς/υγρής αναστροφής φάσεων. Οι βιοπολυμερές/ TiO_2 ίνες είτε σε μορφή μη πορώδους υδρογέλης είτε σε εξαιρετικά πορώδη μορφή αεροπήγματος παρασκευασμένο μέσω εναλλαγής του νερού με αιθανόλη και ελεγχόμενης απομάκρυνσης αυτής με

υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα $sc\text{-CO}_2$ φάνηκαν να διασπείρουν και να σταθεροποιούν επιτυχώς φωτοκαταλύτες όπως P25 και GOT στη μήτρα των ινών βιοπολυμερούς. [73] (Εικόνα 4.14)

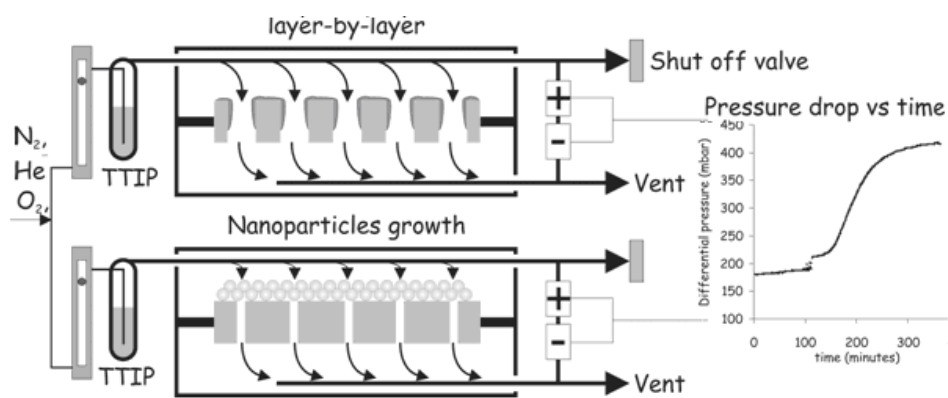


Εικόνα 4.14- Η προετοιμασία των αλγινικών πολυμερικών ινών.

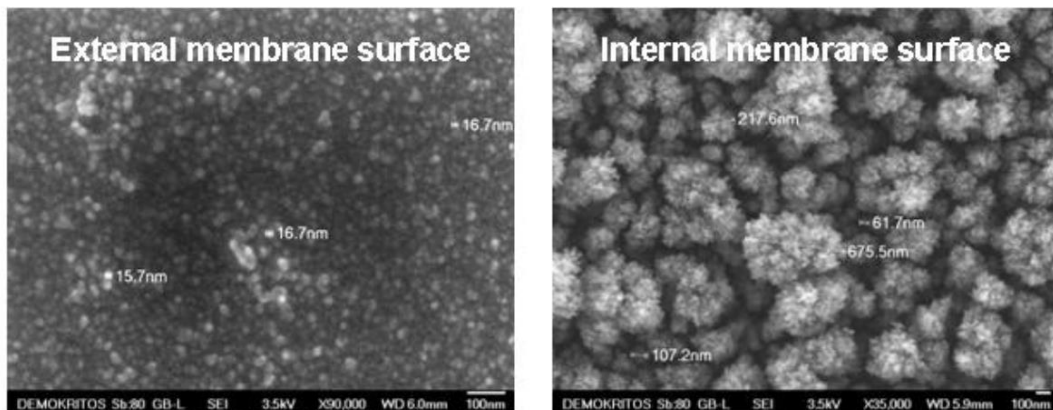
4.3.3 Φωτοκαταλυτικές μεμβράνες

Η ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών κεραμικών μεμβρανών (PCMs) με εναπόθεση φωτοκαταλύτη και στις δύο επιφάνειές τους, με στόχο ρύπους στο νερό πραγματοποιήθηκε μέσω δύο διαφορετικών CVD διαδικασιών σε υποστρώματα γ-αργιλίας (Εικόνα 4.15). Η πρώτη μέθοδος προχώρησε μέσω της πυρόλυσης των ατμών τετραϊσοπροποξειδίου του τιτανίου (TTIP) και σχηματισμό TiO_2 νανοσωματιδίων μέσω αντιδράσεων ομογενούς αέριας φάσης και συνάθροισης των παραγόμενων ενδιάμεσων ειδών ακολουθούμενη από περαιτέρω αύξηση μεγέθους των σωματιδίων και απόθεση στην επιφάνεια της μεμβράνης κάτω από θερμοφορητικές ή προκαλούμενες από διάχυση δυνάμεις. [74] Αυτές οι μεμβράνες χαρακτηρίστηκαν ως Nanoparticles Growth CVD (NG-CVD/PCM). Η δεύτερη προσέγγιση προχώρησε μέσω της φυσικής προσρόφησης TTIP ατμού στην επιφάνεια της μεμβράνης και εσωτερικά των πόρων σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούμενη από θερμική επεξεργασία μέχρι τους 300°C σε οξειδωτικές συνθήκες που προωθούν αντιδράσεις στην επιφάνεια (TTIP πολυμερισμός μέσω συμπύκνωσης των αλκοxy ομάδων). Η φυσική ρόφηση και οι οξειδωτικοί κύκλοι επεξεργασίας επαναλήφθηκαν πολλαπλές φορές και συνεπώς αυτή η προσέγγιση χαρακτηρίστηκε ως Layer by Layer CVD deposition και οι αντίστοιχες μεμβράνες ως LBL-CVD/PCM. Αμφότερες οι μέθοδοι βελτιστοποιήθηκαν λαμβάνοντας υπόψη την θερμοκρασία του αντιδραστήρα, τη ροή αερίων που φέρει τον ατμό TTIP, τη

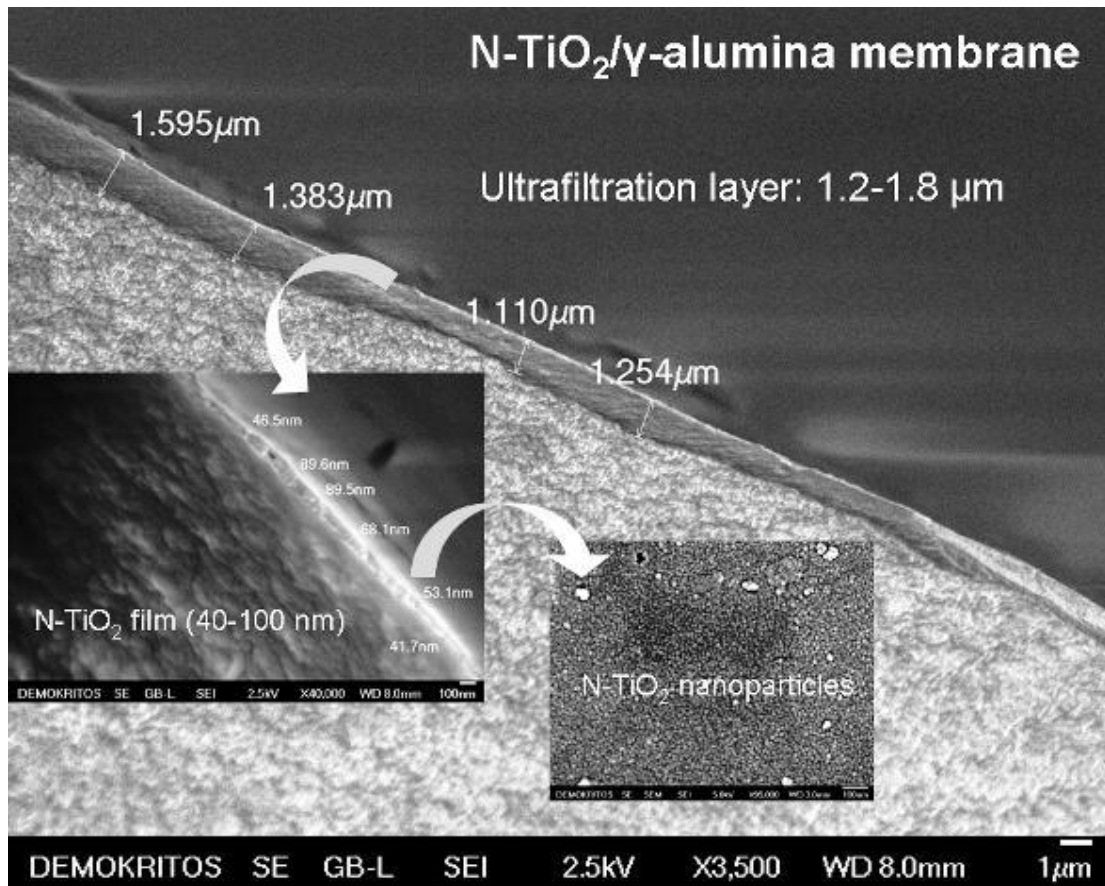
διαφορά πίεσης στα άκρα της μεμβράνης καθώς και το μέγεθος του πόρου και το πάχος των ανεπτυγμένων στρωμάτων εκμεταλλευόμενοι την ικανότητα του CVD αντιδραστήρα για online παρακολούθηση της εξέλιξης της διαπέρασης του αερίου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Εξαιρετικά δραστικές μεμβράνες τιτανίας/αλουμίνας που είχαν δύο φωτοκαταλυτικά ενεργά στρώματα συντέθηκαν, παρουσιάζοντας μεγάλη ροή νερού και αντιρρυπαντικές ιδιότητες. [75] Διπλής ενεργής πλευράς φωτοκαταλυτικές μεμβράνες αναπτύχθηκαν εναλλακτικά με sol-gel dip coating deposition των επιλεγμένων φωτοκαταλυτών τιτανίας σε κεραμικές γ -alumina μεμβράνες. Αυτή η ερευνητική δραστηριότητα είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή υψηλά αποδοτικών οξειδίου του γραφενίου-οξειδίου του τιτανίου/κεραμικών μεμβρανών υπερδιήθησης (GOT4/PCM) και τροποποιημένου με άζωτο- TiO_2 /κεραμικών μεμβρανών υπερδιήθησης (N- TiO_2 /PCM), εκ των οποίων οι τελευταίες είναι εξαιρετικά δραστικές κάτω από το ορατό φως. Η απόδοση των μεμβρανών στην απορρόφηση και/ή απώθηση και φωτοκαταλυτική αποδόμηση των υδάτινων ρύπων αξιολογήθηκε για πρώτη φορά σε συνεχούς ροής αντιδραστήρα μεμβράνης λειτουργώντας με τρόπο εγκάρσιας ροής κάτω από UV-Vis φωτισμό, που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο του έργου.



TiO_2 NPG deposition



Εικόνα 4.15- Η ανάπτυξη των ενεργών και από τις δύο πλευρές φωτοκαταλυτικών κεραμικών μεμβρανών με CVD του TiO_2 . [1]

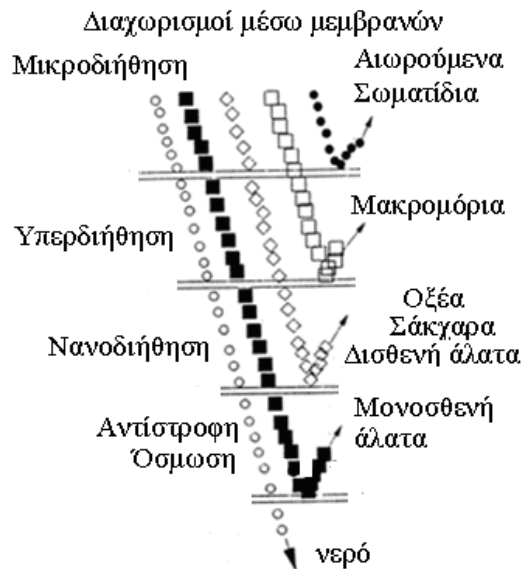


Εικόνα 4.16- Η περιοχή διήθησης της μεμβράνης και η επικάλυψη του φωτοκαταλύτη. [1]

Πλεονεκτήματα υπερδιήθησης έναντι νανοδιήθησης

Η νανοδιήθηση είναι μία πολύ αποτελεσματική διαδικασία και μπορεί να επιτύχει μεγαλύτερο από 95% ποσοστό απόρριψης πολύ μικρών ρύπων σε ένα πέρασμα νερού. Ωστόσο συνήθως λειτουργεί σε πιέσεις των 10-20 bars, χρειάζεται μία πολύ υψηλή ογκομετρική ροή (Q) για να αποφύγει την αστοχία των μεμβρανών (fouling) και η απόδοση ανάκτησης (S/Q) σε καθαρό νερό (S) δεν ξεπερνά το 50%.

Η φωτοκαταλυτική υπερδιήθηση όπως προτείνεται από εμάς δεν είναι τόσο αποτελεσματική σε ένα πέρασμα νερού, ειδικά για ρύπους πολύ μικρού μοριακού μεγέθους (περίπου 60% απόρριψη/αποικοδόμηση). Ωστόσο δουλεύει στα 1.5bars και μπορεί να έχει απόδοση ανάκτησης νερού (S/Q) της τάξης 90-100%. Αυτό σημαίνει πως με την ανατροφοδοσία των λυμάτων νερού μπορούμε να πετύχουμε υψηλότερη απόρριψη σε χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας. [76]



Εικόνα 4.17- Οι τρόποι διήθησης

Πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες υβριδικές διαδικασίες διήθησης/κατάλυσης

Το πλεονέκτημα εδώ είναι ότι δεν έχουμε εναιώρημα του φωτοκαταλύτη που θα πρέπει να απομακρυνθεί από το νερό μέσω υπερδιήθησης ή νανοδιήθησης. Η διήθηση των φωτοκαταλυτικών εναιωρημάτων είναι μία διαδικασία που χρειάζεται (1) πολύ υψηλή ροή (Q) του νερού με τα αιωρήματα στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης (υψηλή εγκάρσια ταχύτητα ροής) για να αποφευχθεί η επικάλυψη από συσσωρευμένα νανοσωματίδια και (2) σύνθετες διαδικασίες καθαρισμού που ακυρώνουν τη συνεχή λειτουργία της διηθητικής διαδικασίας από τη μεμβράνη, όπως ξέπλυμα προς τα μπρος και ανάστροφα, backwashing, ξέπλυμα με αέρα (επίσης αποκαλείται air sparging, air scouring ή air bubbling) και ανάστροφη διείσδυση.

Στο σύστημά μας, το καθαρισμένο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς καμία μετέπειτα επεξεργασία. Υπενθυμίζεται πάντα πως όσον αφορά την ενεργειακή κατανάλωση, εκείνη είναι το προϊόν της ογκομετρικής ροής του νερού και της πίεσης ($Q \times P$).

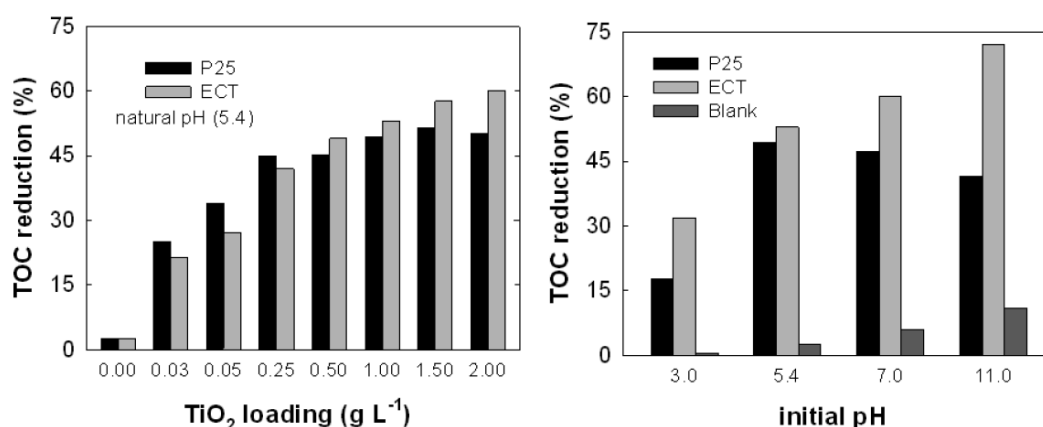
Υπενθυμίζεται πάντα πως όσον αφορά την ενεργειακή κατανάλωση, εκείνη είναι το προϊόν της ογκομετρικής ροής του νερού και της πίεσης ($Q \times P$).

4.3.4 Φωτοκαταλυτικός καθαρισμός νερού

Για την υλοποίηση του συγκεκριμένου στόχου, αξιολογήθηκε εκτενώς φωτοκαταλυτική δράση των υλικών που κατασκευάστηκαν, τόσο σε μορφή κόνεων όσο και σε μορφή μεμβράνης. Η αξιολόγηση έγινε σε εργαστηριακή κλίμακα και χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι τύποι οργανικών μορίων δεικτών: φαινόλη και παράγωγά της, όπως υδροξυφαινόλες (κατεχόλη, ρεσορκινόλη και υδροκινόνη), αμινοφαινόλες, κρεσόλες, παρασιτοκτόνα, αζωχρώματα, καθώς και η καφεΐνη και η διφαινυδραμίνη (που δεν προβλεπόταν στο αρχικό πλάνο). Η εξέλιξη της συγκέντρωσης των ρυπαντών κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης,

συμπεριλαμβανομένων και των ενδιαμέσων καταστάσεων, παρακολούθηθηκε μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC), UV-Vis φασματοσκοπίας και TOC (ολικού οργανικού άνθρακα) ανάλυσης. Με τις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι [61]:

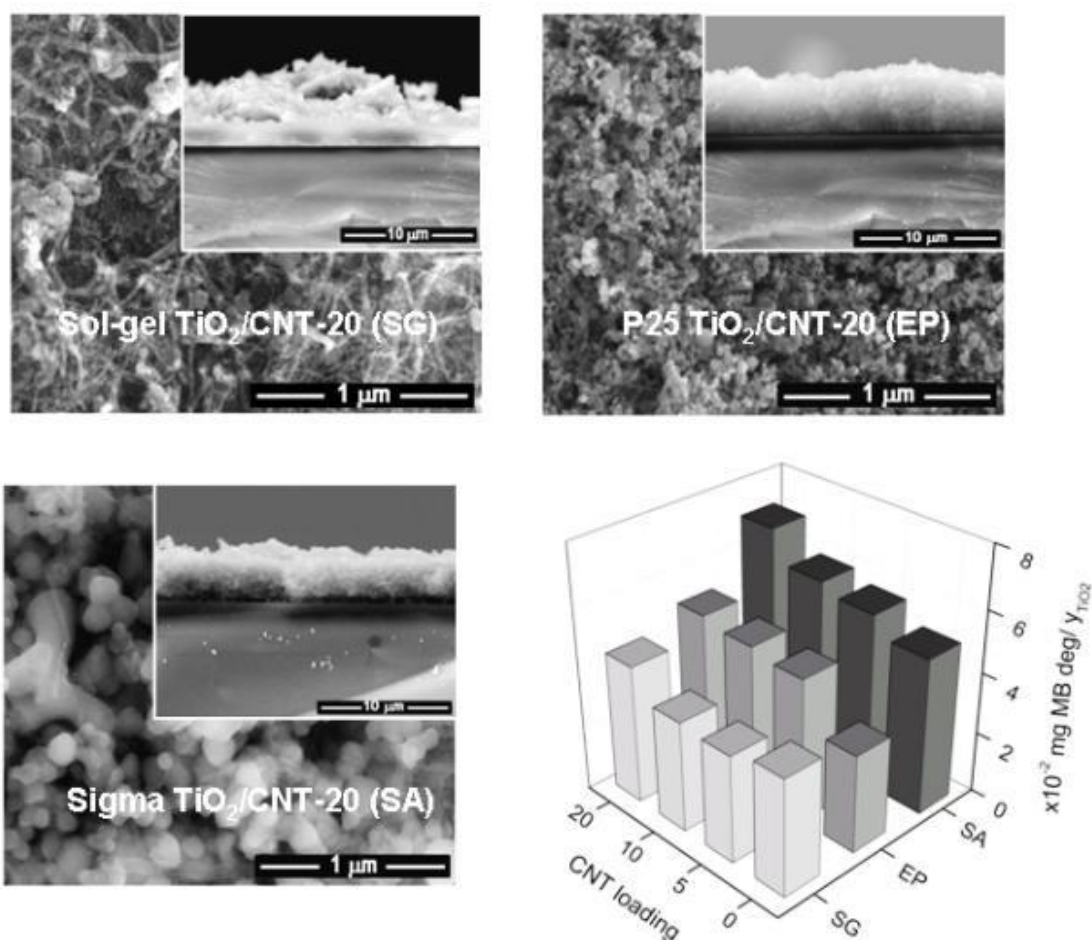
- Ο καινοτομικός φωτοκαταλύτης ECT-1023t και η παραλλαγή του EST – 1023t ήταν εξαιρετικά δραστικοί για την πλειοψηφία των οργανικών μορίων-δεικτών, υπερβαίνοντας την απόδοση του φωτοκαταλύτη αναφοράς Aeroxide[®] P25. Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών ECT – 1023t μελετήθηκε περαιτέρω για την αποικοδόμηση ενός σημαντικού φαρμακευτικού ρύπου στο νερό, της διφαινυδραμίνης (DP), υπό διαφορετικά φορτία καταλύτη (μέχρι 2.00 g/L) και αρχικό pH διαλύματος (3.0 – 11.0), σε σύγκριση με το Aeroxide[®] P25. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η DP είναι πολύ σταθερή υπό μη καταλυτικές συνθήκες, αλλά και πως για κατάλληλα φορτία TiO₂, μπορεί να επιτευχθεί σε 60 λεπτά η πλήρης αποικοδόμησή της (mineralisation) (CO₂, H₂O, NO) (περίπου 60-70%) υπό ακτινοβολία UV κοντά στο εύρος της ορατής. Ο ECT – 1023t επαληθεύτηκε ότι είναι πολύ ενεργός για την πλήρη αποικοδόμηση της φαρμακευτικής DP, ξεπερνώντας το P25 σε φορτία καταλύτη μεγαλύτερα από 1.00 g/L (Εικόνα 4.18).



Εικόνα 4.18- Απόδοση συναρτήση του φορτίου του φωτοκαταλύτη και του pH του διαλύματος για αποικοδόμηση της DP. [61]

- Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης πολλών σύνθετων TiO₂/CNT επαλήθευσε ότι οι οξυγονωμένες ομάδες που εισάγονται στους νανοσωλήνες άνθρακα διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στη δραστηριότητα των νανოსύνθετων. Το αποτέλεσμα των οξυγονούχων ομάδων στην αποτελεσματικότητα των σύνθετων αποδείχτηκε ευεργετικό, καθώς οι ομάδες αυτές προωθούν τη διασπορά των νανοσωματιδίων TiO₂ στην επιφάνεια των CNTs, αυξάνουν την επιφάνεια των TiO₂ που εκτίθεται στην ακτινοβολία και ενισχύουν τη σύνδεση CNT-TiO₂. Επιπλέον, η κρυσταλλική φάση του TiO₂, το μέγεθος του σωματιδίου και οι χημικές ιδιότητες είναι σημαντικές παράμετροι για την ενίσχυση της

φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Ειδικότερα, το μέγεθος των σωματιδίων του TiO_2 είναι ένας από τους πιο κρίσιμους παράγοντες για την αλληλεπίδραση των TiO_2 -CNT. Επιπλέον, η σταθεροποίηση των σύνθετων TiO_2 /CNT σε μορφή υμενίων έδειξε βελτιώσεις στην απόδοση μέσω συνεργετικών επιδράσεων μεταξύ των φάσεων συστατικών των CNT και TiO_2 , ανάλογα με τον τύπο των νανοσωματιδίων TiO_2 και τα διαφορετικά βέλτιστα φορτία CNT, σε σχέση με την ποσότητα κόνεως TiO_2 . (Εικόνα 4.19)

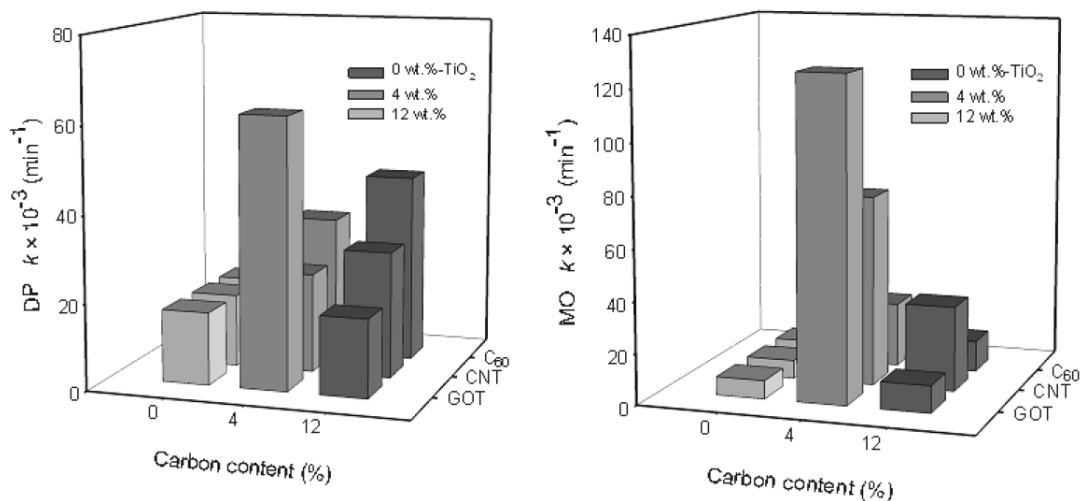


Εικόνα 4.19- Υμένια TiO_2 /CNTs και η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα. [61]

- Συγκεκριμένα, η φωτοκαταλυτική απόδοση των συνθέτων οξειδίου του γραφενίου και TiO_2 για την αποδόμηση της DP και πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου υπό ακτινοβολία κοντά σε UV-Vis και ορατού φωτός αποδείχθηκε να εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση του GO και τη θερμοκρασία κατεργασίας υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Σχεδόν ολοκληρωτική αποικοδόμηση και πολύ σημαντική ανοργανοποίηση και των δύο υδάτινων ρύπων επετεύχθη μέσα σε λιγότερο από 60 λεπτά υπό ακτινοβολία UV/Vis για σύνθετα με 3.3-4.0% κβ. GO μετά από μετα-ανόπτιση στους 200° C σε N_2 . Τα αποτελέσματα ξεπέρασαν εκείνα του φωτοκαταλύτη σημείου αναφοράς P25, και για τους δύο ρύπους. Πρέπει να τονιστεί πως αυτό πραγματοποιήθηκε και κάτω από το ορατό φως, όπου ο P25 είναι κυρίως ανενεργός. Αυτό μας δείχνει πως ετεροδομές GO- TiO_2 μπορούν να

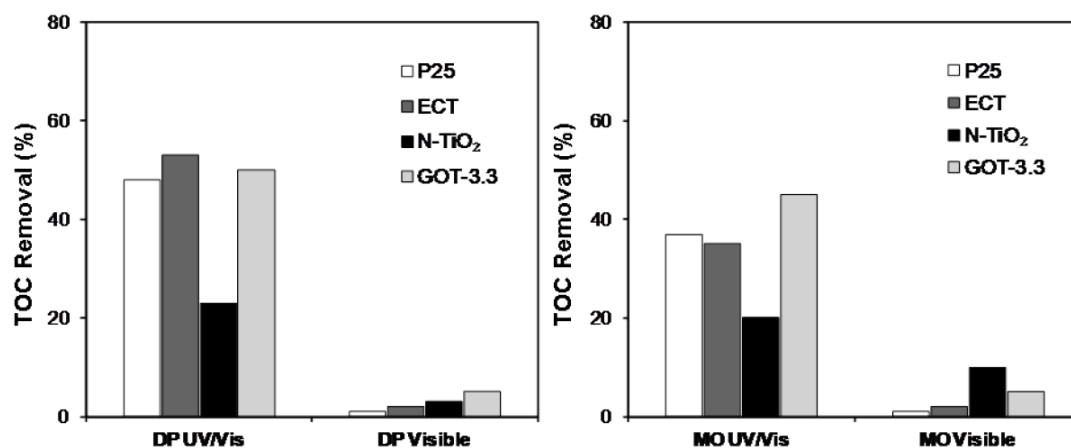
ενισχύσουν σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 στο ορατό εύρος χωρίς να έχουμε επίδραση στην απόδοσή του υπό το υπεριώδες φως, ένα σημαντικό μειονέκτημα των περισσότερων φωτοκαταλυτών TiO_2 που είναι ενεργοί στο ορατό φως.

- Τα σύνθετα νανοάνθρακα - TiO_2 που προετοιμάστηκαν με μέθοδο υγρής εναπόθεσης με διαφορετικές συγκεντρώσεις CNT και C_{60} αξιολογήθηκαν για την φωτοαποδόμηση της DP υπό UV/Vis και ορατό φως σε σύγκριση με τα σύνθετα TiO_2 , P25 και GOT. Ο συνδυασμός της φάσης νανοάνθρακα με TiO_2 είχε ως αποτέλεσμα κατά κανόνα την αύξηση της αποτελεσματικότητας του καταλύτη για την αποδόμηση και πλήρη αποικοδόμηση της DP και της MO σε σύγκριση με το καθαρό TiO_2 επιβεβαιώνοντας την παρουσία των συνεργητικών επιδράσεων μεταξύ των φάσεων των συστατικών (Εικόνα). Ανάμεσα σε όλα τα σύνθετα που προετοιμάστηκαν, τα GOT που περιλαμβάνουν 4% κβ. GO παρουσίασαν τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κάτω από το UV/Vis και ορατό φως, ξεπερνώντας την παρατηρούμενη για το καθαρό TiO_2 και P25 που ήταν τα σημεία αναφοράς. Ωστόσο, η βέλτιστη συγκέντρωση άνθρακα ποίκιλλει για τα διάφορα σύνθετα νανοάνθρακα – οξειδίου του τιτανίου. Όσον αφορά τα σύνθετα CNT - TiO_2 , μία αναλογία μάζας του CNT προς το TiO_2 της τάξεως του 20% προσδιορίστηκε να είναι η ιδανική για την αποικοδόμηση ποικιλίας ρύπων, λόγω της εκτεταμένης προσρόφησης ρύπων, της αυξημένης απορρόφησης φωτός και του διαχωρισμού των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου. Αναφορικά με τα σύνθετα C_{60} - TiO_2 , η μέτρηση BET έδειξε ότι η συνεισφορά των διαφορετικών συγκεντρώσεων C_{60} στην ειδική επιφάνεια είναι αμελητέα, καθώς η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αυξανόταν συνεχώς με τη συγκέντρωση άνθρακα, δείχνοντας πως η αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του C_{60} - TiO_2 δεν σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια ή με την ικανότητα προσρόφησης των συνθέτων, αλλά περισσότερο με τη διεπιφανειακή διαδικασία μεταφοράς φορτίου που μπορεί να εμποδίσει την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών.

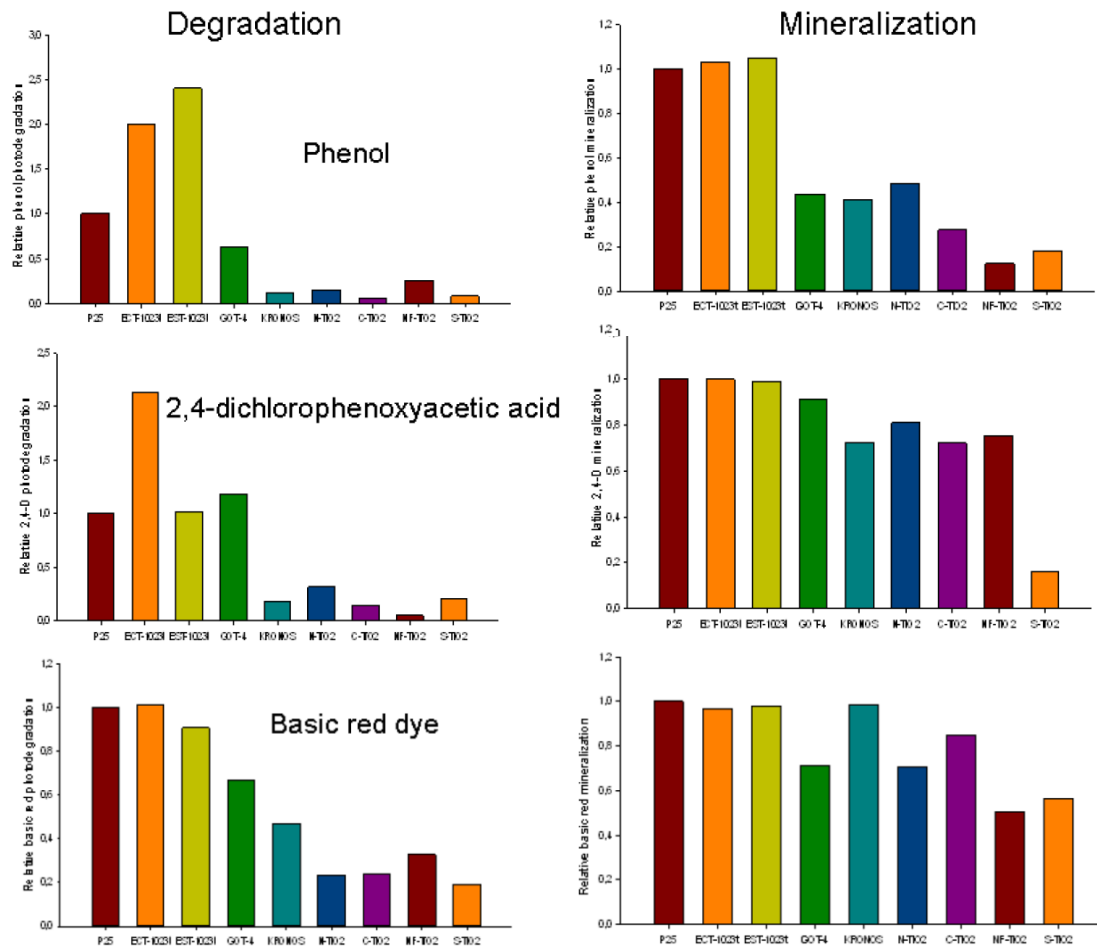


Εικόνα 4.20- Αποικοδόμηση των DP και MO για σύνθετα νανοάνθρακα-TiO₂ για διαφορετική περιεκτικότητα άνθρακα κάτω από UV-Vis ακτινοβολία. [61]

Συγκριτική αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υπό UV/Vis και ορατό φως των ECT – 1023t, N-TiO₂ και του καλύτερου σύνθετου GOT έδειξε ότι οι ECT – 1023t και GOT είναι εξαιρετικά ενεργοί φωτοκαταλύτες για αποδόμηση της DP, υπερνικώντας την καταλυτική δράση του P25 (Εικόνα 4.21). Το σύνθετο GOT παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα για τη πλήρη αποικοδόμηση της αζω-χρωστικής MO. Υπό ορατό φως, το P25 ήταν πρακτικά ανενεργό και το GOT (για DP) και το N-TiO₂ (για MO) ήταν οι πιο αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες για εφαρμογές ορατού φωτός. Σύμφωνα με φωτοκαταλυτικά πειράματα με χρήση μέσων παγίδευσης (scavengers), επήλθε το συμπέρασμα πως άμεση οξείδωση με φωτοπαραγόμενες σπές είναι πιο σημαντική για υλικά TiO₂ (N- TiO₂ και GOT) από ότι για ECT και P25, που παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαθεσιμότητα να παράγουν είδη ριζών από φωτοεπαγώμενες σπές.



Εικόνα 4.21- Αποικοδόμηση των DP and MO για τους ECT-1023t, N-TiO₂, GOT-3.3% and P25 κάτω από UV/Vis και ορατό φως .



Εικόνα 4.22- Φωτοκαταλυτική απόδοση των ECT-1023t, EST-1023t, GOT4, N-TiO₂, NF-TiO₂, S-TiO₂, C-TiO₂ σε σχέση με τα Aeroxide® P25 and Kronos VLP 7000 στην αποικοδόμηση των Phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and βασικής κόκκινης χρωστικής. [61]

Η φωτοκαταλυτική επίδοση υπό ηλιακό φως των πιο αποτελεσματικών φωτοκαταλυτών, που βασίστηκαν σε TiO₂ που προετοιμάστηκαν στα πλαίσια του έργου “Clean Water”, αξιολογήθηκε συγκριτικά κάτω από ιδανικές συνθήκες σε batch αντιδραστήρες. Φαινόλη, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4 D) και βασική κόκκινη βαφή επιλέχθηκαν ως πρότυποι ρύποι νερού, ενώ Aeroxide® P25 και Kronos VLP 7000 χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοκαταλύτες αναφοράς (Εικόνα 4.22). Τα ακόλουθα νανοϋλικά που παράχθηκαν στο έργο “Clean Water” επιλέχθηκαν με βάση την επίδοση της δραστηριότητάς τους για καθαρισμό νερού και τον ειδικό τύπο αντιδραστήρα:

- ECT – 1023t και το ανάλογό του EST – 1023t επιλέχθηκαν για πειράματα με μία πιλοτική μονάδα αντιδραστήρα που βασιζόταν στους Σύνθετους Παραβολικούς Συλλέκτες (Compound Parabolic Collectors- CPCs), με εργασία σε slurry συνθήκες υπό πραγματικό ηλιακό φως.
- Τα σύνθετα GOT με 3.3-4.0% κβ επιλέχθηκαν για φωτοκαταλυτικά πειράματα σε συνεχούς ροής αντιδραστήρα μεμβράνης (vide infra) μετά από σταθεροποίηση στη μήτρα των αλγινικών κοίλων ινών και εναπόθεσής τους πάνω στις κεραμικές μεμβράνες (GOT/PCM),

- Τροποποιημένα με άζωτο οξειδία του τιτανίου επιλέχθηκαν για την ενισχυμένη δραστηριότητά τους υπό το ορατό φως και χρησιμοποιήθηκαν ως επικάλυψη στις κεραμικές μεμβράνες (N-TiO₂/PCM) που εφαρμόστηκαν στο συνεχής ροής φωτοαντιδραστήρα μεμβράνης για τον καθαρισμό νερού.

Η φωτοκαταλυτική επίδοση υπό ηλιακό φως των πιο αποτελεσματικών φωτοκαταλυτών, που βασίστηκαν σε TiO₂ που προετοιμάστηκαν στα πλαίσια του έργου “Clean Water”, αξιολογήθηκε συγκριτικά κάτω από ιδανικές συνθήκες σε batch αντιδραστήρες. Φαινόλη, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4 D) και βασική κόκκινη χρωστική επιλέχθηκαν ως πρότυποι ρύποι νερού, ενώ Aeroxide® P25 και Kronos VLP 7000 χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοκαταλύτες αναφοράς (Εικόνα). Τα ακόλουθα νανοϋλικά που παράχθηκαν στο έργο “Clean Water” επιλέχθηκαν με βάση την επίδοση της δραστηριότητάς τους για καθαρισμό νερού και τον ειδικό τύπο αντιδραστήρα:

- ECT – 1023t και το ανάλογό του EST – 1023t επιλέχθηκαν για πειράματα με μία πιλοτική μονάδα αντιδραστήρα που βασιζόταν στους Σύνθετους Παραβολικούς Συλλέκτες (Compound Parabolic Collectors- CPCs), με εργασία σε slurry συνθήκες υπό πραγματικό ηλιακό φως.
- Τα σύνθετα GOT με 3.3-4.0% κβ επιλέχθηκαν για φωτοκαταλυτικά πειράματα σε συνεχούς ροής αντιδραστήρα μεμβράνης (vide infra) μετά από σταθεροποίηση στη μήτρα των αλγινικών κοίλων ινών και εναπόθεσής τους πάνω στις κεραμικές μεμβράνες (GOT/PCM),
- Τροποποιημένα με άζωτο οξειδία του τιτανίου επιλέχθηκαν για την ενισχυμένη δραστηριότητά τους υπό το ορατό φως και χρησιμοποιήθηκαν ως επικάλυψη στις κεραμικές μεμβράνες (N-TiO₂/PCM) που εφαρμόστηκαν στο συνεχής ροής φωτοαντιδραστήρα μεμβράνης για τον καθαρισμό νερού.

Γενικά, η αναλυτική αξιολόγηση των επιλεγμένων υλικών, που προετοιμάστηκαν κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες, δείχνει ότι είναι εξαιρετικά ενεργοί φωτοκαταλύτες, αλλά υπό διαφορετικές συνθήκες. Η επιλογή ενός μόνο φωτοκαταλύτη είναι συνεπώς μη εφικτή καθώς η δραστηριότητά του εξαρτάται κατ’ ουσίαν από τις συνθήκες τις διαδικασίας (μορφή του καταλύτη, πηγή ακτινοβολίας και φορτίο καταλύτη). Ειδικότερα, ο GOT παρουσίασε σημαντικά υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα όταν εφαρμόστηκε ως κόνις αλλά ο ECT – 1023t φαίνεται να είναι πιο ενεργός στην αποδόμηση των περισσοτέρων ρύπων νερού σε φορτία καταλύτη υψηλότερα από 1.0 g/L, όταν εφαρμόζεται ως σκόνη κάτω από συνθήκες ηλιακού φωτός. Ως εκ τούτου, οι ECT – 1023t και EST – 1023t επιλέχθηκαν ως τα πιο αποτελεσματικά υλικά για πιλοτικές μονάδες CPC-φωτοαντιδραστήρων, που δούλευαν με slurries υπό το ηλιακό φως, ενώ οι GOT και N-TiO₂ ήταν περισσότερο κατάλληλοι όταν σταθεροποιούνταν και/ή για εφαρμογές ορατού φωτός. Επίσης είναι σημαντικό να σημειώσουμε πως τα σύνθετα TiO₂/CNT με ενεργοποιημένους CNTs (20% κβ) παρουσιάζουν υψηλή φωτοκαταλυτική επίδοση στη μορφή υμενίων.

Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα των μεμβρανών (PCMs) για καθαρισμό νερού, οι ανεπτυγμένες μεμβράνες έδειξαν καλές απολυμαντικές ιδιότητες, μεγάλη υδροφιλικότητα, καθώς και κατακράτηση των τοξικών συμπυκνωμάτων στην πλευρά συμπυκνώματος. Η σύγκριση της αποτελεσματικότητας απόρριψης και της διαπερατότητας υπό σκιά, μεταξύ της

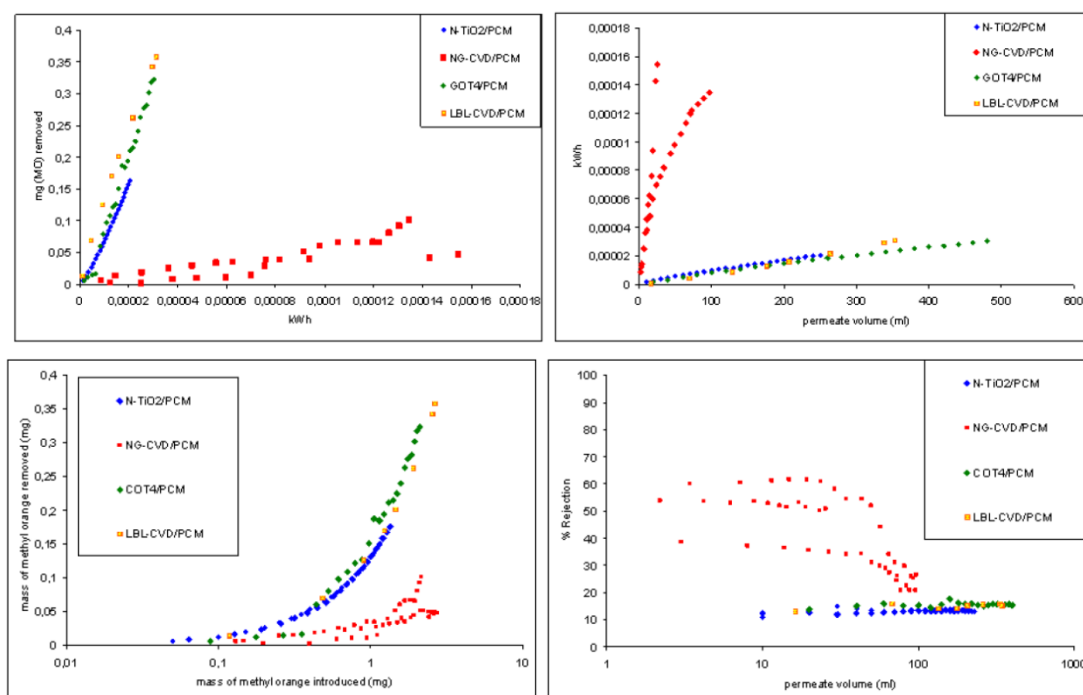
καθορισμένης μεμβράνης νανοδιήθησης (NF) (1-2 nm μέγεθος πόρου), των γ-alumina μεμβρανών υπερδιήθησης (UF) των 5 και 10 nm που χρησιμοποιήσαμε σαν υποστηρίγματα για τις PCMs, της NG-CVD PCM και τελικώς μίας LBL-CVD μεμβράνης που αναπτύχθηκε με εκτεταμένη περίοδο CVD επεξεργασίας για να ρυθμιστεί αποτελεσματικά το μέγεθος των πόρων κάτω στην κλίμακα των νανόμετρων, έδειξαν ότι οι παραχθείσες PCMs, ειδικά η NG-CVD/PCM και η LBL-CVD/PCM, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως μεμβράνες νανοδιήθησης (Εικόνα).

Η επίδοση των τεσσάρων διαφορετικών τύπων φωτοκαταλυτικών μεμβρανών για την επεξεργασία νερού, δηλαδή των NG-CVD/PCM, LBL-CVD/PCM και των GOT/PCM και N-TiO₂/PCM, που παρασκευάστηκαν με sol-gel dip coating deposition, συγκρίθηκε με τη φωτοαποικοδόμηση των ρύπων αζωχρωστικών σε συνεχής ροής αντιδραστήρα μεμβράνης υπό UV και ορατό φως. Οι μεμβράνες με την καλύτερη επίδοση κάτω από UV ακτινοβολία ήταν οι GOT4/PCM και LBL-CVD/PCM, οι οποίες απομάκρυναν το μεγαλύτερο ποσό των υδάτινων ρύπων με το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος. Στον αντίποδα, η N-TiO₂/PCM παρουσίασε την καλύτερη απόδοση υπό το ορατό φως, δείχνοντας μία σταθερή αποτελεσματικότητα απόρριψης ρύπων της τάξης του 40%. Συγκεκριμένα, οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν προσφέρουν τα εξής σημαντικά πλεονεκτήματα για την επεξεργασία μολυσμένου νερού:

- Λειτουργία σε ροή κατά μέτωπο (flow-through mode) χωρίς σημαντική επίδραση στη διαπερατότητα λόγω της συνεχούς φωτοαποικοδόμησης των οργανικών διαλυμάτων στα σημεία που παρατηρείται συσσώρευση. Με αυτόν τον τρόπο, η ανάγκη για υψηλή ροή νερού και η αναλογία υψηλής εγκάρσιας ροής προς τη διαπερατότητα ικανοποιείται και αποφεύγεται η παραγωγή τοξικά συμπυκνωμένων κατακρατήματα λυμάτων.
- Δύο φωτοκαταλυτικά ενεργές επιφάνειες σε ένα στοιχείο μεμβράνης. Η εξωτερική επιφάνεια αποφεύγει τη ρύπανση κατά τη διήθηση, ενώ η εσωτερική, η οποία είναι και η πιο ενεργή λόγω της υψηλής αναλογίας μάζας καταλύτη ανά όγκο νερού (TiO₂/νερό, m/v%), διασφαλίζει τον αποκλεισμό των ρύπων των διαπερνώντων λυμάτων.
- Διήθηση του νερού με τους ρύπους να διαπερνούν μέσα από μία εξαιρετικά ασύμμετρη δομή πόρων από την εξωτερική ως την εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Η υψηλή ασύμμετρία επάγει τυρβώδη ροή καθώς το ρευστό περνά από τα στρώματα μεγάλου στα στρώματα μικρού μέγεθος πόρων (νανομεγέθη) επιτρέποντας την καλύτερη ανάμιξη και επαφή των ρύπων με τη φωτοκαταλυτική εσωτερική επιφάνεια.

Επιπλέον, η επίδοση των ανεπτυγμένων φωτοκαταλυτικών κεραμικών μεμβρανών για καθαρισμό νερού συγκρίθηκε με εκείνη των εμπορικά διαθέσιμων πολυμερικών μεμβρανών νανοδιήθησης, ώστε να οριστούν οι καλύτερες για κατασκευή αναβαθμισμένου αντιδραστήρα. Η NG-CVD/PCM παρουσίασε την καλύτερη επίδοση απόρριψης, λειτουργώντας ωστόσο σε υψηλές διαμεμβρανικές πιέσεις και με χαμηλή απόδοση ανάκτησης νερού, γεγονός που την καθιστά ακατάλληλη για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές διήθησης (Εικόνα 4.23). Οι υπόλοιποι τρεις τύποι ανεπτυγμένων μεμβρανών (GOT4, N-TiO₂ και LBL-CVD) λειτούργησαν σε εξαιρετικά χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση (περίπου 10-12 φορές χαμηλότερη από εκείνη που απαιτείται για τις εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες). Με ανακύκλωση

των διαπερνούντων λυμάτων απ' τις αναπτυχθείσες PCMs πίσω στη τροφοδοσία, τριπλασιάζεται περίπου η διάρκεια της επεξεργασίας σε σχέση με την επίδοση των εμπορικών μεμβρανών νανοδιήθησης.



Εικόνα 4.23- Συγκριτική επίδοση μεμβρανών και ενεργειακή κατανάλωση. [61]

Πίνακας 4.2- Σύγκριση των χαρακτηριστικών της μεμβράνης. [1,61]

Μεμβράνη	Συγκ. (mg/L)	Πίεση (Bar)	Ανάκτηση νερού (%)	Ροή τροφοδοσίας (L/h)	Διαπερατότητα ανά m ² (L/h)	Απόρριψη (%)	kWh
N-TiO ₂ /PCM	2-6.5	2.5	100	33.3	33.3	45-65	0.07
GOT4/PCM	2-6.5	1.9	100	4	34	45	0.05
NG-CVD/PCM	2-6.5	14	28	17.03	4.77	55-60	0.4
LBL-CVD/PCM	2-6.5	2.5	90	45	40	15	0.07
MSP Weizmann	31 400-500	25	80	83	66.25	94.9	0.9
NF Dow/Film Tec	45 400-500	25	80	49	39.2	92	0.9
DK Osmonics	1073 400-500	25	80	75	60.25	94.5	0.9
TFC-SR2 Fluid System	92-1580	5	80	56	45.05	97.7	0.2
NTR Nitto-Denko	7450 1000	20	80	80	64	92.1	0.7
Desal 5 DK Osmonics	500-2000	10	80	52	41.1	100	0.35

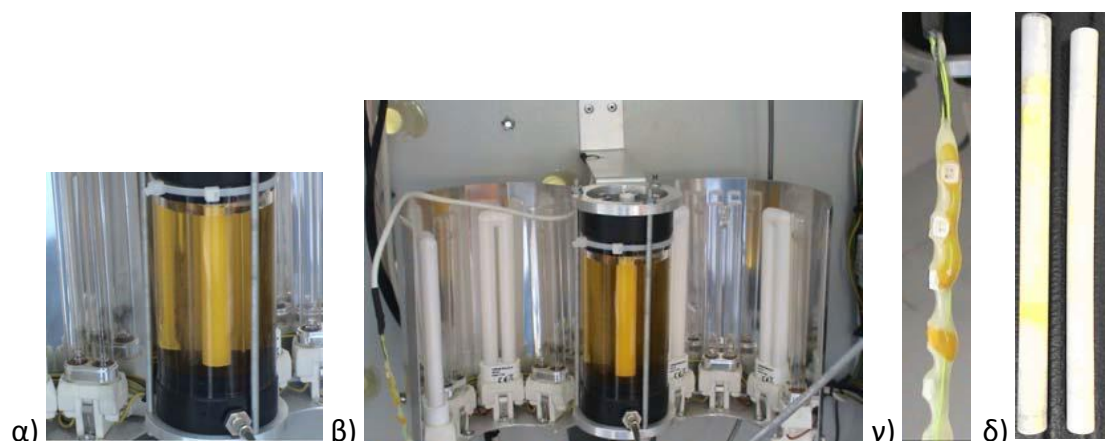
Επίσης οι νέοι φωτοκαταλύτες διοξειδίου του τιτανίου που παρασκευάστηκαν στα προηγούμενα στάδια του έργου αξιολογήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα και για την καταστροφή των MC-LR, GSM και 2-MIB με χρήση UVA, ηλιακού και ορατού φωτός. Ταυτοποίηση των μεγάλων ενδιάμεσων προϊόντων αντίδρασης και τελικών προϊόντων κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών διεργασιών έχουν πραγματοποιηθεί από ανεπτυγμένες αναλυτικές διαδικασίες, ενώ τα εμπορικά Aeroxide P25[®], Kronos 7000 VLP και TiO₂ αναφοράς, χρησιμοποιήθηκαν για σύγκριση. Κάτω από ακτινοβολία UVA και ηλιακού φωτός όλοι οι φωτοκαταλύτες ήταν εξαιρετικά αποδοτικοί για την ολοκληρωτική αποικοδόμηση των στοχευόμενων ενώσεων, παρουσιάζοντας παρόμοια φωτοκαταλυτική δραστηριότητα με εκείνη των καταλυτών αναφοράς (Εικόνα). Κάτω από φωτισμό ορατού φωτός, οι N- και NF-TiO₂ παρουσίασαν υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για την αποικοδόμηση της MC-LR από εκείνη του εμπορικού Kronos TiO₂, ενώ οι P25 και TiO₂ αναφοράς καταλύτες ήταν εντελώς ανενεργοί.

Επιπλέον, η αξιολόγηση της επίδρασης των υλικών ως συνάρτηση πολλών υδάτινων παραμέτρων και φυσικών δειγμάτων νερού έδειξε ότι το pH και η αλκαλικότητα του νερού είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της MC-LR, ενώ η παρουσία οργανικής ύλης είχε επιζήμια επίδραση στην φωτοκαταλυτική αποδοτικότητα. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα αποτελέσματα μπορούμε να συμπεράνουμε πως όλοι οι φωτοκαταλύτες που ελέγχθηκαν είναι εξαιρετικά φωτοενεργοί σε UVA ακτινοβολία και ηλιακό φως για την καταστροφή όλων των προς εξέταση χημικών ενώσεων και εξάλειψης της τοξικότητάς τους και μπορούν να εφαρμοστούν λοιπόν σε εργαστήρια και σε πιλοτικής κλίμακας μονάδες φωτοαντιδραστήρων.

4.4 Λειτουργία

4.4.1 Ανάπτυξη εργαστηριακού UV-Vis φωτοαντιδραστήρα μεμβράνης

Η τελική ανάπτυξη του καινοτόμου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα μεμβράνης πραγματοποιήθηκε με επιτυχία στο ΠΕ7, και προστατεύεται από δίπλωμα ευρεσιτεχνίας της ΕΕ (EP2409954- φωτοκαταλυτική συσκευή καθαρισμού) (Εικόνα 4.24). Αξιολογήθηκαν αρκετές λειτουργικές και σχεδιαστικές παράμετροι του αντιδραστήρα, με πιο σημαντικές την ικανότητα ροής, την πίεση στο κελί, την ένταση της ακτινοβολίας, την απόσταση μεταξύ του κελιού του αντιδραστήρα και των φωτοκαταλυτικών υλικών, την τοποθέτηση των φωτοκαταλυτικών υλικών, καθώς και το πάχος του λεπτού στρώματος νερού που ρέει επί της δακτυλιοειδούς πλευράς της μεμβράνης. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην προσβασιμότητα της ακτινοβολίας στην επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού μέσω μίας ειδικής Μονάδας Ελέγχου Λαμπτήρα (Lamp Testing Unit). Έτσι, διαπιστώθηκε ότι μία συνεχούς ροής φωτοαντιδραστική διαδικασία βασισμένη σε φωτοκαταλυτικές μεμβράνες και καταλλήλως σταθεροποιημένα φωτοκαταλυτικά υλικά μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς για καθαρισμό νερού.

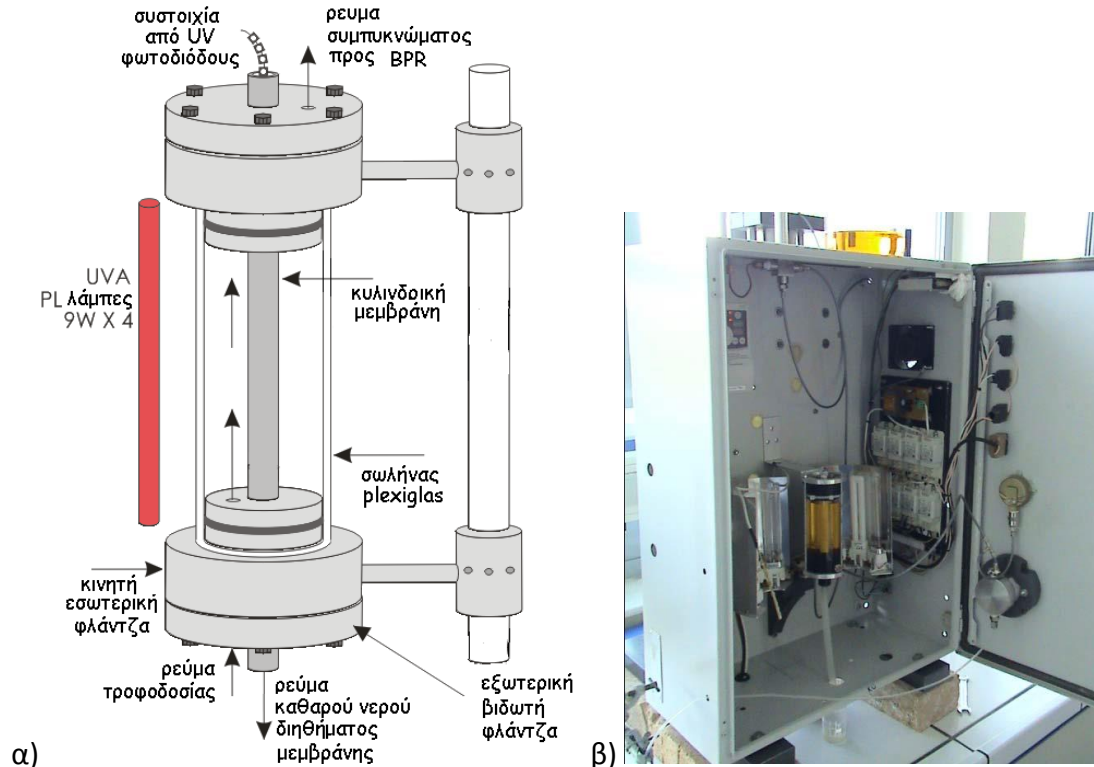


Εικόνα 4.24- α,β) κελί αντίδρασης αντιδραστήρα γεμάτο με πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου γ) συστοιχία led δ) κυλινδρικές μεμβράνες μετά και πριν τα φωτοκαταλυτικά πειράματα

Επιπλέον, η ενσωμάτωση των συνθέτων αλγινικών/ TiO_2 πορωδών ινών μαζί με τις κεντρικές φωτοκαταλυτικές κεραμικές μεμβράνες στον ανεπτυγμένο αντιδραστήρα είχε ως αποτέλεσμα μία διαδικασία συνεχούς ροής υβριδικής (φωτοκαταλυτικής/υπερδιήθησης) επεξεργασίας νερού που οδήγησε σε τριπλάσια ενίσχυση της αποτελεσματικότητας, αφαίρεσης ρύπων, ενώ η διαπερατότητα της κεραμικής μεμβράνης βελτιώθηκε με την παρουσία των ινών κατά περίπου 20%. Αυτή η επίδοση επετεύχθη με μεμβράνες φωτοκαταλυτικής επιφάνειας 26cm^2 και 31cm^2 (εσωτερικής και εξωτερικής αντίστοιχα). Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύονται ως πολλά υποσχόμενα για την αναβάθμιση τόσο των μεμβρανών όσο και των ινών και την επίτευξη πολύ υψηλότερων αποδόσεων παραγωγής νερού από τη στιγμή που οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την ανάπτυξη των υλικών είναι

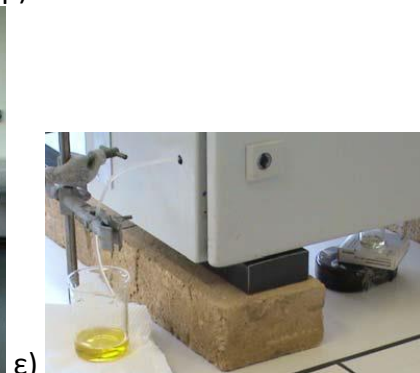
εύκολα επεκτάσιμες και δεν απαιτείται να προστεθεί σημαντικό κόστος για τη διαδικασία επεξεργασίας του νερού.

Η μέχρι σήμερα ανάπτυξη της συσκευής καθαρισμού νερού, όπως περιγράφεται στην ευρωπαϊκή πατέντα EP 2 409 954 A1, εξασφαλίζει την ταυτόχρονη δράση Υπερδιήθησης και Προηγμένων Οξειδωτικών (φωτοκαταλυτικών) Μεθόδων Αντιρύπανσης σε έναν κατάλληλα σχεδιασμένο αντιδραστήρα που αποτελείται από ένα κελί με φωτοκαταλυτική μεμβράνη.



α)

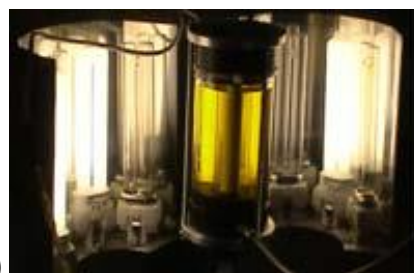
β)



γ)

δ)

ε)

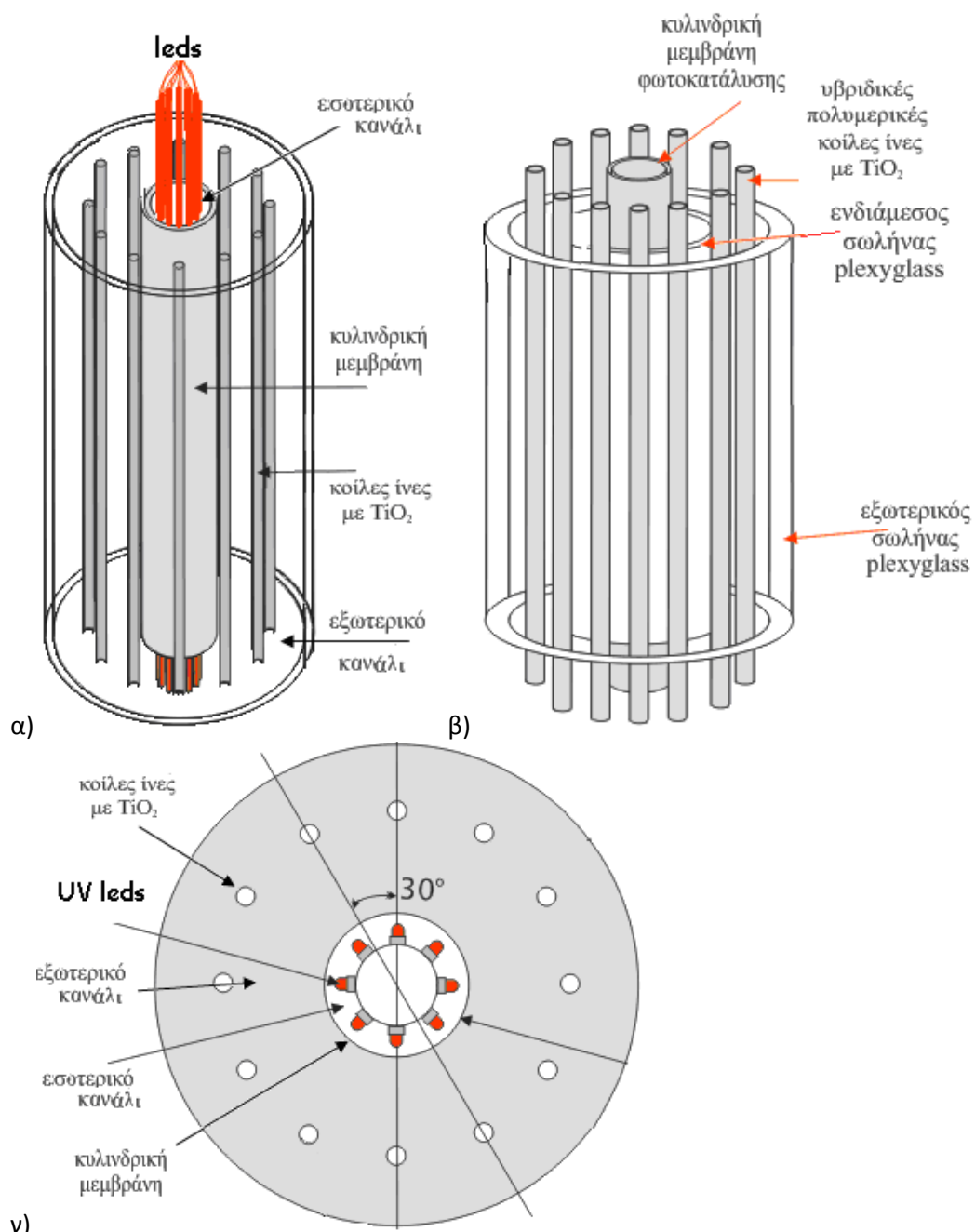


στ)

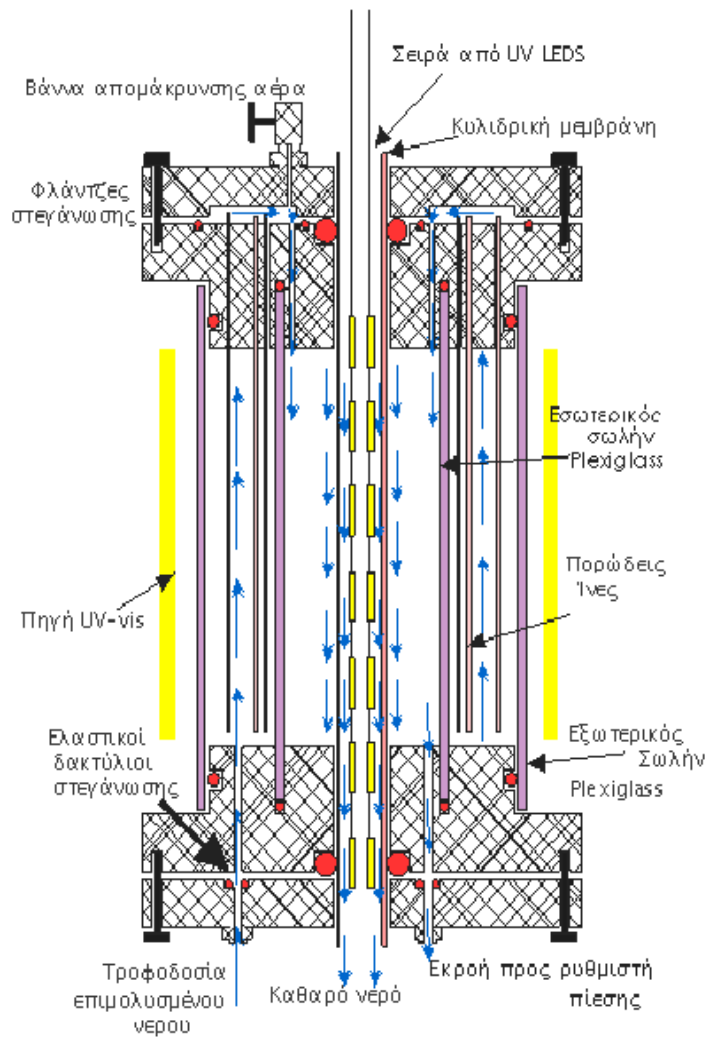
ζ)

η)

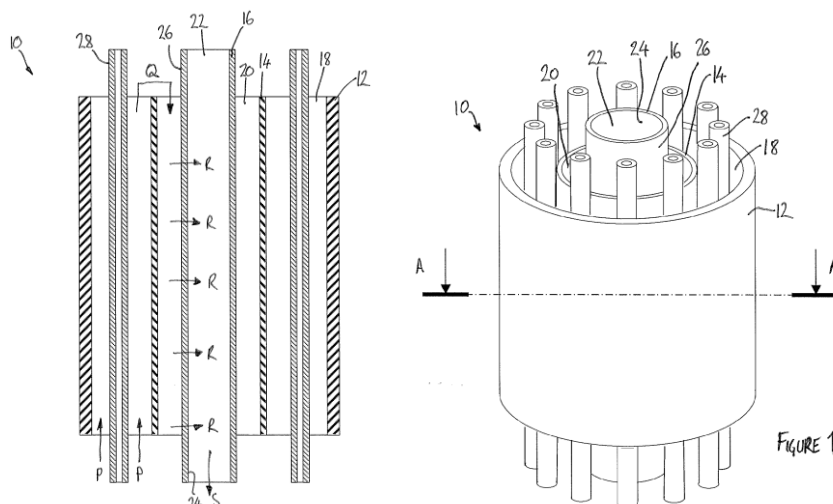
Εικόνα 4.25- α) Πρότυπο κελί φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα – σχηματική αναπαράσταση β-δ) Φωτογραφία αντιδραστήρα εσωτερικά και εξωτερικά με ΠΜ ε) εκροές αντιδραστήρα (συμπύκνωμα, διήθημα) στ) συστοιχία led αναμμένη ζ,η) λάμπες UV αναμμένες



Εικόνα 4.26- α,β) Αναπαράσταση επέκτασης φωτοκαταλυτικού κελιού για φιλοξενία υβριδικών ινών περιφερειακά της μεμβράνης, γ) εγκάρσια τομή



Εικόνα 4.27- Μηχανισμός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα



Εικόνα 4.28- Τομές του κελιού του αντιδραστήρα, με αρίθμηση στοιχείων ή καναλιών ροής

Όπως περιγράφεται στην Εικόνα 4.28, το κελί του αντιδραστήρα (10) περιλαμβάνει ένα πρώτο κανάλι ροής (18), που ορίζεται από το δακτυλιοειδές διάστημα μεταξύ δύο ομόκεντρων σωλήνων από Plexiglas (12,14), για να αποδέχονται το ακάθαρτο νερό μέσω μονάδων εισόδου (αντλία), ένα δεύτερο κανάλι ροής (22) για να διανέμει το υπέρ-καθαρό νερό σε μονάδες εξόδου (διήθημα), και ένα ενδιάμεσο κανάλι ροής (20) για να διανέμει το μερικώς καθαρισμένο νερό σε μονάδες εξόδου (συμπύκνωμα) και να το επιστρέφει ξανά στη τροφοδοσία. Περιλαμβάνει μία επιλεκτικά διαπερατή μεμβράνη υπερδιήθησης (16) που διαχωρίζει το ενδιάμεσο και το δεύτερο κανάλι ροής (20,22), έχοντας μία πρώτη φωτοκαταλυτική επιφάνεια (26- επιφάνεια κελύφους) που λαμβάνει το ρευστό από το ενδιάμεσο κανάλι ροής (20) και μία ανάποδη δεύτερη φωτοκαταλυτική επιφάνεια (24- επιφάνεια αυλού) ορίζοντας, τουλάχιστον εν μέρει, το δεύτερο κανάλι ροής (22). Το κελί περιλαμβάνει επίσης τουλάχιστον ένα φωτοκαταλυτικό υποστήριγμα (28) τοποθετημένο στο πρώτο κανάλι ροής (18). Οι επιφάνειες κελύφους και αυλού (24,26) της μεμβράνης διήθησης (16) και του φωτοκαταλυτικού υποστηρίγματος (28) περιλαμβάνουν η κάθε μία ακινητοποιημένο φωτοκαταλυτικό υλικό ικανό να καταλύει διασπώντας φωτοκαταλυτικά τους ρύπους στο νερό, κατά τη χρήση του αντιδραστήρα. Το ρευστό κατά συνέπεια υφίσταται τρία φωτοκαταλυτικά στάδια επεξεργασίας και ένα στάδιο διήθησης κατά το πέρασμά του μέσα από τον αντιδραστήρα. Στη συσκευή κλίμακας εργαστηρίου, η επιφάνεια του κελύφους (26) και το φωτοκαταλυτικό υποστήριγμα (28) δέχονται ακτινοβολία από 4 UV ή VIS πηγές (Εικόνα) που περιβάλλουν τον εξωτερικό σωλήνα Plexiglas (12). Η φωτοκαταλυτική επιφάνεια αυλού (24) δέχεται ακτινοβολία από μία παράταξη από 10 UV ή VIS LEDS (Εικόνα).

4.4.2 Ενεργειακή απόδοση

Η ικανότητα επεξεργασίας νερού της βελτιωμένης συσκευής ανέρχεται τώρα στα 5 m³/μέρα και έχει πετύχει την πλήρη εξουδετέρωση ενός παθογόνου μικροοργανισμού αναφοράς, όπως η E. Coli της τάξης 10⁶-10⁷ cfu mL⁻¹ (ATCC 11 229, cfu = colony forming units) και τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση 30 μM χρωστικής methylene blue (MB, Riedel-de Haën) με ένα μόνο πέρασμα του νερού.

Οι ενεργειακές απαιτήσεις για αυτήν την απόδοση είναι:

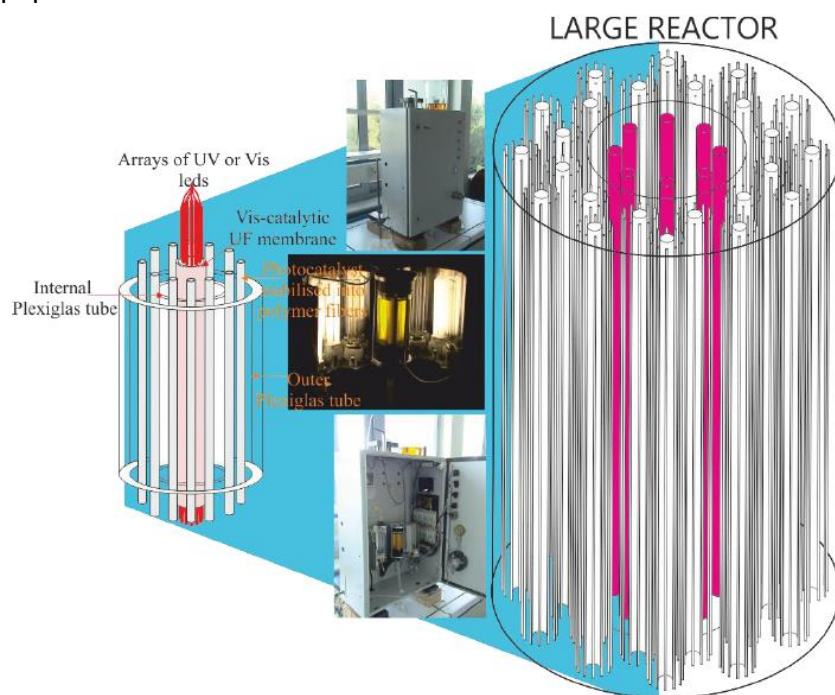
1. 0.26 kWh για την αντλία ώστε να οδηγήσει το ακάθαρτο νερό στον αντιδραστήρα
2. 4.6 kWh για τις πηγές ακτινοβολίας.

5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΟΠΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΚΑΙ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΚΤΟΣ ΔΙΚΤΥΟΥ

5.1 Στόχος

Πρόσφατες εξελίξεις στα φωτοβολταϊκά και στις τεχνολογίες αποθήκευσης ενέργειας κατέληξαν στη βελτίωση της απόδοσης των μηχανισμών μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, την επέκταση της διάρκειας ζωής και της ενεργειακής πυκνότητας των μπαταριών, και τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση του ηλεκτρισμού μέσω της ανάπτυξης έξυπνων μετατροπών δικτύου. Τα επιτεύγματα αυτά ανοίγουν ποικίλους δρόμους για την εφαρμογή των ηλιακών φωτοβολταϊκών τεχνολογιών. Μία από τις πιο σημαντικές είναι η παραγωγή πόσιμου νερού σε απομακρυσμένες και αγροτικές περιοχές, λαμβάνοντας υπόψη τους υπάρχοντες περιορισμούς εξ' αιτίας της περιορισμένης ενεργειακής τροφοδοσίας και των αυξημένων απαιτήσεων για πόσιμο νερό.

Στόχος λοιπόν δεν μπορεί να είναι άλλος από τη βελτιστοποίηση και τη κλιμάκωση της ήδη πατενταρισμένης τεχνολογίας καθαρισμού νερού που αναφέρθηκε προηγουμένως και της περαιτέρω τροποποίησής της ώστε να μπορέσει να γίνει εφικτή η διασύνδεσή του με ηλιακό φωτοβολταϊκό σύστημα παραγωγής ενέργειας για την ανάπτυξη μιας αυτόνομης λύσης για την παραγωγή πόσιμου νερού. Στο πλαίσιο του έργου σκοπός είναι να υλοποιηθεί μελλοντικά επίδειξη τέτοιας τεχνολογίας για την μεταχείριση 50 κυβικών μέτρων μολυσμένου νερού ανά μέρα.



Εικόνα 5.1- Πρώιμο σχέδιο του αναβαθμισμένου αντιδραστήρα για επεξεργασία νερού. [61]

5.2.2 Βελτιστοποίηση αρχικού σχεδίου

Σκοπός ήταν να βελτιστοποιηθεί η σχεδίαση του αντιδραστήρα ώστε να αυξηθεί η ικανότητα επεξεργασίας νερού που θα συνεπάγεται την ελάχιστη αύξηση στο αποτύπωμα της συσκευής και της ενεργειακής κατανάλωσης της αντλίας. Ως αριθμητικός στόχος τέθηκε η παραγωγή 50 κυβικών μέτρων πόσιμου νερού ημερησίως. Μια δεκαπλάσια αύξηση σαν τη ζητούμενη στην ικανότητα παραγωγής (από τα 5 στα 50 κυβικά μέτρα τη μέρα) απαιτεί δεκαπλάσια αύξηση στην επιφάνεια της φωτοκαταλυτικής μεμβράνης (από 0.75m^2 στα 7.5m^2) αλλά αυτό δεν συνεπάγεται αναγκαστικά όμοια αύξηση στο αποτύπωμα της συσκευής. Ο τρόπος που επιτυγχάνεται αυτό είναι με αντικατάσταση των μήκους ενός μέτρου μονοκάναλων μονόλιθων με πολυκάναλους ίσου μήκους. Με αυτόν τον τρόπο ο αριθμός των καναλιών μπορεί να αυξηθεί πολλές φορές, ανάλογα με το πόσα κανάλια θα έχει μία μεμβράνη.

Έτσι η αναλογία διαστάσεων (πλάτος/μήκος) του αναβαθμισμένου πρωτότυπου μπορεί να διατηρηθεί στο ίδιο επίπεδο ενώ η παραγωγή του νερού αυξάνεται κατά μία τάξη μεγέθους. Στόχος ήταν επίσης να μελετηθεί απ' την μηχανική σκοπιά και να οριστεί η βέλτιστη διάμετρος καναλιού ώστε να εμποδιστεί η αύξηση της πτώσης πίεσης κατά μήκος του μονόλιθου.

Επιπλέον, μετά από ένα πλήθος πειραμάτων καταλήξαμε στο ότι ένας καλός τρόπος να αυξηθεί η απόδοση της φωτοαποικοδομητικής ικανότητας της συσκευής είναι να ελαχιστοποιηθούν οι στατικοί όγκοι των πρώτων και των ενδιάμεσων καναλιών ροής. Με τον τρόπο αυτό η αναλογία της μάζας του φωτοκαταλύτη προς τη μάζα του ρευστού που περιέχεται στο στατικό όγκο του αντιδραστήρα θα αυξηθεί και η φωτοκαταλυτική δράση θα βελτιωθεί. Έτσι, η βελτιστοποίηση στο σχεδιασμό θα επικεντρωθεί στην ελαχιστοποίηση του στατικού όγκου του αντιδραστήρα, δίνοντας παράλληλα προσοχή στο να διατηρήσει την αντίδραση στη ροή του ρευστού σε χαμηλό επίπεδο ώστε να αποφευχθούν υπερβολικές απώλειες ενέργειας λόγω των δυναμικών τριβής.

Σημαντικός παράγοντας που έχει πολλά περιθώρια βελτιστοποίησης είναι και το σύστημα ακτινοβολίας. Όπως φάνηκε στο κομμάτι των επιδόσεων, το



Εικόνα 5.3- Πολυκάναλες μονολιθικές μεμβράνες.

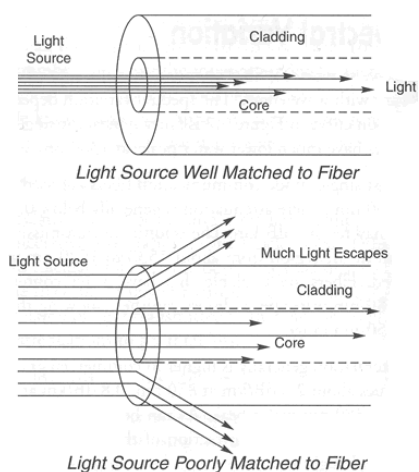
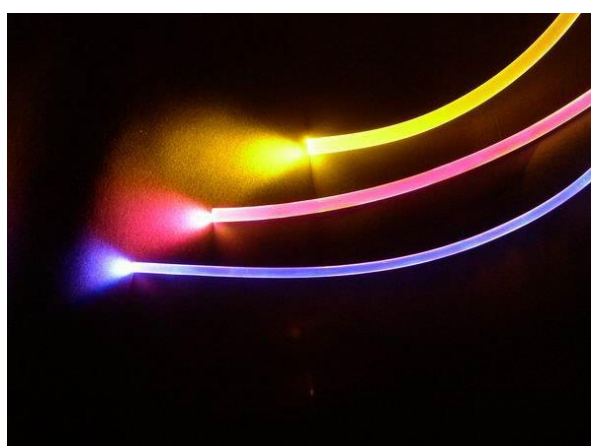
μεγαλύτερο μέρος της διάχυσης της ενέργειας της αναβαθμισμένης συσκευής οφείλεται στη χρησιμοποίηση της υπεριώδους ακτινοβολίας από τεχνητές πηγές. Η κατανάλωση ενέργειας 4.6kWh για την ακτινοβολήση 0.75m² φωτοκαταλυτικά ενεργής επιφάνειας είναι προσιτή για ένα φωτοβολταϊκό σύστημα αλλά τίθεται το ερώτημα σχετικά με τη σκοπιμότητα της εν λόγω εφαρμογής όταν περνάμε σε μεγαλύτερες ενεργές επιφάνειες των 7-10m². Επιπλέον η χρήση πολυκάναλων μονόλιθων δημιουργεί δυσκολίες στο δρόμο της ακτινοβολίας προς την επιφάνεια του αυλού, λόγω των περιορισμών μεγέθους. Αυτό οφείλεται στο ότι τα κανάλια είναι πολύ μικρά με διαμέτρο της τάξεως των 2mm και δεν μπορούν να φιλοξενήσουν οποιαδήποτε πηγή τεχνητής ακτινοβολίας.

Στο πλαίσιο της μελέτης για τη βελτιστοποίηση του συστήματος ακτινοβολίας του αντιδραστήρα, έγινε προσπάθεια να επιτευχθεί η ενεργειακή αυτονομία του αντιδραστήρα. Η μελέτη έγινε για δύο περιπτώσεις: ημερήσια λειτουργία με ηλιακό φως και λειτουργία υπό σκιά/βραδινή λειτουργία.

Ημερήσια λειτουργία με ηλιακό φως

Σκοπός είναι να επιτευχθεί ακτινοβολία σε όλες τις φωτοκαταλυτικές επιφάνειες του αναβαθμισμένου αντιδραστήρα με αξιοποίηση του ηλιακού φωτός και της τεχνολογίας των οπτικών ινών.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα , μία δέσμη από χημικά επεξεργασμένες οπτικές ίνες, που επιτρέπουν την ακτινική διαφυγή φωτός όταν ακτινοβολείται από την κορυφή, μπορεί να φιλοξενηθεί μέσα στην οπή του φωτοκαταλυτικού μονοκάναλου μονόλιθου υπερδιήθησης ή μία ίνα σε κάθε κανάλι των πολυκάναλων μονόλιθων και να χρησιμοποιηθούν για να μεταδώσουν το φως στις φωτοκαταλυτικές επιφάνειες των αυλών. Για την ακτινοβολήση των επιφανειών του κελύφους, δέσμες οπτικών ινών θα ενσωματωθούν σε στήλες χαλαζία που θα αντικαταστήσουν το μικρότερο δυνατό αριθμό των πολυκάναλων μονόλιθων στο κελί του αντιδραστήρα. Η τοποθεσία και ο αριθμός των στηλών-«sleeves» χαλαζία θα βελτιστοποιηθεί ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη και η πιο ομοιόμορφη απόδοση ακτινοβολίας χωρίς να διακυβεύεται η ικανότητα παραγωγής νερού της συσκευής.



Εικόνα 5.4- Μια δέσμη οπτικών ινών που λαμβάνει η συγκεντρωμένη ηλιακή ακτινοβολία και μεταδίδει το φως προς την επιφάνεια του αυλού του του μονοκάναλου μονόλιθου.

Οι ίνες θα ακτινοβοληθούν στην πάνω άκρη τους με οπτικά συστήματα που θα αποτελούνται από ηλιακούς συλλέκτες και φακούς, οι οποίοι θα αναπτυχθούν στο «Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος». Η επεξεργασία ινών και ο σχεδιασμός συλλέκτη/φακών θα βελτιστοποιηθεί μέσα στα πλαίσια του έργου, προκειμένου να πετύχουμε την υψηλότερη και την πιο ομοιόμορφη απόδοση ακτινοβολίας.

Λειτουργία υπό σκιά/ Βραδινή λειτουργία

Το σύστημα ακτινοβολίας θα περιλαμβάνει επίσης ένα πλήθος από τεχνητές πηγές φωτός. Ωστόσο λόγω της εφαρμογής της τεχνολογίας των οπτικών ινών ο αριθμός των τεχνητών πηγών φωτός θα είναι μικρός, καθιστώντας δυνατή την αξιοποίηση της ενέργειας από τις μπαταρίες του φωτοβολταϊκού συστήματος. Κατάλληλος σχεδιασμός του συνολικού συστήματος ακτινοβολίας θα πραγματοποιηθεί στα πλαίσια του σχεδίου που να επιτρέπει την αυτόματη εναλλαγή μεταξύ των ηλιακών και των τεχνητών πηγών φωτός.

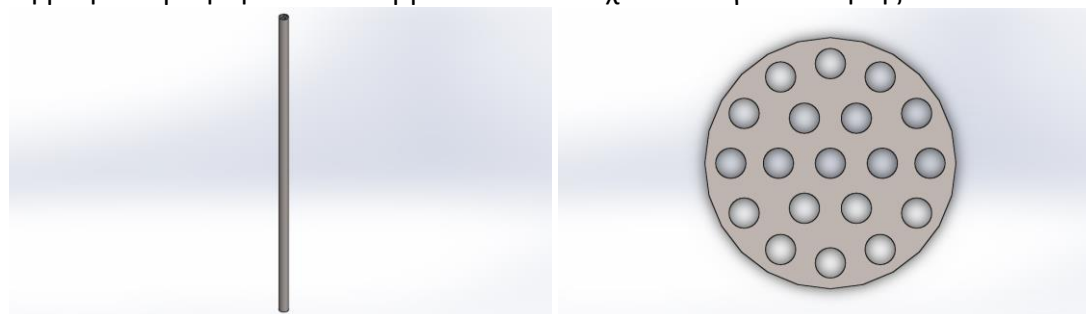
5.2.3 Τελικό σχέδιο

Ένας από τους κύριους στόχους της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο τελικός σχεδιασμός του αναβαθμισμένου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, ο οποίος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για καθαρισμό νερού σε περιοχές εκτός δικτύου.

Αρχικά σχεδιάστηκαν τα επιμέρους μέρη από τα οποία αποτελείται ο αντιδραστήρας, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω:

Μονολιθική Πολυκάναλη Μεμβράνη

Για τις προδιαγραφές των ζητούμενων επιδόσεων επιλέχθηκε η χρήση 30 μονολιθικών πολυκάναλων μεμβρανών υπερδιήθησης. Η κάθε μεμβράνη έχει διάμετρο 29mm και 19 κανάλια στο εσωτερικό της, διαμέτρου 3.5mm έκαστο. Το ύψος της είναι 1230mm (1 μέτρο και 23 εκατοστά). Οι μεμβράνες τοποθετούνται από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα, και η σταθεροποίησή τους επιτυγχάνεται με τη βοήθεια βοηθητικών καλυμμάτων και στοιχείων στεγανοποίησης.



Εικόνα 5.5- Ισομετρική όψη και άνοψη της μονολιθικής 19-κάναλης μεμβράνης.

Οπτικές ίνες

Στόχος ήταν ο ομοιόμορφος φωτισμός όλου του εσωτερικού του αντιδραστήρα, ακόμα και των πιο απομακρυσμένων περιοχών. Επιλέχθηκαν οπτικές ίνες για δύο πολύ σημαντικούς λόγους. Καταρχήν, οι chemically etched οπτικές ίνες, λειτουργούν έμμεσα ως πηγές ακτινοβολίας, και ακτινοβολώντας το ηλιακό φως

στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, καθιστούν εφικτό το στόχο μιας ενεργειακά αυτόνομης μηχανής. Επίσης, λόγω της πολύ μικρής διαμέτρου τους, είναι δυνατό να τοποθετηθεί μία οπτική ίνα εντός ενός καναλιού μιας πολυκάναλης μονολιθικής μεμβράνης, φωτίζοντας έτσι και την εσωτερική φωτοκαταλυτική της επιφάνεια, γεγονός που θα ήταν αδύνατο με τη χρήση των LEDs.

Σημαντικό ήταν επίσης ο όγκος που θα καταλαμβάνουν τα κελύφη χαλαζία που θα φέρουν της οπτικές ίνες για την ακτινοβολήση της επιφάνειας κελύφους των μεμβρανών να είναι ο μικρότερος δυνατός. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε η υπάρχουσα διάμορφωση, η οποία περιλαμβάνει 31 οπτικές ίνες, μήκους 1180mm η κάθε μία. Με τον ίδιο τρόπο με τις μεμβράνες, τοποθετούνται και οι οπτικές ίνες, από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Για την επιλεγμένη διάταξη επιλέχθηκαν οπτικές ίνες διαμέτρου α) 23.5mm (μία), β) 9.5mm (έξι) και γ) 17mm (εικοσι τέσσερις).

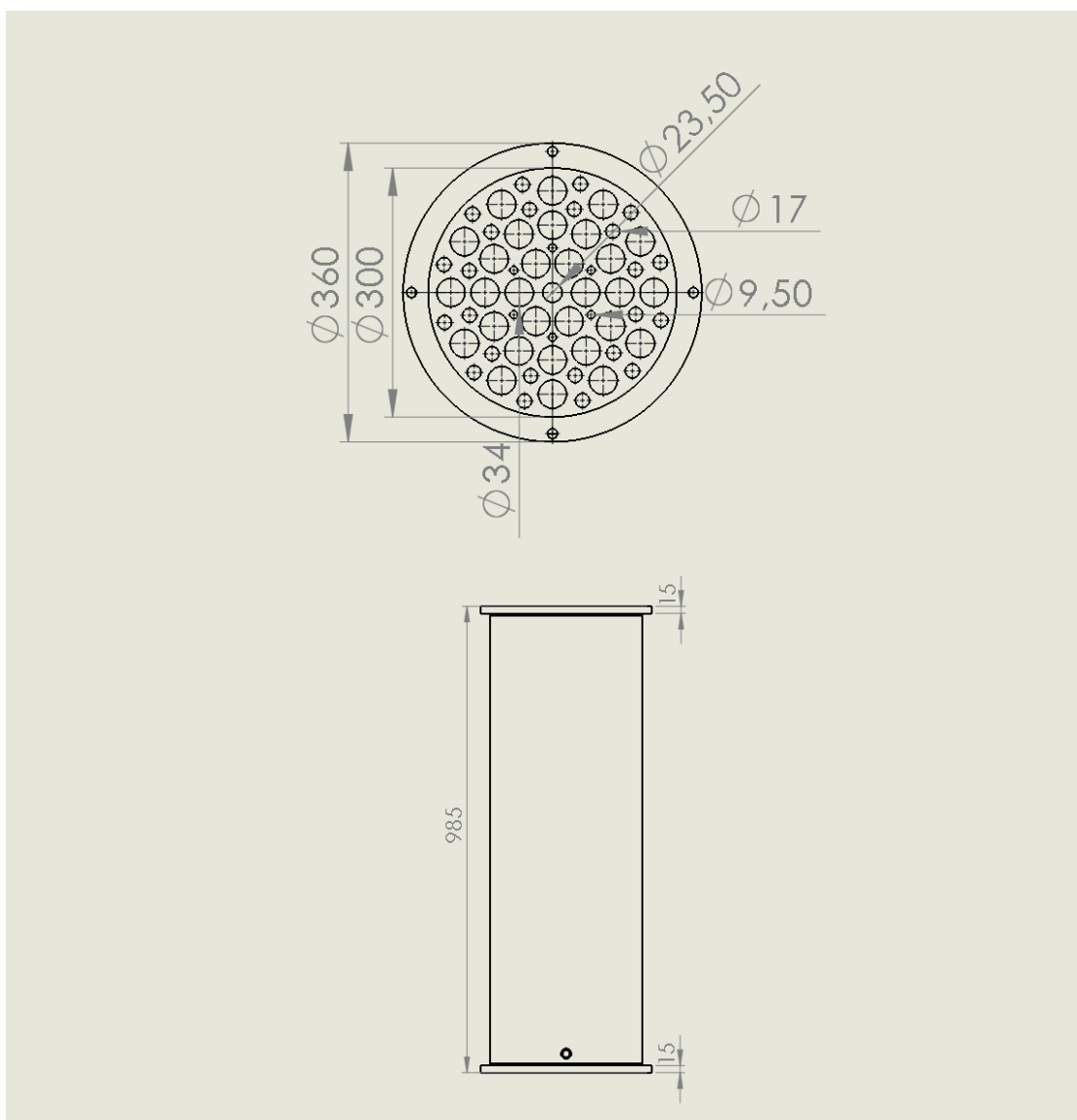
Κέλυφος Αντιδραστήρα

Πρόκειται για το εξωτερικό περίβλημα του αντιδραστήρα. Περικλύει όλες τις πολυκάναλες μονολιθικές μεμβράνες και τις οπτικές ίνες. Είναι κυλινδρικό, φτιαγμένο από Plexiglas, ενώ στην εσωτερική του επιφάνεια έχουμε προσκολληθεί ανακλαστική επίστρωση, ώστε να υπάρχει συνεχής αντανάκλαση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από τις οπτικές ίνες, σε όλον τον όγκο του αντιδραστήρα. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται καλύτερος φωτισμός εντός του αντιδραστήρα και συνεπώς βελτιώνεται η φωτοκαταλυτική απόδοση της μηχανής.

Διακρίνονται 30 οπές-υποδοχείς των μονολιθικών μεμβρανών διαμέτρου 34mm και σύνολο 31 οπές-υποδοχείς των οπτικών ινών, οι οποίες διαχωρίζονται σε α) μία (1) κεντρική διαμέτρου 23.5mm, β) έξι (6) διαμέτρου 9.5mm και γ) είκοσι τέσσερις (24) διαμέτρου 17mm. Η διάταξη φαίνεται στην Εικόνα.



Εικόνα 5.6- Το κέλυφος του αντιδραστήρα.



Εικόνα 5.7 - Πρόσοψη και άνοψη του κελύφους του αντιδραστήρα.

Δεξαμενή Ανακυκλοφορίας

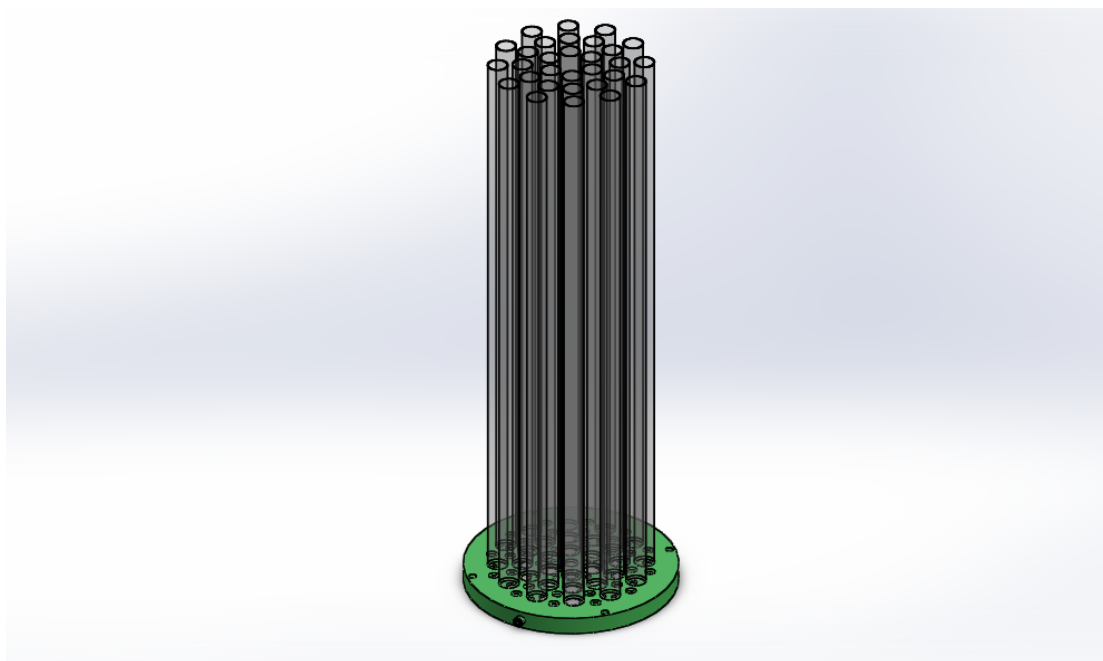
Είναι ο συνδυασμός μιας κυλινδρικής δεξαμενής ροής και σωλήνων από Plexiglas. Στη δεξαμενή καταλήγει το νερό από το ενδιάμεσο κανάλι ροής. Πρόκειται για νερό που δεν έχει καθαριστεί πλήρως και εξερχόμενο διά μέσω ειδικής αντλίας ανατροφοδοτείται στον αντιδραστήρα. Στόχος ήταν η ελαχιστοποίηση των διαστάσεων της.

Διακρίνονται 30 ομόκεντρες οπές, οι οποίες στην άνω κυλινδρική της βάση με διάμετρο 32mm και στην κάτω με 29mm. Τις συγκεκριμένες οπές θα διαπερνούν οι μονολιθικές μεμβράνες. Επίσης διακρίνονται οι οπές από τις οποίες θα περνούν οι οπτικές ίνες και είναι α) μία (1) κεντρική διαμέτρου 23.5mm, β) έξι (6) διαμέτρου 9.5mm και γ) είκοσι τέσσερις (24) διαμέτρου 17mm. Η διάταξη φαίνεται στην Εικόνα.

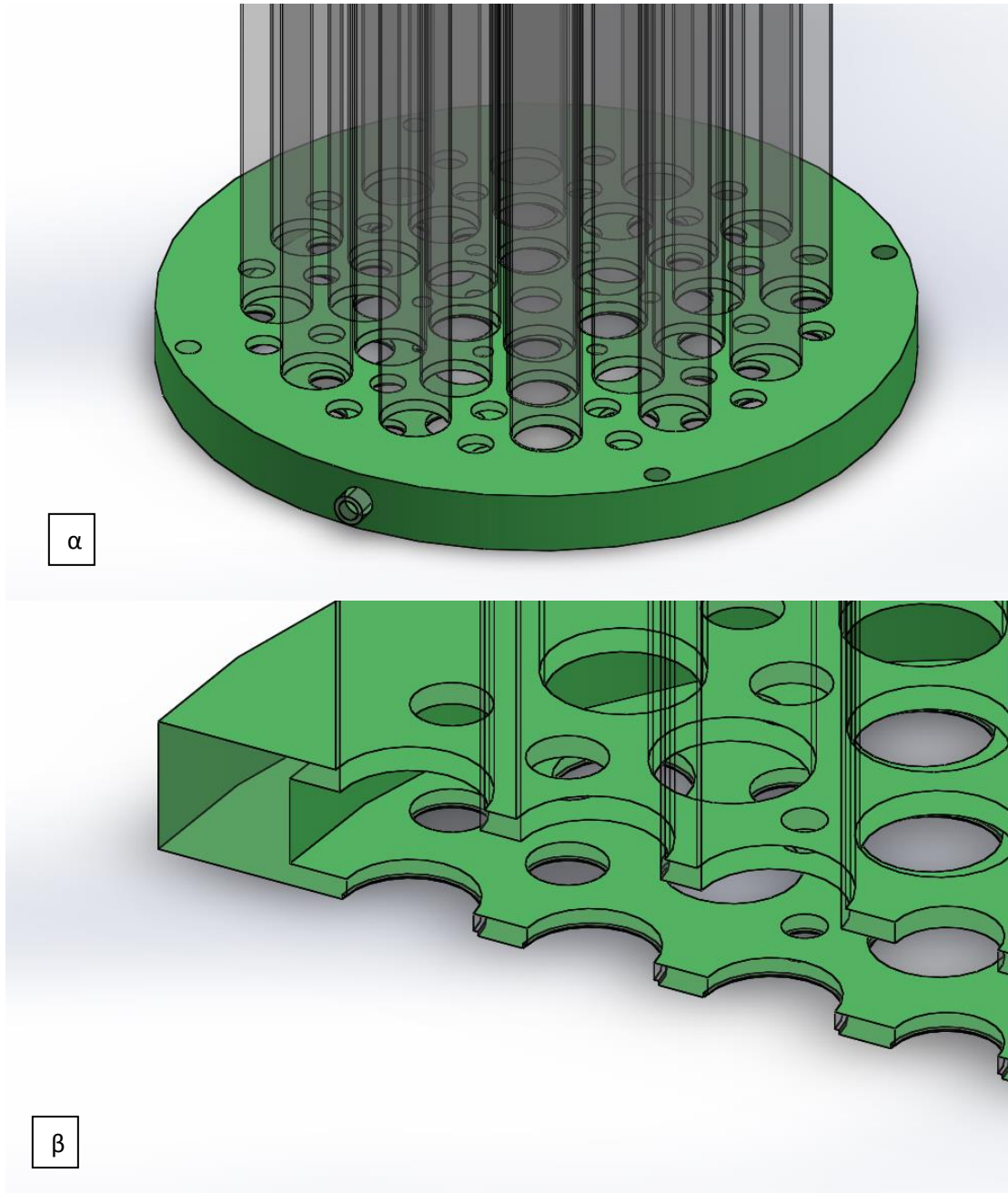
Στην πάνω επιφάνεια της δεξαμενής ανακυκλοφορίας, έχουν τοποθετηθεί σωλήνες από πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο), ή με την εμπορική του ονομασία Plexiglas, ομόκεντρα με τις οπές υποδοχής των μονολιθικών μεμβρανών. Η χρήση τους αποσκοπεί στη δημιουργία κατάλληλων συνθηκών πίεσης του νερού. Χρησιμοποιήθηκε Plexiglas λόγω του ότι είναι περατό στην ακτινοβολία UV-vis και ανθεκτικό σε πιέσεις ενώ κατεργάζεται πολύ εύκολα. Πρόκειται δηλαδή για κυκλικούς δακτυλίους, το ύψος των οποίων ανέρχεται στα 970mm και το πάχος στο 1mm. Ο όγκος της είναι περίπου 1.5 λίτρα.

Απαραίτητη θεωρείται η χρήση ελαστικών δακτυλίων στεγανοποίησης. Το ακάθαρτο νερό πρέπει να παραμένει στη δεξαμενή ανακυκλοφορίας και να μην υπάρχει διαρροή. Για το λόγο αυτό, σχεδιάστηκαν αύλακες γύρω από τις 30 οπές των μονολιθικών μεμβρανών που βρίσκονται στην κάτω κυλινδρική βάση. Στους αύλακες αυτούς θα τοποθετηθούν οι ελαστικοί δακτύλιοι στεγανοποίησης (o-ring).

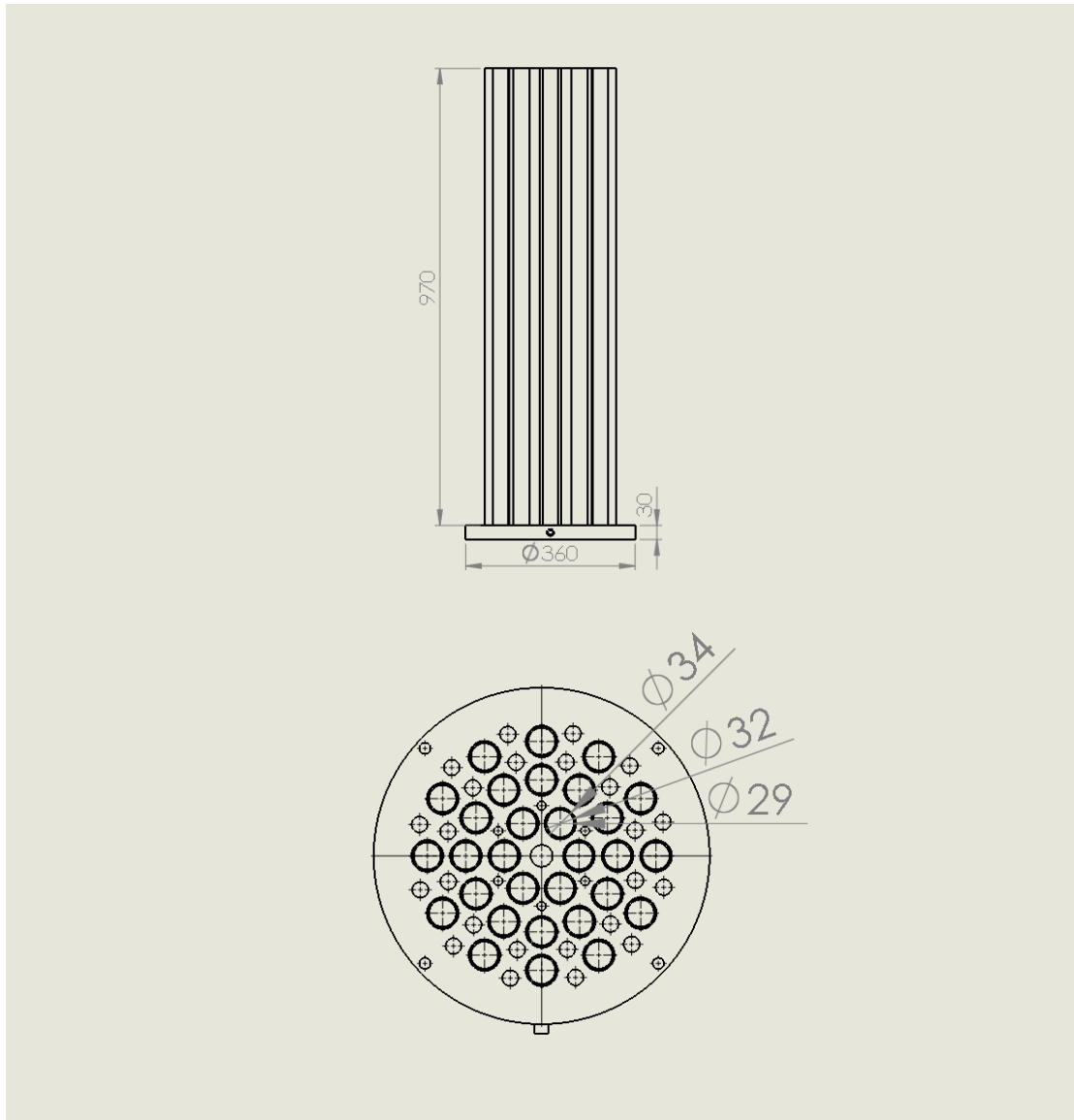
Επίσης περιμετρικά κάθε σωληναρίου από Plexiglas τοποθετήθηκαν κατακόρυφα ίνες κατάλληλων φωτοκαταλυτικών υποστηριγμάτων, οι οποίες σε μέγιστο αριθμό φτάνουν τις 12 και σε ελάχιστο τις 10. Το ύψος τους είναι επίσης 950mm. Η σχετική κατακόρυφη στήριξή τους μπορεί να επιτευχθεί με τη βοήθεια είτε των σωληναρίων Plexiglas είτε ειδικού καλύμματος που θα τοποθετηθεί στην άνω βάση του αντιδραστήρα.



Εικόνα 5.8- Η δεξαμενή ανακυκλοφορίας. Διακρίνονται τα σωληνάκια από Plexiglas.



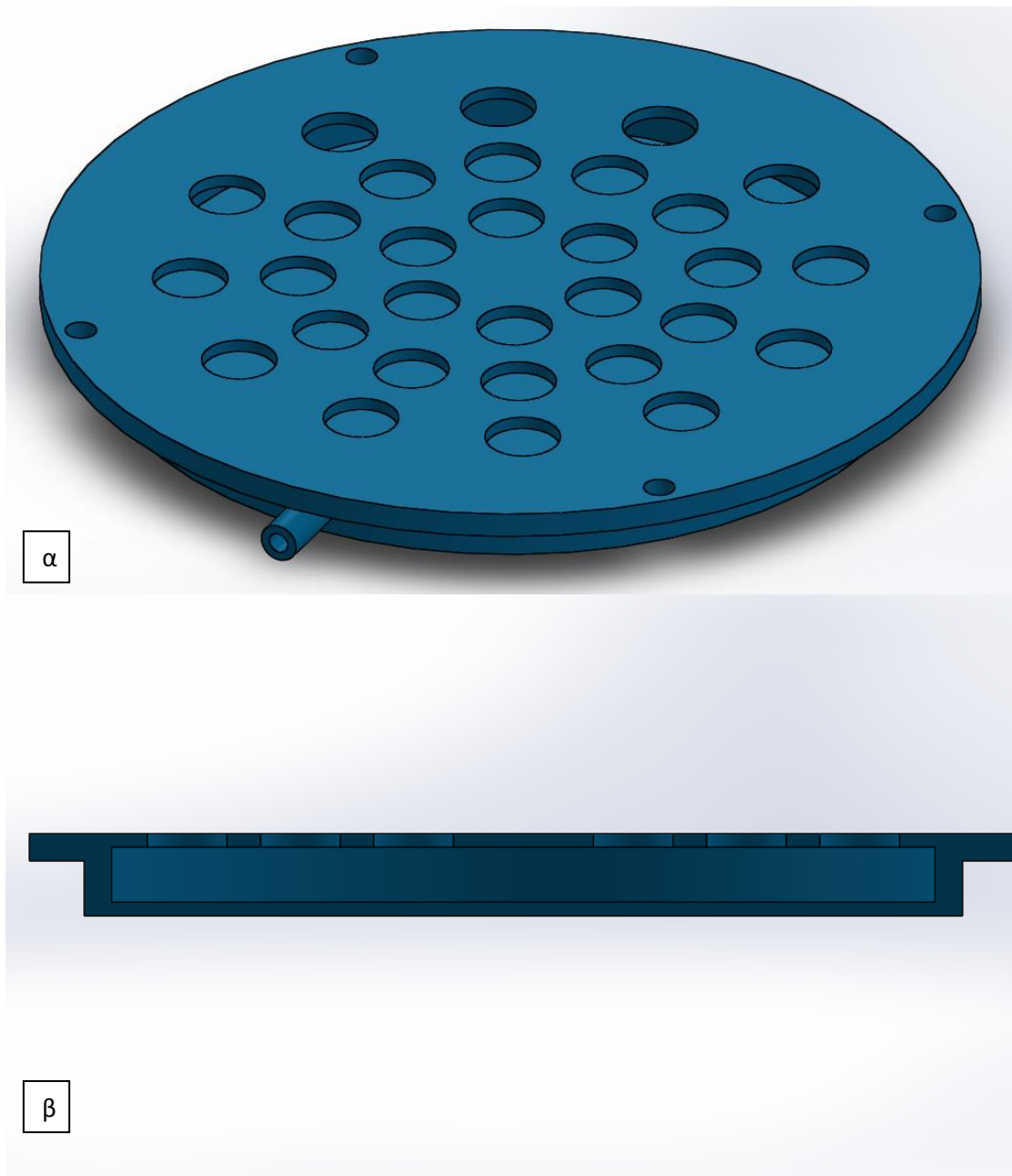
Εικόνα 5.9- α) Εστίαση στη δεξαμενή ανακυκλοφορίας, β) τομή στην οποία διακρίνεται η δεξαμενή ανακυκλοφορίας στην οποία καταλήγει το συμπύκνωμα. Εμφανή είναι επίσης τα οrings που τοποθετήθηκαν για λόγους στεγανοποίησης.



Εικόνα 5.10- Μηχανολογικό σχέδιο της δεξαμενής ανακυκλοφορίας σε άνοψη και πρόσοψη.

Δεξαμενή Καθαρού Νερού

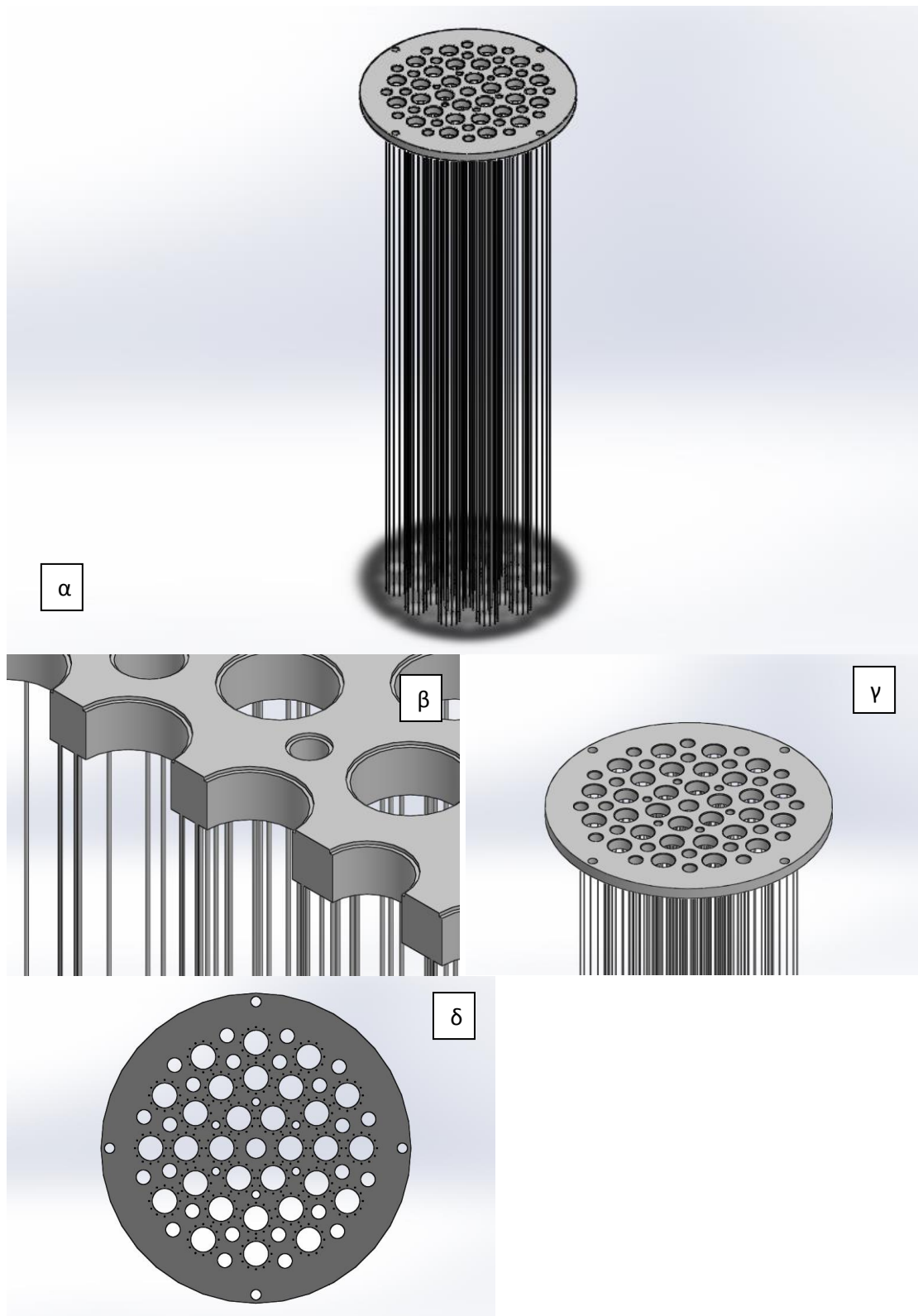
Στη συγκεκριμένη δεξαμενή εισέρχεται το νερό που έχει αποτοξινωθεί πλήρως και δεν χρειάζεται καμία περαιτέρω επεξεργασία. Εδώ καταλήγουν μόνο οι μονολιθικές πολυκάναλες μεμβράνες. Το νερό όταν εξέρχεται από τη δεξαμενή αυτή, είναι καθαρό και έτοιμο για οποιαδήποτε χρήση. Ο όγκος της δεξαμενής είναι 1.5 λίτρα, και η διάταξη παρουσιάζεται στην Εικόνα .



Εικόνα 5.11- Δεξαμενή καθαρού νερού σε α) ισομετρική όψη β) πρόσοψη σε τομή.

Κάλυμμα Αντιδραστήρα

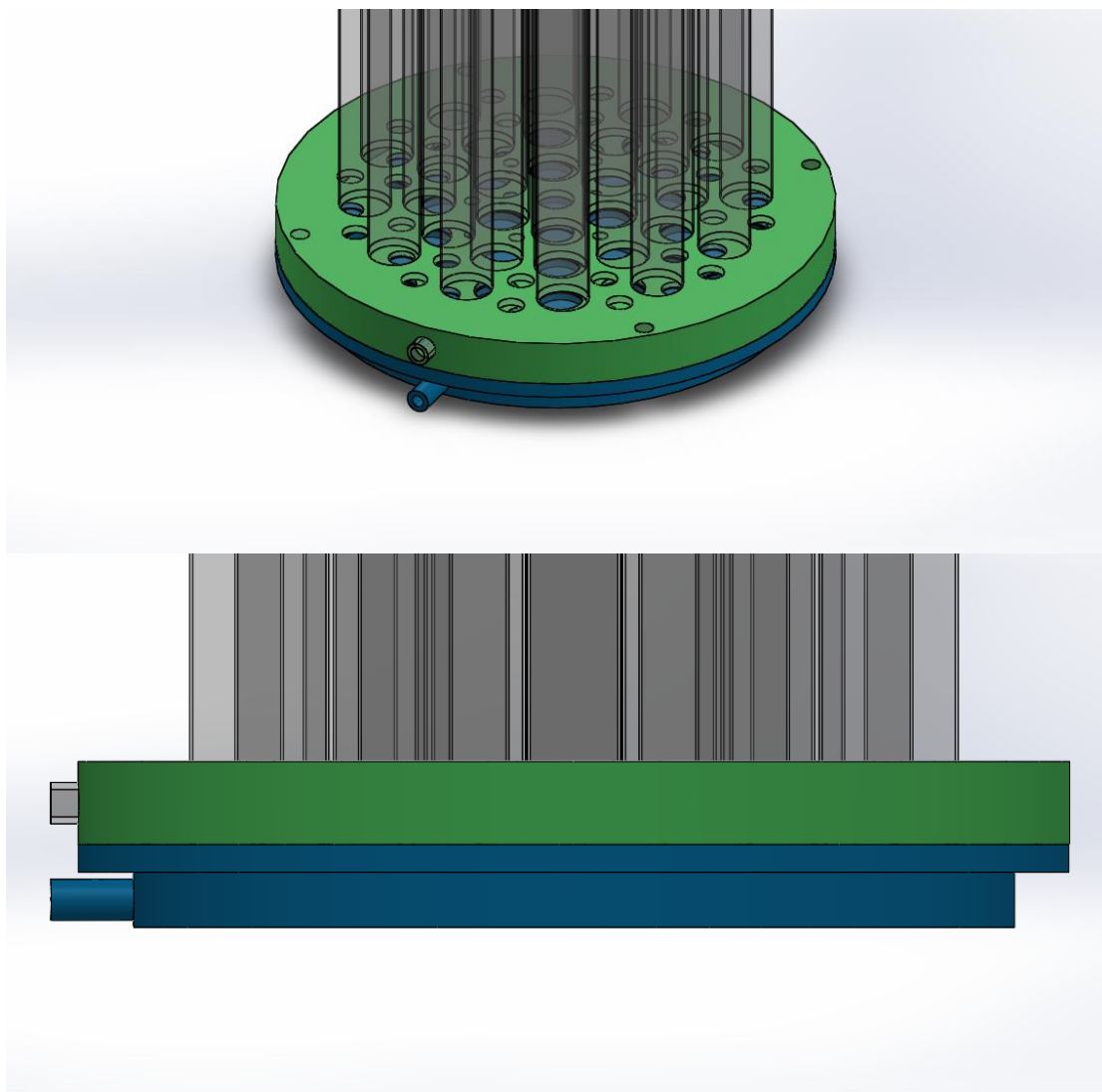
Χρησιμοποιήθηκε ως μία λύση που επιδιώκει τη μεγαλύτερη σταθερότητα των μονολιθικών μεμβρανών αλλά και ως βάση των αλγινικών ινών, που εφαρμόστηκαν ως επιπλέον φωτοκαταλυτικά υποστηρίγματα. Αποτελείται από ένα κάλυμμα φτιαγμένο από Plexiglas στο οποίο διακρίνονται οι οπές-υποδοχείς των οπτικών ινών και των μονολιθικών μεμβρανών, σε παρόμοια διάταξη με εκείνη του κελύφους του αντιδραστήρα. Στην άνω βάση του καλύμματος δημιουργήθηκαν κατάλληλα αυλάκια για τοποθέτηση ελαστικών δακτυλίων στεγανοποίησης. Δώδεκα αλγινικές ίνες τοποθετήθηκαν περιμετρικά κάθε οπής που προοριζόταν για μεμβράνη, με το ύψος τους να είναι 975mm και το συνολικό πλήθος τους 360.



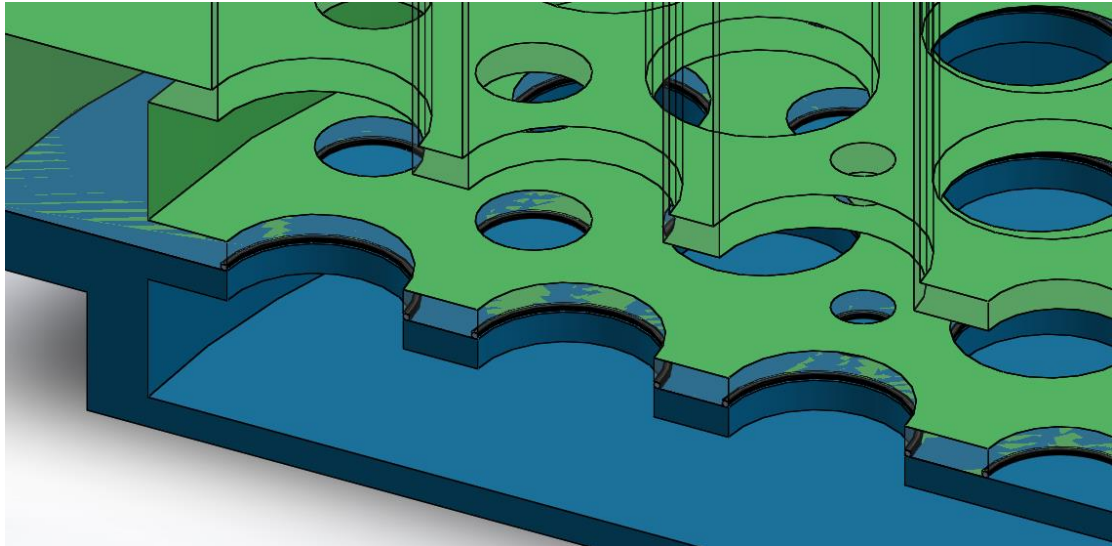
Εικόνα 5.12- α) κάλυμμα αντιδραστήρα, β) τομή στην οποία διακρίνονται οι αυλακώσεις-υποδοχείς των ορίγγ και για τις μονολιθικές μεμβράνες αλλά και για τις οπτικές ίνες, γ) σε εστίαση και δ) η κάτω όψη του καλύμματος.

Ο τελικός σχεδιασμός του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα οπτικών ινών και μεμβράνης έγινε με τη συναρμολόγηση των προαναφερθέντων εξαρτημάτων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται από τα εξής βήματα:

Βήμα 1. Η κάτω βάση του αντιδραστήρα είναι η Δεξαμενή Καθαρού Νερού (μπλε). Ομόκεντρα πάνω της τοποθετείται η Δεξαμενή Ανακυκλοφορίας (πράσινη). Η σταθερότητα του συστήματος επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κοχλίων, οι οπές των οποίων φαίνονται στην Εικόνα.

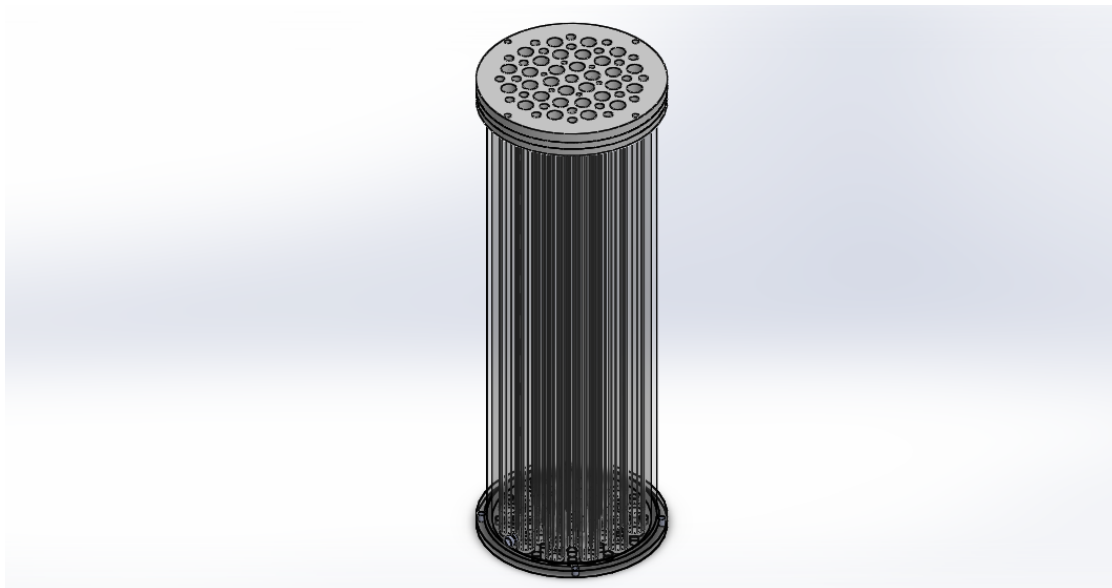


Εικόνα 5.13- Η πάνω επιφάνεια της δεξαμενής καθαρού νερού εφάπτεται με την κάτω επιφάνεια της δεξαμενής ανακυκλοφορίας.



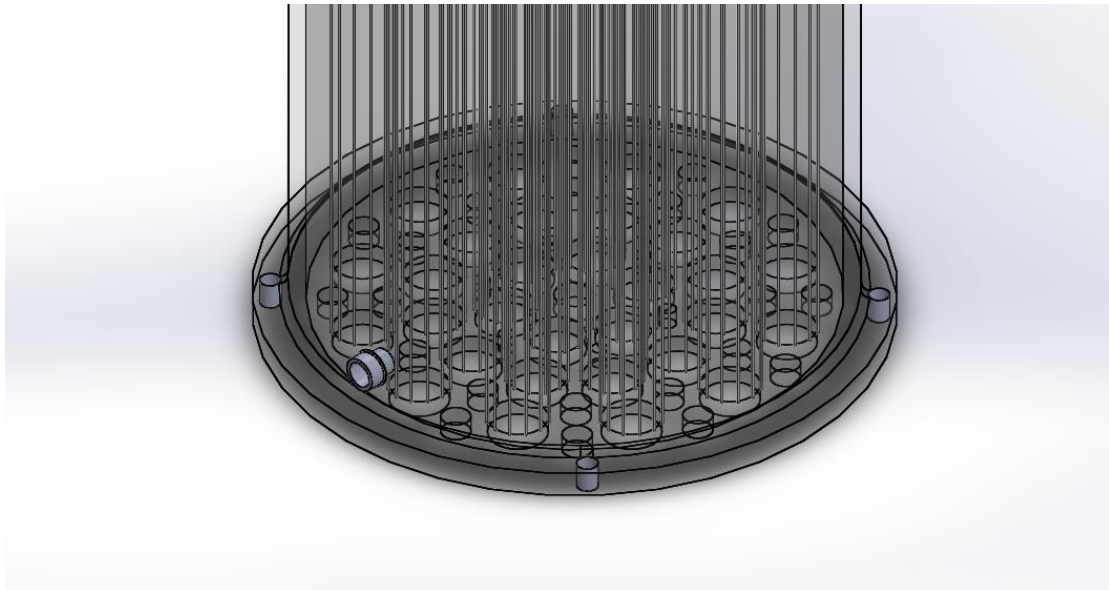
Εικόνα 5.14- Το Βήμα 1, σε εστίαση και τομή. Εμφανής είναι ο ρόλος των *oring*.

Βήμα 2. Τοποθετείται το Κάλυμμα του Αντιδραστήρα πάνω στο Κέλυφος του Αντιδραστήρα, και σταθεροποιείται με χρήση κοχλιών.



Εικόνα : Τοποθέτηση του καλύμματος του αντιδραστήρα πάνω στο κέλυφος. Τα φωτοκαταλυτικά υποστηρίγματα βρίσκονται πια στο εσωτερικό του κελύφους.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργηθεί όλο το «καλούπι» μέσα στο οποίο θα φιλοξενηθούν οι οπτικές ίνες και οι πολυκάναλες μεμβράνες. Γύρω από κάθε μεμβράνη θα υπάρχει ένας κυκλικός δακτύλιος από Plexiglas (προερχόμενος από το Κέλυφος του Αντιδραστήρα), ο οποίος θα περιβάλλεται από 12 φωτοκαταλυτικά υποστηρίγματα (θα εναιωρούνται από το Κάλυμμα του Αντιδραστήρα), όπως φαίνεται στην Εικόνα.

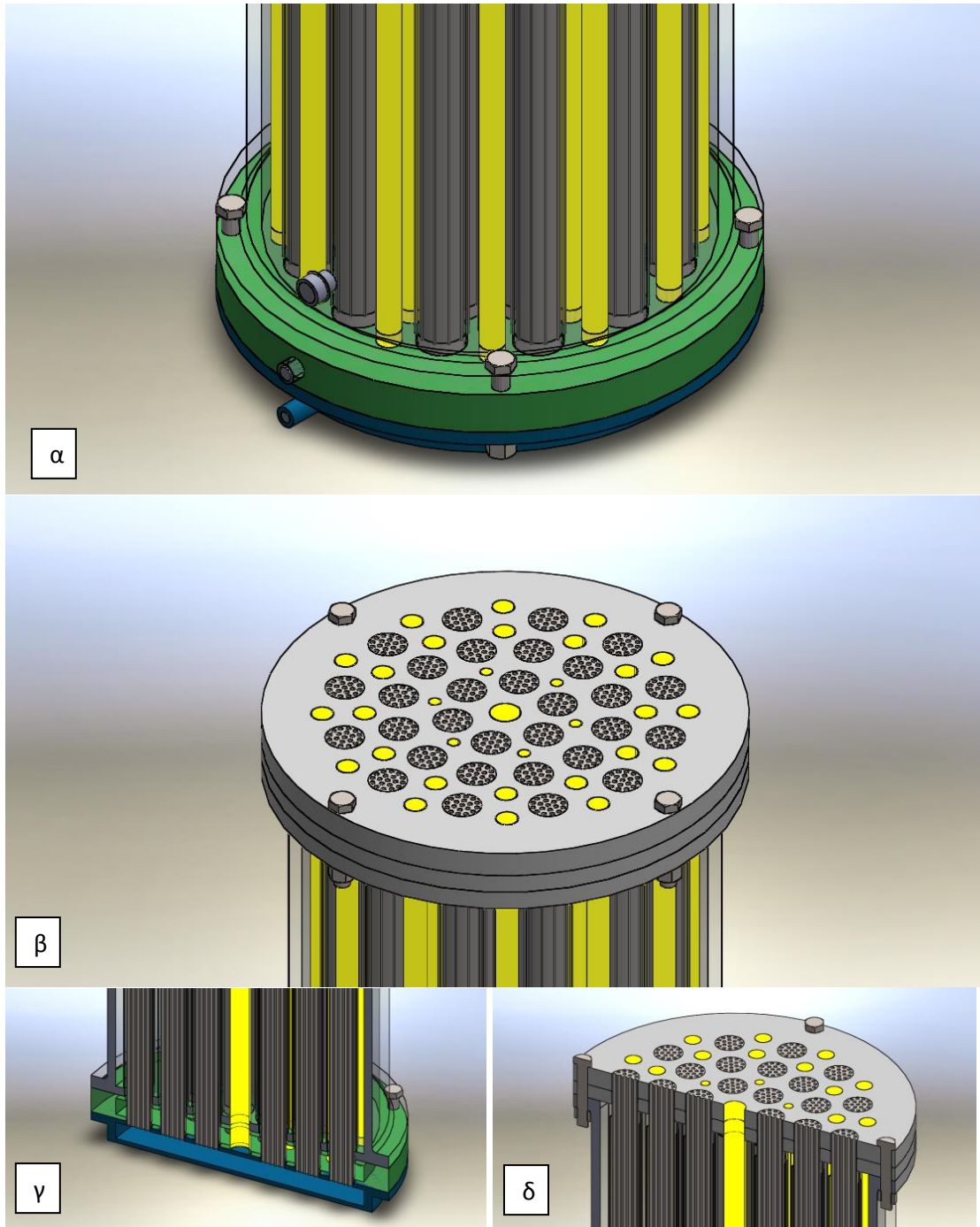


Εικόνα 5.15- Το βήμα 2 σε εστίαση.

Βήμα 3. Το τελικό βήμα αποτελείται από την τοποθέτηση του Κέλυφους του Αντιδραστήρα (που πια θεωρείται ένα μέρος με το Κάλυμμα) στην πάνω βάση της Δεξαμενής Ανατροφοδοσίας (που μετά το Βήμα 1 θεωρείται μαζί με τη Δεξαμενή Καθαρού Νερού ένα στοιχείο). Θα εισάγουμε τότε τις μονολιθικές μεμβράνες και τις οπτικές ίνες (κίτρινοι κύλινδροι) στις οπές που τους αντιστοιχούν. Η άνω συγκράτηση και στεγανοποίηση του συστήματος επιτυγχάνεται με ένα καπάκι, που σταθεροποιείται πάνω στην άνω βάση του Καλύμματος του Αντιδραστήρα.



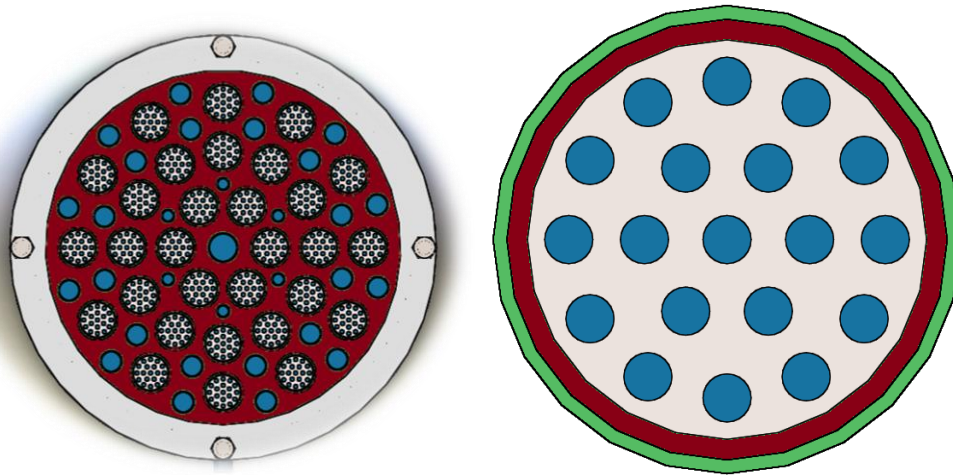
Εικόνα 5.16- Ο αναβαθμισμένος φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας μεμβράνης και οπτικών ινών.



Εικόνα 5.17- α,β) Η κάτω και η άνω βάση του συναρμολογημένου αντιδραστήρα αντίστοιχα, γ,δ) Η κατω και η άνω βάση του συναρμολογημένου αντιδραστήρα σε τομή. Δικαρίνονται με κίτρινο χρώμα οι οπτικές ίνες (30).

5.3 Λειτουργία

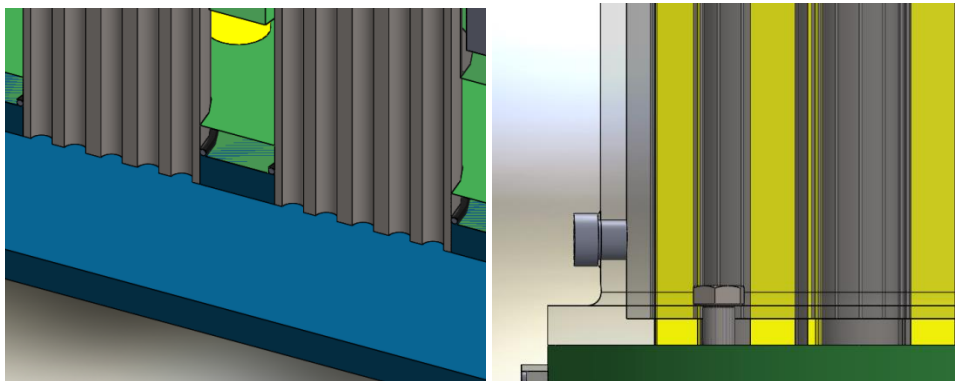
Όπως και στον αντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας, και στον αναβαθμισμένο αντιδραστήρα υπάρχουν τρία κανάλια ροής. Το πρώτο κανάλι ροής (Εικόνα) ορίζεται ως η επιφάνεια του κελύφους του αντιδραστήρα πλην της επιφάνειας που καταλαμβάνουν οι μονολιθικές οι οπτικές ίνες, τα φωτοκαταλυτικά υποστηρίγματα και οι κύλινδροι των Plexiglas (λαμβάνοντας υπόψιν την εξωτερική διαμέτρο των 34mm του σωληναρίου).



Εικόνα 5.18- Τα κανάλια ροής

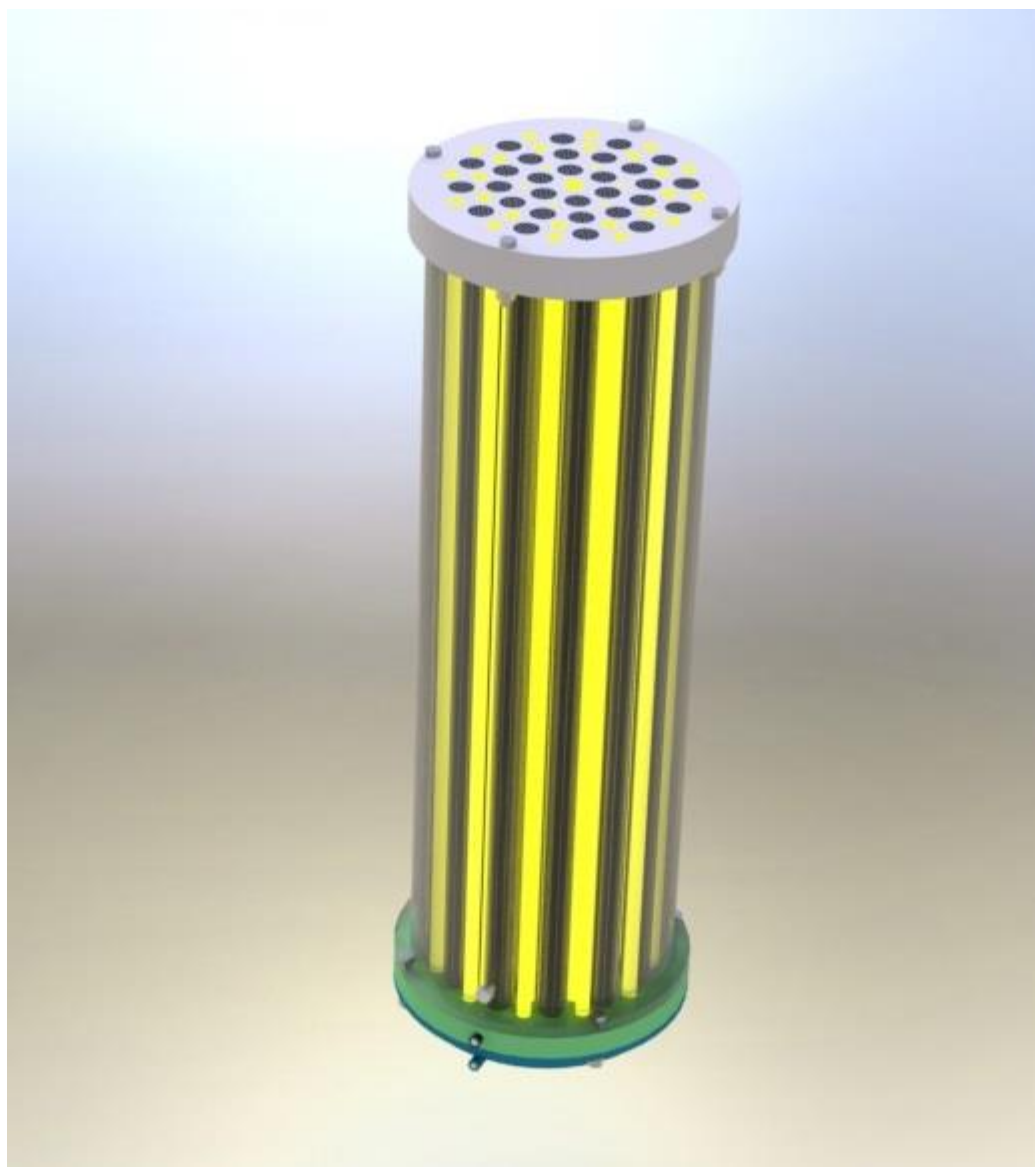
Όταν το κέλυφος γεμίσει με νερό, λόγω της σχεδιασμένης γεωμετρίας, το νερό θα εξαναγκαστεί να εισέλθει στο ενδιάμεσο κανάλι ροής (Εικόνα), το οποίο ορίζεται από το δακτυλιοειδές διάστημα μεταξύ της εσωτερικής επιφάνειας του σωληναρίου από Plexiglas και της εξωτερικής επιφάνειας της μονολιθικής μεμβράνης. Η λειτουργία του είναι παρόμοια με εκείνη του πιλοτικού αντιδραστήρα, δηλαδή να διανέμει το μερικώς καθαρισμένο νερό στη δεξαμενή ανακυκλοφορίας και από εκεί να επιστρέφει ξανά στη τροφοδοσία.

Τελικώς το απόλυτα καθαρό νερό καταλήγει στη δεξαμενή καθαρού νερού, μέσω του δεύτερου καναλιού ροής, το οποίο είναι το κάθε κανάλι της μονολιθικής μεμβράνης (Εικόνα 5.19).



Εικόνα 5.19- Δεξαμενή καθαρού νερού σε τομή στην οποία διακρίνονται οι πολυκάναλες μεμβράνες (αριστερά). Πλάγια όψη σε εστίαση (δεξιά).

Το νερό εισέρχεται στο σύστημα από ειδική διαμόρφωση-υποδοχή σωλήνωσης στα πλάγια του κελύφους του αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στην Εικόνα. Μετά από ένα σημείο, το κέλυφος θα γεμίσει, και κατά συνέπεια θα αρχίσει να διαρρέεται από νερό και το ενδιάμεσο κανάλι ροής. Στο ενδιάμεσο κανάλι ροής θα δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες πτώσης πίεσης ώστε το νερό να διαπερνά ομοιόμορφα τη μεμβράνη και να εισέρχεται σταδιακά στο δεύτερο κανάλι ροής. Οι ρύποι θα συγκρατούνται λόγω διήθησης στους πόρους της μεμβράνης, ενώ λόγω φωτοκατάλυσης θα αποικοδομούνται. Όση παροχή νερού δεν έρχεται σε επαφή με τη μεμβράνη και δεν καθαρίζεται με το ένα πέρασμα, θα οδηγείται στη δεξαμενή ανακυκλοφορίας για να ξαναπεράσει από το ενδιάμεσο κανάλι ροής όσες φορές χρειαστεί προκειμένου να καθαριστεί πλήρως.



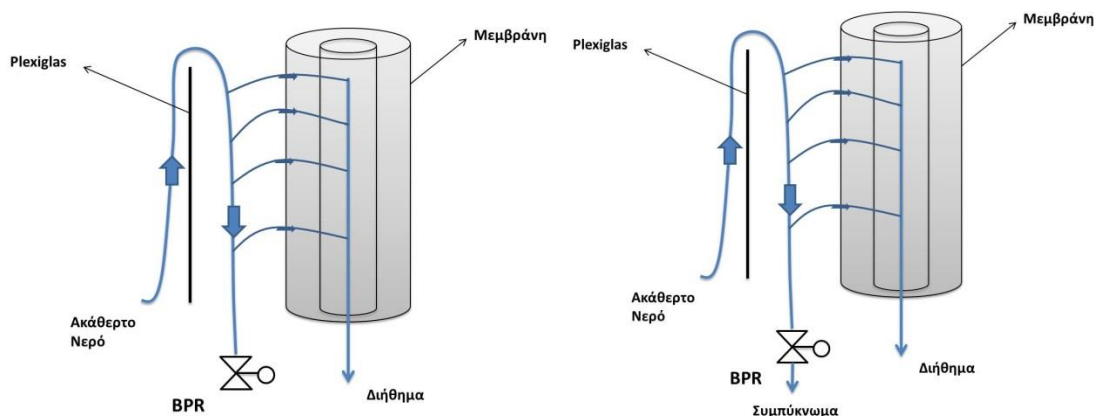
Εικόνα 5.20- Ο ολοκληρωμένος, συναρμολογημένος, συνεχούς ροής φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας οπτικών ινών και μεμβράνης για καθαρισμό νερού σε περιοχές εκτός δικτύου.

5.4 Υπολογισμός πάχους καναλιού ροής του συμπυκνώματος

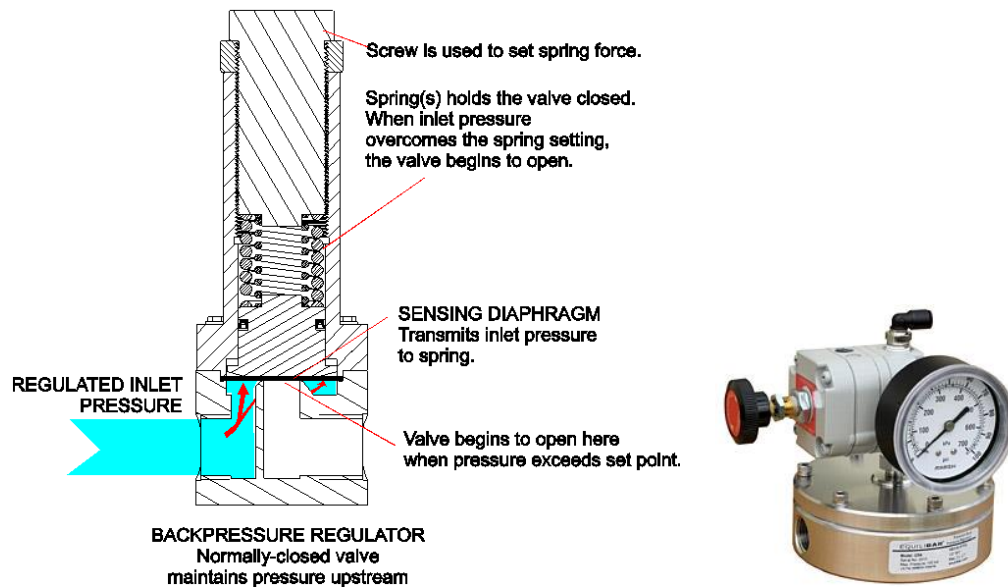
Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας σχεδίασης του αντιδραστήρα είναι η απόσταση μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας οποιασδήποτε μονολιθικής μεμβράνης και του αντίστοιχου σωληναρίου από Plexiglas που την περιβάλλει. Επηρεάζει άμεσα τη γεωμετρία του αντιδραστήρα, την επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη που θα σταθεροποιηθεί στη μεμβράνη, την ποιότητα της διήθησης και της φωτοκατάλυσης και την παροχή του νερού που αποτοξινώνεται. Στην ουσία το μέγεθος που μελετάται προς βελτιστοποίηση είναι η διάμετρος του ενδιάμεσου καναλιού ροής.

Η μελέτη των μεμβρανών έδειξε ότι οι περισσότερες μεμβράνες που κατασκευάστηκαν αποδίδουν βέλτιστα για πιέσεις από 1.5-3bar. Για τη βέλτιστη λειτουργία του συστήματος, στόχος είναι προφανώς, οι ρύποι να διοχετεύονται σε όλο το μήκος της μεμβράνης ομοιόμορφα. Όταν η πίεση ανέβει αισθητά σε σχέση με την απαιτούμενη, τότε η πλειοψηφία των ρύπων συσσωρεύεται στο πάνω μέρος της μεμβράνης.

Η ρύθμιση της πίεσης, γίνεται με τη χρήση ενός ρυθμιστή πίεσης εξόδου (Back Pressure Regulator- BPR), ο οποίος τοποθετείται στην έξοδο της δεξαμενής ανακυκλοφορίας. Όταν ο BPR είναι κλειστός, τότε όλη η ποσότητα του νερού εξαναγκάζεται να περάσει στο δεύτερο κανάλι ροής διά μέσω της μεμβράνης. Θα έχουμε δηλαδή μόνο διήθημα και καθόλου συμπύκνωμα. Ανοίγοντας τον BPR, μειώνεται η πίεση που υπάρχει στην έξοδο ενώ πια έχουμε και την ύπαρξη συμπυκνώματος. Με τον BPR δηλαδή επιτυγχάνουμε με κατάλληλες αυξομειώσεις της παροχής που εξέρχεται από το ενδιάμεσο κανάλι ροής, τη ζητούμενη πίεση εξόδου.



Εικόνα 5.21- Η πορεία του νερού και η δράση του ρυθμιστή πίεσης εξόδου (BPR).



Εικόνα 5.22- Ο ρυθμιστής πίεσης εξόδου (Back Pressure Regulator)

Σημαντικό είναι επίσης, από τη φωτοκαταλυτική σκοπιά αυτή τη φορά, η ζητούμενη απόσταση να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη. Όσο στενότερο είναι το ενδιάμεσο κανάλι ροής, τόσο περισσότερη ποσότητα ρύπου εξαναγκάζεται να έρθει σε επαφή με τη μεμβράνη και συνεπώς αυξάνεται η ικανότητα καθαρισμού του αντιδραστήρα. Μία ιδανική απόσταση θα ήταν εκείνη του 1.5mm.

5.4.1 Μαθηματικό Υπόβαθρο

Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με βασικές σχέσεις ρευστομηχανικής. Το ενδιάμεσο κανάλι ροής θεωρήθηκε ως ένας αγωγός, κατά μήκος του οποίου υπάρχει μία γραμμική πτώση πίεσης.

Οι συνολικές απώλειες μηχανικής ενέργειας (πίεσης) λόγω συνεκτικότητας και τύρβης μπορούν να γραφούν ως συνάρτηση της γεωμετρίας του αγωγού και της κινητικής ενέργειας του ρευστού. [78]

$$\delta p_f = \lambda * \frac{L}{D} * \frac{1}{2} * \rho * c^2$$

όπου,

- δp_f : απώλειες πίεσης
- λ : συντελεστής τριβής
για στρωτή ροή: $\lambda=64/Re$
για τυρβώδη ροή: $\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 1.14 - 2 * \log\left(\frac{21.25}{Re^{0.9}} + \frac{\epsilon}{D}\right)$,
με Re : αριθμό Reynolds, ϵ/D : σχετική τραχύτητα
- ρ : πυκνότητα νερού
- c : μέση ταχύτητα του νερού

Εκτός από τις διαμήκης απώλειες πίεσης που αίτιο είχαν την τριβή του νερού κατά μήκος της μεμβράνης, υπήρχαν και εγκάρσιες απώλειες πίεσεως που οφείλονταν στο πορώδες της υλικό. Η ροή σε πορώδη μέσα μελετήθηκε για πρώτη φορά το 1856, από το Γάλλο μηχανικό Henry Darcy, στον οποίο είχε ανατεθεί ο σχεδιασμός του δικτύου ύδρευσης της Γαλλικής πόλης Dijon. Διαπίστωσε ότι η ογκομετρική παροχή του νερού (Q) είναι ανάλογη του εμβαδού διατομής της κλίνης (A), ανάλογη του μήκους της (L) και αντιστρόφως ανάλογη της διαφοράς στάθμης του νερού στο μανόμετρο (H_1-H_2), αυτά περιγράφονται από την εμπειρική σχέση που σήμερα ονομάζεται νόμος του Darcy:

$$Q = k * \frac{A(H_1 - H_2)}{L}$$

όπου Q η παροχή του ρευστού σε όγκο ανά μονάδα χρόνου, A είναι το εμβαδό της κάθετης προς τη ροή διατομής του πορώδους μέσου και L είναι το μήκος του. Η διαφορά H_1-H_2 αναφέρεται στη διαφορά υδραυλικού ύψους μεταξύ των άκρων του μέσου. Ως υδραυλικό ύψος (hydraulic head) ορίζεται το άθροισμα της δυναμικής ενέργειας λόγω θέσης και της ενέργειας πίεσης, ανά μονάδα βάρους του ρευστού

$$H = \frac{E_{\DeltaYN} + PV}{mg} = z + \frac{P}{\rho g}$$

όπου ρ η πυκνότητα του ρευστού, g η επιτάχυνση της βαρύτητας. Το K είναι η σταθερά αναλογίας του νόμου του Darcy που ονομάζεται διαπερατότητα (permeability). Η διαπερατότητα εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του ρευστού όσο και από τις ιδιότητες του πορώδους υλικού. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι για μονοδιάστατη και στρωτή ροή νευτωνικού ρευστού σε πορώδες υλικό που δεν αλληλεπιδρά με το ρευστό, η διαπερατότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους μ του ρευστού. Γι' αυτό ορίζεται η εγγενής διαπερατότητα (intrinsic permeability) ή απόλυτη διαπερατότητα (absolute permeability) k ως: $k = K \mu$, όπου μ το ιξώδες του ρευστού. Η εγγενής διαπερατότητα είναι ανεξάρτητη από τις ιδιότητες του ρευστού κι εξαρτάται από τις ιδιότητες του μέσου και τη θερμοκρασία. Συχνά, στη βιβλιογραφία αναφέρεται απλά ως διαπερατότητα και όχι ως εγγενής διαπερατότητα και έτσι θα αναφέρεται στη διατριβή στο εξής. Ως 1 Darcy ορίζεται η διαπερατότητα ενός πορώδους μέσου διατομής 1 cm^2 και μήκους 1 cm , κορεσμένου με κάποιο ρευστό ιξώδους 1 cP , στο οποίο όταν εφαρμόζεται διαφορά πίεσης ίση με 1 atm , το ρευστό κινείται στους πόρους με μέση ταχύτητα 1 cm/s . Η μονάδα διαπερατότητας αυτή, είναι ανεξάρτητη του ιξώδους του ρευστού και χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις υγρής διαπερατότητας των παρόντων πειραμάτων

$$D = \frac{Ql\mu}{\Delta pS}$$

όπου Q η ογκομετρική παροχή ρευστού σε mL/sec , l το πάχος της μεμβράνης σε cm , μ το ιξώδες του ρευστού σε cP , Δp η πτώση πίεσης στα άκρα της μεμβράνης σε atm

και S η επιφάνεια αυτής σε cm^2 . Η διαπερατότητα ενός πορώδους υλικού από διάφορα ρευστά υπολογίζεται με μέτρηση της πτώσης πίεσης που αναπτύσσεται κατά την οριζόντια ροή μέσα από ένα δείγμα του μέσου. Αν δεν προκύπτει σταθερή τιμή (στα όρια πειραματικού σφάλματος) υπάρχει ένδειξη για αλληλεπίδραση των ρευστών με το πορώδες υλικό. [1]

Στη συγκεκριμένη περίπτωση η διαπερατότητα μετρήθηκε σε $\frac{L}{m^2 \cdot \text{bar} \cdot h}$. Παρατηρεί κανείς πως τοποθετώντας μεμβράνη συγκεκριμένου υλικού, ορίζουμε τη διαπερατότητα, η οποία για τις δικές μας εφαρμογές και για τις συγκεκριμένες μοναδες μέτρησης, παίρνει τιμές από 100 ως 150.

Για τον υπολογισμό τώρα της πτώσης πίεσης ανάμεσα σε δύο σημεία ενός αγωγού, ισχύει ο ενεργειακός ισολογισμός:

$$H1 + \frac{c1^2}{2g} + z1 = H2 + \frac{c2^2}{2g} + z2 + DHf$$

ή

$$H1 - H2 = (z2 - z1) + \left(\frac{c2^2 - c1^2}{2g} \right) + DHf$$

5.4.2 Προγραμματιστικός κώδικας υπολογισμού πτώσης πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης

Στόχος ήταν η κατασκευή ενός περισσότερο εμπειρικού αλγορίθμου που να μας δίνει την πτώση πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης, για δεδομένη γεωμετρία και υλικά του αντιδραστήρα, καθορισμένη παροχή από την αντλία και για γνωστή πίεση εξόδου. (Παράρτημα 1).

Ο χρήστης επιλέγει αρχικά την απόσταση μεταξύ κεραμικής μεμβράνης και Plexiglas, κοινώς το πάχος του ενδιάμεσου καναλιού ροής. Στη συνέχεια ορίζει τον αριθμό των μονολιθικών μεμβρανών που θα χρησιμοποιηθούν και το ύψος τους. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα μεγέθη αυτά παραμένουν σταθερά, αλλά στον κατασκευασθέντα κώδικα ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να τα μεταβάλλει, σε περίπτωση που θέλει να τροποποιήσει τον αντιδραστήρα για κάποια άλλη εφαρμογή. Το επόμενο βήμα είναι να επιλέξει τη διαπερατότητα της χρησιμοποιηθείσας μεμβράνης, ενώ αμέσως μετά καθορίζει και την παροχή της αντλίας. Τέλος ρυθμίζοντας την πίεση εξόδου από τον ρυθμιστή πίεσης εξόδου (BPR) μπορούμε εύκολα πια να υπολογίσουμε τις συνολικές απώλειες πίεσης κατά μήκος του καναλιού. Δεδομένου ότι η ροή σχεδόν πάντα είναι στρωτή, οι παράγοντες που επηρεάζουν τελικώς την πτώση πίεσης είναι η ταχύτητα εισόδου και εξόδου του νερού στο ενδιάμεσο κανάλι ροής, συναρτήσεις των ογκομετρικών παροχών της αντλίας και του συμπυκνώματος αντίστοιχα.

```

Give the gap between plexiglas and monolith <mm>
2
Give number of monolith membranes
30
Give height of monolith membranes <mm>
1000
Give permeability (L per h*bar*m^2)
125
Give water volumetric flow of the pump <c.m/day>
70
Back Pressure Regulator= opened(1) or closed(0)?
0
indication of BPR= 8.53704676 bar
Pressure Drop= 1.3415268
Pump's Volumetric Flow= 70. m^3/d
Permeate's Volumetric Flow= 70. m^3/d
Retentate's Volumetric Flow= 0. m^3/d
FOR END PRESS 0
TO CHANGE GEOMETRY SETTINGS OR MATERIAL PRESS 1
TO CHANGE VOLUMETRIC FLOW OF THE PUMP PRESS 2
TO CHANGE BACK PRESSURE REGULATOR'S SETTING PRESS 3
-
Give the gap between plexiglas and monolith <mm>
2
Give number of monolith membranes
30
Give height of monolith membranes <mm>
1000
Give permeability (L per h*bar*m^2)
125
Give water volumetric flow of the pump <c.m/day>
70
Back Pressure Regulator= opened(1) or closed(0)?
1
Maximum BPR= 8.53704676 bar
Give BPR's indication <bar> now
5
Pressure Drop= 1.95152101
Pump's Volumetric Flow= 70. m^3/d
Permeate's Volumetric Flow= 40.9977841 m^3/d
Retentate's Volumetric Flow= 29.0022159 m^3/d
FOR END PRESS 0
TO CHANGE GEOMETRY SETTINGS OR MATERIAL PRESS 1
TO CHANGE VOLUMETRIC FLOW OF THE PUMP PRESS 2
TO CHANGE BACK PRESSURE REGULATOR'S SETTING PRESS 3
-
Give the gap between plexiglas and monolith <mm>
2
Give number of monolith membranes
30
Give height of monolith membranes <mm>
1000
Give permeability (L per h*bar*m^2)
125
Give water volumetric flow of the pump <c.m/day>
70
Back Pressure Regulator= opened(1) or closed(0)?
1
Maximum BPR= 8.53704676 bar
Give BPR's indication <bar> now
6.5
Pressure Drop= 1.6918649
Pump's Volumetric Flow= 70. m^3/d
Permeate's Volumetric Flow= 53.2971194 m^3/d
Retentate's Volumetric Flow= 16.7028806 m^3/d
FOR END PRESS 0
TO CHANGE GEOMETRY SETTINGS OR MATERIAL PRESS 1
TO CHANGE VOLUMETRIC FLOW OF THE PUMP PRESS 2
TO CHANGE BACK PRESSURE REGULATOR'S SETTING PRESS 3
-
Give water volumetric flow of the pump <c.m/day>
200
Back Pressure Regulator= opened(1) or closed(0)?
0
indication of BPR= 20.3263018 bar

```

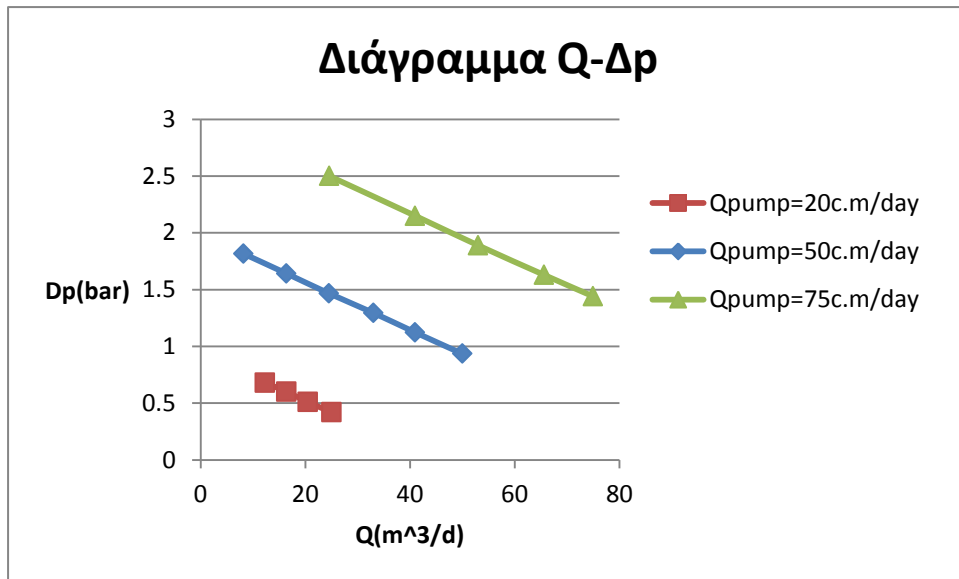
Εικόνα 5.23– Ο κώδικας που κατασκευάστηκε για τον υπολογισμό της πτώσης πίεσης. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα το πάχος του καναλιού ροής είναι 2mm, η διαπερατότητα της μεμβράνης $150 \frac{L}{m^2 \cdot bar \cdot h}$ και ογκομετρική παροχή της αντλίας $70m^3/d$: α) για κλειστό το ρυθμιστή πίεσης εξόδου, β) για εφαρμογή πίεσης εξόδου 5bar και γ) για εφαρμογή πίεσης εξόδου 6.5bar (που μας δίνει και τελικά παροχή διηθήματος όπως θέλαμε περίπου $50m^3/d$).

```

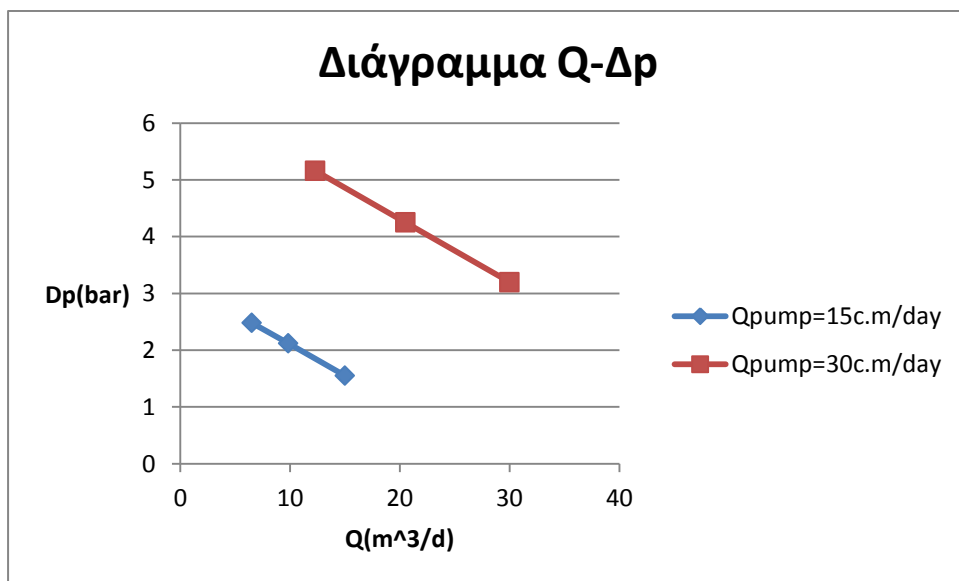
Give water volumetric flow of the pump <c.m/day>
200
Back Pressure Regulator= opened(1) or closed(0)?
0
indication of BPR= 20.3263018 bar

```

Εικόνα 5.24 – Μήνυμα προς το χρήστη όταν η πίεση που ασκείται είναι επικίνδυνη για την αντοχή των μεμβρανών.



Εικόνα 5.25 – Διάγραμμα πτώσης πίεσης– ογκομετρικής παροχής για πάχος καναλιού 2mm, 30 μονολιθικές μεμβράνες ύψους 1m και διαπερατότητας $125 \frac{L}{m^2 \cdot bar \cdot h}$.



Εικόνα 5.26– Διάγραμμα πτώσης πίεσης– ογκομετρικής παροχής για πάχος καναλιού 1.5mm, 30 μονολιθικές μεμβράνες ύψους 1m και διαπερατότητας $125 \frac{L}{m^2 \cdot bar \cdot h}$.

Πάχος καναλιού ροής συμπυκνώματος(mm)	Ογκομετρική παροχή αντλίας(m ³ /d)
1	1.5
1.5	15
1.85	50
2	80

Πίνακας 5.1– Διάφορα πάχη καναλιού ροής για πτώση πίεσης 1.5bar με τον ρυθμιστή πίεσης εξόδου μόνιμα κλειστό.

6. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

6.1 Σύνοψη - Συμπεράσματα

Σήμερα ο κόσμος αντιμετωπίζει καίρια ζητήματα στο να ικανοποιήσει τις αυξημένες ανάγκες για καθαρό νερό, καθώς οι διαθέσιμες προμήθειές του μειώνονται λόγω παρατεταμένων ανομβριών, αύξησης του πληθυσμού και πιο αυστηρών υγειονομικών κανονισμών. Εκτός από την έλλειψη πόσιμου νερού, η παρουσία χημικών ουσιών με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, ακόμα και σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις, καθώς και οι σποραδικές επιδημίες από τις πλωτές μολυσματικές ασθένειες, έχουν προκαλέσει σοβαρές σκέψεις για την ποιότητά του και έμφαση έχει δοθεί στην ανάγκη για προηγμένες μεθόδους επεξεργασίας του. Πρόσφατα, οι υπηρεσίες της ευρωπαϊκής επιτροπής εγκαινίασαν μία νέα οδηγία, όπου έχουν καθοριστεί νέα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (Environmental Quality Standards- EQS) για επικίνδυνες ουσίες [77]. Συγκεκριμένα, αναφέρονται φυτοφάρμακα και φαινόλες, με αποδεκτά όρια χαμηλότερα από 0.5μg ανά λίτρο στο νερό. Η νομοθεσία αυτή αποσκοπεί στα εξής: (1) τη συνολική μείωση της ανθρώπινης έκθεσης σε χημικούς ρύπους ως αποτέλεσμα κατανάλωσης νερού, θαλασσινών, κρεάτων και γάλακτος, (2) την ελαχιστοποίηση των ανθρωπίνων επιπτώσεων σε ευαίσθητα οικοσυστήματα και στη βιοποικιλότητα, (3) τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους και (4) την αύξηση της ποιότητας της ιλύος για διάθεση σε γεωργικές εκτάσεις. Έτσι, απαραίτητη κρίνεται η εφαρμογή των προσαρμοσμένων τεχνολογιών για τη συμμόρφωση με τη νομοθεσία της ΕΕ για τις συγκεκριμένες ρύπων.

Σε αυτό πλαίσιο των κοινωνικών και περιβαλλοντικών εξελίξεων, διεκπονήθηκε το πρότζεκτ “Clean Water”, στο ερευνήθηκε η ανάπτυξη αποδοτικής και βιώσιμης τεχνολογίας για την αποτοξίνωση του νερού, χρησιμοποιώντας την πρόοδο που έχει γίνει στους νανοκατασκευασμένους φωτοκαταλύτες τιτανίων και μεμβρανών για την αποικοδόμηση εξαιρετικά επιβλαβών ενώσεων στο νερό, συμπεριλαμβανομένων νέων αναδυόμενων ρύπων (τοξίνες, ορμόνες) με μεγάλες επιπτώσεις σε τομείς περιβάλλοντος και υγείας. Αυτός ο στόχος επιτεύχθη με το συνδυασμό μεγάλου εύρους ερευνητικών δραστηριοτήτων, από την ανάπτυξη νανοϋλικών και μεμβρανών με βάση την τιτανία, τη μηχανική των αντιδραστήρων ως και διαφόρων αναλυτικών μεθόδων για την ανίχνευση ρύπων στο νερό. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν αρχικά οι ιδιότητες, ο τρόπος παρασκευής ή επεξεργασίας και τα αποτελέσματα των κατασκευασθέντων υλικών.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι πολύ δραστικοί φωτοκαταλύτες διοξειδίου του τιτανίου (ECT-1023t και EST-1023t) που αποδείχθηκε πως έχουν σημαντικά βελτιωμένη απόδοση για την αποτοξίνωση του νερού κάτω από το ηλιακό φως, ξεπερνώντας την αντίστοιχη των εμπορικά διαθέσιμων. Επιπλέον έγινε ενίσχυση αυτών των νανοκαταλυτών με διάφορα ανιόντα (N,F,S,C), γεγονός που τους προσέδωσε ειδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, καθιστώντας τους ενεργούς υπό το ορατό φως. Επίσης τροποποίηση των νανοκαταλυτών έγινε και με νανοϋλικά άνθρακα (νανοσωλήνες άνθρακα και οξειδίο του γραφενίου), η οποία τους προσέδωσε μοναδική αντιδραστικότητα κάτω από το ορατό φως αλλά και το

ηλιακό. Τα αποτελέσματά τους ήταν πολύ ικανοποιητικά για την φωτοαποικοδόμηση ενός μεγάλου εύρους υδάτινων ρύπων (ενώσεις φαινόλης, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα, αζω-χρώματα καθώς και καφεΐνης και διφαινυδραμίνης).

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε και στην κατασκευή των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν. Επρόκειτο για άκρως καινοτομικές μεμβράνες υπερδιήθησης, με δύο φωτοκαταλυτικά ενεργές επιφάνειες, που λειτουργούν σε υψηλή ροή και χαμηλή διαμεμβρανική πίεση. Η φωτοκαταλυτική τους επίδοση αλλά και η απορριπτική τους ικανότητα αποδείχθηκαν άκρως ικανοποιητικές, ενώ μεγάλης σημασία διαδραματίζει και η αντιρρυπαντική τους ικανότητα και η υδροφιλικότητά τους. Το τελευταίο έχει σαν αποτέλεσμα τον αυτοκαθαρισμό της μεμβράνης, ιδιότητα που τη καθιστά άκρως οικονομική.

Όλα αυτά τα νανοϋλικά σε συνδυασμό με την τροποποίηση των μεμβρανών νανο/υπερδιήθησης, χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή ενός φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, του οποίου τα αποτελέσματα στην αποτοξίνωση του νερού ήταν εντυπωσιακά και ιδιαίτερα καινοτομικά κυρίως κάτω από ακτινοβολία ορατού και ηλιακού φωτός. Σαν επακόλουθο λοιπόν, προτάθηκε η ιδέα αναβάθμισης του εργαστηριακού αντιδραστήρα, σε έναν γεωμετρικά μεγαλύτερο, ενεργειακά αυτόνομο, που θα εκμεταλλεύεται την ηλιακή ακτινοβολία και θα διαχειρίζεται πολύ μεγαλύτερη παροχή νερού.

Το δεύτερο μέρος της διπλωματικής εργασίας επικεντρώθηκε στο σχεδιασμό ενός τέτοιου αντιδραστήρα και στη βελτιστοποίηση της λειτουργίας του. Σε πρόγραμμα μηχανολογικής σχεδίασης (Solidworks, Dassault Systèmes SolidWorks Corp) σχεδιάστηκε ένας πρότυπος αναβαθμισμένος αντιδραστήρας, με δεκαπλάσια ικανότητα επεξεργασίας νερού, που επιτεύχθηκε με χρήση πολλών πολυκάναλων μεμβρανών. Η ενεργειακή αυτονομία κατέστη δυνατή με τη χρήση οπτικών ινών που αντικατέστησαν τις ενεργειακά κοστοβόρες λάμπες UV, και μετέφεραν έτσι τη λειτουργία του αντιδραστήρα στο φάσμα των μηκών κύματος του ηλιακού φωτός. Έτσι σχεδιάστηκε μία πρότυπη διάταξη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, λαμβάνοντας υπόψιν τους περιορισμούς.

Τέλος μελετήθηκε ρευστομηχανικά η πίεση κατά μήκος των μεμβρανών, και ως επακόλουθο σχεδιάστηκε ένας υπολογιστικός κώδικας που υπολογίζει τη ζητούμενη πτώση πίεσης συναρτήσει της παροχής, των υλικών και της γεωμετρίας. Τα αποτελέσματα ήταν άκρως ικανοποιητικά, καθώς απέδειξαν ότι η κατασκευή ενός αναβαθμισμένου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα είναι εφικτή, τόσο μηχανικά όσο και χημικά, και έχει πολλές προοπτικές.

6.2 Πεδίο δράσης στην αγορά

Πλην της εφαρμογής του για παραγωγή πόσιμου νερού σε απομακρυσμένες και αγροτικές περιοχές, ο αναβαθμισμένος αντιδραστήρας μπορεί να βρει πεδίο δράσης στις ακόλουθες αγορές:

- 1) Καθαρισμός διαλυμάτων νερού,
- 2) διαλύματα νερού προς επαναχρησιμοποίηση

Καθαρισμός διαλυμάτων νερού

Η προτεινόμενη διαδικασία προσφέρει μία άκρως αποδοτική και οικονομική λύση για επεξεργασία των χρωμάτων, της γεύσης και θέματα οσμών σε δημοτικές παροχές πόσιμου νερού.

Οι πρώτες μελέτες της ομάδας ερευνών που συντέλεσαν στην εκπόνηση του έργου, απέδειξαν πως ο συνδυασμός υπερδιήθησης και φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία του νερού, μπορεί να είναι οικονομικότερος στο κόστος συνολικής διάρκειας ζωής 20%-90% έναντι των ανταγωνιστικών μεθόδων ενεργοποιημένου άνθρακα ή άλλων εναλλακτικών συμβατικών διαδικασιών όπως νανοδιήθηση. Με σταθερό αποτύπωμα συσκευής, χαμηλό κόστος λειτουργίας και ελάχιστη παραγωγή απορριμμάτων η προτεινόμενη διαδικασία μπορεί να προσφέρει μέχρι και 44% χαμηλότερο CAPEX και 23-94% χαμηλότερο σε όλη τη διάρκεια ζωής OPEX από τις ανταγωνιστικές συμβατικές διαδικασίες.

Το περίσσειο κόστος για τον καθαρισμό του νερού της προαναφερθείσας τεχνολογίας είναι μηδαμινό. Τα αναβαθμισμένα συστήματα μπορούν να εγκατασταθούν σε ποικίλα σημεία του «δέντρου» της διαδικασίας επεξεργασίας νερού για να μεγιστοποιήσουν την απόδοση σε σχέση με τις ανάγκες της εκάστοτε περίπτωσης. Ο ανεπτυγμένος αντιδραστήρας θα είναι ένα σταθεροποιημένο, εξ' ολοκλήρου αυτόματο σύστημα επεξεργασίας νερού που θα μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί σε νέα ή υπάρχοντα σχέδια μονάδων.

Διαλύματα νερού προς επαναχρησιμοποίηση

Οι αναπτυχθείσες τεχνολογίες μπορούν να παίξουν πρωταγωνιστικό ρόλο στην αναπτυσσόμενη κατά \$5 δισεκατομμύρια ετησίως αγορά που απευθύνεται στην επαναχρησιμοποίηση των υδάτων. Τα τυποποιημένα συστήματα μπορούν να αναπτυχθούν είτε για multi-MGD έργα σε κλίμακα πόλεων, είτε για τυποποιημένα αποκεντρωμένα συστήματα μικρής κλίμακας, καθώς ικανοποιούν οποιαδήποτε ανάγκη χρειάζεται η συγκεκριμένη αγορά.

Η προτεινόμενη διαδικασία καταστρέφει αποδοτικά οργανικές ενώσεις που είναι πολύ δύσκολο να αντιμετωπιστούν στα δημοτικά νερά. Πρόκειται για μία πατενταρισμένη οικονομικά αποδοτική και χωρίς απόβλητα χημική διαδικασία οξείδωσης που καταστρέφει αποτελεσματικά ΚΕΤ και άλλες ενώσεις, για να καταστησει ασφαλή, αειφόρο και φιλική προς το περιβάλλον την επαναχρησιμοποίηση των ακάθρατων υδάτων. Πρακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, με καλύτερο παράδειγμα εκείνο της άρδευσης.

6.3 Εναλλακτικές ιδέες - προτάσεις

Ένας φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας μπορεί να βρει εφαρμογή σε ποικίλους τομείς της καθημερινότητας, τόσο ερευνητικά όσο και εμπορικά. Στο πλαίσιο αυτό, μπορούν να προταθούν οι ακόλουθες τροποποιήσεις, οι οποίες διευρύνουν το εύρος της δράσης του.

Χρήση για καθαρισμό αέρα

- Τα βελτιστοποιημένα υμένια NF-TiO_2 μπορούν να αξιοποιηθούν ως ακινητοποιημένοι φωτοκαταλύτες για τον καθαρισμό του αέρα και ιδιαιτέρως στην φωτοκαταλυτική οξείδωση των αέριων ρύπων NO_x στο υπεριώδες και το ορατό φως. Τα υμένια παρουσίασαν πολύ καλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα κάτω από έκθεση σε ορατό φως με μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης των NO ίσο με 24.2%, όντας ως ένα από τα καλύτερα μέχρι στιγμής που έχουν αναφερθεί για φωτοκατάλυση στο ορατό φως. Επιπλέον, τα υμένια NF-TiO_2 παρουσίασαν εξαιρετική σταθερότητα και επαναληψιμότητα σε διαδοχικά πειράματα με το φως διαδοχικά ανοικτό και κλειστό.
- Τα πιο ελπιδοφόρα φωτοκαταλυτικά υλικά (ECT-1023t, σύνθετα GOT και N-TiO_2) ενσωματωμένα μέσα σε πολυμερικές αερογελείς κοίλες ίνες εφαρμόστηκαν για την μείωση των NO_x και των πτητικών οργανικών ενώσεων στον αέρα, χρησιμοποιώντας τον κατασκευασμένο αντιδραστήρα σε μια φωτοκαταλυτική επεξεργασία συνεχούς ροής του αέρα, όπου το ρεύμα αέρα εξαναγκάζεται σε ροή διαμέσω των πόρων των φωτοδιαπερατών ινών σε αντίθεση με τους φωτοκαταλύτες.

Ευαισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα από χρωστικές ουσίες

- Τα μεσοπορώδη υμένια NF-TiO_2 με διαφορετικές αναλογίες επιφανειοδραστικών ουσιών εφαρμόστηκαν ως φωτοηλεκτρόδια σε ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα από βαφή (DSCs) με βέλτιστη φωτοβολταϊκή απόδοση της τάξεως του 3%, ένα υποσχόμενο αποτέλεσμα, αν λάβουμε υπόψιν πως το σχετικά μικρό πάχος των υμενίων ($2.5\mu\text{m}$) είναι αρκετά μικρότερο από εκείνο των συμβατικών DSC φωτοηλεκτροδίων ($\sim 15\mu\text{m}$). Το πιο σημαντικό είναι πως αυτοί οι DSCs έδειξαν φωτοδυναμικότητα μεγαλύτερη των 800mV, το οποίο είναι ανάμεσα στα υψηλότερα που έχουν παρατηρηθεί ποτέ για ηλεκτρολύτες με βάση .
- Τα πιο ενεργά σύνθετα GOT χρησιμοποιήθηκαν ως αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) σε DSCs. Οι μετρήσεις είχαν πολύ υποσχόμενα αποτελέσματα στη θερμική σταθερότητα των κυττάρων, ενώ μπορεί να προταθεί η βελτιστοποίηση της διαδικασίας ώστε να συναγωνιστούν την απόδοση των συμβατικών Pt-CEs.

Παραγωγή υδρογόνου μέσω της φωτοκατάλυσης

Το υδρογόνο είναι ένας πολλά υποσχόμενος ενεργητικός φορέας που μπορεί να παραχθεί από διαδικασίες όπως ο διαχωρισμός του μορίου του νερού. Σε αυτήν τη διαδικασία είναι απαραίτητοι μόνο το νερό, η ηλιακή ενέργεια και ένας φωτοκαταλύτης. Τα σύνθετα τιτανίας με διοξείδιο του γραφενίου μπορούν να

αξιολογήθουν για το διαχωρισμό του νερού, καθώς οι εμπορικοί TiO_2 φωτοκαταλύτες που περιέχουν άνθρακα (όπως ο Kronos nr7000) έχουν ήδη αποδειχθεί αποδοτικά υλικά για αυτήν τη διαδικασία.

Μοντελοποίηση λειτουργίας φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα σε έναν ενιαίο εμπορικό προγραμματιστικό κώδικα

Ο κώδικας που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική έγινε σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran G-77, γεγονός που τον καθιστά ουσιαστικό μεν, μη φιλικό προς το χρήστη και «μη μοντέρνο» δε. Γεγονός όμως είναι πως τα αποτελέσματα του κώδικα είναι άκρως ικανοποιητικά και μπορούν να γενικευτούν για την κατασκευή και αναβάθμιση οποιούδηποτε φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Ένας νέος λοιπόν κώδικας, κατασκευασμένος σε μια πιο μοντέρνα γλώσσα προγραμματισμού, για τον οποίο έχει μοντελοποιηθεί η λειτουργία του αντιδραστήρα και θα λαμβάνει υπόψη όλα τα φυσικοχημικά συμβάντα που λαμβάνουν χώρα εντός του (ακτινοβολία, ικανότητα διήθησης, διαφορά χημικών συγκεντρώσεων, φθορά και αντοχή υλικών) θα λύσει τα χέρια οποιουδήποτε ασχολείται με τους φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες, είτε ερευνητικά είτε ακόμα και εμπορικά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.

Κώδικας υπολογισμού πτώσης πίεσης

```
program reactor_dp
implicit double precision (a-h,o-z)
! constants or parameters
pi=4*atan(1.d0)
ro=1000.d0 !kg/m^3
g=9.81d0
v=1.d-6 !m^2/s kinematic viscosity of water at 20 oC
e=0.035d-3 !m roughness of PVC or plastic
Rm=0.029d0/2.d0 !m radius of the monolith
!-----
! Geometry and Material
10 write(*,*) "Give the gap between plexiglas and monolith (mm)"
read(*,*) gap
gap=gap/1.d3
Rpl=Rm+gap
!hydraulic diameter
A=pi*gap**2.d0
P=2.d0*pi*Rpl
Dh=4.d0*A/P
write(*,*) "Give number of monolith membranes"
read(*,*) aN
write(*,*) "Give height of monolith membranes (mm)"
read(*,*) z1
height=z1*1.d-3
write(*,*) "Give permeability (L per h*bar*m^2)"
read(*,*) perm
surf=2.d0*pi*Rm*height
const=height/(Dh*2.d0*g) !constraint in friction pressure drop
!-----
20 write(*,*) "Give water volumetric flow of the pump (c.m/day)"
read(*,*) Qpump
!-----
!Back Pressure Regulator
30 write(*,*) "Back Pressure Regulator= opened(1) or closed(0)?"
read(*,*) answ
!BPR closed
if (answ.eq.0.d0) then
Qcw=Qpump
S=(Qcw*1.d3/24.d0)/aN
```

```

BPR=S/(perm*surf)
write(*,*) "indication of BPR= ",BPR," bar"
if (BPR.gt.20.d0) write(*,*) "danger!"
Qr=0.d0 !No retentate
c1=Qpump/86400.d0/aN/A !m/s
c2=0.d0
c=(c1+c2)/2.d0
endif
!BPR Opened
if (answ.eq.1.d0) then
  BPRmax=((Qpump*1.d3/24.d0)/aN)/(perm*surf)
  write(*,*) "Maximum BPR= ", BPRmax, " bar"
  write(*,*) "Give BPR's indication (bar) now"
  read(*,*) BPR
  S=perm*BPR*surf !in L/h
  Qcw=S*1.d-3*24.d0*aN !c.m/day
  aper=Qpump/Qcw
  Qr=(aper-1.d0)*Qcw
  ! drop of pressure- friction
  c1=Qpump/86400.d0/aN/A
  c2=Qr/86400.d0/aN/A
  c=(c1+c2)/2.d0
endif
Re=c*Dh/v
!luminar or turbulent flow
if (Re.lt.2300.d0) then
  f=64.d0/Re
else
  f=(1.d0/(1.14d0-2.d0*log10((21.25d0/Re**0.9d0)+(e/Dh))))**2.d0
endif
dhf=const*f*c**2.d0
dht=-height+(c2**2.d0-c1**2.d0)/(2.d0*g)+dhf
dpf=dht*ro*g*1.d-5
write(*,*) "Pressure Drop= ", dpf
write(*,*) "Pump's Volumetric Flow= ",Qpump," m^3/d"
write(*,*) "Permeate's Volumetric Flow= ",Qcw," m^3/d"
write(*,*) "Retentate's Volumetric Flow= ",Qr," m^3/d"
write(*,*) "FOR END PRESS 0"
write(*,*) "TO CHANGE GEOMETRY SETTINGS OR MATERIAL PRESS 1"
write(*,*) "TO CHANGE VOLUMETRIC FLOW OF THE PUMP PRESS 2"
write(*,*) "TO CHANGE BACK PRESSURE REGULATOR'S SETTING PRESS 3"
read(*,*) answer
if (answer.eq.1.d0) goto 10
if (answer.eq.2.d0) goto 20
if (answer.eq.3.d0) goto 30
end

```

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Αθανασέκου Π.Χ., “Χημική Τροποποίηση Κεραμικών Μεμβρανών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές”, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2012.
- [2] H. Choi, H.-S. Kim, I.-T. Yeom, D. D. Dionysiou, *Desalination* 1729, 2005, 281.
- [3] H. Choi, K. Zhang, D. D. Dionysiou, G. A. Sorial, *Sep. Purif. Technol.* 45, 2005, 68.
- [4] X. Tan, K. Li, W. K. Teo, *AIChE J.* 51, 2005, 1367.
- [5] R. M. de Vos, W. F. Maier, H. Verweij, *J. Membr. Sci.* 158, 1999, 277
- [6] S.Y. Kwak, S. H. Kim, S. S. Kim, *Environ. Sci. Technol*, 35, 2001, 2388.
- [7] D.S. Bae, K.S. Han, S.H. Choi, *Solid State Ionics* 100, 1998, 239.
- [8] H. Choi, K. Zhang, D. D. Dionysiou, G. A. Sorial, *J. Membr. Sci.*, 248, 2005, 1 89.
- [9] S. Ciston, R. M. Lueptow, K. A. Gray, Controlling biofilm growth using reactive ceramic ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 342, 2009, 263–268.
- [10] <http://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalysis>
- [11] Κατσανάκη Α., “Φωτοκαταλυτική Δράση Νανοδομημένων Οξειδίων του Τιτανίου σε Πρότυπους Αντιδραστήρες Αερίων Ρύπων”, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2012.
- [12] <http://www.mchnanosolutions.com/whatis.html>
- [13] http://www.abolinco.com/downloads/downloads/What_is_Photocatalyst.pdf
- [14] B. O'Regan, M. Grätzel, D. Fitzmaurice, *Chem. Phys. Letts.*, 183 (1991) 89.
- [15] Δ. Κατάκης, “Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία”, Αθήνα 1990.
- [16] Κόντος Α.Ι., “Ανάπτυξη Φωτοκαταλυτικών και Υπερυδρόφιλων Υλικών με Βάση το Διοξείδιο του Τιτανίου”, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2009.
- [17] Δ. Κατάκης “Μαθήματα Ανόργανου Χημείας Β'", ΟΕΔΒ, 1985.
- [18] S. Nakabayashi and Kira, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 9961.
- [19] Maira A.J., Yeung K.L., Soria J.M., Belver C., Lee C.Y., Augugliaro V. et al, *Appl. Cata., B: Environmental*, 29, (2001) 327.
- [20] <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>
- [21] S. Kodaira, Y. Sakisaka, T. Maruyama, Y. Haruyama, Y. Aiura and H. Kato, *Solid State Commun.*, 89 (1994) 9.
- [22] P. Schiavello, "Heterogeneous photocatalysis", Wiley, New York.
- [23] Α. Ξαγά, “Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Διοξειδίου Του Τιτανίου Για Εφαρμογές Μετατροπής Της Ηλιακής Ενέργειας”, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2000.
- [24] C.H. Ao, S.C. Lee, C.L. Mak, L.Y. Chan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 119.
- [25] O. Carp et al. / *Progress in Solid State Chemistry*, 40 32 (2004) 33.
- [26] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, *Phys. Rev. B.*, 65 (2002) 224112.
- [27] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., Tokyo, 1999.
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalytic_water_splitting
- [29] Robert, D., Keller, V. and Keller, N. (2013) Immobilization of a Semiconductor Photocatalyst on Solid Supports: Methods, Materials, and Applications, in *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications* (ed P. Pichat), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527645404.ch6
- [30] A. Wahl, J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B.*, 102 (1998) 7820.

- [31] A.Henglein, Chem. Rev., 89 (1989) 1861.
- [32] B.K. Coltrain, S.M. Melpolder, J.M. Salva, Proc. IV Int. Conf. Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Edt. D.R. Ulmann, D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1989.
- [33] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel>
- [34] http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100_2006_sol_gel_d.pdf
- [35] L. D. Landau, B. G. Levich, Acta Physiochim, U.R.S.S., 17 (1942) 42.
- [36] Strawbridge, P. F. James, J. Non-Cryst. Solids, 82 (1986) 366.
- [37] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Inc., Tokyo, 1999.
- [38] I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M.C. Bernard, D. Labou, S.G. Neophytides, P. Falaras, Applied Catalysis B: Environmental, 42 (2003) 187.
- [39] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science, 293(2001) 269.
- [40] Diwald, T.L. Thompson, E.G. Goralski, S.D. Walck, J.T. Yates Jr., J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 52.
- [41] R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 10617
- [42] Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Fang, Y. Cheng, H. Ding, G. Shi, L. Jin, Ultrasonics Sonochemistry (2007).
- [43] Masahiro Miyauchi, and Hiromasa Tokudome, J. Mater. Chem., 17 (2007) 2095.
- [44] Renzhi Ma, Takayoshi Sasaki, and Yoshio Bando, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 10382.
- [45] Jun-Nan Nian, Shin-An Chen, Chien-Cheng Tsai, and Hsisheng Teng, J. Phys. Chem. B., 110 (2006) 25817.
- [46] Sang Jun Son, Jonathan Reichel, Bo He, Mattan Schuchman, and Sang Bok Lee, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 7316.
- [47] J.M. Macak, H. Tsuchiya 1, A. Ghicov, K. Yasuda 2, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 11 (2007) 3.
- [48] Bauer, S.; Kleber, S.; Schmuki, P. Electrochem. Commun., 8
- [49] Zhao J. and Yang X. Building and Environ., 38 (2003) 645.
- [50] Fox M.A. and Dulay M.T. 93 (1993) 341.
- [51] Choi W., Termin A., Hoffmann M.R., J. Phys. Chem. B., 98 (1994) 13669.
- [52] J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A.J. Sclafani, Phys. Chem., 95 (1991) 274.
- [53] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.): Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [54] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Inc., Tokyo, 1999.
- [55] S. Hata, Y. Kai, I. Yamanaka, H. Oosaki, K. Hirota, S. Yamazaki, JSAE Review, 21 (2000) 97.
- [56] Yamamoto, H., Kobayashi, H. et al., ICCG, Saarbrucken, Germany, (1996) 27.
- [57] Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Adv. Mater., 11 (1999) 1365.
- [58] Choi, W.; Ko, J. Y.; Park, H.; Chung, J. S. *Appl. Catal. B* 2001, 31, 209.
- [59] Moore, W. R.; Richmond, R. P.; Vaneman, G. L.; Dou, D. Evaluation of High Cell Density Substrates for Advanced Catalytic Converter Emissions Control, 1999-01-3630 (SAE International, Warrendale, PA 1999).

- [60] Maoming R., "Photocatalytic Reaction in Monolithic Optical Fiber Reactor with Inverse Opal Catalyst", Dissertation for PhD, Louisiana, 2009.
- [61] "Water Detoxification Using Innovative vi-Nanocatalysts", Project Final Report, 227017
- [62] V. Likodimos, D.D. Dionysiou, P. Falaras "CLEAN WATER: Water detoxification using innovative photocatalysts". *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 9 (2010) 87-94.
- [63] J. Arana, J.M. Dona-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Pena, O. González Díaz, J.A. Navío, M. Macías, "Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 346–354.
- [64] L.M. Pastrana-Martinez, J.L. Faria, J.M. Dona-Rodriguez, C. Fernandez-Rodriguez, A.M.T. Silva, "Degradation of diphenhydramine pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO₂ photocatalysts: Operating parameters and photocatalytic mechanism", *Applied Catalysis B: Environmental* 113– 114 (2012) 221– 227.
- [65] M. Pelaez, P. Falaras, V. Likodimos, A.G. Kontos, A.A. de la Cruz, K. O'Shea, D.D. Dionysiou "Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR", *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 378-387
- [66] G. Liu, C. Han, M. Pelaez, D. Zhu, S. Liao, V. Likodimos, N. Ioannidis, A. G. Kontos, P. Falaras, P.S.M. Dunlop, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, "Synthesis, characterization and evaluation of visible light-activated C-doped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water", *Nanotechnology* 23 (2012) 294003
- [67] C. Han, M. Pelaez, V. Likodimos, A.G. Kontos, P. Falaras, D.D. Dionysiou "Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ for water treatment", *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 77-87.
- [68] A.G. Kontos, M. Pelaez, V. Likodimos, N. Vaenas, D.D. Dionysiou, P. Falaras, "Visible light induced wetting of nanostructured N-F co-doped titania films", *Photochemical & Photobiological Sciences* 10 (2011) 350-354.
- [69] M. Pelaez, P. Falaras, A. G. Kontos, A.A. de la Cruz, K. O'shea, P. S.M. Dunlop, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, "A comparative study on the removal of cylindrospermopsin and microcystins from water with NF-TiO₂-P25 composite films with visible and UV-vis light photocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122 (2012) 30-39.
- [70] N. G. Moustakas, A.G. Kontos, V. Likodimos, F. Katsaros, N. Boukos, D. Tsoutsou, A. Dimoulas, G. E. Romanos, D.D. Dionysiou, P. Falaras, "Inorganic-organic core-shell titania nanoparticles for efficient visible light activated photocatalysis", submitted.
- [71] R.R.N. Marques, B.F. Machado, J.L. Faria, A.M.T. Silva, "Controlled generation of oxygen functionalities on the surface of single-walled carbon nanotubes by HNO₃-hydrothermal oxidation", *Carbon* 48 (2010) 1515-1523.
- [72] G.E. Romanos, V. Likodimos, R.R.N. Marques, T.A. Steriotis, S.K. Papageorgiou, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, P. Falaras, "Controlling and quantifying oxygen functionalities on hydrothermally and thermally treated single wall carbon nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 8534–8546.

- [73] S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Favvas, G. Romanos, C.P. Athanasekou, K.G. Beltsios, O.I. Tzialla, P. Falaras, "Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes" *Water Research*, 46 (2012) 1858-1872.
- [74] G.E. Romanos, C.P. Athanasekou, F.K. Katsaros, N.K. Kanellopoulos, D.D. Dionysiou, V. Likodimos, P. Falaras, "Double-side active TiO₂-modified nanofiltration membranes in continuous flow photocatalytic reactors for effective water purification", *Journal of Hazardous Materials* 211–212 (2012) 304-316.
- [75] C.P. Athanasekou, G.E. Romanos, F.K. Katsaros, K. Kordatos, V. Likodimos, P. Falaras, "Very efficient composite titania membranes in hybrid ultrafiltration/photocatalysis water treatment processes" *Journal of Membrane Science* 392–393 (2012) 192-203
- [76] "Hybrid ultrafiltration / photocatalytic membranes for efficient water treatment", Romanos, George; Athanasekou, C; Likodimos, Vlassis; Aloupogiannis, Panos; Falaras, Polycarpos, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, accepted, [dx.doi.org/10.1021/ie303475b](https://doi.org/10.1021/ie303475b) | *Ind. Eng. Chem. Res.*
- [77] Commission of the European Communities. Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality Standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. COM(2006) 397 final, Brussels, July 2006.