ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕ ΤΙΤΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑΣ Π. ΒΟΛΙΩΤΗ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2016

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕ ΤΙΤΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑΣ Π. ΒΟΛΙΩΤΗ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επίβλεψη)
Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2016

Πρόλογος

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο *"Μελέτη Ενεργοποιημένων Επιφανειών Λιγνιτικής Τέφρας με Τιτανία στην Απορρύπανση Υγρών Αποβλήτων"* πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών" του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 2015-2016. Το πειραματικό μέρος έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας και στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π..

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να απευθύνω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας και με στήριξαν σε αυτή την πορεία.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κυρία Αγγελική Μουτσάτσου, επιβλέπουσα της εργασίας, τόσο για την ανάθεση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπόνησή της, όσο και για τη συνεχή καθοδήγηση και το ενδιαφέρον της σε όλα τα στάδια. Ιδιαιτέρως όμως την ευχαριστώ και για τις πολύτιμες συμβουλές της, την υποστήριξή της και για την ενθάρρυνση που μου παρείχε κάθε φορά που τη χρειαζόμουν.

Επιπλέον, ευχαριστώ την κυρία Ευαγγελία Παυλάτου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. και την κυρία Αθηνά Τσετσέκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή. Την κα Ε. Παυλάτου ευχαριστώ επιπλέον για τη δυνατότητα εκπόνησης των πειραμάτων στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω προς την Υποψήφια Διδάκτορα του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας κα. Ελένη Κατσίκα για την εξαιρετική και πολύ εποικοδομητική συνεργασία μας, την ουσιαστική βοήθειά της σε όλα τα στάδια εκπόνησης των πειραμάτων και συγγραφής της εργασίας, τις συμβουλές, την υπομονή και επιμονή της, το χρόνο που πρόθυμα διέθεσε και βεβαίως για την παροχή των πρώτων υλών και των δειγμάτων για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας κ. Δημήτρη Τσούκλερη για την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές του σε επιστημονικά και πρακτικά θέματα, καθώς και για την παροχή των εργαστηριακών διατάξεων και οργάνων κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας.

Ευχαριστώ επίσης το προσωπικό του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τη δυνατότητα εκτέλεσης των μετρήσεων τραχύτητας, καθώς και τα μέλη του Εργαστηρίου Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης Ηλιακής Ενέργειας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος" για τις μετρήσεις προσδιορισμού του ενεργειακού χάσματος.

Οφείλω να αναφέρω ότι όλα τα μέλη, τόσο του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας όσο και του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας ήταν πάντοτε συνεργάσιμα,

δημιούργησαν ένα ευχάριστο κλίμα και μου προσέφεραν την υποστήριξη και τη βοήθειά τους σε οποιοδήποτε πρακτικό ζήτημα, οποτεδήποτε αυτό χρειάστηκε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από την καρδιά μου τους γονείς και τον αδελφό μου για τη συνεχή στήριξή τους και τη συμπαράσταση που μου χαρίζουν με κάθε τρόπο, τόσο κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, όσο και σε κάθε βήμα της ζωής μου. Η εργασία αυτή, τους αφιερώνεται.

Μαρία Βολιώτη

Αθήνα, Φεβρουάριος 2016

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος …. iii
Περίληψη xi
Abstract xiii

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ …. 1

1. Η Λιγνιτική Τέφρα 3

1.1. Εισαγωγή 3
1.2. Η καύση του λιγνίτη και τα παραγόμενα παραπροϊόντα 3
1.2.1. Λιγνιτικές Τέφρες 3
1.3. Οι Ελληνικές Λιγνιτικές Τέφρες 6
1.4. Διαχείριση των Λιγνιτικών Τεφρών 6
1.5. Εφαρμογές και δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης των Λιγνιτικών Τεφρών 8
1.5.1. Περιβαλλοντική εφαρμογή – Διαχείριση αποβλήτων και προσρόφηση 10
1.5.1.1. Η χρήση λιγνιτικών τεφρών ως προσροφητικά υλικά 11

2. Το Διοξείδιο του Τιτανίου 15

2.1. Χαρακτηριστικά Διοξειδίου του Τιτανίου 15
2.2. Γενική περιγραφή της διεργασίας της Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης 17
2.3. Εφαρμογή του TiO_2 στη φωτοκατάλυση 19
2.3.1. Εισαγωγή 19
2.3.2. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης TiO_2 20
2.3.3. Παράγοντες επίδρασης στην απόδοση της διεργασίας 22
2.3.4. Μέθοδοι αύξησης της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του TiO_2 και βελτίωσης της εφαρμογής του 25
2.3.5. Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές TiO_2 27
2.3.6. Ακινητοποίηση TiO_2 και συνδυασμοί του με άλλα υλικά 29

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ …. 35

3. Τοποθέτηση του Θέματος 37

4. Η Πρώτη Ύλη 41

4.1. Εισαγωγή 41
4.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Λιγνιτικών τεφρών Αγίου Δημητρίου 41
4.3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Λιγνιτικών τεφρών Μεγαλόπολης 45

5. Προετοιμασία δειγμάτων, διαδικασία επιφανειακής ενεργοποίησης λιγνιτικών τεφρών με TiO_2 και χαρακτηρισμός τους 49

5.1. Παρασκευή φωτοκαταλυτικής σκόνης με την τεχνική της υδρόλυσης και καταβύθισης TiO_2 σε λιγνιτικές τέφρες (α' μεθοδολογία) 49
5.1.1. Χαρακτηρισμός τροποποιημένων τεφρών με TiO_2 50
5.1.1.1. Ανάλυση Περίθλασης ακτίνων-Χ 50
5.1.1.2. Μελέτη μικροδομής με Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM 52
5.2. Επικάλυψη με TiO_2 κεραμικών υποστρωμάτων αποτελούμενων από λιγνιτικές τέφρες (β' μεθοδολογία) 54
5.2.1. Χαρακτηρισμός επικάλυψης κεραμικών υποστρωμάτων με TiO_2 55
5.2.1.1. Ανάλυση Περίθλασης ακτίνων-Χ 55
5.2.1.2. Μελέτη μικροδομής με Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM 56
5.2.1.3. Προσδιορισμός τραχύτητας δοκιμίων 57
5.2.1.4. Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος 62

6. Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών για χρήση σε περιβαλλοντικές εφαρμογές 67

6.1. Εισαγωγή 67
6.2. Επιλογή ρύπων 67
6.3. Πειραματική διαδικασία ελέγχου φωτοκαταλυτικής δράσης 69
6.3.1. Πειραματική διάταξη 69
6.3.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας 70
6.4. Πειραματικά αποτελέσματα 73
6.4.1. Προσρόφηση και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων 73
6.4.1.1. Εφαρμογή των τροποποιημένων τεφρών με TiO_2 73
6.4.1.2. Εφαρμογή των δοκιμίων κεραμικού υποστρώματος με επικάλυψη TiO_2 81
6.4.2. Κινητική ανάλυση διεργασίας προσρόφησης και φωτοαποικοδόμησης 87
6.4.2.1. Εφαρμογή των τροποποιημένων τεφρών με TiO_2 87
6.4.2.2. Εφαρμογή των δοκιμίων κεραμικού υποστρώματος με επικάλυψη TiO_2 88

7. Case study – Εφαρμογή των υλικών σε πραγματικό απόβλητο 91

7.1. Εισαγωγή 91

7.2. Χαρακτηριστικά αποβλήτου 91
7.3. Πειραματική διαδικασία 91
7.4. Πειραματικά αποτελέσματα 94

ΙΙΙ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 97

8. Συμπεράσματα 99

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 101

Ευρετήριο Πινάκων

3.1. Περιγραφή συντομογραφιών και κωδικοποίηση των δειγμάτων της πειραματικής διαδικασίας …. 39
4.1. Χημική ανάλυση (ως σύσταση %) των δειγμάτων ΙΤΑΔ και ΥΤΑΔ …. 41
4.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ΙΤΑΔ και ΥΤΑΔ …. 42
4.3. Χημική ανάλυση (ως σύσταση %) των δειγμάτων ΙΤΜ και ΥΤΜ …. 45
4.4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ΙΤΜ και ΥΤΜ …. 45
5.1. Αποτελέσματα μέτρησης τραχύτητας επικαλυμμένων κεραμικών δοκιμίων τέφρας 57
5.2. Τιμές ενεργειακού χάσματος των εξεταζόμενων επικαλυμμένων δοκιμίων …. 65
6.1. Ζυγίσεις κυλινδρικών κεραμικών υποστρωμάτων και επικαλυμμένων δοκιμίων και ποσοτικοί υπολογισμοί επικαλύψεων …. 71
6.2. Κινητικές σταθερές επικαλυμμένων δοκιμίων από χρήση σε ορατό φως με ρύπο ΜΒ . 89
6.3. Κινητικές σταθερές επικαλυμμένων δοκιμίων από χρήση σε UV (1) ακτινοβολία και ρύπο ΜΟ …. 89
6.4. Κινητικές σταθερές επικαλυμμένων δοκιμίων από χρήση σε UV (2) ακτινοβολία και ρύπο ΜΟ …. 90
7.1. Δείγματα υλικών, συνθήκες εφαρμογής και κωδικοποίησή τους …. 93

Ευρετήριο Εικόνων

2.1. Κρυσταλλικές δομές του ανατάση, ρουτιλίου και μπρουκίτη …. 15
2.2. Σχηματική αναπαράσταση της φωτοδιέγερσης του ημιαγωγού – καταλύτη και των αντιδράσεων οξείδωσης – αναγωγής …. 21
2.3. Απεικόνιση πιθανών μελλοντικών οικιακών και άλλων εφαρμογών φωτοκατάλυσης ... 29
4.1. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα με τις κρυσταλλικές φάσεις σε δείγματα ΙΤΑΔ, ΥΤΑΔ ... 42
4.2. Μικροδομή δείγματος ΙΤΑΔ α) x100, β) x1000, γ) x2000 …. 44
4.3. Μικροδομή δείγματος ΥΤΑΔ α) x100, β) x2000, γ) x4000 …. 44
4.4. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα με τις κρυσταλλικές φάσεις σε δείγματα ΙΤΜ, ΥΤΜ ….. 46
4.5. Μικροδομή δείγματος ΙΤΜ α) x100, β) x2000, γ) x4000 …. 47
4.6. Μικροδομή δείγματος ΥΤΜ α) x100, β) x2000, γ) x4000 …. 47
5.1. Ακτινοδιάγραμμα τροποποιημένης ΙΤΑΔ με TiO_2 …. 50
5.2. Ακτινοδιάγραμμα τροποποιημένης ΥΤΑΔ με TiO_2 …. 51
5.3. Ακτινοδιάγραμμα τροποποιημένης ΙΤΜ με TiO_2 …. 51
5.4. Ακτινοδιάγραμμα τροποποιημένης ΥΤΜ με TiO_2 …. 52
5.5. Μικροφωτογραφίες SEM δειγμάτων τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με TiO_2 και πυροσυσσωματωμένων στους 500°C για 2 h, α) ΙΤΑΔ, x2000, β) ΥΤΑΔ, x1000 …. 53
5.6. Μικροφωτογραφίες SEM δειγμάτων τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με TiO_2 και πυροσυσσωματωμένων στους 500°C για 2 h, α) ΙΤΜ, x2000, β) ΥΤΜ, x2000 …. 53
5.7. Δείγματα επικαλυμμένων κεραμικών υποστρωμάτων τέφρας πυροσυσσωματωμένων σε α) 400ºC και β) 500ºC …. 54

5.8. Ακτινοδιαγράμματα δείγματος αναφοράς TiO_2 (Degussa) και των επικαλύψεων στα κεραμικά υποστρώματα …..... 55
5.9. Μικρογραφίες SEM επικάλυψης TiO_2 μετά από πυροσυσσωμάτωση σε επαγωγικό φούρνο για 1 ώρα α) στους 400ºC και β) στους 500ºC (x100) …..... 56
5.10. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΙΤΑΔ της σειράς α 58
5.11. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΥΤΑΔ της σειράς α 58
5.12. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΙΤΜ της σειράς α 59
5.13. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΥΤΜ της σειράς α 59
5.14. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΙΤΑΔ της σειράς β 60
5.15. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΥΤΑΔ της σειράς β 60
5.16. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΙΤΜ της σειράς β 61
5.17. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΥΤΜ της σειράς β 61
6.1. Χημικές δομές α) Μπλε του μεθυλενίου, β) Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου 68
6.2. Σχηματική απεικόνιση της N-απομεθυλίωσης του ΜΒ και της ισορροπίας του ΜΒ και των ενδιάμεσων ειδών μεταξύ του κύριου όγκου του διαλύματος και της επιφάνειας ενός σωματιδίου TiO_2 κατά τη φωτοαποικοδόμηση. 68
6.3. Εργαστηριακή διάταξη φωτοκατάλυσης (περίπτωση πειραμάτων σε ορατή ακτινοβολία με ρύπο ΜΒ) 70
6.4. Επικαλυμμένα κεραμικά δοκίμια για χρήση σε φωτοκαταλυτικά πειράματα 71
6.5. Φωτοκαταλυτικές κυψελίδες πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης: α) και β) με τροποποιημένες σκόνες σε ρύπο ΜΒ και ΜΟ, αντίστοιχα, και γ) με επικαλυμμένα δοκίμια σε ρύπο ΜΟ 72
6.6. Εμφάνιση των επικαλύψεων (πάνω σειρά εικονιδίων) και η κάτω πλευρά των κεραμικών υποστρωμάτων (κάτω σειρά εικονιδίων) μετά το πέρας των πειραμάτων 83
7.1. Πειραματική διάταξη για την εφαρμογή στο απόβλητο 92
7.2. Εργαστηριακά σκεύη και δείγματα υλικού για την εφαρμογή στο απόβλητο 92

Ευρετήριο Σχημάτων

3.1. Διάγραμμα ροής του πειραματικού μέρους της μεταπτυχιακής εργασίας α) για τη μελέτη των δειγμάτων τροποποιημένων τεφρών και β) για τη μελέτη των δειγμάτων επικαλυμμένων κεραμικών 38
5.1. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας τροποποίησης τεφρών με TiO_2 50

5.2. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας επικάλυψης κεραμικών υποστρωμάτων με TiO_2 55
5.3. Αποτελέσματα εφαρμογής της εξίσωσης Kubelka-Munk συναρτήσει του μήκους κύματος για τα επικαλυμμένα κεραμικά υποστρώματα τέφρας 63
5.4. Μορφή του διαγράμματος για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος των επικαλύψεων τιτανίας 64
5.5. Παράδειγμα υπολογισμού ενεργειακού χάσματος 64
6.1. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΒ, και β) του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου σε ορατή ακτινοβολία για τα δείγματα τεφρών, ως έχουν 74
6.2. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΒ, και β) του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου σε ορατή ακτινοβολία για τα δείγματα τροποποιημένων τεφρών 75
6.3. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΟ σε UV (1), και β) του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα τροποποιημένων τεφρών 77
6.4. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΟ σε UV (2), και β) του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα τροποποιημένων τεφρών 78
6.5. Ποσοστά αποτελεσματικότητας της χρήσης τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με τιτανία στην απομάκρυνση των ρύπων ΜΒ και ΜΟ 80
6.6. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΒ, και β) του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου σε ορατή ακτινοβολία για τα επικαλυμμένα δοκίμια 82
6.7. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΟ σε UV (1), και β) του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου για τα επικαλυμμένα δοκίμια 84
6.8. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΟ σε UV (2), και β) του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου για τα επικαλυμμένα δοκίμια 85
6.9. Ποσοστά αποτελεσματικότητας της χρήσης κεραμικών υποστρωμάτων λιγνιτικών τεφρών επικαλυμμένων με τιτανία στην απομάκρυνση των ρύπων ΜΒ και ΜΟ 86
6.10. Κινητική διεργασίας για ρύπο ΜΒ σε ορατή ακτινοβολία με χρήση τροποποιημένων τεφρών 87
6.11. Κινητική διεργασίας για ρύπο ΜΒ σε ορατή ακτινοβολία με χρήση επικαλυμμένων δοκιμίων 88
6.12. Κινητική διεργασίας για ρύπο ΜΟ σε UV (1) ακτινοβολία με χρήση επικαλυμμένων δοκιμίων 89
6.13. Κινητική διεργασίας για ρύπο ΜΟ σε UV (2) ακτινοβολία με χρήση επικαλυμμένων δοκιμίων 90
7.1. Μεταβολή α) της απορρόφησης του αποβλήτου, και β) του λόγου A/Ao, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, παρουσία των δειγμάτων ενεργοποιημένων τεφρών 95

Περίληψη

Η διαχείριση των τεράστιων ποσοτήτων παραπροϊόντων από την καύση λιγνίτη που προκύπτουν ετησίως κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί σήμερα ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Στην προσπάθεια αναζήτησης διαφόρων χρήσεων της λιγνιτικής τέφρας, μεταξύ άλλων, διερευνάται και η δυνατότητα αξιοποίησής της σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα ως προσροφητικό υλικό χαμηλού κόστους σε διεργασίες απορρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της χημικής της σύστασης και των φυσικών ιδιοτήτων της, η λιγνιτική τέφρα έχει δοκιμαστεί επιτυχώς για την απομάκρυνση διαφόρων ειδών ρύπων (π.χ. βαρέα μέταλλα, οργανικοί ρύποι κ.ά.) από υγρά απόβλητα, αλλά παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε εφαρμογές κατάλυσης, δρώντας είτε ως ομογενής ή ετερογενής καταλύτης η ίδια, είτε ως υπόστρωμα καταλύτη, λόγω αυξημένης θερμικής σταθερότητας.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η μελέτη και η διερεύνηση της εφαρμογής επιφανειακά ενεργοποιημένων λιγνιτικών τεφρών με διοξείδιο του τιτανίου στην απορρύπανση υγρών αποβλήτων. Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί τον πλέον μελετημένο και χρησιμοποιούμενο ημιαγωγό καταλύτη στην ετερογενή φωτοκατάλυση, εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που επιδεικνύει ως υλικό, όπως είναι η ευκολία παρασκευής του, η σταθερότητά του, η βιολογική και χημική του αδράνεια και το χαμηλό του κόστος.

Η εργασία χωρίζεται σε τρία διακριτά μέρη. Το πρώτο μέρος (θεωρητικό μέρος) εξετάζει γενικά στοιχεία για τις λιγνιτικές τέφρες και το διοξείδιο του τιτανίου, τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά και τις εφαρμογές τους. Το μέρος αυτό αποσκοπεί, επιπλέον, στην κατανόηση των βασικών αρχών και παραμέτρων της διεργασίας της προσρόφησης και του φαινομένου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Αντίστοιχα, στο δεύτερο μέρος (πειραματικό μέρος) αρχικά παρατίθενται τα στοιχεία της πρώτης ύλης και η διαδικασία με την οποία έχουν προκύψει ως προϊόντα ενεργοποιημένες λιγνιτικές τέφρες. Έπειτα περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δειγμάτων αυτών, η οποία, πιο συγκεκριμένα, περιλαμβάνει φασματοφωτομετρικό έλεγχο της απορρόφησης δύο χρωστικών σε υδατικά τους διαλύματα, συναρτήσει του χρόνου, υπό συνθήκες ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και ακολουθεί η μελέτη της εφαρμογής των αποδοτικότερων δειγμάτων σε πραγματικό βιομηχανικό απόβλητο. Στο τρίτο και τελευταίο μέρος, συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν και παρουσιάζονται προοπτικές για περαιτέρω έρευνα.

Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι ο συνδυασμός των λιγνιτικών τεφρών με το διοξείδιο του τιτανίου και η συνεργατική τους δράση ενισχύει το τελικό ενεργοποιημένο υλικό. Ειδικότερα, κατά την πειραματική διαδικασία λαμβάνει χώρα συνδυαστική διεργασία που περιλαμβάνει τα φαινόμενα προσρόφησης και φωτοαποικοδόμησης. Η απόδοση και η αποτελεσματικότητα που επιτυγχάνεται μεταβάλλεται συναρτήσει του ρύπου – στόχου, των συνθηκών ακτινοβόλησης και λοιπών

παραμέτρων της εφαρμογής, όπως είναι η τιμή του pH αλλά και άλλοι παράγοντες που στο πλαίσιο βελτιστοποίησης της εφαρμογής απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση.

Λέξεις – Κλειδιά

Προϊόντα Καύσης Άνθρακα, Λιγνιτική Τέφρα, Ιπτάμενη Τέφρα, Υγρή Τέφρα, Κεραμικά, Διοξείδιο του Τιτανίου, Προσρόφηση, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, Ετερογενής Φωτοκατάλυση, Απορρύπανση Υγρών Αποβλήτων

Abstract

The management of the massive quantities of lignite combustion by-products, produced in the thermal power plants during electricity generation, is nowadays a serious environmental problem. In an effort to find new ways of utilization, lignite ash is investigated as an attractive material for environmental applications. An example would be its utilization as a low-cost adsorbent in wastewater treatment. More specifically, due to its chemical composition and physical properties, lignite ash has been successfully tested for the removal of various types of pollutants (heavy metals, organic pollutants, etc.) from wastewater. Furthermore, fly ash and bottom ash can be used in applications of catalysis, either as catalysts, or as catalyst support as a result of the increased thermal stability.

The present study investigates the possibility of the utilization of lignite ashes in wastewater cleaning after surface activation with titanium dioxide. TiO_2 is the most commonly used semiconductor catalyst in heterogeneous photocatalysis with significant advantages, such as stability, biological and chemical inertness, ease of preparation and low cost.

This thesis is divided into three distinct parts. The first part (theory) contains general information about lignite ashes and titanium dioxide, their physicochemical characteristics and applications. This part also aims at understanding the basic principles and parameters of adsorption and heterogeneous photocatalysis phenomena. Correspondingly, in the second part (experimental), initially, the raw material properties and the activation process are described. Moreover, the experimental procedure followed is presented, which includes the evaluation of the samples through spectrophotometry measurements of the absorption of two dyes in aqueous solutions, as a function of time, under visible or UV irradiation. Subsequently, the discussion and evaluation of the results are followed by the application of the most efficient samples on real industrial wastewater. In the third and final part, the conclusions of this study are summarized and perspectives for further research are recommended.

The experimental measurements and data showed that the combination of lignite ashes with TiO_2 and their synergistic effect enhance the properties and the behaviour of the activated materials. It was concluded that during the experiments a combined process takes place, which includes both adsorption and photodegradation. It was found as well that, the efficiency accomplished depends on the pollutant and the irradiation type and several operating conditions, such as the solution pH and other parameters that have to be further investigated in order to achieve the optimum removal.

Keywords

Coal Combustion Products, Lignite Ash, Fly Ash, Bottom Ash, Ceramics, Titanium Dioxide, Adsorption, Advanced Oxidation Processes, Heterogeneous Photocatalysis, Wastewater treatment

I. Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1. Η Λιγνιτική Τέφρα

1.1. Εισαγωγή

Από την έναρξη της ευρείας εξάπλωσης του ηλεκτρισμού, τα ορυκτά καύσιμα έχουν χρησιμοποιηθεί και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε πολύ σημαντικό ποσοστό παγκοσμίως. Ο Άνθρακας (Coal) θεωρείται αξιόπιστη πηγή και η ηλεκτρική παραγωγή που βασίζεται σε αυτόν είναι οικονομικά ελκυστική, ιδιαίτερα σε χώρες πλούσιες σε κοιτάσματα και σε περιπτώσεις που άλλα καύσιμα, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, έχουν υψηλές τιμές. Οι εταιρείες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας βασίζονται στη διαθεσιμότητα των κοιτασμάτων για να διατηρήσουν σταθερή την παροχή για όλες τις ώρες της ημέρας και τις εποχές, υπό οποιεσδήποτε συνθήκες. Έτσι, γίνεται κατανοητό γιατί όλα αυτά τα χρόνια η κατανάλωση γαιάνθρακα και λιγνίτη έχει αυξηθεί ενώ θεωρείται σίγουρο πως αυτός ο τρόπος παραγωγής ενέργειας θα συνεχίσει να υπάρχει και για αρκετό διάστημα στο μέλλον, παρά τις προσπάθειες που γίνονται προς την αντίθετη κατεύθυνση για λόγους προστασίας του περιβάλλοντος. [1-3]

1.2. Η καύση του λιγνίτη και τα παραγόμενα παραπροϊόντα

Η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνίτη ξεκινάει με την τροφοδοσία της μονάδας με το λιγνίτη – καύσιμο και το θρυμματισμό και κονιοποίησή του ώστε να αποκτήσει την κατάλληλη κοκκομετρία. Ο λιγνίτης στη συνέχεια οδηγείται στον λέβητα καύσεως όπου και καίγεται ο περιεχόμενος άνθρακας, ενώ τα ορυκτά συστατικά τήκονται και αιωρούνται στο καυσαέριο. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υπέρθερμου ατμού ο οποίος περιστρέφει τον στρόβιλο και ο οποίος με τη σειρά του παράγει ηλεκτρικό ρεύμα.

Εκτός από ηλεκτρικό ρεύμα όμως, η διαδικασία αυτή, λόγω των ανόργανων συστατικών του άνθρακα και την τεχνολογία της καύσης, παράγει και διάφορα παραπροϊόντα τα οποία αναφέρονται ως προϊόντα καύσης άνθρακα (Coal Combustion Products – CCPs) και τα σημαντικότερα από τα οποία είναι η ιπτάμενη τέφρα, IT (fly ash, FA), η υγρή τέφρα, YT, ή τέφρα πυθμένα (bottom ash, BA) και η σκωρία λέβητα (boiler slag, BS). Ενδιαφέρον για την παρούσα εργασία παρουσιάζουν τα δύο είδη τεφρών, IT και YT, για τις οποίες ακολουθεί αναλυτική περιγραφή. [4-7]

1.2.1. Λιγνιτικές Τέφρες

Η ιπτάμενη τέφρα είναι το κύριο σε ποσότητα παραπροϊόν από την καύση των ορυκτών ανθράκων και, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450 για τα κατασκευαστικά υλικά, ορίζεται ως το λεπτόκοκκο υλικό αποτελούμενο από κυρίως σφαιρικά και υαλώδη σωματίδια, προερχόμενα από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Σχηματίζεται από την

ανόργανη ύλη του ορυκτού καυσίμου, αποτελείται δηλαδή από τα μη καύσιμα ανόργανα συστατικά του, καθώς και επιπλέον από ένα ποσοστό άκαυστου άνθρακα που παραμένει λόγω ατελούς καύσης. Αφού παραχθεί κατά την καύση, συμπαρασύρεται από το ρεύμα των καυσαερίων και η συλλογή της γίνεται είτε με μηχανικά φίλτρα είτε με ηλεκτροστατικά φίλτρα. [5, 8-12]

Αντιστοίχως, η υγρή τέφρα ή τέφρα πυθμένα είναι ένα ακόμα παραπροϊόν των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που προκύπτει κατά την καύση όταν κάποια ανόργανα ορυκτά συστατικά του καυσίμου τήκονται, συσσωματώνονται και μέσω της βαρύτητας καταλήγουν στον πυθμένα του λέβητα καύσης, απ' όπου και γίνεται η συλλογή (λόγω του αυξημένου βάρους, δεν μπορούν να παρασυρθούν από τα απαέρια). Πρόκειται για κοκκώδες υλικό, περισσότερο χονδρόκοκκο από την ιπτάμενη τέφρα. [13-15]

Ο τύπος και η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών εξαρτώνται πρωτίστως από την ποιότητα και τη σύσταση σε ανόργανα συστατικά του ανθρακοφόρου κοιτάσματος και τις ορυκτολογικές φάσεις που δημιουργούνται στη θερμοκρασία καύσης. Έτσι, μπορεί να παράγονται πυριτικές και ασβεστούχες τέφρες με ποζολανικές ή/και υδραυλικές ιδιότητες. Ωστόσο, τα γενικότερα χαρακτηριστικά, η ποιότητα της τέφρας και οι ιδιότητές της εξαρτώνται επιπλέον από άλλους παράγοντες που σχετίζονται με τη λειτουργία των μονάδων και διαφοροποιούνται ανάλογα με τις συνθήκες της καύσης στον λέβητα, τη λειτουργική κατάσταση των διατιθέμενων μέσων συλλογής, τον τρόπο χειρισμού και αποθήκευσης. Επομένως, οι παραγόμενες τέφρες από διαφορετικούς σταθμούς παραγωγής παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις ως προς τα φυσικοχημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους, τα οποία όμως είναι σημαντικό να γνωρίζει κανείς καθώς αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν τη μετέπειτα χρήση και διάθεσή τους. [1, 5, 11, 15-21]

Φυσικοχημικές ιδιότητες και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων τεφρών μπορεί να διαφοροποιούνται από περιοχή σε περιοχή, ακόμα και μέσα στην ίδια μονάδα κατά διαστήματα. Πράγματι, πρόκειται για ένα πολύπλοκο υλικό για να χαρακτηριστεί, καθώς όχι μόνο αποτελείται από πάρα πολλά συστατικά, αλλά στη δομή του υπάρχουν και άμορφες φάσεις. Ωστόσο, μια ευρύτερη εικόνα για τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού μπορεί να σχηματιστεί.

Γενικότερα λοιπόν, η πλειονότητα των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι υαλώδη (άμορφα) συμπαγή ή κοίλα και σφαιρικού σχήματος. Οι ιπτάμενες τέφρες συνίστανται από απλές και συνθετότερες σφαίρες που περιέχουν μικρότερους σφαιρικούς κόκκους μέσα τους. Οι άδειες κοίλες σφαίρες ονομάζονται κενόσφαιρες (cenospheres), ενώ οι σφαίρες που περιέχουν μικρότερα σωματίδια ονομάζονται πλερόσφαιρες (pherospheres). Οι κενόσφαιρες μάλιστα, λόγω του μικρού τους βάρους και της μορφολογίας τους έχουν την τάση να επιπλέουν στην επιφάνεια του νερού (γι' αυτό χαρακτηρίζονται και ως floaters). Περίπου το 20% των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας έχουν οπές (κενόσφαιρα). Αν και το μέγεθός τους είναι μικρότερο από μερικές εκατοντάδες μικρά (μm), υπάρχουν μεμονωμένα σωματίδια

τεφρών με μεγέθη μεγαλύτερα του 1 mm, όπως και με μεγέθη μικρότερα του 1 μm. Ο κρυσταλλικός και ο άμορφος άκαυστος άνθρακας που υπάρχει στις ιπτάμενες τέφρες μπορεί να έχει είτε σφαιρικό είτε ακανόνιστο σχήμα, δηλαδή να αποτελείται από γωνιώδη σωματίδια. Όσον αφορά στην εμφάνιση των τεφρών, τα σωματίδια είναι γενικά γκρι χρώματος. Μπορεί να είναι ανοιχτό ή σκούρο γκρι, αναλόγως του περιεχόμενου ποσοστού άκαυστου άνθρακα και της εφαρμοζόμενης τεχνολογίας καύσης. Όσο μικρότερο είναι το ποσοστό άνθρακα, τόσο πιο ανοιχτού χρώματος είναι η τέφρα. Το pH μπορεί να κυμαίνεται από όξινο έως βασικό, αναλόγως της σύστασης του αρχικού κοιτάσματος, ωστόσο οι περισσότερες τέφρες τείνουν προς την αλκαλικότητα. [1, 15, 22-26]

Τα κυριότερα συστατικά της ιπτάμενης τέφρας είναι οξείδια μετάλλων, όπως του πυριτίου (SiO_2), του αλουμινίου (Al_2O_3), του σιδήρου (Fe_2O_3), του ασβεστίου (CaO), του μαγνησίου (MgO), του θείου (SO_3), του νατρίου (Na_2O), του καλίου (K_2O), κλπ. Όπως προαναφέρθηκε, περιλαμβάνεται επίσης άκαυστος άνθρακας σε διάφορα ποσοστά που μπορούν να προσδιοριστούν μέσω ελέγχου της απώλειας πύρωσης (Loss on Ignition, LoI). Οι ιπτάμενες τέφρες επιπλέον περιέχουν και ίχνη μετάλλων, τα οποία ενδεχομένως να συνιστούν περιβαλλοντικό κίνδυνο και για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται σημαντικές έρευνες προκειμένου να αξιολογηθούν τα μεγέθη κινητικότητας και εκπλυσιμότητάς τους σχετικά με τη διαφυγή τους στο περιβάλλον. Η υγρή τέφρα έχει παρόμοια χημική σύσταση, σε ό,τι αφορά τα βασικά συστατικά της, με την ιπτάμενη τέφρα. Ποιοτικά η ιπτάμενη και η υγρή τέφρα δεν διαφέρουν. Διαφέρουν όμως οι περιεκτικότητες τους σε ιχνοστοιχεία, όπου στην υγρή τέφρα είναι μεγαλύτερες. Επιπλέον, συγκριτικά η υγρή τέφρα περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό άκαυστου άνθρακα από την ιπτάμενη, ενώ εμφανίζει και πολύ μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας. Σημειώνεται ότι όπως οι ιπτάμενες, έτσι και οι υγρές τέφρες διαφοροποιούνται έντονα μεταξύ τους όσον αφορά στη χημική και ορυκτολογική τους σύσταση και ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τα χαρακτηριστικά τους είναι το καύσιμο από το οποίο προέρχονται. [1, 5, 13, 23, 25, 27]

Κατηγοριοποίηση των ιπτάμενων τεφρών

Η σύσταση των ιπτάμενων τεφρών κατέχει καθοριστικό ρόλο για την περαιτέρω αξιοποίηση και εκμετάλλευσή τους. Έχουν θεσπιστεί συστήματα ταξινόμησης στα οποία γίνεται ευρεία αναφορά στη βιβλιογραφία και τα οποία είναι θεμελιώδους σημασίας για την συσχέτιση των χαρακτηριστικών τους με τις εφαρμογές, ώστε να γίνεται κατάλληλη επιλογή υλικών.

Έτσι, οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 ανάλογα με την σύστασή τους σε:

- πυριτικές (χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο, CaO<10%), με ποζολανικές ιδιότητες,
- ασβεστοπυριτικές και ασβεστούχες (πλούσιες σε ασβέστιο, 10%<CaO<35%), με ποζολανικές ή/και υδραυλικές ιδιότητες

Σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 618 οι ιπτάμενες τέφρες διαχωρίζονται σε

τρεις κατηγορίες:

- Στις τέφρες τύπου N, οι οποίες περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% SiO_2, Al_2O_3 και Fe_2O_3,
- Στις τέφρες τύπου F που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή πισσούχου άνθρακα με τουλάχιστον 70% SiO_2, Al_2O_3 και Fe_2O_3,
- Στις τέφρες τύπου C, που είναι εκείνες που παράγονται από την καύση λιγνίτη και υπο-πισσούχου άνθρακα και περιέχουν τουλάχιστον 50%, αλλά λιγότερο από 70% SiO_2, Al_2O_3 και Fe_2O_3.

Οι τέφρες τύπου F περιέχουν συνήθως λιγότερο από 5% CaO, ενώ οι τέφρες τύπου C περιέχουν μεγάλη ποσότητα CaO (10-35%). [5, 10, 22]

1.3. Οι Ελληνικές Λιγνιτικές Τέφρες

Η ενεργειακή πολιτική της Ελλάδας τις τελευταίες δεκαετίες έχει προσανατολιστεί προς την κατεύθυνση της κάλυψης των αναγκών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση ορυκτών καυσίμων, και συγκεκριμένα λιγνίτη, με σκοπό τη μείωση της εξάρτησης της χώρας από το πετρέλαιο. Έτσι, μεγάλο τμήμα της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας στη χώρα προέρχεται από την καύση λιγνίτη, μέσα από τη διαδικασία που προαναφέρθηκε, στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς (ΑΗΣ) της ΔΕΗ Α.Ε. που βρίσκονται στη Βόρεια Ελλάδα (Πτολεμαΐδα – Δυτική Μακεδονία) και Νότια Ελλάδα (Μεγαλόπολη – Κεντρική Πελοπόννησος) με καύσιμο ύλη τα λιγνιτικά κοιτάσματα της κάθε περιοχής αντίστοιχα, που βρίσκονται σε πολύ μικρές αποστάσεις από τις μονάδες. [4, 9, 14, 28, 29]

Οι Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες ανήκουν στην κατηγορία των ασβεστοπυριτικών και ασβεστούχων (πλουσίων σε ασβέστιο) τεφρών σύμφωνα με το EN197-1 και στην κατηγορία C σύμφωνα με το ASTM C 618, λόγω των υψηλών ποσοστών CaO που περιέχουν. Οι Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες γενικά παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση ανάλογα με την προέλευσή τους (Πτολεμαΐδα ή Μεγαλόπολη) και εμφανίζουν ανομοιογένεια ή διακυμάνσεις στη σύσταση, που οφείλονται στην ποιότητα του λιγνίτη τροφοδοσίας και στις συνθήκες και διαδικασίες καύσης του. [5, 10, 15, 28, 30]

Όπως είναι κατανοητό, οι ενεργειακοί σταθμοί κάνουν χρήση μεγάλων ποσοτήτων λιγνιτικών κοιτασμάτων. Όπως και στην χώρα μας όμως, έτσι και σε παγκόσμια κλίμακα ο διαρκώς αυξανόμενος ρυθμός της χρησιμοποίησης στερεών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων παραπροϊόντων. [9, 14]

1.4. Διαχείριση των Λιγνιτικών Τεφρών

Η διαχείριση των τεράστιων ποσοτήτων τέφρας που παράγονται ετησίως παραμένει ως

σήμερα ένα σημαντικό πρόβλημα σε πολλά μέρη του κόσμου και προκαλεί έντονη περιβαλλοντική ανησυχία, καθώς, εκτός από ένα μικρό ποσοστό ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας που οδηγείται σήμερα για ανακύκλωση στην τσιμεντοβιομηχανία, οι μεγαλύτερες ποσότητες απορρίπτονται στο περιβάλλον καταλήγοντας σε κάποια μορφή εναπόθεσης. Η πρακτική αυτή είναι μη επιθυμητή, δεδομένων των βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων επιπτώσεων στις γύρω περιοχές. Η πιθανότητα εκπλυσιμότητας των μετάλλων και η μετακίνησή τους σε υπόγεια ή κοντινά επιφανειακά ύδατα, καθώς και η επίδραση στην ανθρώπινη υγεία μέσω άμεσης εισπνοής ή κατάποσης αερομεταφερόμενης τέφρας αποτελούν αποτρεπτικούς παράγοντες. Άλλωστε, πρόκειται για έναν μη παραγωγικό τρόπο χρήσης εκτάσεων γης, η διατήρηση των οποίων σε βάθος χρόνου εξελίσσεται σε μεγάλη οικονομική επιβάρυνση. Επομένως, η διαδικασία εναπόθεσης ποσοτήτων τεφρών, σύντομα στο μέλλον, αν όχι απαγορευμένη, θα είναι υπερβολικά δαπανηρή εξαιτίας των αυστηρότερων νομοθετικών και περιβαλλοντικών απαιτήσεων. Δεν είναι λοιπόν παράλογο το γεγονός ότι η παραγόμενη τέφρα χαρακτηρίζεται και αντιμετωπίζεται από πολλούς ως ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα. [22, 24, 31-33]

Υπό αυτές τις συνθήκες, και εφόσον οι εξελίξεις στην περιβαλλοντική νομοθεσία ενθαρρύνουν τη διαχείριση και αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, η επιστημονική κοινότητα κατευθύνεται στην αναζήτηση διάφορων χρήσεων, έτσι ώστε να αξιοποιείται η μεγαλύτερη δυνατόν παραγόμενη ποσότητα. Άλλωστε, οι τέφρες παρουσιάζουν ιδιότητες (π.χ. ποζολανικές ή και υδραυλικές ιδιότητες, πορώδες κ.ά.) που τις καθιστούν ένα υλικό κατάλληλο για διάφορες εφαρμογές. Έτσι, μπορούν να θεωρούνται πλέον ως χρήσιμα, ενεργειακά αναβαθμισμένα βιομηχανικά παραπροϊόντα, που δεν απορρίπτονται ως απόβλητο, αλλά αξιοποιούνται ως σημαντική πρώτη ύλη ή ως εναλλακτική λύση για κάποιο βιομηχανικό πόρο, διαδικασία ή εφαρμογή. [10, 22, 31, 34-36]

Τα παραπροϊόντα από την καύση του άνθρακα σύμφωνα με τον κανονισμό REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) για την καταχώριση, αξιολόγηση, αδειοδότηση και τους περιορισμούς στη χρήση χημικών, κατατάσσονται ως προϊόντα. Η αξιοποίησή τους έχει καθιερωθεί σε αρκετές χώρες στην Ευρώπη, βάσει μακροχρόνιας εμπειρίας και δεδομένων των τεχνικών και περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων. [7, 18, 19]

Πράγματι, η χρήση των προϊόντων τέφρας για άλλες βιομηχανικές εφαρμογές και ως πρώτη ύλη για την παρασκευή προϊόντων προστιθέμενης αξίας μπορεί να επιφέρει επιπρόσθετα οικονομικά (μείωση κόστους διαχείρισης, φθηνότερες πρώτες ύλες) και περιβαλλοντικά (διατήρηση φυσικών πόρων, εξοικονόμηση ενέργειας, μείωση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα) οφέλη. Παράγοντες, ωστόσο, που αποτελούν ακόμη εμπόδιο στην ευρεία επαναχρησιμοποίηση είναι η γεωγραφική εξάρτηση και το κόστος μεταφοράς της τέφρας, η μεγάλη ποικιλία τύπων και μορφολογιών, η ανομοιογενής, ευμετάβλητη και πολύπλοκη σύστασή της. Κάθε συστατικό μπορεί να είναι χρήσιμο και αδρανές σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή αλλά ενεργό και επιβλαβές σε κάποια άλλη. Αυτός είναι και ο λόγος που όταν η τέφρα ως δευτερογενές υλικό αντικαθιστά άλλες παραδοσιακές ύλες, θα πρέπει να πληροί

συγκεκριμένα πρότυπα και προδιαγραφές, καθώς και να γίνεται περιβαλλοντική αξιολόγηση ούτως ώστε να αποφεύγονται ανεπιθύμητες επιπτώσεις. [3, 4, 10, 14, 16, 27, 34, 37-41]

Στη συνέχεια παρατίθενται τα σημαντικότερα πεδία στα οποία μπορεί να γίνει αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση των παραπροϊόντων από την καύση άνθρακα, με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να εστιάζεται συγκεκριμένα στις περιβαλλοντικές εφαρμογές και σε διεργασίες απορρύπανσης. Σημειώνεται πως, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η υγρή τέφρα έχει παρόμοια σύσταση με την ιπτάμενη τέφρα και για το λόγο αυτό, σε πολλές από τις παρακάτω εφαρμογές γίνεται παράλληλη αξιοποίηση και διαχείρισή τους.

1.5. Εφαρμογές και δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης των Λιγνιτικών Τεφρών

Η ανάγκη για ανακύκλωση και αξιοποίηση των παραγόμενων τεφρών, σε συνδυασμό με το ιδιαίτερα χαμηλό κόστος της και τις ιδιότητές της, κατέστησαν τον κατασκευαστικό κλάδο και τα δομικά υλικά ιδιαίτερα ελκυστικό πεδίο εφαρμογών. Από την ποσότητα παραγωγής παραπροϊόντων τέφρας, ένα ποσοστό απορροφάται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία τσιμέντου, καθόσον, λόγω της μεγάλης της περιεκτικότητας σε πυρίτιο και αργίλιο, θεωρείται ως υλικό συμβατό με τις πρώτες ύλες για την παραγωγή του τσιμέντου και μπορεί να αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό την άργιλο ή το σχιστόλιθο στο μείγμα των πρώτων υλών. Εκτός από τη τσιμεντοβιομηχανία, στις εφαρμογές δομικών υλικών συμπεριλαμβάνεται η βιομηχανία σκυροδέματος (προκατασκευασμένα προϊόντα σκυροδέματος, σκυροδέματα μαζικών κατασκευών κ.ά.), όπου η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και άμεσα κατά την ανάδευση των συστατικών για την παραγωγή σκυροδέματος. Μάλιστα, η αντικατάσταση ενός μέρους τσιμέντου Portland από επεξεργασμένη και αλεσμένη ιπτάμενη τέφρα επιφέρει και πλεονεκτήματα όπως η βελτίωση της εργασιμότητας του σκυροδέματος, η καθυστέρηση της ενυδάτωσης, η αύξηση της μακροπρόθεσμης αντοχής του σκυροδέματος. [4, 10, 15, 30, 42-44]

Αναλόγως των χημικών, ορυκτολογικών και φυσικών τους ιδιοτήτων, οι τέφρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιπλέον στην παραγωγή αδρανών δομικών υλικών, στην οδοποιία ως αδρανές και ανόργανο πληρωτικό υλικό (σταθεροποίηση εδαφών και βάσεων-υποβάσεων οδοστρωσίας-πεζοδρομίων, κατασκευή επιχωμάτων, συστατικό ασφαλτοσκυροδέματος) και στην παραγωγή ρευστοκονιαμάτων και ελαφροβαρών συσσωματωμάτων για ποικίλες χρήσεις μέσω συμπύκνωσης (pelletization). Σημειώνεται ότι η ανάμιξη της τέφρας με διάφορα υλικά μπορεί να βελτιώσει τα φυσικά και τα μηχανικά χαρακτηριστικά όπως την αντοχή σε θλίψη, την πλαστικότητα και την κοκκομετρική διαβάθμιση, ενώ ο βαθμός βελτίωσης εξαρτάται από τη λεπτότητα της τέφρας και τη χημική της σύσταση. [4, 5, 10, 26, 28, 31, 45, 46]

Οι τέφρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιπρόσθετα σε γεωτεχνικές εφαρμογές, ως υλικό δομικής πλήρωσης κενών σε διάφορα έργα και κατασκευές, ως υλικό αποκατάστασης της μορφολογίας του εδάφους σε χώρους εξαντλημένων λατομείων-ορυχείων (π.χ. επανακαλλιέργηση και αναμόρφωση υπαίθριων ορυχείων), αλλά και σε περιπτώσεις κατεργασίας, τροποποίησης, σταθεροποίησης και στεγανοποίησης εδαφών. [4, 5, 9, 27]

Πολλές είναι και οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν για εφαρμογές στη γεωργία και σε πρόσθετα βελτιωτικά για τροποποίηση των φυσικών, χημικών, βιολογικών ιδιοτήτων του εδάφους και αύξηση της απόδοσης των καλλιεργειών, λόγω της υφής της τέφρας, της ικανότητας συγκράτησης νερού και της υψηλής περιεκτικότητας στα περισσότερα θρεπτικά συστατικά των φυτών. Ωστόσο, συγκριτικά με άλλους τομείς η χρήση της τέφρας στη γεωργία είναι περιορισμένη. Προτάσεις για ευρεία εφαρμογή στα εδάφη δεν μπορούν να γίνουν χωρίς να πραγματοποιηθούν προηγουμένως εκτεταμένες δοκιμές προκειμένου να βρεθούν οι κατάλληλοι συνδυασμοί τεφρών-εδαφών και να αποφευχθεί κάποια πιθανή διαφυγή επιβλαβών στοιχείων. [21, 26, 47-50]

Στο γενικότερο πεδίο της επιστήμης των υλικών, εκτός από τον κλάδο της πλινθοποιίας για την παρασκευή οικοδομικών τούβλων και πλακιδίων στα δομικά υλικά, τέφρες έχουν ερευνηθεί ως οικονομική πρώτη ύλη και στην κεραμική (λόγω των οξειδίων SiO_2, Al_2O_3, CaO και Fe_2O_3), για την παρασκευή κεραμικών και υαλο-κεραμικών εφαρμόζοντας διεργασίες πυροσυσσωμάτωσης. Σημειώνεται ότι ως πυροσυσσωμάτωση χαρακτηρίζεται η διεργασία με την οποία επέρχεται η δομική διασύνδεση των σωματιδίων ενός ανόργανου συστήματος όταν θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και κατά την οποία το πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ισχυρό και συμπαγές σώμα. [1, 24, 27, 31, 51-59]

Ένα άλλο είδος υλικών προστιθέμενης αξίας που μπορούν να παρασκευαστούν με αρχικό υλικό την ιπτάμενη τέφρα είναι οι συνθετικοί ζεόλιθοι, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας της τέφρας και της ομοιότητας στη σύσταση (αργιλοπυριτικές φάσεις) με κάποια ηφαιστειογενή πετρώματα από τα οποία παράγονται οι φυσικοί ζεόλιθοι. Η μετατροπή της τέφρας σε ζεόλιθο επιτυγχάνεται συνήθως με υδροθερμική κατεργασία. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι από ιπτάμενη τέφρα βρίσκουν εφαρμογή μεταξύ άλλων ως μέσα ανταλλαγής ιόντων, χρησιμοποιούνται ως μοριακά κόσκινα και προσροφητικά υλικά, ως συνέπεια της ιδιαίτερης δομή τους. [10, 21, 22, 24, 60-70]

Η παρασκευή γεωπολυμερών υλικών αποτελεί μια ακόμη ενδιαφέρουσα εναλλακτική επιλογή για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων καύσης άνθρακα, αφού η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αργιλοπυριτική πρώτη ύλη για τη σύνθεση γεωπολυμερών, αντικαθιστώντας φυσικές πρώτες ύλες ή άλλα στερεά βιομηχανικά παραπροϊόντα. Πρόκειται για ανόργανα αργιλοπυριτικά πολυμερή, τα οποία αποτελούν μια νέα κατηγορία υλικών με αξιόλογες ιδιότητες και των οποίων η σύνθεση αποσκοπεί σε τεχνολογικά, περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη, κυρίως λόγω των φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Η υψηλή μηχανική αντοχή, η χαμηλή πυκνότητα, το πορώδες, η καλή θερμική σταθερότητα, η χημική ανθεκτικότητα, η προσροφητική ικανότητα, καθώς και η χαμηλού κόστους τεχνολογία σύνθεσης και η απλότητα των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών, είναι μερικές από τις ιδιότητες που καθιστούν τα γεωπολυμερή ελκυστικά υλικά για ποικίλες χρήσεις, όπως για παράδειγμα στις κατασκευές, τις μεταφορές, την προστασία του περιβάλλοντος κ.ά.. [4, 21, 27, 71-81]

Η λιγνιτική τέφρα μπορεί να θεωρηθεί ελκυστική πρώτη ύλη για εφαρμογές περιβαλλοντικής ετερογενούς κατάλυσης, λόγω των αργιλοπυριτικών ενώσεων που περιλαμβάνει. Μέταλλα

και οξείδιά τους χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει ποικίλα μεταλλικά οξείδια, ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης καθόσον χημικές ενώσεις της μπορούν να παράσχουν τα ενεργά καταλυτικά συστατικά για διάφορες αντιδράσεις. Εμφανίζει όμως και αυξημένη θερμική σταθερότητα, οπότε έχει τη δυνατότητα να λειτουργήσει και ως υπόστρωμα καταλύτη. Η ετερογενής κατάλυση είναι ελκυστική λόγω της ευκολίας ανάκτησης του καταλύτη μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης και η συμμετοχή της τέφρας παρέχει μια οικονομικά αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο ανακύκλωσης του εν λόγω παραπροϊόντος. [1, 22, 27, 34, 37, 82]

Εκτός από τις προαναφερθείσες εφαρμογές, οι τέφρες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και ως ύλη για την ανάκτηση διαφόρων πολύτιμων μετάλλων που μπορεί να περιέχονται σε αυτές, όπως το γερμάνιο, το γάλλιο, το βανάδιο, το τιτάνιο, αλλά και άλλων στοιχείων όπως ο σίδηρος, το αργίλιο, το νικέλιο, το μαγνήσιο. Η ανάκτηση των μετάλλων από την τέφρα μπορεί να επιτευχθεί με φυσικές ή χημικές διεργασίες. [1, 10, 27, 33, 83-84]

1.5.1. Περιβαλλοντική εφαρμογή – Διαχείριση αποβλήτων και προσρόφηση

Μέχρι τώρα, από τις εφαρμογές που αναφέρθηκαν, μεγαλύτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η αξιοποίηση των τεφρών στην παρασκευή ζεολίθων, γεωπολυμερών και στην κατάλυση. Τα τελευταία χρόνια όμως, μεγάλο ποσοστό των ερευνών έχει στραφεί περισσότερο προς τη διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης των παραγόμενων τεφρών στον τομέα της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, με επίκεντρο τη διεργασία της προσρόφησης διαφόρων ειδών ρύπων στην αέρια αλλά σε μεγαλύτερη κλίμακα στην υγρή φάση.

Τα βαρέα μέταλλα, οι οργανικές βαφές, οι χρωστικές και άλλα ανόργανα ιόντα που προκύπτουν από βιομηχανίες επιμετάλλωσης, κλωστοϋφαντουργίας, παρασκευής χρωμάτων και βαφών, από μεταλλουργικές διαδικασίες, χαρτοβιομηχανίες και βυρσοδεψία αλλά και από εκτεταμένες δραστηριότητες όπως η υπερβολική χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, απορρυπαντικών κ.ά., αποτελούν τους πλέον σημαντικούς ρύπους. Η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων και η επακόλουθη ρύπανση του υδατικού περιβάλλοντος, κυρίως από τοξικά βαρέα μέταλλα και χρωστικές, προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία για λόγους τοξικότητας και συσσώρευσης στον οργανισμό. Υπό αυτές τις συνθήκες έχουν λάβει χώρα εκτεταμένες έρευνες και έχουν δαπανηθεί μεγάλα οικονομικά ποσά για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Οι προτεινόμενες τεχνολογίες περιλαμβάνουν συμβατικές φυσικοχημικές μεθόδους και βιολογικές διεργασίες.

Πολλές από τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας όμως δεν είναι εφαρμόσιμες σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα εξαιτίας του υψηλού τους κόστους, της δημιουργίας υπολειμμάτων, της χαμηλής αποτελεσματικότητας. Η προσρόφηση έχει βρεθεί ότι υπερέχει σε σχέση με άλλες τεχνικές από την άποψη του αρχικού κόστους, της ευελιξίας και της απλότητας του σχεδιασμού, της ευκολίας λειτουργίας, της διαθεσιμότητας και αποτελεσματικότητας. Επιπλέον, η διεργασία δεν συνεπάγεται το σχηματισμό επιβλαβών δευτερογενών ουσιών ενώ

προσφέρεται η δυνατότητα για τα περισσότερα προσροφητικά υλικά να αναγεννηθούν και να ξαναχρησιμοποιηθούν. [85-91]

Η προσρόφηση (adsorption) είναι φαινόμενο μεταφοράς μάζας από την υγρή ή αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού (προσροφητικό υλικό) και βασίζεται στη συσσώρευση ουσιών στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Οι προσροφούμενες ουσίες μεταφέρονται μέσω διάχυσης στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων του στερεού, όπου και συγκρατούνται είτε με φυσικές (φυσική προσρόφηση, ανάπτυξη ασθενών δυνάμεων van der Waals) είτε με χημικές δυνάμεις (χημειορρόφηση, χημικοί δεσμοί). Ένα από τα πιο δημοφιλή και αποτελεσματικά προσροφητικά υλικά αποτελεί ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Ωστόσο, πρόκειται για μια ακριβή επιλογή λόγω υψηλού κόστους ενεργοποίησης και δυσκολιών κατά την αναγέννησή του και έτσι έχουν μελετηθεί ως εναλλακτικά προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους μια πληθώρα από γεωργικά υπολείμματα, βιομηχανικά παραπροϊόντα και φυσικά απαντώμενα υλικά. Γενικά, ένα προσροφητικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί ως "χαμηλού κόστους" αν απαιτεί λιγοστή επεξεργασία, είναι άφθονα διαθέσιμο στη φύση και σε μηδενικό ή μικρό κόστος και είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση πολλών και διαφορετικών ρύπων. [12, 86-88, 91-95]

1.5.1.1. Η χρήση λιγνιτικών τεφρών ως προσροφητικά υλικά

Σε αυτό το πλαίσιο διερευνάται και η πιθανή εφαρμογή της λιγνιτικής τέφρας στη διαχείριση αποβλήτων, για απευθείας χρήση ως προσροφητικό υλικό, κυρίως λόγω της χημικής της σύστασης και των φυσικών ιδιοτήτων της, όπως το πορώδες, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η ειδική επιφάνεια. Έρευνες επίσης, έχουν δείξει ότι ο περιεχόμενος άκαυστος άνθρακας κατέχει πολύ σημαντικό ρόλο στην ικανότητα προσρόφησης. [1, 22, 96-99]

Πιο συγκεκριμένα, η λιγνιτική τέφρα έχει δοκιμαστεί επιτυχώς για την απομάκρυνση ιόντων μετάλλων, με τα πλέον μελετημένα να είναι τα Ni, Cr, Pb, As, Cu, Cd, Zn και Hg, [21, 24, 100-110] αλλά έχει ερευνηθεί εκτενώς και για την απομάκρυνση διαφορετικών ειδών βαφών από υδατικά διαλύματα και λύματα. [21, 24, 111-127] Επιπλέον, έχει μελετηθεί η δυνατότητα που έχουν οι τέφρες να κατακρατούν ανόργανα ιόντα, όπως τα φωσφορικά, [24, 128-130] να προσροφούν οργανικούς ρυπαντές από την υδατική φάση, [22, 96, 131-138] όπως φαινολικές ενώσεις, φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, και να καθαρίζουν απαέρια από θειικές ενώσεις, NO_x, υδράργυρο και οργανικές ενώσεις. [24, 139-144] Ακόμη, ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση της δυνατότητας να αξιοποιηθεί λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα στον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων, επιτρέποντας τη συλλογή και πλήρη απομάκρυνση του πετρελαίου μέσω της μεταβολής μιας υγρής φάσης σε ημι-στερεή. [8, 12, 145-149]

Παράγοντες που επιδρούν στο φαινόμενο της προσρόφησης

Ως παράγοντες που επηρεάζουν γενικά το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούν να αναφερθούν συνθήκες εφαρμογής και μεταβλητές όπως:

- τα χαρακτηριστικά και η ποσότητα του προσροφητικού υλικού,

- η θερμοκρασία,

- η τιμή του pH,

- ο χρόνος επαφής με το προσροφητικό υλικό,

- οι αρχικές συγκεντρώσεις των ρύπων,

- η ύπαρξη ή μη άλλων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων που δρουν ανταγωνιστικά, κ.ά..

Η αποτελεσματικότητα της εφαρμογής όμως μπορεί να εξαρτάται και από άλλες πρακτικές και τεχνολογικές παραμέτρους, όπως το είδος της διεργασίας, ο τύπος και οι παράμετροι του μηχανολογικού εξοπλισμού (π.χ. είδος αντιδραστήρα) κλπ.

Ειδικότερα όσον αφορά στην εφαρμογή προσροφητικών υλικών από λιγνιτική τέφρα, από τους παραπάνω παράγοντες θα ξεχώριζε κανείς τα φυσικοχημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του υλικού, όπως η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, ο όγκος των μικρο- και μεσο-πόρων. Γι' αυτό το λόγο η εφαρμοσιμότητα και η συμπεριφορά της λιγνιτικής τέφρας ως προσροφητικό υλικό χαμηλού κόστους για επεξεργασία υγρών αποβλήτων εξαρτάται ισχυρά από την προέλευσή της και την πιθανή κατεργασία που έχει υποστεί.

Ιδιαίτερο ρόλο όμως κατέχει και η τιμή του pH του διαλύματος. Είναι γνωστό ότι η κατανομή του επιφανειακού φορτίου του προσροφητικού υλικού μπορεί να επηρεαστεί με τη μεταβολή του pH του διαλύματος, έτσι ώστε το υλικό να είναι είτε θετικά είτε αρνητικά φορτισμένο. Σαν αποτέλεσμα, σε ορισμένο pH μπορεί να ευνοείται η προσρόφηση κατιονικών, άρα θετικά φορτισμένων, χρωστικών από μια αρνητικά φορτισμένη προσροφητική επιφάνεια, και το αντίστροφο να συμβαίνει για μια ανιονική, άρα αρνητικά φορτισμένη, χρωστική. Αλλά και τα βαρέα μέταλλα εξαρτούν την προσρόφησή τους από το pH στο υδατικό μέσο. Σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών pH, η προσρόφηση των περισσότερων μετάλλων αυξάνεται με αύξηση του pH έως μια ορισμένη τιμή, και έπειτα μειώνεται με περαιτέρω αύξησή του. Έτσι, για κάθε μέταλλο υπάρχει μια ευνοϊκή περιοχή pH μέσα στην οποία παρατηρείται η μέγιστη προσρόφηση. [21, 22, 24, 88, 90, 91]

Τροποποίηση λιγνιτικών τεφρών για βελτίωση και ενίσχυση της εφαρμογής τους

Αν και σε πολλές από τις παραπάνω περιπτώσεις η αξιοποίηση της τέφρας εμφανίζει μεγάλο δυναμικό στην απομάκρυνση υγρών και αέριων ρύπων, αρκετοί ερευνητές επικεντρώνουν την έρευνά τους προς δυνατότητες επεξεργασίας της για μετατροπή της και βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης, αυξάνοντας έτσι την αξία της εφαρμογής. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω φυσικής και χημικής επεξεργασίας της τέφρας και πιο συγκεκριμένα, με συμβατικές χημικές, θερμικές ή υδροθερμικές κατεργασίες, με επεξεργασία μέσω μικροκυμάτων ή ακόμη και με συμμετοχή υπερήχων (ηχοχημεία – sonochemistry). [24, 86, 88, 150-

[152] Η κατεργασία μπορεί να γίνει με οξέα (π.χ HNO_3, HCl, H_2SO_4) αλλά και βάσεις (π.χ. NaOH), με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η χωρητικότητα προσρόφησης της τροποποιημένης τέφρας, εξαιτίας της μετατροπής που προκαλείται, όπως για παράδειγμα αύξηση της ειδικής επιφάνειας ή μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων των σωματιδίων. Είναι σαφές βέβαια οτι η προσροφητική ικανότητα που εμφανίζουν οι τροποποιημένες τέφρες εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και ποικίλει αναλόγως της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε και των συνθηκών που εφαρμόστηκαν. [24, 153-158]

Δεν θα πρέπει να παραληφθεί και η δυνατότητα χρήσης των λιγνιτικών τεφρών μαζί με άλλα υλικά προκειμένου να προκύψουν συνδυαστικές διεργασίες που εμφανίζουν βελτιωμένα αποτελέσματα. Σε αυτό το πλαίσιο μπορεί να ενταχθεί και η συνδυαστική δράση προσρόφησης/φωτοκατάλυσης, μέσω τροποποίησης λιγνιτικών τεφρών με κάποιον ημιαγωγό-καταλύτη, το οποίο αποτελεί και το αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας.

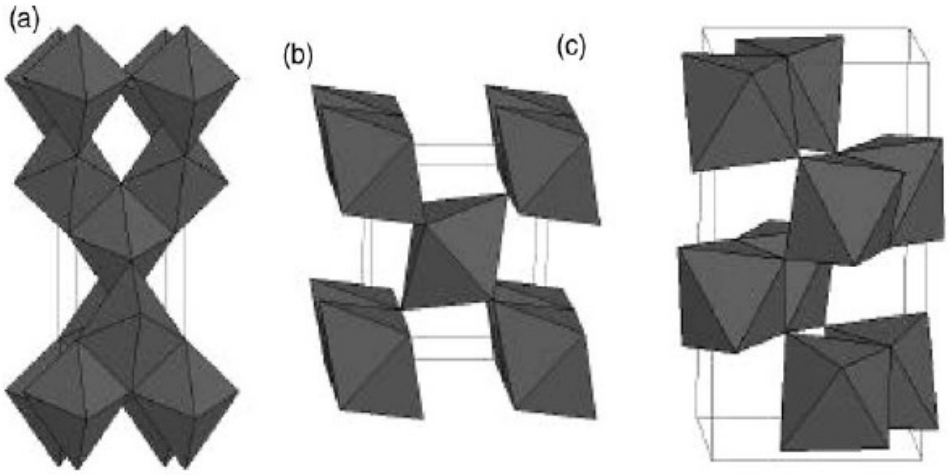
Μελλοντική έρευνα και προοπτικές

Όπως είναι φανερό, ο ρυθμός παραγωγής παραπροϊόντων καύσης άνθρακα δεν αναμένεται να μειωθεί ιδιαίτερα στο άμεσο μέλλον, ως αποτέλεσμα της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, από όσα αναφέρθηκαν διαπιστώνεται ότι έχει διερευνηθεί μεγάλο εύρος εφαρμογών και δυνατοτήτων αξιοποίησης των παραπροϊόντων αυτών, γεγονός που θα συμβάλει και στην ελαχιστοποίηση των ποσοτήτων που τελικώς απορρίπτονται. Παρόλα αυτά, πολλές εφαρμογές βρίσκονται ακόμη στα αρχικά στάδια εμπορευματοποίησης, αν όχι σε ερευνητικό στάδιο, επομένως χρειάζεται περαιτέρω πρόοδος προς την κατεύθυνση της βελτίωσης και υλοποίησής τους.

Κεφάλαιο 2. Το Διοξείδιο του Τιτανίου

2.1. Χαρακτηριστικά Διοξειδίου του Τιτανίου

Το Διοξείδιο του Τιτανίου (Titanium dioxide – TiO_2), ή αλλιώς τιτανία, ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Απαντάται στη φύση σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, τον ανατάση (anatase), το ρουτίλιο (rutile) και τον μπρουκίτη (brookite). Όλες οι δομές αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες, όπου στο κέντρο βρίσκεται το κατιόν του τιτανίου (Ti^{4+}) και το οποίο περιβάλλουν έξι ανιόντα οξυγόνου (O^{2-}). Ωστόσο, για κάθε δομή υπάρχει ξεχωριστή διευθέτηση στο χώρο καθώς ο τρόπος και οι γωνίες με τις οποίες συνδέονται μεταξύ τους οι αλυσίδες των οκταέδρων διαφοροποιούνται. Έτσι, στις δυο πρώτες και συνηθέστερες μορφές ανατάση και ρουτιλίου οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί ενώ ο μπρουκίτης κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα, όπως διακρίνεται και στην παρακάτω απεικόνιση (Εικόνα 2.1.). [5, 159-166]



Εικόνα 2.1. Κρυσταλλικές δομές του ανατάση (a), ρουτιλίου (b) και μπρουκίτη (c) [159]

Είναι φανερό πως οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή των τριών μορφών του TiO_2 προκαλούν αναπόφευκτα και διαφορές στην ενεργότητά τους και σε συγκεκριμένες ιδιότητες και γενικότερα χαρακτηριστικά. Από θερμοδυναμική άποψη, η πλέον σταθερή φάση είναι αυτή του ρουτιλίου. Ο ανατάσης και ο μπρουκίτης χαρακτηρίζονται ως μετασταθείς φάσεις και σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 800°C) μεταπίπτουν μη αντιστρεπτά στην κρυσταλλική φάση του ρουτιλίου. [5, 160, 162-164, 167]

Η δομή του TiO_2 προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d

τροχιακά του τιτανίου. Με βάση την ταξινόμηση των στερεών υλικών σύμφωνα με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, το TiO_2 είναι ημιαγωγός, και συγκεκριμένα n-τύπου, στον οποίο η αγωγιμότητα οφείλεται στη μετακίνηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, λόγω περίσσειας ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Το ενεργειακό διακενο, E_g, δηλαδή το πλάτος της ζώνης που χωρίζει τη ζώνη σθένους από τη ζωνη αγωγιμότητας, είναι 3.02 eV για το ρουτίλιο και 3.23 eV για τον ανατάση. [160, 163, 166-168]

Από χημική άποψη το συγκεκριμένο οξείδιο δεν αντιδρά με τα ορυκτά οξέα (ισχυρά ανόργανα οξέα), παρά μόνο με πυκνό θειϊκό οξύ, δεν επιδεικνύει διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες, ενώ σχηματίζει κολλοειδή διαλύματα στο νερό και στους πολικούς διαλύτες. [5, 167]

Γενικά το TiO_2 έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα και μπορεί να δράσει τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά Brønsted–Lowry (δότης ή δέκτης H^+), με αποτέλεσμα να ενυδατώνεται πολύ εύκολα. Καθώς το προσροφημένο νερό διασπάται, το υδροξύλιο σχηματίζει βασικές ομάδες Ti-OH και το πρωτόνιο όξινες $Ti\text{-}OH^+\text{-}Ti$. Οι ομάδες υδροξυλίου δρουν ως όξινες θέσεις κατά Lewis όταν βρεθούν σε επαφή με ενώσεις που διαθέτουν κενό ζεύγος ηλεκτρονίων. Ο βασικός κατά Lewis χαρακτήρας εκδηλώνεται σε επαφή με οργανικά οξέα.

$$Ti\text{-}OH + H^+ \rightarrow TiOH_2^+ \quad pKa = 4.95 \qquad (2.1.)$$

$$Ti\text{-}OH \rightarrow TiO^- + H^+ \quad pKa = 7.80 \qquad (2.2.)$$

Το ισοηλεκτρικό σημείο (pzc) του TiO_2 βρίσκεται σε pH=1⁄2(4.95+7.8) = 6.4, κατά συνέπεια, η επιφάνεια του TiO_2 σε pH μικρότερο του 6.4 είναι θετικά φορτισμένη λόγω της πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων. [5, 166, 167]

Το TiO_2 βρίσκεται συνήθως σε μορφή λευκής, χημικά και βιολογικά αδρανούς σκόνης, υψηλής σταθερότητας, η οποία είναι μη τοξική, φιλική προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους. Εκτός όμως από τη μορφή της σκόνης, το TiO_2 μπορεί να παρασκευαστεί και σε ποικίλες άλλες μορφολογίες, ακόμη και στην κλίμακα των νανομέτρων (νανοδομημένο TiO_2 σε μορφή νανοσωματιδίων, λεπτών υμενίων, υλικών με νανο-πόρους, νανοσωλήνων και νανοσυρμάτων, κ.ά.). [159, 162, 164, 166, 167]

Βιομηχανικά, το διοξείδιο του τιτανίου παρασκευάζεται με διάφορες μεθόδους μεταξύ των οποίων μπορεί να είναι κατεργασία ορυκτού ιλμενίτη (ilmenite), κατεργασία ή οξείδωση μεταλλικού τιτανίου, υδροθερμικές τεχνικές, μέθοδοι καταβύθισης, αλλά και τεχνικές παρασκευής από την αέρια φάση, κυρίως για λεπτά υμένια (π.χ. φυσική και χημική εναπόθεση ατμών, εναπόθεση μέσω ψεκασμού, κλπ). Για το μεγαλύτερο πλήθος εφαρμογών όμως, χρησιμοποιούνται διεργασίες σύνθεσης από την υγρή φάση, με την πλέον γνωστή μέθοδο αυτή της τεχνικής sol-gel. Οι διεργασίες υγρής φάσης υπερτερούν ως προς την απλότητά τους, το χαμηλό κόστος και τις συχνά χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με άλλες μεθόδους, ενώ επίσης έχουν τη δυνατότητα παραγωγής ομοιογενών υλικών, σχηματισμού πολύπλοκων γεωμετριών ή σύνθετων υλικών και ελέγχου της στοιχειομετρίας και της μορφολογίας. [5, 159, 167, 169-171]

Όπως είναι κατανοητό, τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει το TiO_2 κυρίως ως προς την

αδράνεια και σταθερότητά του, καθώς και το γεγονός ότι βρίσκεται και παρασκευάζεται με αφθονία, το έχουν καταστήσει εδώ και χρόνια ένα υλικό βασικό σε πολλές βιομηχανικές αλλά και σε καθημερινές και εμπορικές εφαρμογές. Η πλέον διαδεδομένη εφαρμογή του είναι η προσθήκη του σε μια ποικιλία προϊόντων ευρείας κατανάλωσης όπως βαφές, χρώματα και μελάνια, πλαστικά, χαρτί, υφάσματα, δέρμα, φαρμακευτικά και καλλυντικά προϊόντα (π.χ. επικαλύψεις δισκίων, οδοντόκρεμες, αλοιφές κ.ά.), ακόμη και τρόφιμα (E171/χρωστική), με σκοπό να τους παρέχει λευκό χρώμα και αδιαφάνεια. Επίσης, χρησιμοποιείται στις αντηλιακές κρέμες για απορρόφηση της UV ακτινοβολίας, ενώ λόγω του υψηλού δείκτη διάθλασης χρησιμοποιείται και σε αντιανακλαστικές επιστρώσεις σε φωτοβολταϊκά κελιά πυριτίου και σε πολλές οπτικές διατάξεις λεπτών υμενίων. Εφαρμόζεται επιπλέον ως αισθητήρας-ανιχνευτής αερίων και σε αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις, ενώ λόγω της βιοσυμβατότητας που εμφανίζει, είναι γνωστό και ως βιοϋλικό. [159, 162, 164, 172-174]

Το TiO_2 όμως, έχει χαρακτηριστεί και ως ένα πολλά ακόμη υποσχόμενο υλικό λόγω φωτοκαταλυτικών και άλλων φωτοεπαγόμενων ιδιοτήτων που εμφανίζει. Τα τελευταία χρόνια, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί σε αυτόν τον τομέα και η συνεχής έρευνα στοχεύει κυρίως σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

2.2. Γενική περιγραφή της διεργασίας της Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης

Λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις άλλες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων, η Ετερογενής Φωτοκατάλυση γνώρισε τεράστια ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία με αποτέλεσμα να γίνεται αντικείμενο μελέτης πληθώρας επιστημονικών άρθρων κάθε χρόνο. Σύμφωνα με τον κλάδο της Περιβαλλοντικής Χημείας, η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μία από τις καλούμενες Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs). [175-178]

Καθώς οι περιβαλλοντικοί νόμοι και κανονισμοί γίνονται ολοένα και πιο αυστηροί, η αναζήτηση νέων τεχνολογιών απορρύπανσης, φιλικών προς το περιβάλλον και εναλλακτικών των ήδη εφαρμοζόμενων, έχει αναδείξει τις AOPs ως τεχνικές πολύ ελκυστικές και ελπιδοφόρες για τον καθαρισμό αποβλήτων, αφού έχει αποδειχθεί ότι μέσω αυτών είναι δυνατή ακόμα και η πλήρης καταστροφή πολλών οργανικών ρύπων, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Πράγματι, σε αντίθεση με τις συμβατικές φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας υδάτων και υγρών αποβλήτων, στην περίπτωση των AOPs το πρόβλημα της ρύπανσης επιλύεται και δεν μεταφέρεται από τη μια φάση στην άλλη (η δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης αποτελεί βασικό μειονέκτημα των συμβατικών μεθόδων). [163, 175, 176, 179-181]

Συγκεκριμένα, οι AOPs είναι ικανές να αδρανοποιούν μια μεγάλη ποικιλία βλαβερών, τοξικών και μη βιοαποδομήσιμων οργανικών ενώσεων και να τις μετατρέπουν σε ακίνδυνες μορφές (CO_2, H_2O, ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα με κάποια μέθοδο χαμηλότερου κόστους. Έτσι, είναι ιδιαιτέρως χρήσιμες και μπορούν να δράσουν και συμπληρωματικά με

άλλες μεθόδους, είτε ως στάδιο προεπεξεργασίας πριν τη βιολογική επεξεργασία, είτε ως τελικό στάδιο επεξεργασίας (τριτοβάθμια επεξεργασία) για την ελαχιστοποίηση κάποιων τοξικών ενώσεων που ίσως εξακολουθούν να υπάρχουν. [92, 175, 176, 182-187]

Στις AOPs περιλαμβάνονται, ως επί το πλείστον, εκείνες οι τεχνολογίες που στηρίζονται στη χημική κατεργασία με ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες (O_3, H_2O_2) ή/και χρήση καταλυτών (π.χ. TiO_2) παρουσία ή απουσία πηγής ακτινοβολίας (π.χ. UV). Η επιλογή μιας μεθόδου έναντι μιας άλλης εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων και γενικεύσεις στην εφαρμογή τους δεν μπορούν να γίνουν. Κάθε περίπτωση διεργασίας και είδος αποβλήτου εξετάζεται ξεχωριστά βάσει των χαρακτηριστικών τους, των τελικών επιθυμητών ορίων, των οικονομικών δυνατοτήτων. [92, 163, 165, 176, 184]

Παρά τις διαφορετικές τεχνικές των AOPs, κοινό χαρακτηριστικό αποτελεί ο σχηματισμός και η χρήση πολύ ενεργών οξειδωτικών ριζών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH·). Οι τελευταίες διακρίνονται από πολύ ισχυρή οξειδωτική ικανότητα, αποτελούν μάλιστα το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο. Ως αποτέλεσμα, μπορούν να προσβάλλουν μη επιλεκτικά και να αποικοδομήσουν αποτελεσματικά και με ταχύ ρυθμό μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ρύπων ακόμη και ενώσεων που δεν μπορούν να οξειδωθούν με τη χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων όπως το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο. Ιδιαίτερη σημασία αποκτά η φωτοκαταλυτική οξείδωση, η οποία ξεχωρίζει για τη δυνατότητα ενεργοποίησης των καταλυτών για τη δημιουργία των ριζών με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, γεγονός που εξασφαλίζει τη σημαντική συμβολή μιας ανανεώσιμης πηγής (ηλιακή ενέργεια) στη διαδικασία αποκατάστασης και προστασίας του περιβάλλοντος. [175, 176, 183, 188, 189]

Η γενική αρχή της Φωτοκατάλυσης μπορεί να οριστεί, κατ' αναλογία με την κλασική κατάλυση, ως η επιτάχυνση χημικών αντιδράσεων υπό την παρουσία και δράση φωτοκαταλυτών, οι οποίοι απορροφούν φωτόνια και εμπλέκονται στους χημικούς μετασχηματισμούς των αντιδρώντων. [190-192]

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος, διακρίνονται σε ομογενείς και σε ετερογενείς. Στην ομογενή φωτοκατάλυση ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα. Τυπικό παράδειγμα ομογενούς φωτοκατάλυσης αποτελεί η μέθοδος Photo-Fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2/UV$), η οποία αναφέρεται στην εφαρμογή φωτισμού υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα σύστημα που πραγματοποιείται αντίδραση Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2). Στην αντίδραση Fenton χρησιμοποιείται ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, που είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για ένα μεγάλο φάσμα οργανικών ενώσεων.

Στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, η διεργασία είναι ετερογενής και οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια του φωτοκαταλύτη και των αντιδρώντων. Το πιο σημαντικό ίσως πλεονέκτημα σε σχέση με την ομογενή φωτοκατάλυση είναι η δυνατότητα διαχωρισμού, ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, γεγονός που συνεπάγεται αφενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφετέρου την αποφυγή της επιπλέον

επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους. Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα όμως, όπου συνυπάρχουν διαφορετικές ενώσεις, η ταχύτητα και αποτελεσματικότητα αλλοίωσής τους εξαρτάται από τις σχετικές συγγένειες προσρόφησής τους στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη. [175, 176, 193]

Από την πρωτοποριακή εργασία των Fujishima και Honda, οι οποίοι το 1972 [194] χρησιμοποιώντας μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα πέτυχαν φωτοχημική διάσπαση του νερού παρουσία TiO_2, μέχρι σήμερα, η ετερογενής φωτοκατάλυση με εφαρμογή διαφόρων ημιαγωγών έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Η βασική αρχή στηρίζεται στη φωτοδιέγερση του ημιαγωγού, η οποία επιτυγχάνεται κατά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ενέργεια φωτονίου μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. [191, 195, 196]

Μεγάλη σημασία έχει η ικανότητα του φωτοκαταλύτη να προσροφά τα αντιδρώντα και ταυτόχρονα να απορροφά αποτελεσματικά φωτόνια. Τόσο οι φυσικές, όσο και οι φυσικοχημικές και ηλεκτρονικές του ιδιότητες αποτελούν παραμέτρους που επηρεάζουν σημαντικά τη δραστικότητα ενός συστήματος, ωστόσο κάποια γενικότερα κριτήρια επιλογής ημιαγωγού για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι η απορρόφηση σε μεγάλο εύρος του φάσματος της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η ευκολία παρασκευής του, η φωτοσταθερότητά του, η βιολογική και χημική αδράνειά του, η μη τοξικότητά του και το χαμηλό του κόστος. Ανάμεσα στους ημιαγώγιμους καταλύτες που έχουν ως επί το πλείστον χρησιμοποιηθεί (ZnO, ZnS, Fe_2O_3, CdS, CeO_2, WO_3, $SrTiO_3$, SnO_2 και TiO_2), το TiO_2 ξεχωρίζει ως ο πλέον μελετημένος και κοντά στο να θεωρηθεί ο ιδανικός. [165, 166, 175, 191, 197- 199]

2.3. Εφαρμογή του TiO_2 στη φωτοκατάλυση

2.3.1. Εισαγωγή

Η εφαρμογή του διοξειδίου του τιτανίου ως αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης σε ποικίλες σημαντικές αντιδράσεις και σε μεγάλη κλίμακα οφείλεται στα καλά χαρακτηριστικά που εμφανίζει ως υλικό, στην καλή απόδοση που παρουσιάζει και στη δυνατότητα εύκολης σύνθεσης και παραγωγής του, τόσο στη βιομηχανία μαζικά, όσο και στο εργαστήριο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τύπους και μορφές, από σκόνη και κολλοειδείς διασπορές σε υγρή φάση έως σε ακινητοποιημένη μορφή και σε επικαλύψεις σε διάφορα υποστρώματα επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίησή του. Ως εκ τούτου, και το πεδίο των πιθανών εφαρμογών του στη φωτοκαταλυτική τεχνολογία είναι πολύ ευρύ. [200-201]

Από τις τρεις κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 υψηλότερη φωτοδραστικότητα στην πλειοψηφία των αντιδράσεων εμφανίζει ο ανατάσης και ακολουθεί το ρουτίλιο. Η διαφορά οφείλεται στο ενεργειακό χάσμα, το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, είναι 3.2eV για τον ανατάση και 3.0 eV για το ρουτίλιο, καθώς και στα χαρακτηριστικά της δομής τους. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις όπου έχει εμφανιστεί όμοια φωτοδραστικότητα των δύο

φάσεων, ή ακόμα και μεγαλύτερη για το ρουτίλιο, ενώ υπάρχουν μελέτες που υποστηρίζουν ότι μίγμα ανατάση (70–75%) και ρουτιλίου (30–25%) είναι περισσότερο δραστικό από καθαρό ανατάση. Οι διαφοροποιήσεις των αποτελεσμάτων μπορεί να οφείλονται στην επίδραση και συνύπαρξη ποικίλων συνθηκών και παραγόντων, όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή μεγέθους πόρων, το κρυσταλλικό μέγεθος, η μέθοδος παρασκευής, ή ο τρόπος με τον οποίο εκφράζεται η δραστικότητα. Πάντως, σε πλήθος εφαρμογών φωτοκατάλυσης χρησιμοποιείται το εμπορικά διαθέσιμο προϊόν Degussa P-25, αποτελούμενο από φάσεις ανατάση και ρουτιλίου σε αναλογία περίπου 3:1, με συμπεριφορά συχνά πιο ενεργή και από τις δύο καθαρές μορφές. Η τιτανία Degussa P-25 συνήθως αποτελεί και το σημείο αναφοράς για συγκρίσεις φωτοδραστικότητας με άλλους νέους παρασκευασμένους φωτοκαταλύτες. [159, 164, 202, 203]

Είναι ενδιαφέρον πάντως να σημειωθεί, ότι η φωτοκατάλυση με διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί ένα από τα καλύτερα παραδείγματα για το πώς μέσα σε λίγα χρόνια η βασική επιστημονική γνώση μπορεί να εξελιχθεί σε έναν τεχνολογικό τομέα και να δημιουργήσει ένα νέο βιομηχανικό πεδίο. [204]

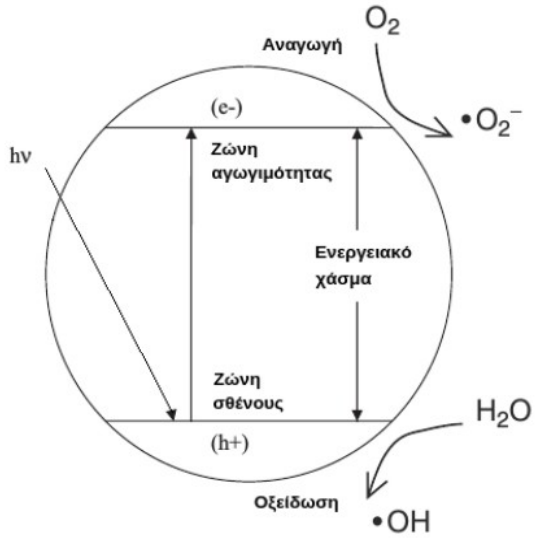
2.3.2. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης TiO_2

Το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης ξεκινά με την ακτινοβόληση του ημιαγωγού-καταλύτη. Τότε προκαλείται διέγερση ηλεκτρονίων (e^-) στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές (h^+). Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι η ενέργεια των φωτονίων (hν) να είναι μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος (E_g) του ημιαγωγού. Συγκεκριμένα για το διοξείδιο του τιτανίου η δράση αυτή περιγράφεται ως

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \qquad (2.3.)$$

Τα φωτοεπαγόμενα, όπως ονομάζονται, ζεύγη ηλεκτρόνιων και οπών διαχωρίζονται αποτελεσματικά και στη συνέχεια μπορούν είτε να μεταφερθούν προς την επιφάνεια του ημιαγωγού συμμετέχοντας σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, είτε να παγιδευτούν, είτε να επανασυνδεθούν αποδίδοντας ταυτόχρονα θερμότητα.

Η επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων αποτελεί μεγάλο περιορισμό στην φωτοκατάλυση με χρήση ημιαγωγών καθώς μειώνει τη συνολική αποτελεσματικότητα. Διευκολύνεται δε, με την ύπαρξη ακαθαρσιών, ελαττωμάτων και άλλων παραγόντων που εισάγουν ατέλειες είτε επιφανειακά είτε εσωτερικά στον κρύσταλλο. Όταν όμως οι φορείς μετακινηθούν στην επιφάνεια, οι οπές, ως οξειδωτικοί φορείς, θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια-δότες προκαλώντας την οξείδωσή τους, ενώ ταυτόχρονα τα ηλεκτρόνια, ως αναγωγικοί φορείς, θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια-δέκτες προκαλώντας την αναγωγή τους. [162, 164, 166, 168, 176, 178, 193, 205-207]



Εικόνα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση της φωτοδιέγερσης του ημιαγωγού – καταλύτη και των αντιδράσεων οξείδωσης – αναγωγής

Έτσι, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.2. η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα της οπής, της επιτρέπει να οξειδώσει μόρια νερού, που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου:

$$H_2O + h^+ \rightarrow OH\cdot + H^+ \qquad (2.4.)$$

Αντίστοιχα, το μοριακό οξυγόνο μπορεί να δράσει ως δέκτης ηλεκτρονίων και να αναχθεί από το διεγερμένο στη ζώνη αγωγιμότητας ηλεκτρόνιο, ως:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2\cdot^- \qquad (2.5.)$$

Οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Αυξανομένου του χρόνου ακτινοβόλησης οι οργανικές ενώσεις αποικοδομούνται μέσω αρκετών σταδίων στα αντίστοιχα ενδιάμεσα και εν τέλει γίνεται ανοργανοποίησή τους προς τελικά προϊόντα διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ανόργανα ιόντα (από πιθανά ετεροάτομα). [166, 167, 178, 207-209]

Κινητική ανάλυση φωτοκαταλυτικής δράσης

Η κινητική σε μια χημική αντίδραση δίνει πολύ σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ταχύτητα και το μηχανισμό με τον οποίο γίνεται η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Γενικότερα, η κινητική ανάλυση έχει ως αντικείμενο τον πειραματικό προσδιορισμό της ποσότητας μιας ουσίας (συνήθως συγκέντρωση) ως συνάρτηση του χρόνου. Θεωρητικά, ο ρυθμός μιας αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί είτε με βάση την απομάκρυνση και την ελάττωση κάποιου αντιδρώντος, είτε με την εμφάνιση και αύξηση κάποιου προϊόντος.

Πρακτικά ο υπολογισμός βασίζεται στην ιδιότητα που μετράται πιο εύκολα και μπορεί να είναι το χρώμα, η συγκέντρωση, το βάρος κλπ. Στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, αν το σύστημα περιλαμβάνει για παράδειγμα κάποια χρωστική, συνήθως η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ορίζεται με το ρυθμό αποχρωματισμού του διαλύματος μέσω της καταγραφής της απορρόφησης του χρώματος με φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους (UV – Vis). [181, 210, 211]

Πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι το κινητικό μοντέλο Langmuir–Hinshelwood (L-H) είναι το πιο κοινό για να περιγράψει διεργασίες ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης διαφόρων οργανικών ρύπων. Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση του φωτοκαταλύτη με το φως αλλά προϋποθέτει τη φυσική προσρόφηση των μορίων – στόχων, δηλαδή του ρύπου, στην επιφάνεια του ημιαγωγού – καταλύτη.

Το μοντέλο L-H εκφράζει την ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ως

$$r = -(dC/dt) = kKC/(1+KC) \qquad (2.6.)$$

όπου το r αντιπροσωπεύει το ρυθμό οξείδωσης του αντιδρώντος ρύπου (π.χ. της χρωστικής) (mg/L min), το C τη συγκέντρωση του ρύπου (mg/L), το t τον χρόνο ακτινοβόλησης, το k τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (mg/L min) και το K τη σταθερά προσρόφησης του αντιδρώντος ρύπου (L/mg).

Στην περίπτωση που η αρχική συγκέντρωση του ρύπου (Co) είναι πολύ χαμηλή (mM), η παραπάνω σχέση μπορεί να απλοποιηθεί σε μια φαινόμενη πρώτης τάξης εξίσωση

$$\ln (Co/C) = kKt = k_{app}\, t \qquad (2.7.)$$

όπου k_{app} η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης πρώτης τάξης (min^{-1}). Η γραφική παράσταση ln(Co/C) συναρτήσει του χρόνου απεικονίζει μια ευθεία, η κλίση της οποίας ισούται με το k_{app}. Γενικά, η κινητική πρώτης τάξης είναι κατάλληλη για όλο το εύρος συγκεντρώσεων έως μερικά ppm και αρκετές μελέτες δικαιολογημένα έχουν προσαρμόσει ικανοποιητικά τα δεδομένα τους σε αυτό το μοντέλο. [167, 179, 212-215]

2.3.3. Παράγοντες επίδρασης στην απόδοση της διεργασίας

Η απόδοση του διοξειδίου του τιτανίου, η ταχύτητα και ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επηρεάζονται από ένα πλήθος παραμέτρων που σχετίζονται τόσο με τον ίδιο το φωτοκαταλύτη, όσο και με τις λειτουργικές συνθήκες και τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε εφαρμογής.

Αρχικά, οι φυσικοχημικές και μορφολογικές ιδιότητες του φωτοκαταλύτη έχουν πολύ μεγάλη επίδραση, και παρά τον τεράστιο αριθμό μελετών της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του TiO_2 συναρτήσει των δομικών χαρακτηριστικών του, η εξάρτηση από αυτά δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Γενικά όμως, εκτός από τη μορφή στην οποία χρησιμοποιείται το TiO_2 (ανατάσης ή ρουτίλιο), άλλοι παράγοντες που είναι γνωστό ότι επηρεάζουν αφορούν

στο πορώδες, το βαθμό κρυσταλλικότητας, τις διαστάσεις – μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων. Πράγματι, η ποιότητα των κρυστάλλων και η απουσία ατελειών βοηθάει στην αποφυγή επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών. Όσον αφορά στο μέγεθος των σωματιδίων, η φωτοκατάλυση με TiO_2 ακολουθεί γενικά τις αρχές των κλασικών ετερογενών καταλυτικών διεργασιών, όπου η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων επιφέρει αύξηση της ειδικής επιφάνειας, η οποία μεταφράζεται σε αύξηση των διαθέσιμων ενεργών κέντρων στην επιφάνεια άρα και σε ενίσχυση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού. [162, 213, 216-219]

Μία ακόμη παράμετρος που σχετίζεται με τον καταλύτη είναι η συγκέντρωσή του. Στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, έχει βρεθεί ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, η φωτοαποικοδόμηση αυξάνεται αναλογικά. Ωστόσο, με αύξηση πάνω από ένα συγκεκριμένο όριο συγκέντρωσης φωτοκαταλυτικών σωματιδίων, η δραστικότητα και η απόδοση εξασθενούν, καθώς τα σωματίδια συσσωματώνονται, η ακτινοβολία δεν διεισδύει στο σύστημα αλλά διασκορπίζεται και επομένως η ροή φωτονίων στο μίγμα είναι φτωχή. Η συσσωμάτωση επιπλέον, επιφέρει μείωση της διαθέσιμης καταλυτικής επιφάνειας. Ως εκ τούτου, σε κάθε φωτοκαταλυτική εφαρμογή που χρησιμοποιείται αντιδραστήρας με καταλυτικά σωματίδια πρέπει να καθορίζεται η βέλτιστη εκείνη συγκέντρωση καταλύτη όπου όλα τα σωματίδια θα ακτινοβολούνται, θα αποφεύγεται η περίσσεια κατανάλωσή τους και θα εξασφαλίζεται η ολική απορρόφηση των αποτελεσματικών φωτονίων. Αυτή η τιμή μεταξύ άλλων εξαρτάται από τη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας του φωτοαντιδραστήρα. [179, 189, 205, 214, 220]

Κάτι ανάλογο συμβαίνει και κατά τη χρήση ακινητοποιημένου TiO_2. Στην περίπτωση αυτή, η αντίστοιχη παράμετρος της συγκέντρωσης είναι το πάχος των υμενίων και ο αριθμός των στρώσεων στο υπόστρωμα. Εφόσον το υμένιο είναι πορώδες, η διεπιφάνεια αυξάνεται αναλογικά με το πάχος του καταλύτη, συνεπώς υμένια μεγάλου πάχους ευνοούν την καταλυτική οξείδωση. Από την άλλη πλευρά, αυξανομένου του πάχους, αυξάνεται και η αντίσταση στη μεταφορά μάζας στο εσωτερικό, τόσο για τα οργανικά είδη που πρόκειται να αποικοδομηθούν, όσο και για τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Το γεγονός αυτό αυξάνει τις πιθανότητες επανασύνδεσης των ζευγών και επομένως μειώνεται η απόδοση της διεργασίας. Η βέλτιστη διάσταση του φωτοκαταλυτικού υμενίου εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους, όπως το εύρος μηκών κύματος της ακτινοβολίας, τα φυσικά και οπτικά χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου υλικού και την τεχνική εναπόθεσης του φωτοκαταλύτη. [159, 205]

Όσον αφορά στις υπόλοιπες λειτουργικές παραμέτρους του φωτοκαταλυτικού συστήματος, αυτές περιλαμβάνουν το είδος και την αρχική συγκέντρωση των ρύπων, το μήκος κύματος και την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που είναι και η πηγή ενέργειας της δράσης, το χρόνο επαφής των ρύπων με το φωτοκαταλύτη, τη θερμοκρασία, τις συνθήκες ανάδευσης και την υγρασία για την περίπτωση αντιδράσεων στην αέρια φάση. Επιπλέον, τη διεργασία μπορεί να επηρεάσει η παρουσία άλλων χημικών ειδών ή ενώσεων στο σύστημα, παράμετρος πολύ σημαντική καθώς τα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν διάφορα ανόργανα ιόντα που μπορεί είτε να καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου,

είτε να επηρεάζουν έντονα την προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη. [159, 175, 176, 213]

Σημαντική είναι επίσης η παρουσία και η συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού οξυγόνου, ιδιαιτέρως σε αντιδράσεις που σχετίζονται με εφαρμογές περιβαλλοντικού καθαρισμού. Ο ρόλος του είναι θεμελιώδης, όπως περιγράφηκε και στο μηχανισμό της φωτοκατάλυσης, καθώς εξασφαλίζει την παγίδευση των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και παρεμποδίζει την ταχεία επανασύνδεσή τους με τις θετικές οπές. Ταυτόχρονα, η παροχή του οξυγόνου συντελεί στην ανάδευση και παρέχει την απαραίτητη ενέργεια για να διατηρηθούν αιωρούμενα τα σωματίδια του καταλύτη. Επιπλέον, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την πλήρη ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων, ενώ δεν δρα ανταγωνιστικά στην προσρόφηση έναντι των άλλων αντιδρώντων, εφόσον η οξείδωση και η αναγωγή λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικό σημείο. Θετική επίδραση στην απόδοση της διεργασίας μπορεί να έχει και η συμπληρωματική προσθήκη άλλων μέσων οξείδωσης ικανών να παγιδεύσουν πιο αποτελεσματικά τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια και να ελαττώσουν περαιτέρω τη δράση της επανασύνδεσης. [159, 189, 205, 221, 222]

Ίσως πιο σημαντική και από τις παραπάνω λειτουργικές παραμέτρους που επηρεάζουν το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι το pH του υγρού μέσου, όπως άλλωστε αναφέρθηκε και κατά την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης στο Κεφάλαιο 1. Η ερμηνεία της δράσης του παράγοντα αυτού είναι ιδιαίτερα δύσκολη διαδικασία καθώς επιδρά μέσω πολλαπλών ρόλων και μεταξύ άλλων καθορίζει τις ιδιότητες επιφανειακού φορτίου του φωτοκαταλύτη, το βαθμό υδροφοβικότητας, την έκταση των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, το καθαρό φορτίο των ρύπων και την ποσότητα των ριζών υδροξυλίου ο σχηματισμός των οποίων ευνοείται σε αλκαλικό περιβάλλον. [179, 213, 214, 220, 223]

Ο κυριότερος τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται η φωτοκαταλυτική διεργασία με τις αλλαγές του pH σχετίζεται με την προσρόφηση των μορίων – στόχων στην επιφάνεια του καταλύτη, το σπουδαιότερο στάδιο του φαινομένου. Για τιμές pH υψηλότερες του ισοηλεκτρικού σημείου (pzc) του TiO_2 (≈ 6.5 αλλά μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τον τρόπο και τις συνθήκες παρασκευής), η επιφάνειά του φορτίζεται αρνητικά οπότε ευνοείται η προσρόφηση των θετικά φορτισμένων μορίων. Το αντίθετο συμβαίνει για τιμές pH χαμηλότερες του pzc, δηλαδή η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά, και βαθμιαία αναπτύσσεται ηλεκτροστατική ελκτική δύναμη με τις αρνητικά φορτισμένες ουσίες. Στο δε σημείο μηδενικού φορτίου, εξ’αιτίας της απουσίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων, η αλληλεπίδραση μεταξύ του καταλύτη και του ρύπου είναι ελάχιστη. Ως εκ τούτου, αναλόγως των ιδιοτήτων του οργανικού ρύπου, μια μεταβολή της τιμής του pH μπορεί να έχει θετική ή αρνητική επίδραση στην ταχύτητα της οξείδωσης. Όσον αφορά για παράδειγμα ρύπους – χρωστικές, σε υψηλές τιμές pH, στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του καταλύτη ευνοείται η προσρόφηση κατιονικών ειδών, και το αντίστροφο. [175, 176, 214, 220, 223-226]

Γίνεται κατανοητό ότι η πολυπλοκότητα της επίδρασης του pH αλλά και των υπόλοιπων παραμέτρων στη διαδικασία αποικοδόμησης, απαιτεί, προκειμένου να διασφαλιστεί η αποτελεσματικότητα σε μια πραγματική εφαρμογή, προσδιορισμό του βέλτιστου εύρους

λειτουργίας, αλλά και λεπτομερή ανάλυση που θα λαμβάνει υπόψιν όχι μόνο τις αρχικές συνθήκες αλλά και όλες τις ενδιάμεσες ενώσεις που παράγονται στην πορεία. [205, 213]

2.3.4. Μέθοδοι αύξησης της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του TiO_2 και βελτίωσης της εφαρμογής του

Όλες αυτές οι παράμετροι που αναφέρθηκαν είναι απαραίτητο να ελεγχθούν και να ρυθμιστούν, ωστόσο, η βελτιστοποίησή τους ενώ είναι αναγκαία συνθήκη, συχνά δεν είναι και ικανή για να επιτευχθεί ικανοποιητική απόδοση και αποτελεσματικότητα στη φωτοκαταλυτική διεργασία. Αυτό συμβαίνει διότι το διοξείδιο του τιτανίου, παρά τα πλεονεκτήματα και την ευρεία χρήση του, έχει και δύο σημαντικά μειονεκτήματα. Χαρακτηρίζεται από γρήγορη επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων – οπών και επιπλέον, το ενεργειακό του χάσμα θεωρείται υψηλό. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της απορρόφησης ακτινοβολίας μόνο στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος (μήκος κύματος < 390 nm) που αποτελεί ποσοστό μικρότερο του 5% της ηλιακής ακτινοβολίας. [213, 227-229]

Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια οι επιστημονικές προσπάθειες που διεξάγονται σχετικά με τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά της τιτανίας επικεντρώνονται στη βελτίωση τόσο του διαχωρισμού των φορτίων όσο και της απόκρισης του ημιαγωγού στην ορατή περιοχή του φάσματος και στην άφθονη ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τροποποίηση της επιφάνειας του TiO_2 η οποία περιλαμβάνει είτε εμπλουτισμό του TiO_2 με μεταλλικά ιόντα ή ετεροάτομα, είτε με ευαισθητοποίηση του καταλύτη από κάποια χρωστική, είτε με μετατροπή της καταλυτικής επιφάνειας μέσω κάποιας προκατεργασίας ή επικάλυψης με άλλους ημιαγωγούς ή μέταλλα για καλύτερη μεταφορά του φορτίου. Στην περίπτωση επιπλέον, των λεπτών υμενίων, μια άλλη προσέγγιση που έχει αναφερθεί για βελτίωση της δραστικότητας του TiO_2 είναι η τροποποίηση της μορφολογίας για αύξηση του πορώδους και της τραχύτητας της επιφάνειας. [162, 213, 230-232]

Αναλυτικότερα λοιπόν, ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στη χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος του διοξειδίου του τιτανίου. Είναι γνωστό ότι οι οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός υλικού καθορίζονται και εξαρτώνται άμεσα από τη χημική του σύσταση, τη διάταξη των ατόμων, την τάξη μεγέθους των σωματιδίων του υλικού. Η χημική σύσταση του TiO_2 μπορεί να μεταβληθεί και σε αυτό το πλαίσιο έχει ερευνηθεί εκτεταμένα η δυνατότητα εισαγωγής και εμπλουτισμού του ημιαγωγού (doping) με διάφορα στοιχεία, είτε για ενίσχυση της απόκρισης σε μεγαλύτερο εύρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, είτε για αποτροπή της αντίδρασης επανασύνδεσης. [164, 174, 224, 228, 233]

Έχουν μελετηθεί διάφορα μέταλλα (π.χ. Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Ru, Au, Ag, Pt, V, Mo, W κ.ά.), αμέταλλα (π.χ. N, C, P, S, B, I, F κ.ά.) ακόμη και συνδυασμοί μεταξύ τους (π.χ. co-doping N–F, N–S, B–C) για συνεργατικά αποτελέσματα. [161, 162, 168, 201, 228, 229, 233-241] Ιδιαίτερα για τον εμπλουτισμό με Fe^{+3}, έχει βρεθεί σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σε σχέση με το μη τροποποιημένο TiO_2. Η εισαγωγή του στο πλέγμα είναι

εύκολη λόγω της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με το Ti^{4+} και επιπλέον, τα ιόντα σιδήρου έχουν σημαντική επίδραση στο χρόνο επανασύνδεσης. Εκτός από την ιοντική ακτίνα άλλο κριτήριο επιλογής στοιχείων είναι η δυνατότητα απορρόφησής τους στο ορατό, ενώ θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν και ο τρόπος παρασκευής. Τεχνικές που έχουν ερευνηθεί περιλαμβάνουν μεθόδους sol-gel, υδρόλυσης, συγκαταβύθισης, εμφύτευσης ιόντων, ενώ το doping με αμέταλλα συνήθως περιλαμβάνει θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες ή υδροθερμική κατεργασία μεγάλης διάρκειας. [159, 160, 162, 201, 208, 224, 242]

Ο μηχανισμός με τον οποίο η τροποποίηση με εισαγωγή μεταλλικών κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα της τιτανίας βελτιώνει τη φωτοδραστικότητα του ημιαγωγού σχετίζεται με το σχηματισμό πρόσθετων ενεργειακών επιπέδων μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από μία από αυτές τις νέες στάθμες προς τη ζώνη αγωγιμότητας απαιτεί χαμηλότερη ενέργεια φωτονίου, επομένως η φωτοδιέγερση μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε μεγαλύτερο μήκος κύματος που αντιστοιχεί στην ορατή ακτινοβολία. Ο δεύτερος τρόπος δράσης των μεταλλοκατιόντων αφορά το ρόλο τους ως παγίδες ηλεκτρονίων που, δεσμεύοντας τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια και εμποδίζοντας την επανασύνδεσή τους με τις θετικές οπές, τελικώς ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση. [160, 168, 208, 233, 243]

Παρόλα αυτά, αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι όταν η πρόσμιξη του στοιχείου ξεπερνά ένα συγκεκριμένο όριο, τα μεταλλικά ιόντα μετατρέπονται σε κέντρα επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων ζευγών το οποίο είναι επιζήμιο για τη φωτοκαταλυτική δράση. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μόνο αν τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι θετικές οπές μεταφερθούν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Αυτό σημαίνει ότι τα μεταλλικά ιόντα θα πρέπει να εισαχθούν κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη προκειμένου να επιτρέψουν αποτελεσματική μεταφορά του φορτίου. Το αν η μεταλλική πρόσμιξη βρίσκεται εσωτερικά στο πλέγμα ή στην επιφάνεια του TiO_2 εξαρτάται από τη διαδικασία παρασκευής (ποσότητα, ομοιογένεια μεταλλοκατιόντων) και τη θερμοκρασία κατεργασίας η οποία επηρεάζει τη διάχυση των ιόντων στο πλέγμα. Σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται η διάχυση λόγω της μεγάλης ενέργειας που αποκτούν τα άτομα. [160, 233, 243]

Όσον αφορά στην περίπτωση που ο εμπλουτισμός του διοξειδίου του τιτανίου γίνεται από μη μεταλλικά στοιχεία, τα ανιόντα αντικαθιστούν τα άτομα του οξυγόνου στο πλέγμα και το υλικό που σχηματίζεται έχει τροποποιημένες οπτικές ιδιότητες και διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από αυτά του TiO_2. Δημιουργούνται νέες επιφανειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2, οι οποίες βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού και οδηγούν σε σημαντική μείωση του ενεργειακού χάσματος. Σε αντίθεση με τα μεταλλοκατιόντα, είναι λιγότερο πιθανό να σχηματιστούν κέντρα επανασύνδεσης και επομένως η πρόσμιξη με ανιόντα μπορεί να ενισχύει πιο αποτελεσματικά τη φωτοδραστικότητα. [160, 164, 224]

Η δεύτερη μεθοδολογία που επιφέρει ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη στην ορατή ακτινοβολία είναι η φωτοευαισθητοποίησή του (photosensitization). Σε αντίθεση με την άμεση φωτοκαταλυτική αντίδραση όπου η φωτοδιέγερση λαμβάνει χώρα στον καταλύτη και

ο ίδιος μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου-στόχου, στην ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση η αρχική φωτοδιέγερση εμφανίζεται σε ένα ροφημένο μόριο, το οποίο στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τη θεμελιώδη κατάσταση του καταλυτικού υποστρώματος. Η μέθοδος στηρίζεται στην προσθήκη ενός ευαισθητοποιητή πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 και στην κλασική περίπτωση συμβαίνει μέσω οργανικών χρωστικών ενώσεων (dye-sensitizers). Σημειώνεται ότι οι χρωστικές απορροφούν στο ορατό μέσω των χαρακτηριστικών χρωμοφόρων ομάδων τους. Απορροφώντας ορατή ακτινοβολία η χρωστική, μεταβαίνει από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση. Κατόπιν, πραγματοποιείται μεταφορά του ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη χρωστική στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2. Ωστόσο, αυτή η μεταφορά συνήθως εξαρτάται ισχυρά από την ικανότητα προσρόφησης των μορίων της χρωστικής και μπορεί να εξασθενίσει σημαντικά εξαιτίας ανταγωνιστικής προσρόφησης από άλλα συνυπάρχοντα χημικά είδη στο διάλυμα. [159, 163, 181, 208, 224, 227, 231, 244]

Αξιοποίηση της ορατής περιοχής του φάσματος μπορεί να γίνει επιπλέον με την επαφή δύο ημιαγωγών με διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα για τις αντίστοιχες ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Πρόκειται για μια προσέγγιση με την οποία επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερος διαχωρισμός των φορέων, αυξημένος χρόνος ζωής τους και ενισχυμένη διεπιφανειακή μεταφορά του φορτίου στις προσροφημένες ουσίες. Με αυτές τις σύνθετες ετεροδομές μπορεί επιπρόσθετα να υπάρχει συνεργασιμότητα των δύο μερών, όπου για παράδειγμα θα εμφανίζεται αποδοτικός διαχωρισμός ταυτόχρονα με βελτίωση της φωτοσταθερότητας ή άλλα επιθυμητά χαρακτηριστικά απαραίτητα για την εκάστοτε εφαρμογή. [159, 168, 227]

2.3.5. Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές TiO_2

Η τεχνολογία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης αναπτύσσεται ταχύτατα στην περιβαλλοντική επιστήμη, και σήμερα, όπου το πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι πολύ σοβαρό, οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες εφαρμόζονται με αυξανόμενο ρυθμό. Οι περιβαλλοντικές φωτοκαταλυτικές εφαρμογές του TiO_2 (τροποποιημένου ή μη) μπορούν γενικότερα να κατηγοριοποιηθούν στον καθαρισμό του αέρα, στην επεξεργασία υδάτων/υγρών αποβλήτων και στις αυτο-καθαριζόμενες επιφάνειες. [162, 204]

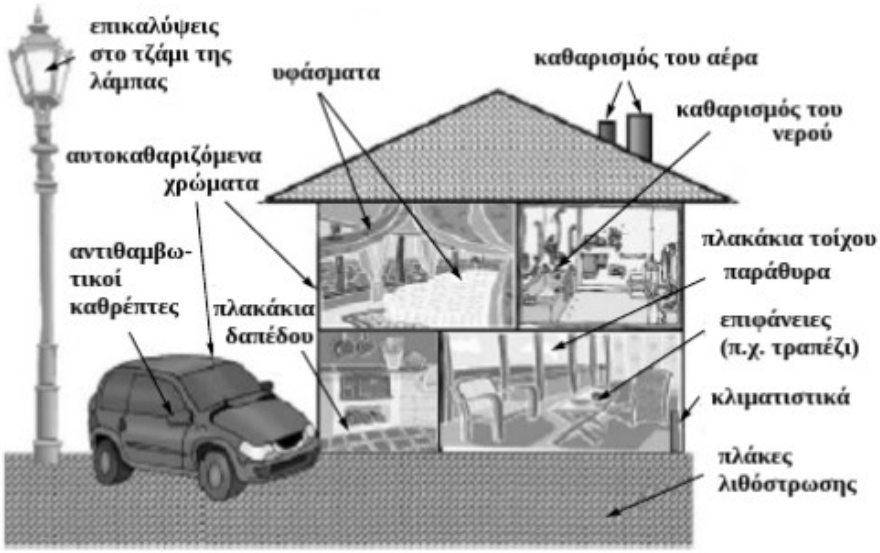
Ειδικότερα, οι διεργασίες επεξεργασίας υδάτων και υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, διεργασίες αποχρωματισμού και απολύμανσης, καθαρισμό του νερού από διάφορες διαδικασίες και εγκαταστάσεις, επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων για περιορισμό τοξικών ενώσεων, κ.ά.. [162, 201, 245-249] Το φάσμα ενώσεων για τις οποίες έχει ενδιαφέρον η μέθοδος είναι πολύ πλατύ και αφορά κυρίως στην αποικοδόμηση και καταστροφή διάφορων οργανικών ενώσεων στην υδατική φάση, χρωστικών, [214, 250-263] φυτοφαρμάκων [212, 264-265] και εντομοκτόνων, φαρμακευτικών ουσιών [199, 266-269] και ενώσεων που προέρχονται από καλλυντικά προϊόντα, αλειφατικών και αρωματικών ενώσεων, επιφανειοδραστικών ουσιών, βακτηριδίων και ιών, κλπ. [160, 174, 270-280]

Το TiO_2 επιπλέον δρα φωτοκαταλυτικά σε ατμοσφαιρικούς αέριους ρύπους στο αστικό περιβάλλον όπως είναι τα οξείδια του αζώτου NO_X, οι αέριοι πτητικοί υδρογονάνθρακες (Volatile Organic Compounds, VOCs), ενώ διάφορες εφαρμογές αφορούν καθαρισμό του αέρα με πρόσθετα ή επικαλύψεις τιτανίας σε εξωτερικούς τοίχους, σκεπές, δομικά υλικά, δρόμους, πεζοδρόμια, μεγάλες κατασκευές κλπ. [159, 162, 209, 281-285] Η εφαρμογή μπορεί να επεκταθεί και σε εσωτερικούς χώρους, καθώς το διοξείδιο του τιτανίου έχει τη δυνατότητα να καταπολεμά και να απομακρύνει οσμές αλλά και βακτήρια και ιούς λόγω της αντιμικροβιακής του (self-sterilizing, antibacterial) δράσης. Για αυτό το σκοπό έχουν αναφερθεί εφαρμογές φωτοκαταλυτικών διατάξεων καθαρισμού αέρα (air-cleaners) και φίλτρων για κλιματιστικά, τα οποία δεν συσσωρεύουν τους ρύπους και τα βακτήρια αλλά αντίθετα τα αποικοδομούν. Πιθανά σημεία εφαρμογής αποτελούν νοσοκομειακές εγκαταστάσεις, γηροκομεία, γραφεία, ξενοδοχεία, σχολεία, εστιατόρια, καταστήματα κατοικίδιων ζώων και όποια άλλη τοποθεσία απαιτεί εσωτερικό καθαρισμό του αέρα. Επιπρόσθετα, φωτοκαταλυτικά υλικά με δυνατότητα καταπολέμησης της ανάπτυξης οργανισμών στην επφάνειά τους μπορούν να βρουν πρακτικές εφαρμογές σε κτίρια (σε πλακάκια, τοίχους, επιφάνειες), σε χώρους που είναι απαραίτητο να είναι πάντα αποστειρωμένοι, σε ιατρικά εξαρτήματα, ιατρικές στολές, κ.ά.. [162, 205, 207, 221]

Οι εξαιρετικές φυσικοχημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του TiO_2 έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον και μπορούν να αξιοποιηθούν και για την ανάπτυξη λειτουργικών υλικών και επιφανειών με αντιθαμβωτική (anti-fogging) (εφαρμογή π.χ. σε επιστρώσεις σε καθρέπτες οχημάτων και γυαλιά) και αυτοκαθαριζόμενη (self-cleaning) δράση. Εκτός από το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης, οι λειτουργίες αυτές βασίζονται και στη φωτοεπαγόμενη υπερ-υδροφιλικότητα που εμφανίζει το TiO_2. Η ιδιότητα αυτή εντοπίστηκε από τον Fujishima και τους συνεργάτες του το 1997 [286] και μεταξύ άλλων επιτρέπει στις όποιες ακαθαρσίες να απομακρύνονται πολύ εύκολα και να παρασέρνονται ακόμη και με το νερό της βροχής. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι σαφές ότι αποκτάται χωρίς τη χρήση τοξικών και βλαβερών χημικών ουσιών αλλά μόνο με φωτεινή ακτινοβολία, οξυγόνο και νερό, καθιστώντας την εφαρμογή φιλική προς το περιβάλλον. Αυτά τα πλεονεκτήματα, σε συνδυασμό με την καλή συμβατότητα του διοξειδίου του τιτανίου με τα παραδοσιακά κατασκευαστικά και δομικά υλικά, έχουν αυξήσει τις εφαρμογές στο εξωτερικό των κτιρίων, με πολλά οφέλη. Ωστόσο, το TiO_2 μπορεί να διατηρήσει καθαρή την επιφάνεια μόνο αν ο ρυθμός αυτοκαθαρισμού είναι μεγαλύτερος από αυτόν της ρύπανσης. [164, 166, 204, 205, 209, 221, 284, 287-296]

Από όλες τις παραπάνω εφαρμογές γίνεται κατανοητό ότι η ανάπτυξη νέων υλικών που μπορούν εύκολα να αξιοποιηθούν σε ποικίλες φωτοκαταλυτικές διεργασίες μπορεί να συμβάλλει στην αύξηση της ίδιας της λειτουργικότητάς τους και σε μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η προοπτική αυτή ωστόσο προϋποθέτει εντατική έρευνα για την ανάπτυξη τεχνικών παρασκευής σύνθετων υλικών που περιέχουν διοξείδιο του τιτανίου αλλά και τεχνολογιών επικαλύψεων και απόθεσης του καταλύτη πάνω στις διάφορες επιφάνειες που χρησιμοποιούνται. Οι έρευνες για μελλοντικές χρήσεις επικεντρώνονται επίσης στην ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών υλικών με δυνατότητα επιλεκτικής φωτοαποικοδόμησης

ορισμένων οργανικών ρύπων και στο σχεδιασμό περισσότερο αξιόπιστων φωτοκαταλυτών που θα μπορούν να ενεργοποιηθούν από το ηλιακό και ορατό φως. [179, 284, 287, 297] Άλλωστε, αυτός είναι και ένας από τους στόχους της Επιστήμης των Υλικών, η σύνθεση δηλαδή πιο αποτελεσματικών υλικών που θα βελτιώνουν την απόδοση της εκάστοτε εφαρμογής.



Εικόνα 2.3. Απεικόνιση πιθανών μελλοντικών οικιακών και άλλων εφαρμογών φωτοκατάλυσης [287]

2.3.6. Ακινητοποίηση TiO_2 και συνδυασμοί του με άλλα υλικά

Όσον αφορά στις διεργασίες φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης, το TiO_2 συνήθως είναι διαθέσιμο σε μορφή σωματιδίων-σκόνης που διατηρούνται σε αιωρήματα (για εφαρμογή σε υγρό μέσο), ή μπορεί να εφαρμοστεί ως επικάλυψη σε κάποιο κατάλληλο υπόστρωμα.

Η φωτοκαταλυτική εφαρμογή με χρήση καταλυτικών σωματιδίων και αιωρημάτων έχει δείξει μεγάλη αποτελεσματικότητα στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, εξαιτίας της ομοιόμορφης κατανομής τους, της μεγάλης ειδικής επιφανειάς τους και των μικρότερων περιορισμών από φαινόμενα μεραφοράς μάζας. Επιπλέον, ο φωτοκαταλύτης σε αυτή τη μορφή μπορεί να παρασκευαστεί με σχετική ευκολία μέσω διάφορων χημικών μεθοδολογιών. [205, 298, 299]

Παρόλα αυτά, η εφαρμοσιμότητα της διεργασίας εξαρτάται από το λειτουργικό της κόστος και την απόδοσή της. Σε ένα σύστημα λοιπόν, που χρησιμοποιείται ο φωτοκαταλύτης σε μορφή σωματιδίων, τα οποία συχνά βρίσκονται στη νανοκλίμακα, μια μεγάλη πρόκληση είναι η ανάκτησή τους από το προς επεξεργασία υγρό μέσο. Τα αιωρήματα καταλυτικών σωματιδίων δύσκολα μπορούν να εφαρμοστούν σε διεργασίες συνεχούς ροής και επιπλέον απαιτείται ένα πρόσθετο στάδιο τεχνικών διαχωρισμού για την απομάκρυνσή τους. Η ανάγκη

διαχωρισμού ωστόσο, δημιουργεί μια σειρά προβλημάτων, καθώς αυξάνει την πολυπλοκότητα της όλης διαδικασίας, το κόστος της επεξεργασίας και τον απαιτούμενο χρόνο, ενώ εγκυμονεί τον κίνδυνο απώλειας καταλύτη ή επιμόλυνσής του με ξένα αιωρούμενα στερεά, τα οποία συσσωρεύονται με τα ανακυκλούμενα καταλυτικά σωματίδια και τελικά μειώνουν την απόδοση σε μια πιθανή επαναχρησιμοποίηση. Ένα ακόμη μειονέκτημα της χρήσης φωτοκαταλύτη σε μορφή σωματιδίων αποτελεί το γεγονός ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα και η διείσδυση και απορρόφηση της ακτινοβολίας για τα σωματίδια που βρίσκονται πιο μακριά από τη φωτεινή πηγή είναι περιορισμένη. [205, 208, 228, 231, 269, 276, 300-303]

Όλα τα παραπάνω αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν και περιορίζουν την εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα και έχουν οδηγήσει τις έρευνες προς την αναζήτηση εναλλακτικών επιλογών. Μία από αυτές είναι η παρασκευή μαγνητικών φωτοκαταλυτικών σωματιδίων για διαχωρισμό μέσω της επιβολής εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει σύνθετα νανοσωματίδια με μαγνητικό πυρήνα (π.χ. Fe_3O_4) και φωτοκαταλυτικό κέλυφος διοξειδίου του τιτανίου, μαζί με ένα ενδιάμεσο στρώμα για παροχή χημικής αδράνειας, και έχουν επιβεβαιώσει τις ενισχυμένες ικανότητες διαχωρισμού. [208]

Ωστόσο, οι περισσότερες έρευνες προσανατολίζονται κυρίως προς την ακινητοποίηση και σταθεροποίηση του φωτοκαταλύτη σε ποικίλα αδρανή υποστρώματα. Η πρακτική αυτή όχι μόνο ελαχιστοποιεί την πλειοψηφία των προβλημάτων που συναντώνται στους αντιδραστήρες με καταλυτικά σωματίδια (συσσωμάτωση, στάδιο διαχωρισμού, απώλεια καταλύτη), αλλά ταυτόχρονα διευκολύνει τις διεργασίες συνεχούς ροής και επιτρέπει καλύτερο έλεγχο του χρόνου επαφής του φωτοκαταλύτη με τους ρύπους. Προσφέρει μεγαλύτερη ευελιξία στο χειρισμό και τη μεταφορά του φωτοκαταλύτη και είναι πιο πρακτική, κατάλληλη και αποτελεσματική λύση για οποιασδήποτε κλίμακας σύστημα για εφαρμογή σε υγρό ή αέριο μέσο (σε οικιακά συστήματα, κτίρια, οχήματα, κλπ). [208, 231, 264, 269, 300, 301, 304, 305] Βέβαια, η ακινητοποίηση του φωτοκαταλύτη συχνά οδηγεί σε σημαντική μείωση της φωτοδραστικότητας, κυρίως λόγω της επακόλουθης ελάττωσης της διαθέσιμης επιφάνειας προς αντίδραση και των περιορισμών στη μεταφορά της μάζας. Επιπλέον, υπάρχει ανάγκη για ανάπτυξη και συνεχή εξέλιξη των μεθοδολογιών και του εξοπλισμού για την εναπόθεση του ημιαγωγού στα κατάλληλα υποστρώματα, σε αντίθεση με τα σωματίδια που είναι διαθέσιμα σε μορφή έτοιμη για χρήση. [231, 264, 302]

Οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται για την παρασκευή υμενίων και την ακινητοποίηση διοξειδίου του τιτανίου, καθαρού ή τροποποιημένου, σε στερεές επιφάνειες αφορούν διεργασίες υγρής ή αέριας φάσης. Στις πιο διαδεδομένες περιλαμβάνονται φυσική (PVD) και χημική (CVD) απόθεση ατμών, εναπόθεση μέσω τεχνικών ψεκασμού, [306] εναπόθεση με βομβαρδισμό του στόχου (sputtering), [307-313] εναπόθεση με παλμικό laser, [314] ενώ έχουν αναφερθεί και άλλες όπως οι τεχνικές doctor blade, [276, 315] screen printing, [316, 317] inkjet printing [318, 319] κλπ. [228, 233, 245, 301, 302, 320-325] Η πλέον, όμως, χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παραγωγή λεπτών υμενίων είναι η εναπόθεση κολλοειδούς γέλης (sol-gel) η οποία γενικά περιλαμβάνει στη συνέχεια τις μεθόδους επικάλυψης με εμβάπτυνση (dip coating) και

με περιστροφή (spin coating). Η μέθοδος sol-gel θεωρείται ως μια από τις πιο απλές και οικονομικά αποδοτικές τεχνικές εναπόθεσης υμενίων, επιτυγχάνει χημική ομοιογένεια, ενώ ελέγχοντας τα χαρακτηριστικά των πρόδρομων ενώσεων και τις λειτουργικές παραμέτρους μπορούν να καθοριστούν εκ των προτέρων οι ιδιότητες που λαμβάνονται. [233, 326-336]

Μέχρι σήμερα, υμένια και επικαλύψεις τιτανίας έχουν παρασκευαστεί επιτυχώς, αν και σε αρκετές περιπτώσεις σε εργαστηριακή ακόμη κλίμακα, σε μια ποικιλία υλικών υποστρωμάτων, όπως για παράδειγμα σε κεραμικά, [269, 284, 337-343] μέταλλα, [247, 344-346] και άλλα. [347-350] Μεγάλο πλήθος μελετών αφορά επιστρώσεις σε γυαλί, [344, 351-357] διάφορων γεωμετριών (ίνες, δακτυλίους, κλπ), και το κύριο πλεονέκτημα αυτού του υλικού είναι η διαφάνεια που παρουσιάζει ακόμα και μετά την ακινητοποίηση του καταλύτη, επιτρέποντας διείσδυση της ακτινοβολίας και βελτιωμένη φωτοδραστικότητα. [245] Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης μεμβράνες, επιδεικνύοντας ιδιαίτερες ιδιότητες στον καθαρισμό του νερού και στην επεξεργασία αποβλήτων, αφού έτσι συνδυάζεται σε ένα σύστημα ο φυσικός διαχωρισμός με τη φωτοαποικοδόμηση και τις αντιβακτηριδιακές ιδιότητες. [299, 358-360] Μια άλλη κατηγορία υλικών υποστρώματος που πρόσφατα παρουσιάζει ερευνητικό ενδιαφέρον είναι τα πολυμερή, τα οποία επιλέγονται λόγω του χαμηλού τους κόστους και της ευκολίας κατεργασίας τους, της χαμηλής τους πυκνότητας, της ανθεκτικότητάς τους, ενώ φωτοκαταλυτική εφαρμογή μπορεί να γίνει ακόμη και σε υφάσματα, χαρίζοντάς τους ιδιότητες αυτοκαθαρισμού. [231, 320, 361, 362]

Γενικά, οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες που αποκτούν τα σύνθετα αυτά υλικά, τους δίνουν προστιθέμενη αξία. Το εύρος υποστρωμάτων που μπορεί να αξιοποιηθεί είναι πολύ πλατύ και το πιο πιθανό εμπόδιο για να απορριφθεί ένα υλικό είναι η μη καλή πρόσφυση του TiO_2 σε αυτό. Παρόλα αυτά, έχει αποδειχθεί ότι εκτός από τη μορφή της επικάλυψης, και η φύση του υποστρώματος διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο και επίδραση στις τελικές ιδιότητες του υλικού (π.χ. μορφολογία και μικροδομή του TiO_2, επιλεκτικότητα, ηλεκτρονικές ιδιότητες). Το υπόστρωμα πρέπει να έχει χημική ανθεκτικότητα και σταθερότητα ώστε να μην αποικοδομείται από τις ισχυρές οξειδωτικές ρίζες κατά τη φωτοκατάλυση, να παρέχει καλή προσκόλληση και να εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια. [231, 233, 269, 302, 320]

Συνδυασμός του TiO_2 με προσροφητικά υλικά

Εκτός από το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης, χρησιμοποιώντας υποστρώματα και υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια μπορεί να γίνει αξιοποίηση και των προσροφητικών ιδιοτήτων και έτσι να παρασκευαστούν σύνθετα υλικά με συνεργατική δράση φωτοκατάλυσης από το TiO_2 και προσρόφησης. Η αρχική κατεύθυνση της έρευνας σε αυτό το πεδίο αφορούσε την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης ως ξεχωριστής διεργασίας για την αναγέννηση χρησιμοποιημένων προσροφητικών υλικών. Ωστόσο, στη συνέχεια αποδείχθηκε ότι ενσωματώνοντας τη φωτοκαταλυτική αναγέννηση ταυτόχρονα κατά τη διεργασία της προσρόφησης μέσω της επιφανειακής επικάλυψης των προσροφητικών υλικών με TiO_2, συνδυάζονται τα πλεονεκτήματα και των δύο φαινομένων. [159, 208, 363]

Η βασική αρχή του συνδυασμού των δύο υλικών σχετίζεται με το γεγονός ότι το προσροφητικό υπόστρωμα προσροφά και συγκεντρώνει τους ρύπους και τα ενδιάμεσα προϊόντα αποικοδόμησης και τα μεταφέρει από τις ενεργές θέσεις προσρόφησης στις ενεργές θέσεις του φωτοκαταλύτη, του οποίου η ειδική επιφάνεια είναι περιορισμένη. Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση των μορίων-στόχων γύρω από τις ενεργές θέσεις του TiO_2 προοδευτικά αυξάνεται, οδηγώντας σε σημαντική αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης. Ταυτόχρονα όμως, με την παρουσία του ο φωτοκαταλύτης αποικοδομώντας τους ρύπους επιτυγχάνει επί τόπου και αναγέννηση του προσροφητικού υλικού. Άλλα πλεονεκτήματα που προκύπτουν ως συνέπεια της συνεργατικής δράσης των δύο φαινομένων είναι η δυνατότητα καταστροφής ρύπων που βρίσκονται ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις και επιπλέον, το γεγονός ότι τα ενδιάμεσα της αντίδρασης προσροφώνται και αυτά και οξειδώνονται περαιτέρω, συχνά προσδίδει στο σύστημα αυξημένη αποδοτικότητα σε σχέση με την καθαρή τιτανία. Επιπρόσθετα, εφόσον τα βλαβερά ενδιάμεσα που τυχόν σχηματίζονται δεν απελευθερώνονται στον αέρα ή στο υγρό μέσο, δεν δημιουργούν ούτε δευτερογενή ρύπανση. [159, 208, 363]

Κριτήρια επιλογής ενός καλού προσροφητικού υποστρώματος αποτελούν η μεγάλη ειδική επιφάνεια διαθέσιμη για προσρόφηση και η υψηλή προσροφητική ικανότητα για τις ενώσεις-στόχους που επικεντρώνεται η εφαρμογή. Μεγάλη σημασία έχει επίσης η κινητικότητα των αντιδρώντων από το προσροφητικό στο φωτοκαταλυτικό υλικό. Υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικά υποστρώματα συνδυαστικά με διοξείδιο του τιτανίου αποτελούν οι ζεόλιθοι, διάφορα είδη πηλών, οξείδια του πυριτίου και του αργιλίου και ο ενεργός άνθρακας. [159, 208, 364-369]

Σε αυτό το πλαίσιο έχει μελετηθεί και η χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως προσροφητικό υλικό σε συνδυασμό με το διοξείδιο του τιτανίου. Συγκεκριμένα, από τη M. Visa και συνεργάτες της έχει προταθεί η εφαρμογή ενεργοποιημένων τεφρών με ήπια υδροθερμική κατεργασία συνδυαστικά με τιτανία για την απομάκρυνση χρωστικών [370] ή ταυτόχρονα χρωστικών και βαρέων μετάλλων ή άλλων ρύπων (π.χ. επιφανειοδραστικών ουσιών). [371-379] Ο συνδυασμός των δύο υλικών έχει αποδειχθεί και ως μια καλή λύση για την ακινητοποίηση του φωτοκαταλύτη προκειμένου να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η εφαρμογή των καταλυτικών σωματιδίων του TiO_2, ιδιαίτερα όταν αυτό βρίσκεται στη νανοκλίμακα. Τα σωματίδια της λιγνιτικής τέφρας καταβυθίζονται πιο εύκολα στο υγρό μέσο εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους και βάρους τους σε σχέση με τα νανοσωματίδια του TiO_2, ενώ παράλληλα αποτελούν πολύ πιο οικονομική επιλογή συγκριτικά με άλλα πορώδη υλικά που παρασκευάζονται τεχνητά. [380-384] Τα νανοσωματίδια της τιτανίας μπορούν να διασκορπιστούν στην επιφάνεια των σωματιδίων της τέφρας (π.χ. με υδροθερμικές μεθόδους), και έτσι μαζί με την ακινητοποίηση επιτυγχάνεται και η ενίσχυση της προσρόφησης. [385]

Σημειώνεται ότι οι προσροφητικές ικανότητες της ιπτάμενης τέφρας και οι φωτοκαταλυτικές, υδροφιλικές και αντιβακτηριδιακές λειτουργίες της τιτανίας μπορούν να αξιοποιηθούν και όταν τα δύο αυτά υλικά συμμετέχουν σε άλλα πολυπλοκότερα σύνθετα. Για παράδειγμα, έχει

αναφερθεί η παρασκευή κεραμικών νανοσυνθέτων με TiO_2 στα οποία εκτός από λιγνιτική τέφρα περιέχεται και υαλόθραυσμα, [386] ενώ άλλη εφαρμογή αφορά στην παρασκευή σύνθετης πολυμερικής μεμβράνης, όπου νανοσωματίδια TiO_2 και ιπτάμενη τέφρα έχουν ενσωματωθεί σε πολυμερική μήτρα. Προκύπτει έτσι ένα σταθερό και πολυλειτουργικό υλικό, για εφαρμογή σε διεργασίες επεξεργασίας υδάτων, και ικανό για άμεση επαναχρησιμοποίηση χωρίς να απαιτείται επιπλέον στάδιο διαχωρισμού. [387] Σε άλλες μελέτες έχει ερευνηθεί ο συνδυασμός των δύο υλικών σε ποικίλες μορφές για τη δυνατότητα αξιοποίησης της αντιβακτηριδιακής και αυτοκαθαριστικής δράσης του διοξειδίου του τιτανίου. [388, 389]

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όμως των ερευνητών στρέφεται προς τη χρησιμοποίηση της λιγνιτικής τέφρας συγκεκριμένα στη μορφή κενοσφαιρών, που όπως αναφέρθηκε κατά την περιγραφή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των τεφρών στο Κεφάλαιο 1, αποτελούν ένα ποσοστό των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών. Οι κενόσφαιρες, εξαιτίας της μικρής τους πυκνότητας και της κοίλης δομής τους, επιτρέπουν στα σύνθετα σωματίδια να επιπλέουν στην επιφάνεια του υγρού μέσου και έτσι ο ακινητοποιημένος φωτοκαταλύτης να δέχεται απευθείας την ακτινοβολία. [390] Γι' αυτό το λόγο οι κενόσφαιρες χρησιμοποιούνται συχνά ως φορείς.

Πολλοί ερευνητές ωστόσο, εκτός από τη σταθεροποίηση του διοξειδίου του τιτανίου στις κενόσφαιρες ιπτάμενης τέφρας, έχουν προχωρήσει και σε τροποποίησή του προκειμένου να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα της εφαρμογής στην ορατή ακτινοβολία. Έτσι, υπάρχουν αναφορές για προσμίξεις μετάλλων [391-393] ή αμετάλλων [394] με χρήση μεθόδων sol-gel, υδρόλυσης και καταβύθισης, εμφύτευσης ιόντων κλπ. Άλλες περιπτώσεις τροποποίησης αφορούν στην εφαρμογή ενώσεων-ευαισθητοποιητών, [395, 396] σε κατεργασία με υπεροξείδιο του υδρογόνου, [397] με οξύ [398] ή άλλες ενώσεις. [399, 400] Η αύξηση, όμως, της απόκρισης του φωτοκαταλύτη στο ορατό φως δεν είναι ο μόνος λόγος για τον οποίο γίνονται προσπάθειες να μεταβληθεί η δομή και οι ιδιότητες ενός σύνθετου συστήματος TiO_2/τέφρας. Συγκεκριμένα, με τη συμμετοχή μαγνητικών νανοσωματιδίων (Fe_3O_4) στην παρασκευή του υλικού επιτυγχάνεται, εκτός της επίπλευσης, και ο μαγνητικός διαχωρισμός, [401] ενώ με την τεχνολογία μοριακής αποτύπωσης (molecular imprinting) έχει αναφερθεί η επίτευξη επιλεκτικότητας κατά τη φωτοαποικοδόμηση συγκεκριμένων αντιβιοτικών ουσιών. [402, 403]

Όσον αφορά στην περίπτωση των Ελληνικών Λιγνικών Τεφρών, η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί σχετικά με τη συνδυαστική δράση με διοξείδιο του τιτανίου στοχεύει στην εφαρμογή στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η μεθοδολογία που έχει χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη των τεφρών με TiO_2 είναι αυτή της υδρόλυσης του $TiCl_4$ και της καταβύθισης, με κύριο πλεονέκτημα την απλότητα και το χαμηλό κόστος, οδηγώντας έτσι σε μια αποτελεσματική και οικονομική λύση για την αποδόμηση και απομάκρυνση βλαβερών ρύπων από το νερό ή τον αέρα. [5, 34, 82, 404]

ΙΙ. Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 3. Τοποθέτηση του Θέματος

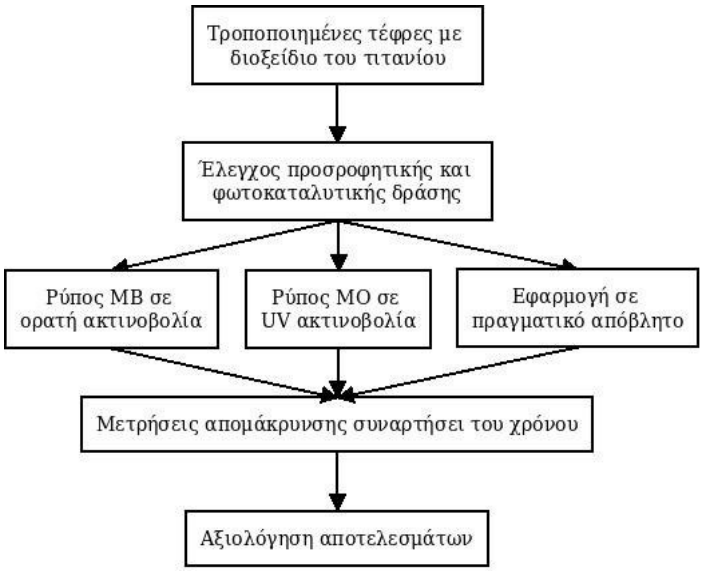
Σκοπός της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διευκρίνιση αν και κατά πόσον η επιφανειακή ενεργοποίηση και επικάλυψη της τέφρας με διοξείδιο του τιτανίου διατηρεί ή/και επηρεάζει τις ιδιότητές της (π.χ. καταλυτικές, προσροφητικές).

Σε αυτό το πλαίσιο, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ενεργοποιημένων λιγνιτικών τεφρών που είχαν προετοιμαστεί με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες, για δύο διαφορετικές εφαρμογές. Η πρώτη κατηγορία υλικών αφορούσε τροποποιημένη τέφρα σε μορφή σκόνης, παρασκευασμένη μέσω επιφανειακής επικάθισης TiO_2 με τη μέθοδο της υδρόλυσης και καταβύθισης. Η μέθοδος αυτή έχει επιλεχθεί, έναντι άλλων τεχνικών, με κριτήριο το κόστος της μεθοδολογίας, την τιμή της πρώτης ύλης και το ποσοστό επικάλυψης της τέφρας. Εφόσον οι τέφρες έχουν αποδειχθεί λόγω των συστατικών τους κατάλληλη πρώτη ύλη για την παρασκευή κεραμικών, η δεύτερη κατηγορία υλικών περιελάμβανε δείγματα σε μορφή κυκλικών δοκιμίων που αποτελούνταν από κεραμικά υποστρώματα πυροσυσσωματωμένων τεφρών τα οποία είχαν υποστεί επικάλυψη από αιώρημα διοξειδίου του τιτανίου με τη μέθοδο της βαφής.

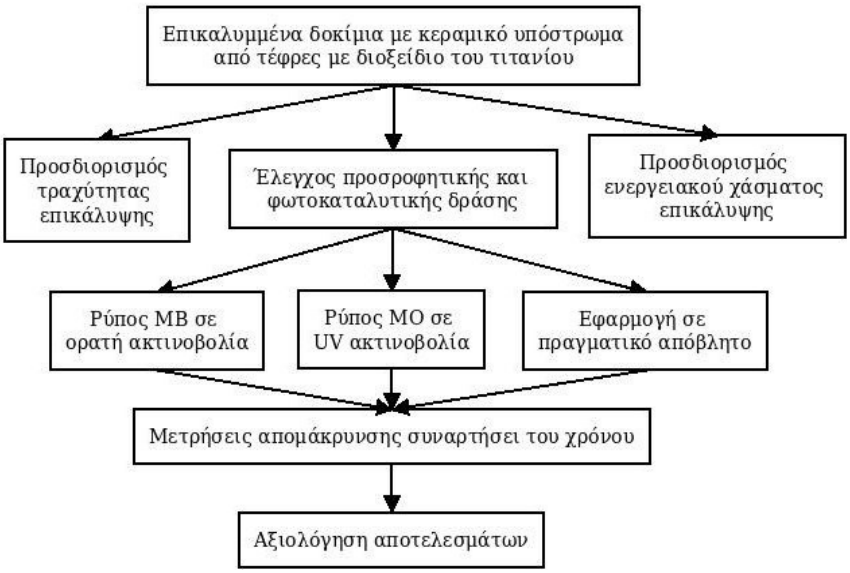
Τα δύο αυτά ενεργοποιημένα υλικά αποτελούν μια επιλογή αξιοποίησης και επαναχρησιμοποίησης των παραπροϊόντων από την καύση άνθρακα, αλλά εκτός αυτού, προσφέρουν ταυτοχρόνως τη δυνατότητα χρήσης σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία περιελάμβανε τη μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών αυτών κατά την απομάκρυνση δύο οργανικών ρύπων – χρωστικών από υδατικά διαλύματα, υπό συνθήκες ορατής (daylight) και υπεριώδους (UVA) ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, οι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Μπλε του Μεθυλενίου (Methylene Blue, MB) στο ορατό φως και το Πορτοκαλόχρουν του Μεθυλίου (Methyl Orange, MO) στη UV ακτινοβολία. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγραφόταν συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, η απομείωση των ρύπων στα υδατικά διαλύματά τους, μέσω μετρήσεων της απορρόφησής τους με φασματοφωτομετρία. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αξιολογήθηκαν και τα δείγματα που εμφάνισαν τη μεγαλύτερη απόδοση αξιοποιήθηκαν στη συνέχεια για εφαρμογή και σε πραγματικό βιομηχανικό απόβλητο.

Ακολούθως, στο Σχήμα 3.1. παρουσιάζεται διαγραμματικά η πειραματική πορεία της μεταπτυχιακής εργασίας, ενώ παρατίθεται και ο Πίνακας 3.1. για την επεξήγηση των συντομογραφιών και της κωδικοποίησης των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.



α)



β)

Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής του πειραματικού μέρους της μεταπτυχιακής εργασίας α) για τη μελέτη των δειγμάτων τροποποιημένων τεφρών και β) για τη μελέτη των δειγμάτων επικαλυμμένων κεραμικών

Πίνακας 3.1. Περιγραφή συντομογραφιών και κωδικοποίηση των δειγμάτων της πειραματικής διαδικασίας

Περιγραφή	Συντομογραφία
Ιπτάμενη Τέφρα	ΙΤ
Υγρή Τέφρα	ΥΤ
Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου	ΙΤΑΔ
Υγρή Τέφρα ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου	ΥΤΑΔ
Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Μεγαλόπολης	ΙΤΜ
Υγρή Τέφρα ΑΗΣ Μεγαλόπολης	ΥΤΜ
Μίγμα Τεφρών (ΙΤ + ΥΤ) ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου	ΜΑΔ
Αλεσμένη Υγρή Τέφρα ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου	ΥΤΑΔ_Αλ
Τροποποιημένη Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου	ΙΤΑΔ-τροπ
Τροποποιημένη Υγρή Τέφρα ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου	ΥΤΑΔ-τροπ
Τροποποιημένη Ιπτάμενη Τέφρα ΑΗΣ Μεγαλόπολης	ΙΤΜ-τροπ
Τροποποιημένη Υγρή Τέφρα ΑΗΣ Μεγαλόπολης	ΥΤΜ-τροπ
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΙΤΑΔ και έψηση σε 500ºC	ΙΤΑΔ-TiO_2-500
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΥΤΑΔ και έψηση σε 500ºC	ΥΤΑΔ-TiO_2-500
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΙΤΜ και έψηση σε 500ºC	ΙΤΜ-TiO_2-500
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΥΤΜ και έψηση σε 500ºC	ΥΤΜ-TiO_2-500
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΜΑΔ και έψηση σε 500ºC	ΜΑΔ-TiO_2-500
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΥΤΑΔ_Αλ και έψηση σε 500ºC	ΥΤΑΔ_Αλ-TiO_2-500
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΙΤΑΔ και έψηση σε 400ºC	ΙΤΑΔ-TiO_2-400
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΥΤΑΔ και έψηση σε 400ºC	ΥΤΑΔ-TiO_2-400
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΙΤΜ και έψηση σε 400ºC	ΙΤΜ-TiO_2-400
Επικαλυμμένο δοκίμιο με υπόστρωμα από ΥΤΜ και έψηση σε 400ºC	ΥΤΜ-TiO_2-400

Κεφάλαιο 4. Η Πρώτη Ύλη

4.1. Εισαγωγή

Το θέμα της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί συνέχεια της μελέτης που αφορά τις λιγνιτικές τέφρες και η οποία πραγματοποιείται από ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Από αυτήν την έρευνα προέρχονται τα στοιχεία της πρώτης ύλης καθώς και τα δείγματα ενεργοποιημένων τεφρών που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5.

Ως πρώτη ύλη, επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε λιγνιτική τέφρα (ιπτάμενη και υγρή) από δύο ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) της ΔΕΗ Α.Ε. και συγκεκριμένα από τις περιοχές Αγίου Δημητρίου (ασβεστούχος) και Μεγαλόπολης (πυριτική), αντιπροσωπευτικά των δύο πεδίων του Ελλαδικού χώρου, βορείου και νοτίου, αντιστοίχως. Στη συνέχεια παρατίθενται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά τους.

4.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Λιγνιτικών τεφρών Αγίου Δημητρίου

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων ιπτάμενης (ΙΤΑΔ) και υγρής (ΥΤΑΔ) τέφρας Αγίου Δημητρίου που πραγματοποιήθηκε [5, 34, 82, 404] με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης, Atomic Absorption Spectroscopy – AAS, (PERKIN ELMER 3300) δίνονται στον Πίνακα 4.1. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος από τα άτομα των στοιχείων του δείγματος και αποτελεί μια από τις πλέον εύχρηστες αναλυτικές τεχνικές.

Ακολούθως στον Πίνακα 4.2. παρατίθενται δεδομένα για το pH των λιγνιτικών τεφρών (όπως αυτό προσδιορίστηκε κατά ISO 6588), για την κατανομή του μεγέθους των κόκκων όπως προέκυψε από την κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων (Malvern Mastersizer Micro Ver. 2.19), καθώς και για το ειδικό βάρος των τεφρών (όπως αυτό προσδιορίστηκε κατά ASTM C 642-90). [5, 34, 82, 404]

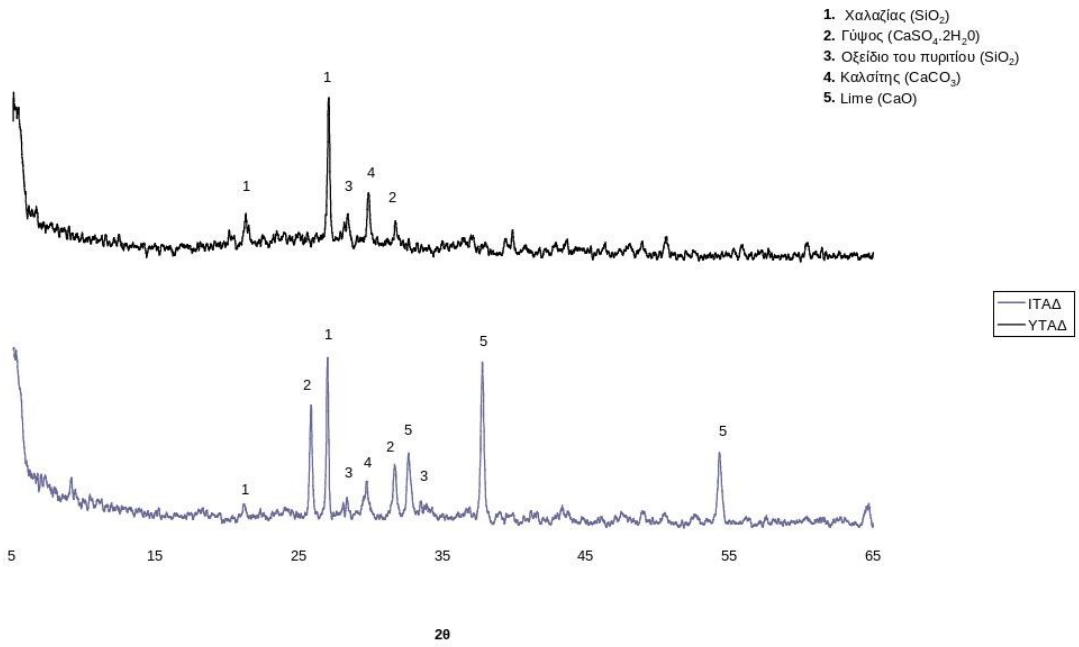
Πίνακας 4.1. Χημική ανάλυση (ως σύσταση %) των δειγμάτων ΙΤΑΔ και ΥΤΑΔ [5, 34, 82, 404]

Είδος τέφρας	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Απώλεια Πύρωσης (LoI)	Ελεύθερο CaO
ΙΤΑΔ	30.16	14.93	5.10	34.99	2.69	6.28	1.01	0.40	3.95	10.87
ΥΤΑΔ	48.63	21.62	7.29	6.83	2.75	2.78	0.89	2.97	5.34	

Πίνακας 4.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ΙΤΑΔ και ΥΤΑΔ [5, 34, 82, 404]

Είδος τέφρας	pH	Κοκκομετρική κατανομή (μm)			Ειδικό βάρος (g/mL)
		D (v, 0.1)	D (v, 0.5)	D (v, 0.9)	
ΙΤΑΔ	12.5	3.71	30.92	98.28	2.67
ΥΤΑΔ	8.5	8.28	85.93	199.08	2.74

Επιπλέον, για τα δείγματα ιπτάμενης και υγρής τέφρας Αγίου Δημητρίου πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της ορυκτολογικής σύστασης με Περίθλαση ακτίνων-Χ, X-Ray Diffraction – XRD, (Siemens D-5000) και τα ακτινοδιαγράμματα παρουσιάζονται κατωτέρω [5, 34, 82] (Εικόνα 4.1). Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ [405] είναι μια από τις θεμελιώδεις τεχνικές των επιστημών της στερεάς κατάστασης καθώς αποτελεί ανεκτίμητο εργαλείο για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής και παρέχει πληροφορίες που συμπληρώνουν τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Οι πληροφορίες που μπορούν να αποκτηθούν για τη μικροδομή των κρυσταλλικών υλικών με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ εκτός από την κρυσταλλική τους δομή, τον κρυσταλλικό προσανατολισμό κλπ, μπορούν να αφορούν και στον αριθμό και την κατανομή των φάσεων σε αυτά.

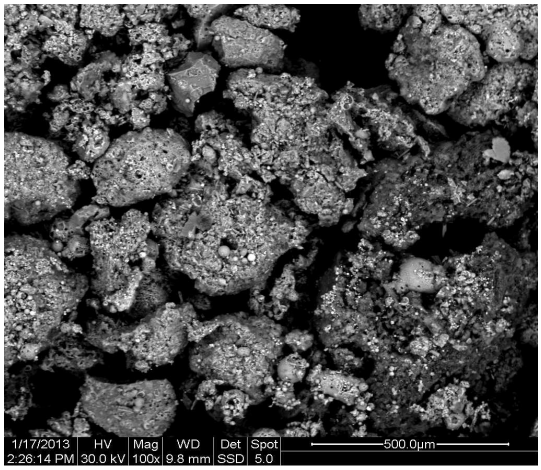


Εικόνα 4.1. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα με τις κρυσταλλικές φάσεις σε δείγματα ΙΤΑΔ και ΥΤΑΔ [5, 34, 82]

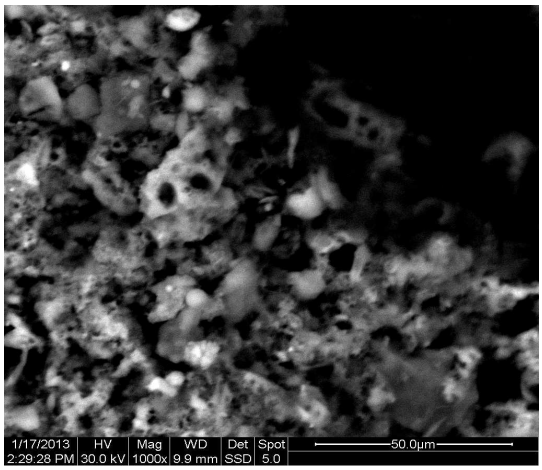
Οι ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιούνται για τα δείγματα ΙΤΑΔ και ΥΤΑΔ από τα παραπάνω ακτινοδιαγράμματα είναι Χαλαζίας (SiO_2), Γύψος ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), Καλσίτης ($CaCO_3$) και επιπλέον Lime (CaO) για την ΙΤΑΔ.

Η μικροδομή των υλικών και η μορφολογία των σωματιδίων τέφρας μελετήθηκε [5] με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, Scanning Electron Microscope – SEM, (JEOL, JSM 6400). Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στηρίζεται στο βομβαρδισμό της προς εξέταση επιφάνειας με μια δέσμη ηλεκτρονίων και στην ανάλυση των σημάτων που εκπέμπονται από την επιφάνεια, όπως νέα ηλεκτρόνια ή ακτίνες-Χ. Έτσι προκύπτουν πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας του εξεταζόμενου δείγματος καθώς και για τη χημική σύσταση του δείγματος και την κατανομή των στοιχείων σε αυτό.

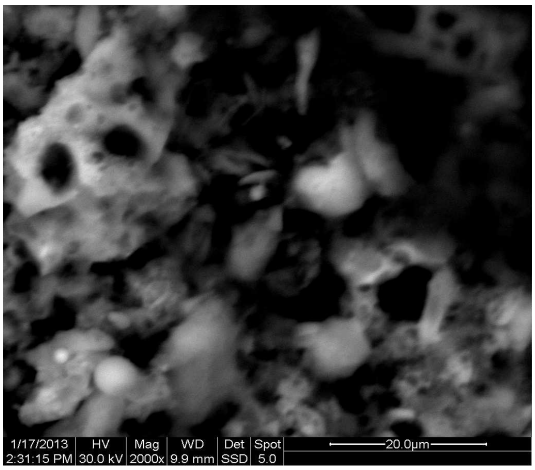
Παρατηρώντας τις μικρογραφίες SEM των δειγμάτων ΙΤΑΔ και ΥΤΑΔ (Εικόνες 4.2. και 4.3.) διακρίνεται το έντονο ανάγλυφό τους, τα σωματίδια ακανόνιστου σχήματος καθώς και οι κενόσφαιρες που δημιουργούνται κατά τη στιγμιαία ψύξη των καυσαερίων κατά την επαφή τους με τον αέρα, λόγω της τάσης για ελαχιστοποίηση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας. [5, 34, 82]



α)

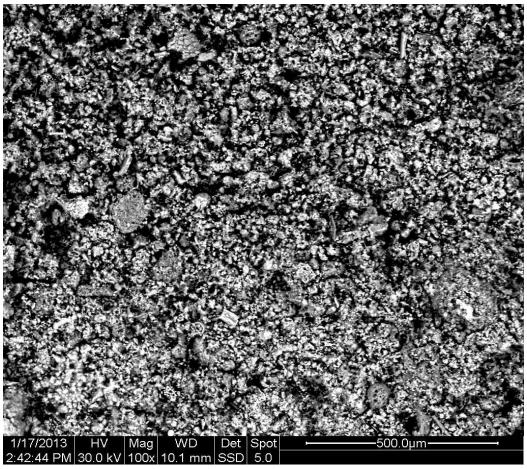


β)

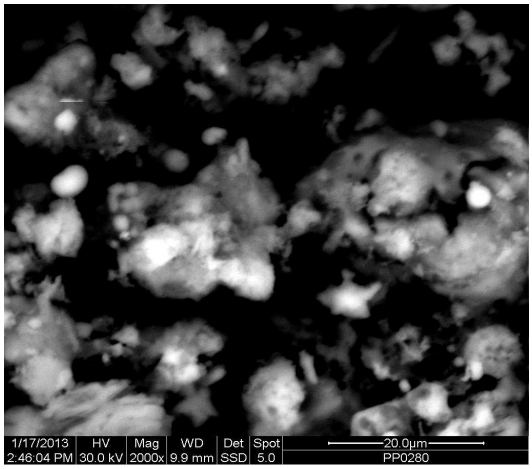


γ)

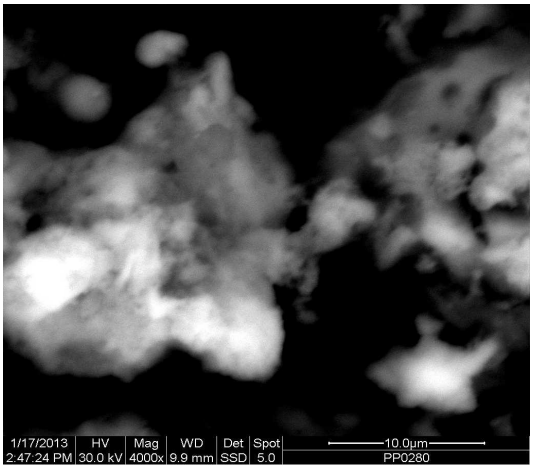
Εικόνα 4.2. Μικροδομή δείγματος ΙΤΑΔ α) x100, β) x1000, γ) x2000 [5]



α)



β)



γ)

Εικόνα 4.3. Μικροδομή δείγματος ΥΤΑΔ α) x100, β) x2000, γ) x4000 [5]

4.3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά Λιγνιτικών τεφρών Μεγαλόπολης

Ομοίως με τα δείγματα από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου, τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων ιπτάμενης (ΙΤΜ) και υγρής (ΥΤΜ) τέφρας Μεγαλόπολης που πραγματοποιήθηκε με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης δίνονται στον Πίνακα 4.3. Ακολούθως στον Πίνακα 4.4. παρατίθενται δεδομένα για το pH των λιγνιτικών τεφρών, για την κατανομή του μεγέθους των κόκκων, καθώς και για το ειδικό βάρος των τεφρών. [5, 34, 82, 404]

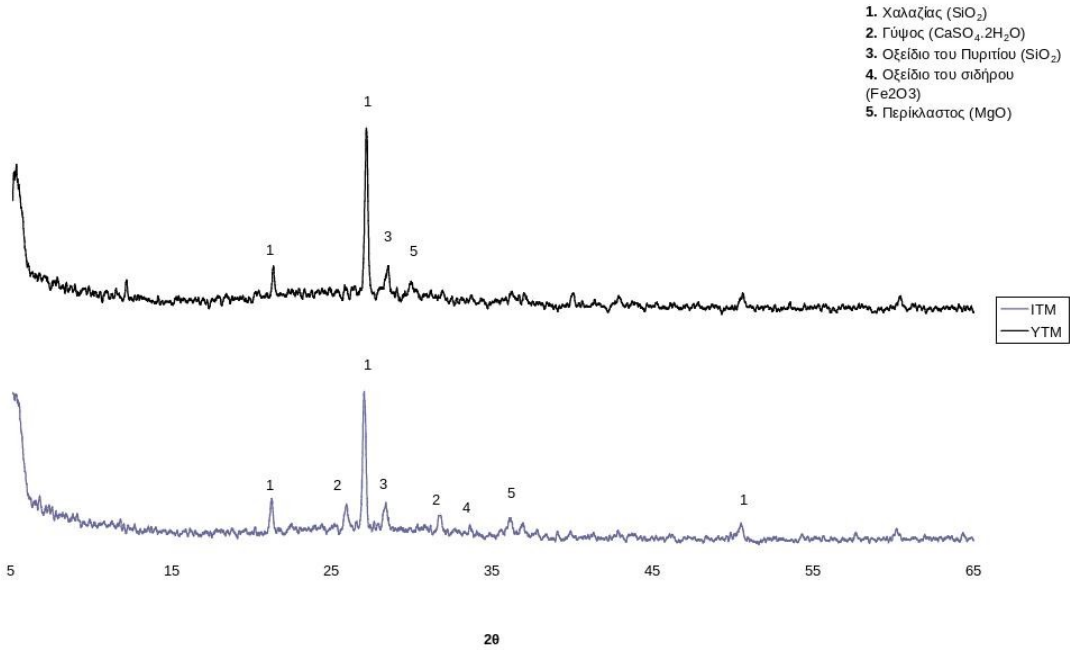
Πίνακας 4.3. Χημική ανάλυση (ως σύσταση %) των δειγμάτων ΙΤΜ και ΥΤΜ [5, 34, 82, 404]

Είδος τέφρας	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Απώλεια Πύρωσης (LoI)	Ελεύθερο CaO
ΙΤΜ	49.54	19.25	8.44	11.82	2.27	3.91	0.53	1.81	2.10	5.95
ΥΤΜ	50.23	20.40	9.35	7.90	2.30	1.89	0.45	1.98	5.78	

Πίνακας 4.4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ΙΤΜ και ΥΤΜ [5, 34, 82, 404]

Είδος τέφρας	pH	Κοκκομετρική κατανομή (μm)			Ειδικό βάρος (g/mL)
		D (v, 0.1)	D (v, 0.5)	D (v, 0.9)	
ΙΤΜ	11.8	21.68	98.92	199.87	2.62
ΥΤΜ	8.9	11.21	97.92	208.14	2.73

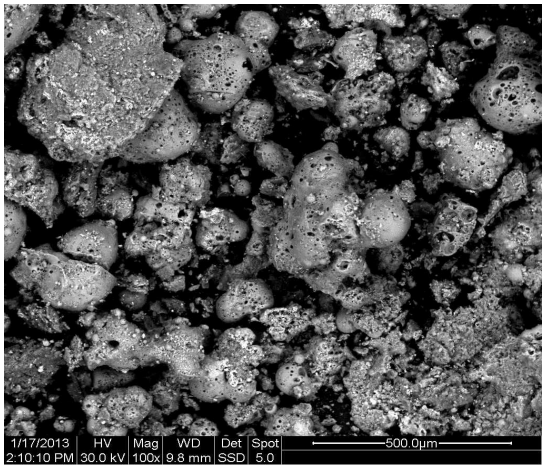
Ακολουθούν τα ακτινοδιαγράμματα (Εικόνα 4.4) από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων ΙΤΜ και ΥΤΜ με Περίθλαση ακτίνων-Χ. [5, 34, 82]



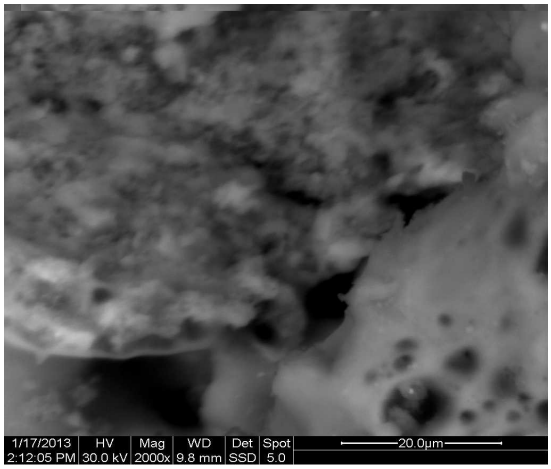
Εικόνα 4.4. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα με τις κρυσταλλικές φάσεις σε δείγματα ΙΤΜ και ΥΤΜ [5, 34, 82]

Οι ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιούνται για τα δείγματα ΙΤΜ και ΥΤΜ από τα παραπάνω ακτινοδιαγράμματα είναι Χαλαζίας (SiO_2), Οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και Περίκλαστος (MgO), και επιπλέον Γύψος ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) και Οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) για την ΙΤΜ.

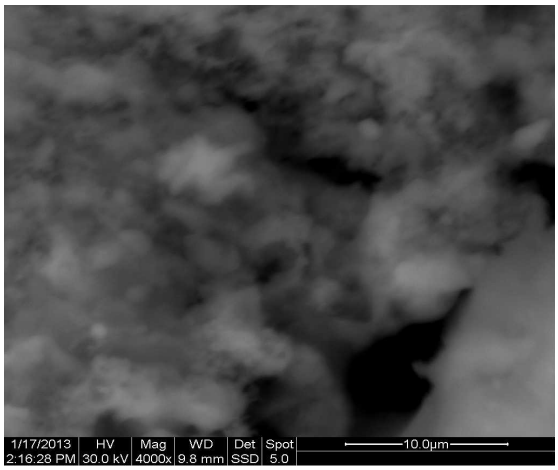
Στη συνέχεια παρατίθενται οι μικρογραφίες SEM των δειγμάτων ΙΤΜ και ΥΤΜ [5] (Εικόνες 4.5. και 4.6.).



α)

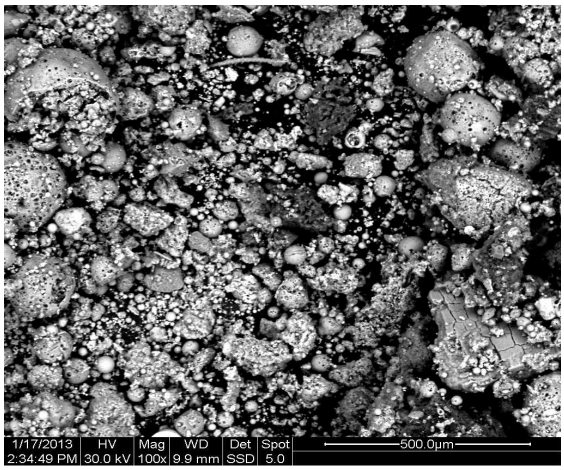


β)

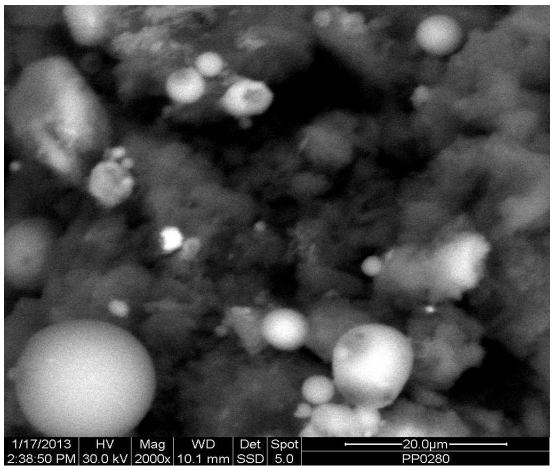


γ)

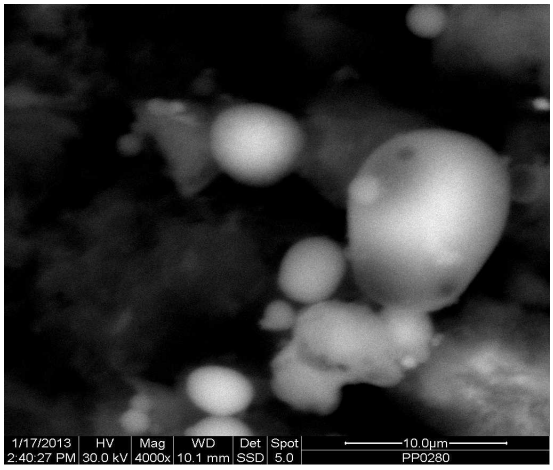
Εικόνα 4.5. Μικροδομή δείγματος ΙΤΜ α) x100, β) x2000, γ) x4000 [5]



α)



β)



γ)

Εικόνα 4.6. Μικροδομή δείγματος ΥΤΜ α) x100, β) x2000, γ) x4000 [5]

Παρατηρώντας τις μικρογραφίες SEM διακρίνεται το έντονο ανάγλυφο και η σχετική ανομοιογένεια των δειγμάτων και ιδιαίτερα στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης εντοπίζονται κενόσφαιρες και σφαιρικά σωματίδια, ιδιαίτερα στο δείγμα της υγρής τέφρας, αλλά και ακανόνιστου σχήματος μάζες και συσσωματώματα κόκκων. [5]

Κεφάλαιο 5. Προετοιμασία δειγμάτων, διαδικασία επιφανειακής ενεργοποίησης λιγνιτικών τεφρών με TiO_2 και χαρακτηρισμός τους

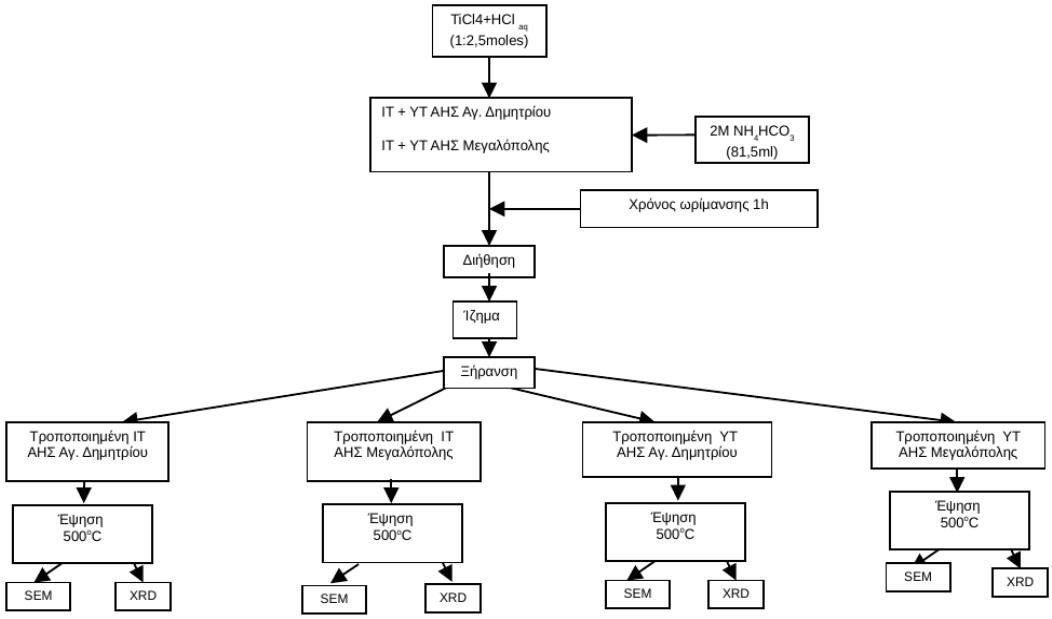
5.1. Παρασκευή φωτοκαταλυτικής σκόνης με την τεχνική της υδρόλυσης και καταβύθισης TiO_2 σε λιγνιτικές τέφρες (α' μεθοδολογία)

Όπως αναφέρθηκε και στην τοποθέτηση του θέματος, σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς κατά την απορρύπανση υγρών αποβλήτων, λιγνιτικών τεφρών που έχουν ενεργοποιηθεί επιφανειακά με τιτανία. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν δείγματα που είχαν προετοιμαστεί [5, 34, 82, 404, 406] με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες.

Η πρώτη μεθοδολογία αφορά παρασκευή τέφρας τροποποιημένης με TiO_2. Για την επιφανειακή επικάθιση του TiO_2 έχει επιλεχθεί η τεχνική της υδρόλυσης και της καταβύθισης λόγω των δεδομένων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των τεφρών, λαμβάνοντας παράλληλα υπόψιν και το μικρό κόστος της μεθοδολογίας σε συνδυασμό με την τιμή της πρώτης ύλης.

Η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων ήταν η εξής: σε όξινο διάλυμα $TiCl_4$ (Fluka Analytical), με αναλογία $TiCl_4$/HCl 1:2.5 moles (πυκνό HCl της εταιρείας Sigma Aldrich, 37%, παρασκευάστηκε διάλυμα 2M) για την αποφυγή του σχηματισμού ορθοτιτανικού οξέος, προστέθηκαν υπό συνεχή ανάδευση 18 g λιγνιτικής τέφρας (στην κοκκομετρία που παρελήφθησαν από τους ΑΗΣ). Η εξουδετέρωση του διαλύματος πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη στάγδην 81.5 mL διαλύματος 2M NH_4HCO_3 (για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε στερεά μορφή της εταιρείας Sigma Aldrich). Μετά από χρόνο ωρίμανσης 1 ώρας, το προϊόν διηθήθηκε υπό κενό και το παραληφθέν ίζημα, έπειτα από ξήρανση 24 ωρών, πυροσυσσωματώθηκε στους 500°C για 2 ώρες σε εργαστηριακό προγραμματιζόμενο φούρνο (Thermawatt). [5, 34, 82, 404]

Η πειραματική πορεία περιγράφεται στη συνέχεια και σε διάγραμμα ροής (Σχήμα 5.1.).

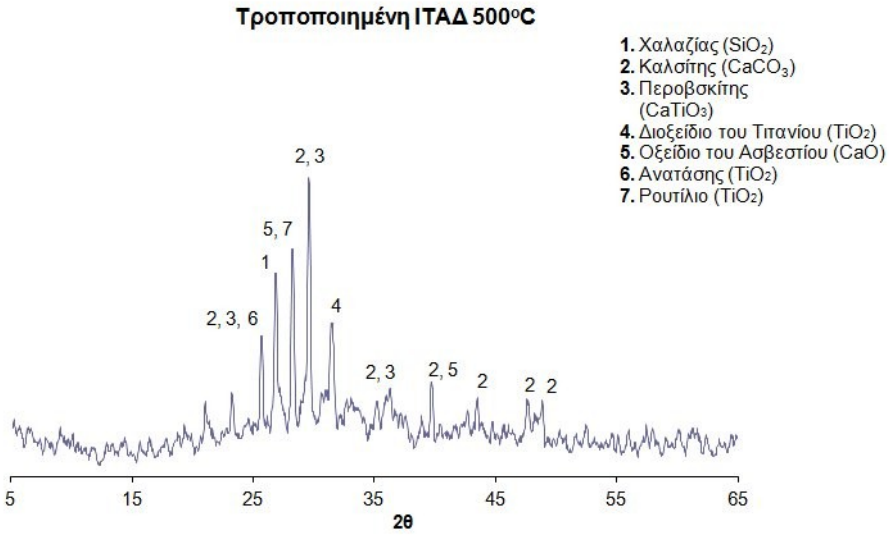


Σχήμα 5.1. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας τροποποίησης τεφρών με TiO_2 [5, 34, 82, 404]

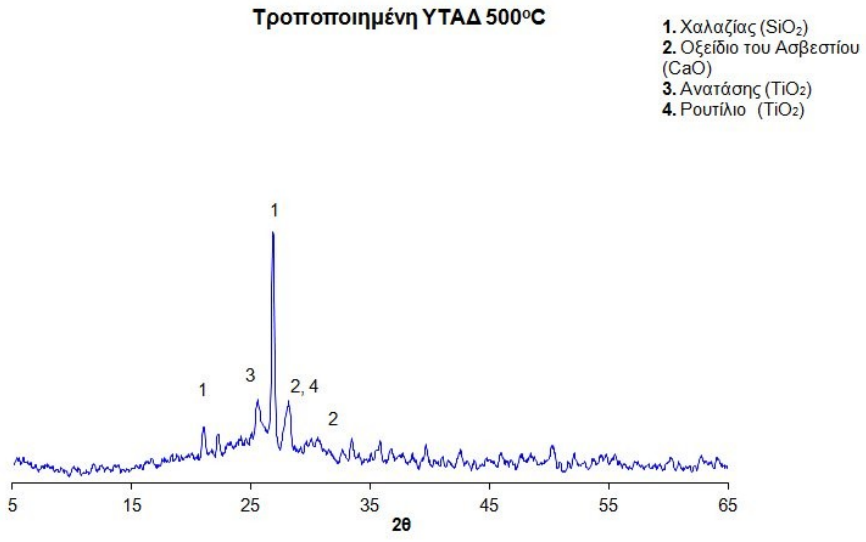
5.1.1. Χαρακτηρισμός τροποποιημένων τεφρών με TiO_2

5.1.1.1. Ανάλυση Περίθλασης ακτίνων-Χ

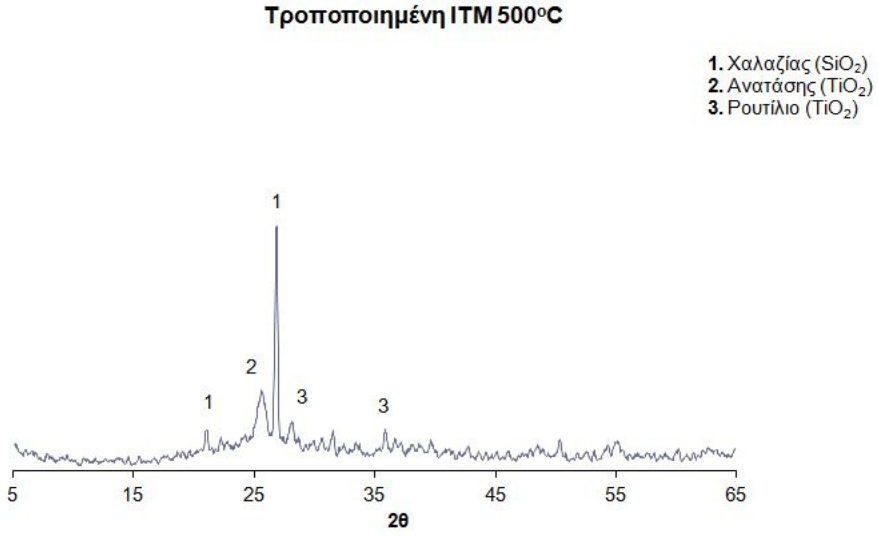
Στα παρακάτω ακτινοδιαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD των δειγμάτων των τροποποιημένων ΙΤΑΔ, ΥΤΑΔ, ΙΤΜ και ΥΤΜ. [5, 34, 82, 404]



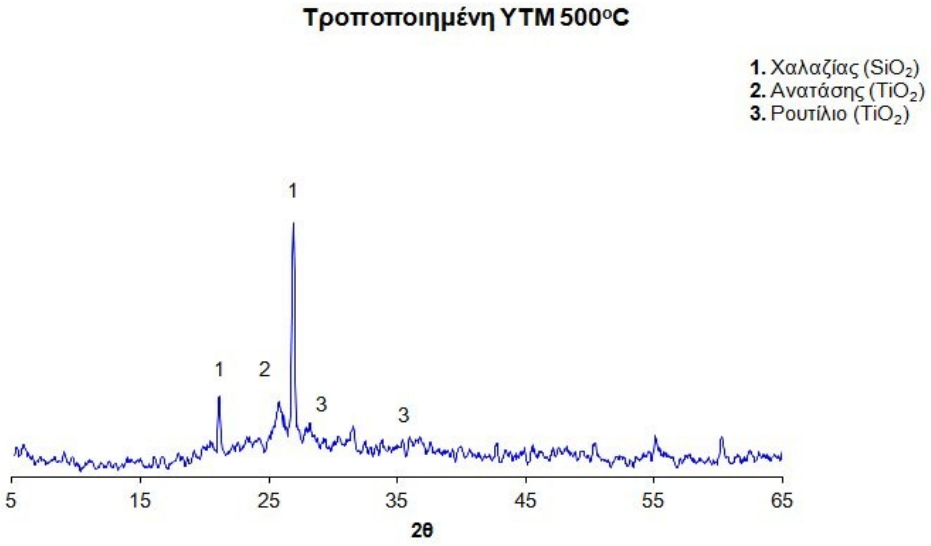
Εικόνα 5.1. Ακτινοδιάγραμμα τροποποιημένης ΙΤΑΔ με TiO_2 [5, 34, 82, 404]



Εικόνα 5.2. Ακτινοδιάγραμμα τροποποιημένης ΥΤΑΔ με TiO_2 [5, 34, 82, 404]



Εικόνα 5.3. Ακτινοδιάγραμμα τροποποιημένης ΙΤΜ με TiO_2 [5, 34, 82, 404]

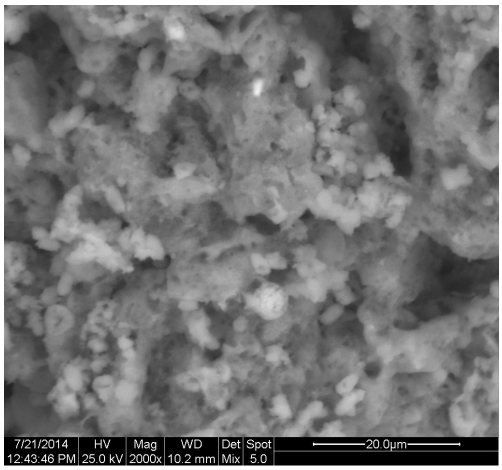


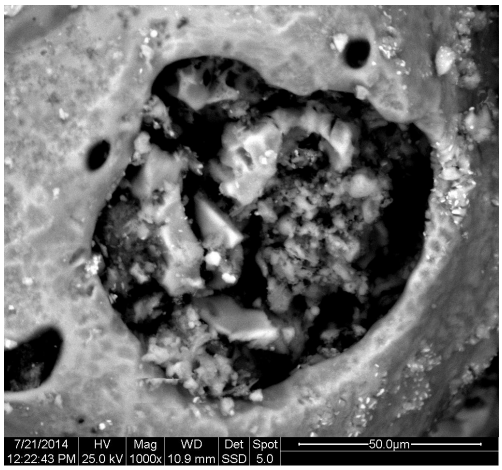
Εικόνα 5.4. Ακτινοδιάγραμμα τροποποιημένης ΥΤΜ με TiO_2 [5, 34, 82, 404]

Σε όλες τις περιπτώσεις των πυροσυσσωματωμένων τροποποιημένων με TiO_2 δειγμάτων, οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν είναι χαλαζίας, ανατάσης και ρουτίλιο. Ειδικότερα, στην περίπτωση των τεφρών από την περιοχή του Αγίου Δημητρίου εντοπίζονται επιπλέον φάσεις οξειδίου του ασβεστίου, ενώ στο δείγμα τροποποιημένης ΙΤΑΔ, διακρίνονται και φάσεις καλσίτη και περοβσκίτη. Η παρουσία των φάσεων ανατάση και ρουτιλίου, φανερώνει ότι τα πυροσυσσωματωμένα δείγματα στους 500°C διαθέτουν τις επιθυμητές μορφές του TiO_2 για τις περαιτέρω φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. [5, 34, 82, 404]

5.1.1.2. Μελέτη μικροδομής με Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

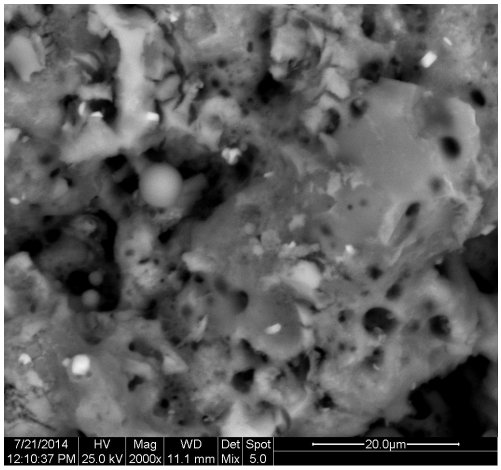
Η δομή των δειγμάτων των τροποποιημένων τεφρών με TiO_2 έχει μελετηθεί και στο Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. [34, 404]

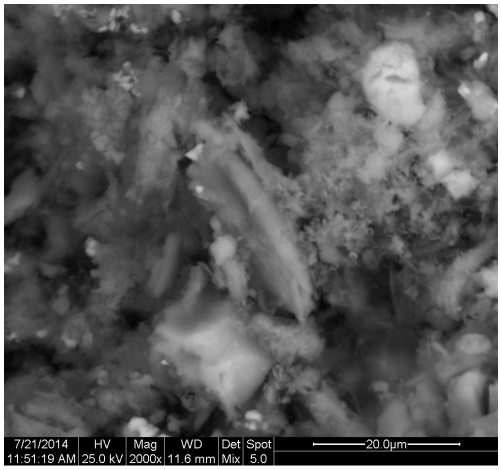




α) β)

Εικόνα 5.5. Μικροφωτογραφίες SEM δειγμάτων τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με TiO_2 και πυροσυσσωματωμένων στους 500°C για 2 h, α) ΙΤΑΔ, x2000, β) ΥΤΑΔ, x1000 [34, 404]





α) β)

Εικόνα 5.6. Μικροφωτογραφίες SEM δειγμάτων τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με TiO_2 και πυροσυσσωματωμένων στους 500°C για 2 h, α) ΙΤΜ, x2000, β) ΥΤΜ, x2000 [34, 404]

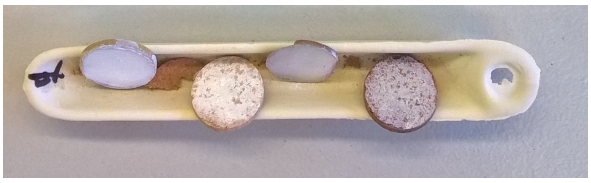
Οι μικρογραφίες SEM (Εικόνες 5.5. και 5.6.) των τροποποιημένων με TiO_2 τεφρών φανερώνουν μια δομή πορώδη, αρκετά ανομοιογενή, με διαφοροποιήσεις όσον αφορά στην κοκκομετρία ενώ διακρίνονται και σωματίδια ακανόνιστου σχήματος.

5.2. Επικάλυψη με TiO_2 κεραμικών υποστρωμάτων αποτελούμενων από λιγνιτικές τέφρες (β' μεθοδολογία)

Η δεύτερη μεθοδολογία ετοιμασίας των ενεργοποιημένων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν αφορά στην παρασκευή, αρχικά, κεραμικών υποστρωμάτων από τις πρώτες ύλες (ΙΤΑΔ, ΥΤΑΔ, ΙΤΜ, ΥΤΜ, ΜΑΔ, ΥΤΑΔ_Αλ) με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας, με χρήση υδραυλικής πρέσσας μονοαξονικής συμπίεσης (SPESAC, 15011). [51, 52, 404]

Στη συνέχεια, τα δοκίμια σε μορφή δίσκου που παραλήφθησαν, διαμέτρου 13 mm, επικαλύφθηκαν με αιώρημα TiO_2 (φωτοκαταλυτική πάστα) με τη μέθοδο της βαφής. Για την παρασκευή του αιωρήματος χρησιμοποιήθηκαν 89.9% κ.β. νερό δικτύου πόλης, 2.2% κ.β. διασκορπιστικός παράγοντας και 8% κ.β. φωτοκαταλυτικής σκόνης TiO_2 (Degussa P-25) και ακολούθησε διασπορά του μίγματος σε υψηλές στροφές (2000rpm). Τα δοκίμια επικαλύφθηκαν με βαφή στη μία τους επιφάνεια και στη συνέχεια τα υλικά πυροσυσσωματώθηκαν στον εργαστηριακό φούρνο για 1 ώρα σε δύο περιπτώσεις α) στους 400ºC, ή β) στους 500ºC. [406]

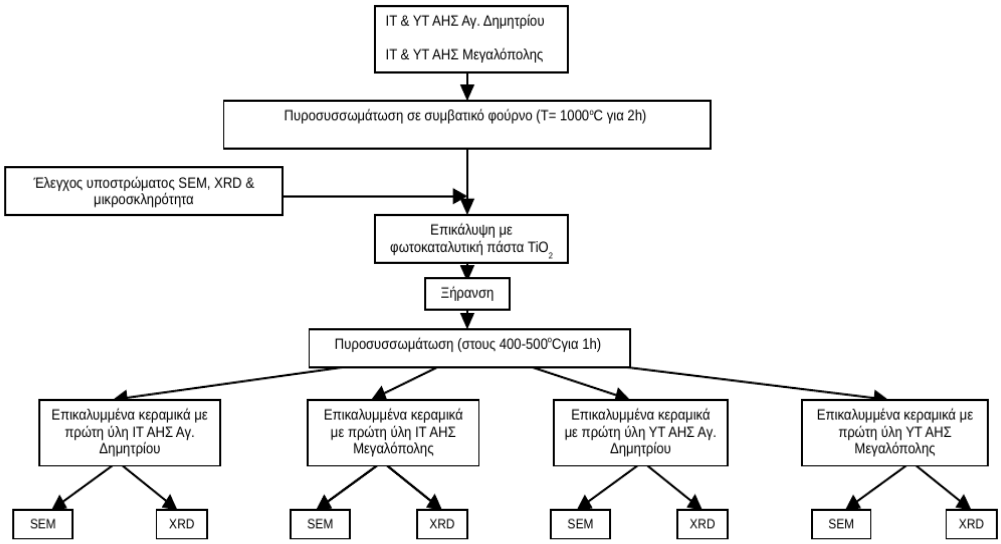
α)



β)

Εικόνα 5.7. Δείγματα επικαλυμμένων κεραμικών υποστρωμάτων τέφρας πυροσυσσωματωμένων σε α) 400ºC και β) 500ºC. Οι τύποι των τεφρών υποστρώματος από αριστερά προς δεξιά: ΙΤΑΔ, ΥΤΑΔ, ΙΤΜ, ΥΤΜ. [406]

Η πειραματική πορεία περιγράφεται στη συνέχεια και σε διάγραμμα ροής (Σχήμα 5.2.).

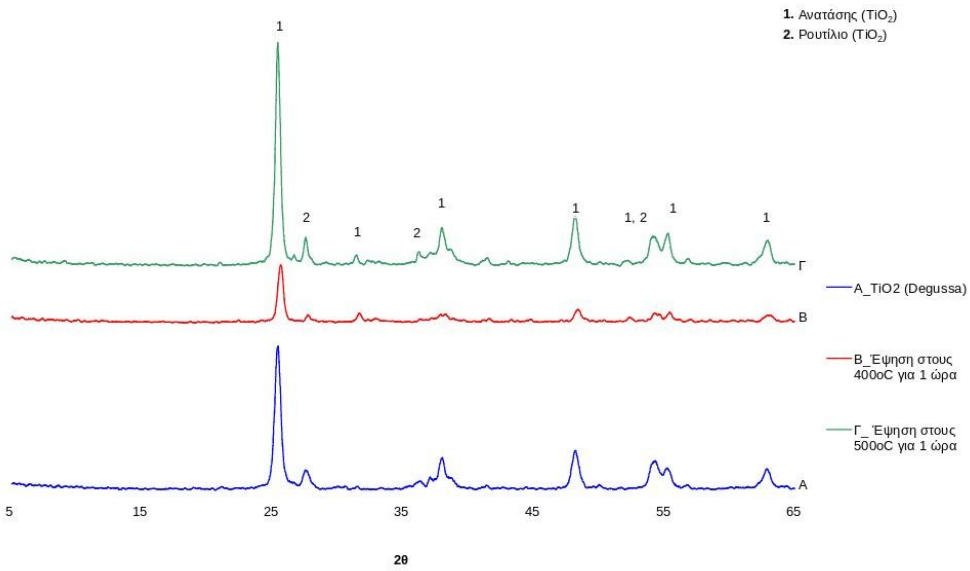


Σχήμα 5.2. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας επικάλυψης κεραμικών υποστρωμάτων με TiO_2 [406]

5.2.1. Χαρακτηρισμός επικάλυψης κεραμικών υποστρωμάτων με TiO_2

5.2.1.1. Ανάλυση Περίθλασης ακτίνων-Χ

Στη συνέχεια παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα από την εξέταση των επικαλυμμένων δοκιμίων με Περίθλαση ακτίνων-Χ (Εικόνα 5.8.). [406]

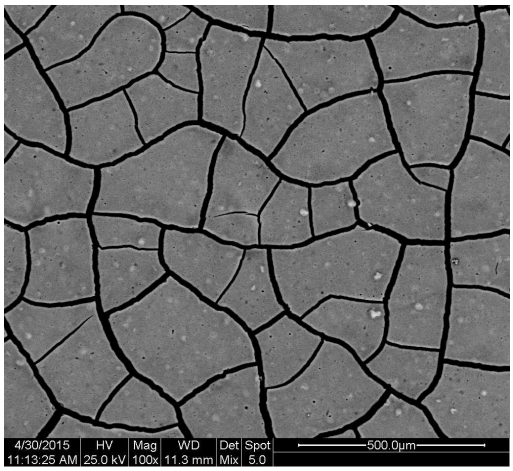


Εικόνα 5.8. Ακτινοδιαγράμματα δείγματος αναφοράς TiO_2 (Degussa) και των επικαλύψεων στα κεραμικά υποστρώματα [406]

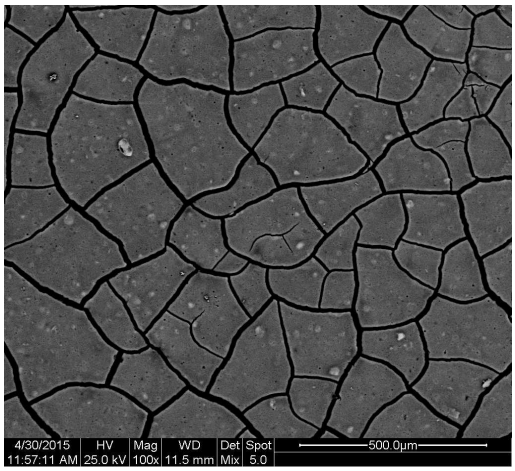
Παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις, με θερμοκρασίες έψησης 400ºC ή 500ºC, εμφανίζονται οι φάσεις ανατάση και ρουτιλίου του TiO_2, ωστόσο στο δοκίμιο που πυροσυσσωματώθηκε σε 500ºC εντοπίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό.

5.2.1.2. Μελέτη μικροδομής με Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Ακολουθούν εικόνες από τη μελέτη των επικαλύψεων TiO_2 στο SEM. [406]



α)



β)

Εικόνα 5.9. Μικρογραφίες SEM επικάλυψης TiO_2 μετά από πυροσυσσωμάτωση σε επαγωγικό φούρνο για 1 ώρα α) στους 400ºC και β) στους 500ºC (x100) [406]

Όπως γίνεται αντιληπτό από τις παραπάνω μικρογραφίες, οι επικαλυμμένες επιφάνειες με TiO_2 των υποστρωμάτων τέφρας έχουν αποκτήσει σκασίματα, επιφανειακές ρωγμές και μια όψη πορώδη. Αυτή η ανάγλυφη απεικόνιση οφείλεται στην απομάκρυνση του νερού του αιωρήματος κατά την έψηση μετά τη βαφή των υποστρωμάτων, γεγονός που οδήγησε στη δημιουργία κενών πόρων.

5.2.1.3. Προσδιορισμός τραχύτητας δοκιμίων

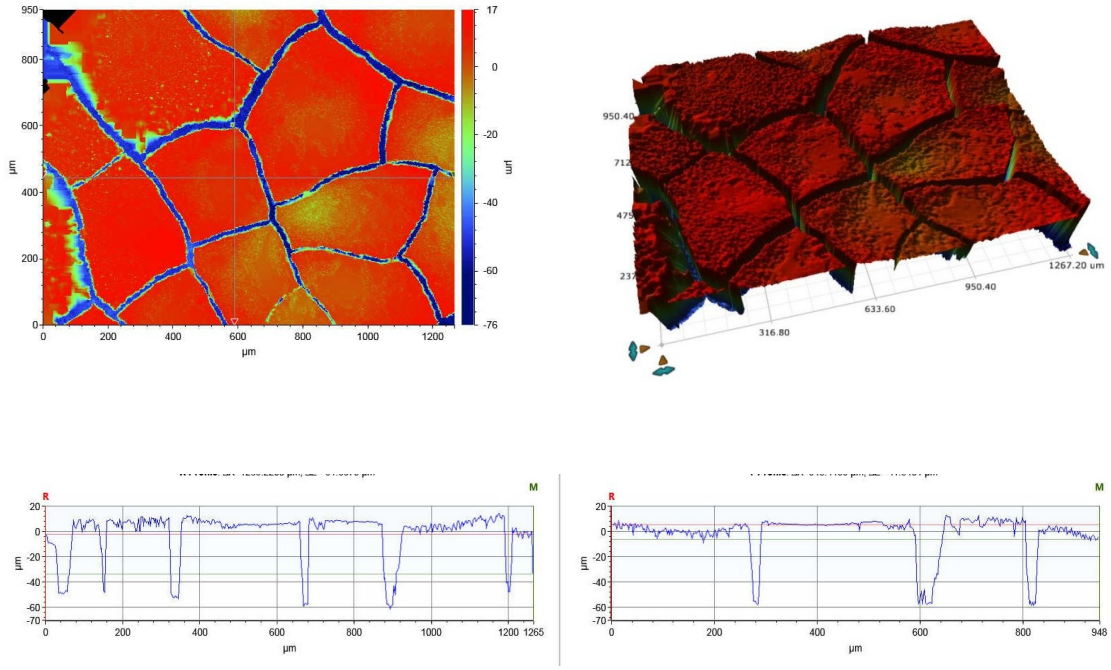
Στα δείγματα των επικαλυμμένων κεραμικών υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκε επιφανειακή εξέταση για την αξιολόγηση της τραχύτητας και τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας ψησίματος. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ σε 3D οπτικό μικροσκόπιο με δυνατότητα μέτρησης της τραχύτητας (Bruker, Nano Surfaces Division, CountourGT, με χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Vision 64).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων από την αξιολόγηση της τραχύτητας της επιφάνειας των δειγμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.1.) ως μέσος όρος τουλάχιστον δύο μετρήσεων, ενώ ακολουθούν και για κάθε δείγμα αντιπροσωπευτικές εικόνες και γραφήματα που ελήφθησαν από το πρόγραμμα χειρισμού κατά τη διαδικασία (Εικόνες 5.10-5.17.).

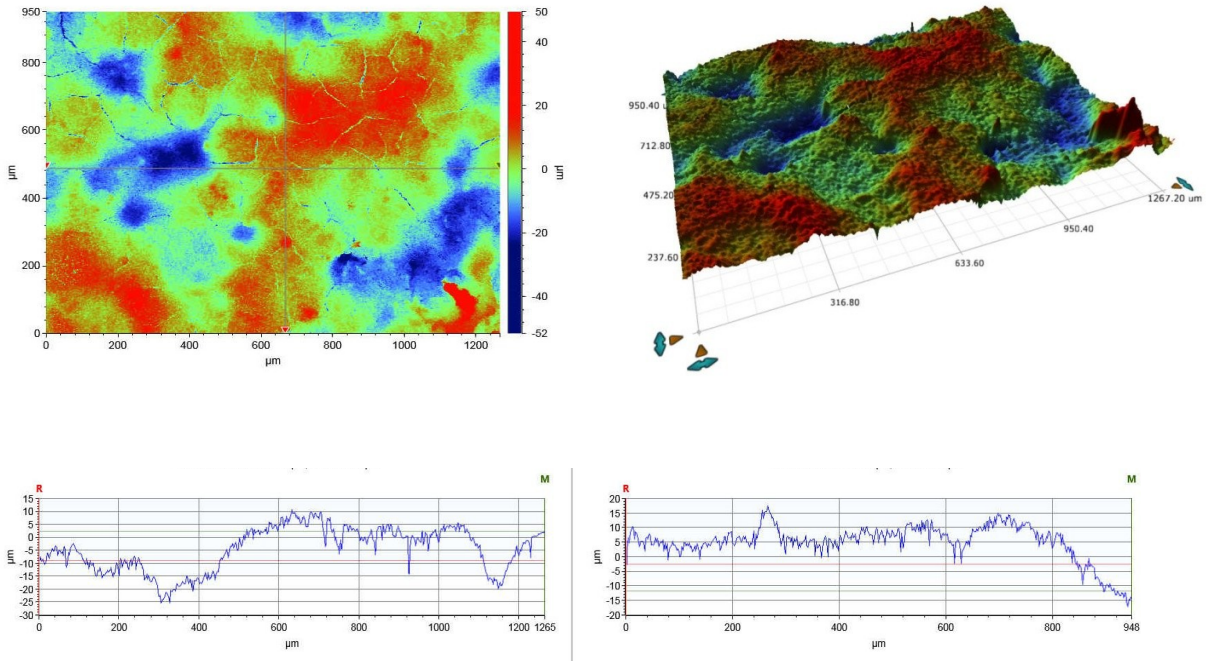
Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα μέτρησης τραχύτητας επικαλυμμένων κεραμικών δοκιμίων τέφρας

Σειρά (αναλόγως της θερμοκρασία έψησης)	**Τύπος τέφρας κεραμικού υποστρώματος**	**Average roughness Sa (μm)**
α) 400ºC	ΙΤΑΔ	10.76
	ΥΤΑΔ	7.23
	ΙΤΜ	6.41
	ΥΤΜ	5.59
β) 500ºC	ΙΤΑΔ	15.80
	ΥΤΑΔ	10.43
	ΙΤΜ	5.81
	ΥΤΜ	10.26

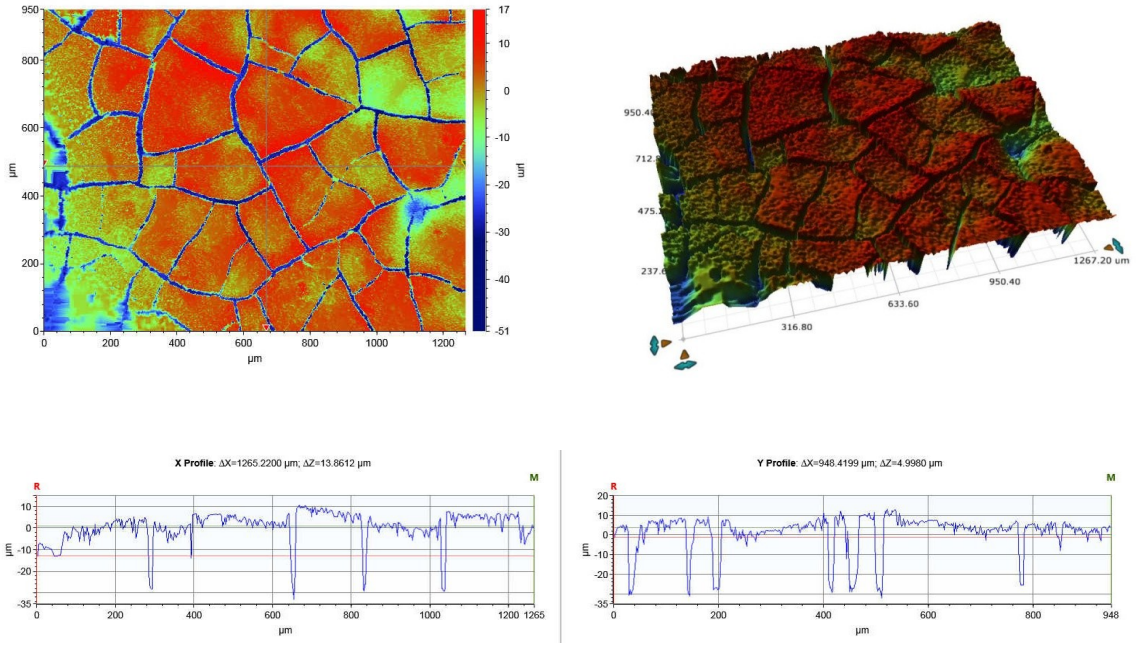
Όπως παρατηρείται από τις μετρήσεις μέσης τραχύτητας, συμπεραίνεται ότι τα δοκίμια που έχουν πυροσυσσωματωθεί σε θερμοκρασία 400ºC εμφανίζουν γενικά περισσότερο ομοιόμορφη και λεία επιφάνεια, σε αντίθεση με τα δοκίμια τα ψημένα σε θερμοκρασία 500ºC των οποίων η τραχύτητα είναι μεγαλύτερη. Ωστόσο οι διαφοροποίηση μεταξύ των δύο σειρών δεν είναι πολύ μεγάλη.



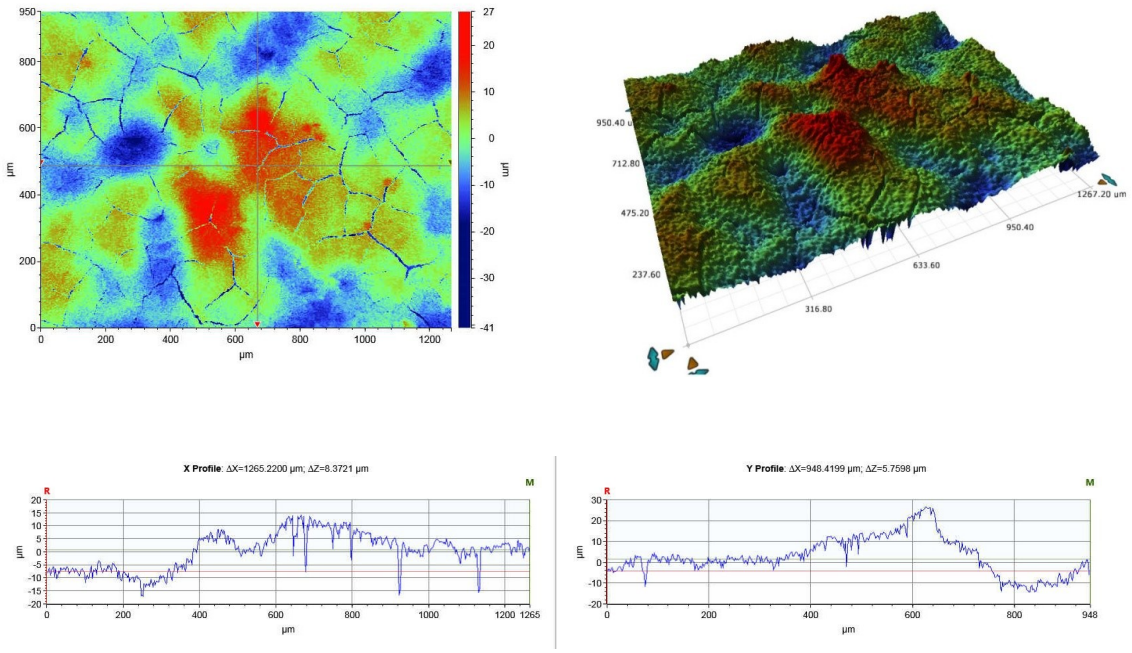
Εικόνα 5.10. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΙΤΑΔ της σειράς α



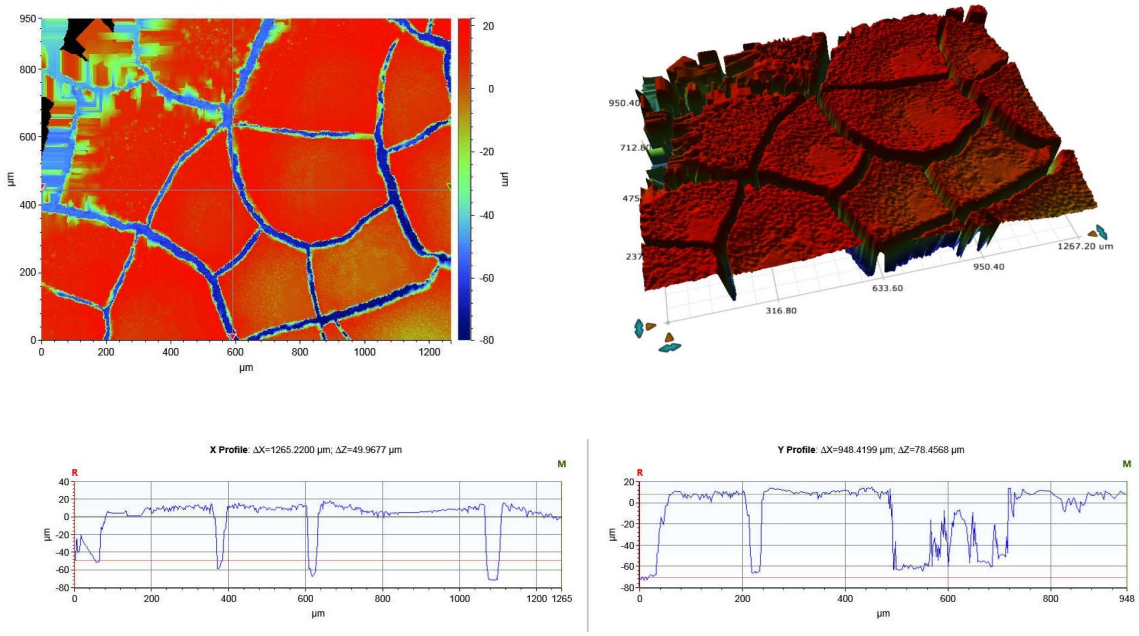
Εικόνα 5.11. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΥΤΑΔ της σειράς α



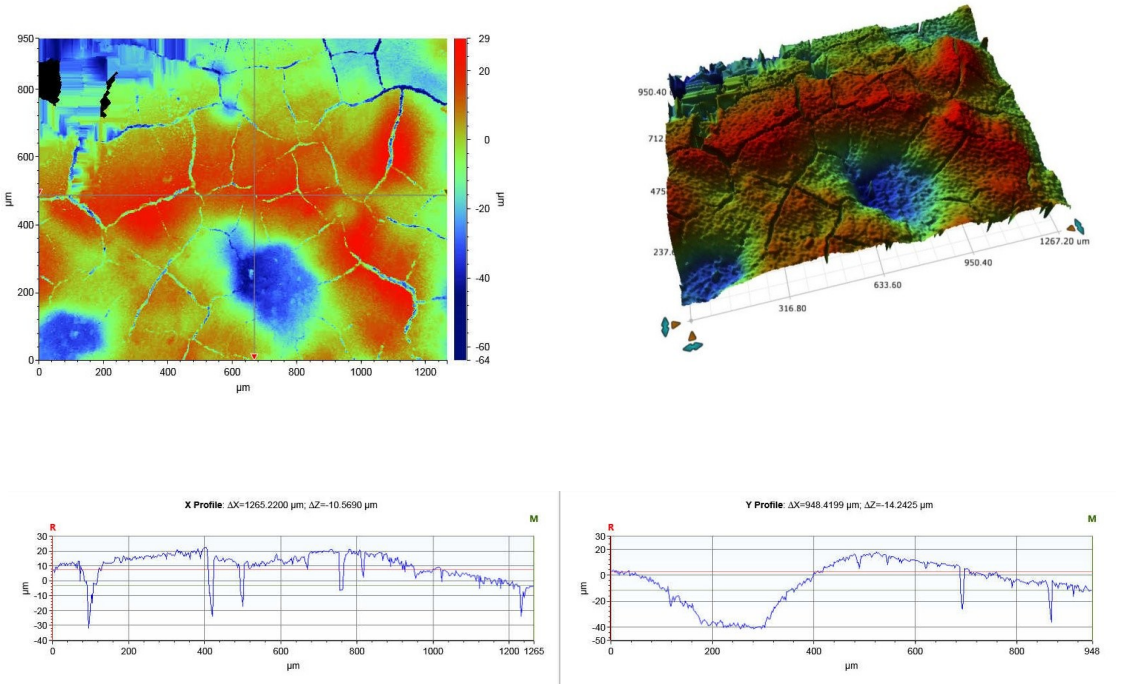
Εικόνα 5.12. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΙΤΜ της σειράς α



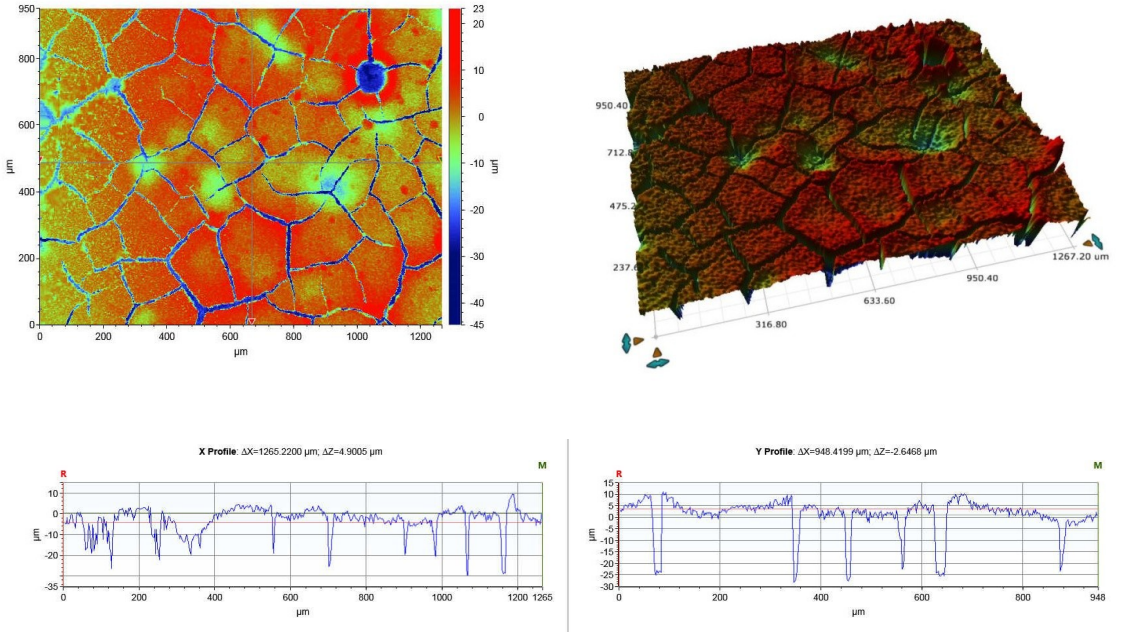
Εικόνα 5.13. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΥΤΜ της σειράς α



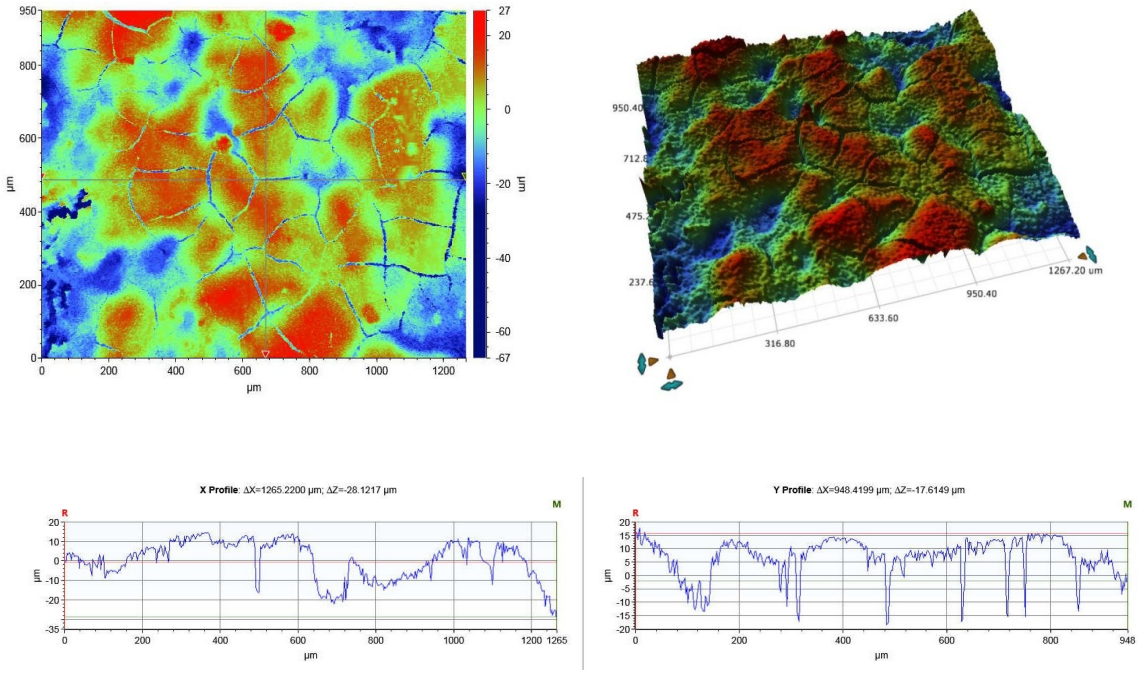
Εικόνα 5.14. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΙΤΑΔ της σειράς β



Εικόνα 5.15. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΥΤΑΔ της σειράς β



Εικόνα 5.16. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΙΤΜ της σειράς β



Εικόνα 5.17. Απεικόνιση της επιφάνειας κατά τη μέτρηση τραχύτητας στο δείγμα με υπόστρωμα ΥΤΜ της σειράς β

Από τις παραπάνω εικόνες, όπως φάνηκε και με τις μικρογραφίες από το Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 5.9.), επαληθεύεται το συμπέρασμα ότι η επικαλυμμένη επιφάνεια με TiO_2 των υποστρωμάτων ιπτάμενης και υγρής τέφρας εμφανίζεται σπασμένη, με επιφανειακές ρωγμές, σκασίματα και σε ορισμένες περιπτώσεις κοιλάδες, ακόμη και τρύπες. Όπως αναφέρθηκε, η συγκεκριμένη ανάγλυφη όψη της επιφάνειας οφείλεται στην ξήρανση και απομάκρυνση του νερού.

Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο ότι, τόσο κατά τη μακροσκοπική παρατήρηση των δοκιμίων όσο και από την απεικόνιση των επιφανειών κατά τις μετρήσεις τραχύτητας, φαίνεται πως τα δοκίμια των οποίων το υπόστρωμα περιέχει υγρές τέφρες εμφανίζουν και αυτά επιφάνεια με σκασίματα και ρωγμές αλλά σε λιγότερα έντονο βαθμό. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση το πορώδες των τεφρών, άρα και των υποστρωμάτων, το οποίο είναι μεγαλύτερο για τις υγρές τέφρες. Το μεγαλύτερο πορώδες όμως για τις υγρές τέφρες συνεπάγεται πως κατά την εφαρμογή της επικάλυψης, το αιώρημα TiO_2 (φωτοκαταλυτική πάστα) απορροφάται πιο πολύ από το υπόστρωμα και έτσι δεν υπάρχει η ίδια συσσώρευση στην εξωτερική επιφάνεια όπως στην περίπτωση υποστρώματος με ιπτάμενες τέφρες. Αντιθέτως, στην τελευταία περίπτωση το αιώρημα που μένει εξωτερικά δημιουργεί ένα παχύτερο στρώμα επικάλυψης το οποίο εύκολα με την έψηση ξηραίνεται και προκαλείται η δημιουργία των σκασιμάτων και ρωγμών.

5.2.1.4. Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος

Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων απορρόφησης των επικαλύψεων τιτανίας των κεραμικών υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω οπτικών μετρήσεων διάχυτης ανάκλασης στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος", στο Εργαστήριο Φωτοοξειδοαναγωγικής Μετατροπής και Αποθήκευσης Ηλιακής Ενέργειας του Τομέα Φυσικοχημείας του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Οι μετρήσεις αυτές στη συνέχεια αξιοποιήθηκαν για τον καθορισμό του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού στην επικάλυψη.

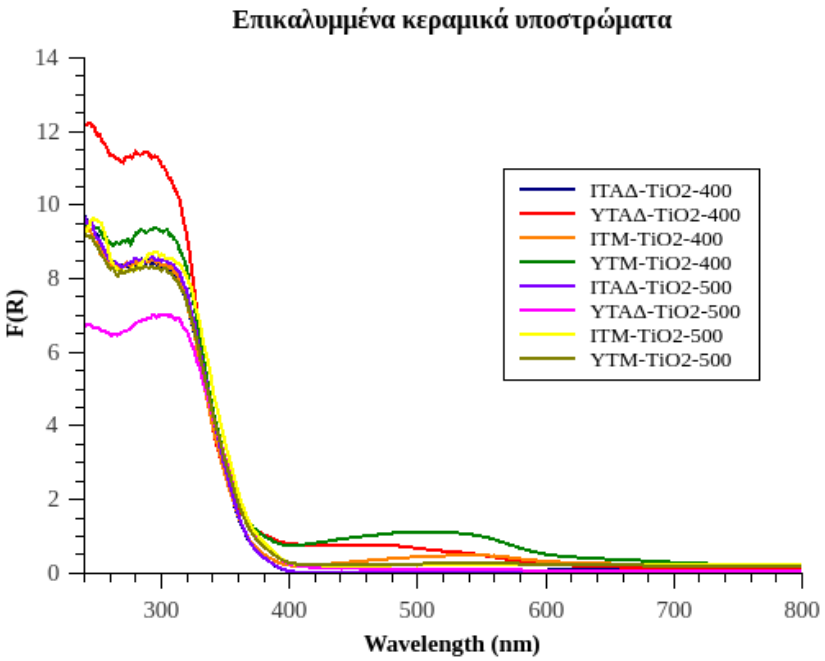
Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV-Vis (HITACHI U-3010) στο εύρος λειτουργίας 240 – 800 nm και εφοδιασμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης για μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης, με πλήρως ανακλαστικά εσωτερικά τοιχώματα από θειικό βάριο, Ba_2SO_4. Η ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα τελικά φθάνει στους ανιχνευτές μετά από πολλαπλές ανακλάσεις στα τοιχώματα της σφαίρας. [407]

Οι μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης του UV-Vis μετατρέπονται σε ένα φάσμα όπου ως άξονα των x έχει το μήκος κύματος (nm) και ως άξονα των y, την τιμή F(R), δηλαδή το αποτέλεσμα εφαρμογής της εξίσωσης Kubelka-Munk στην ανακλαστικότητα R. Η εξίσωση Kubelka-Munk ορίζεται ως

$$F(R) = (1- R)^2/(2 R) \qquad (5.1.)$$

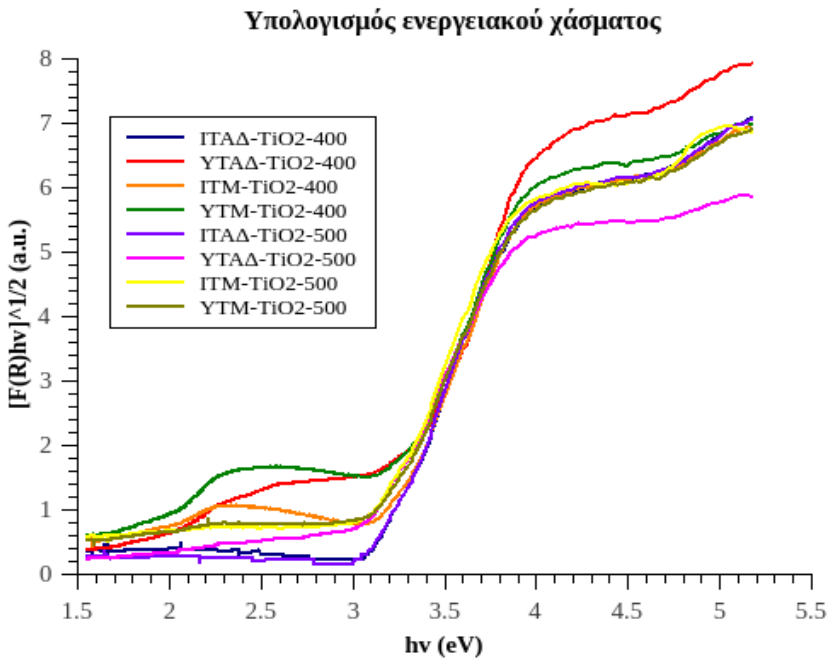
όπου η μετρούμενη ανάκλαση R ισούται με το λόγο $R_{\delta\varepsilon\acute{\iota}\gamma\mu\alpha\tau o\varsigma}/R_{\alpha\nu\alpha\varphi o\rho\acute{\alpha}\varsigma}$. [408]

Τα φάσματα που ελήφθησαν για τα δείγματα επικαλυμμένων κεραμικών υποστρωμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.



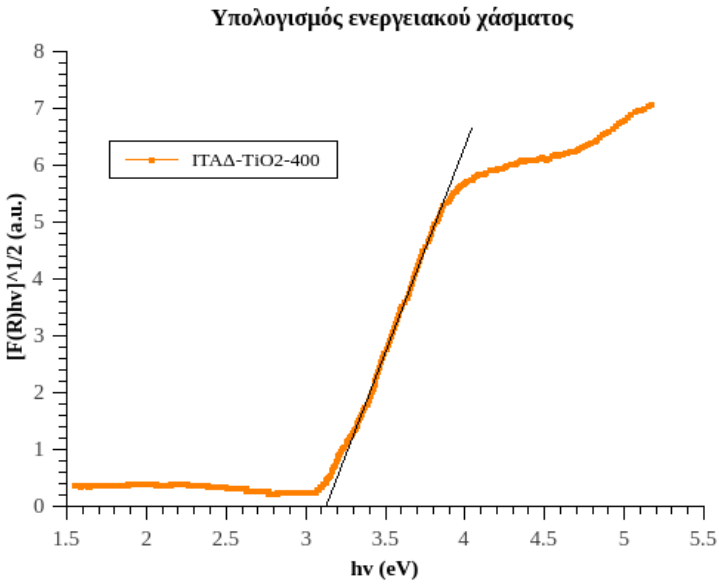
Σχήμα 5.3. Αποτελέσματα εφαρμογής της εξίσωσης Kubelka-Munk συναρτήσει του μήκους κύματος για τα επικαλυμμένα κεραμικά υποστρώματα τέφρας

Για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος (band gap), E_g, των επικαλύψεων διοξειδίου του τιτανίου, τα δεδομένα του παραπάνω διαγράμματος μετατρέπονται σε γράφημα (Σχήμα 5.4.) με άξονα των x την ενέργεια φωτονίου, hv, (σε μονάδες eV) και άξονα των y τη συνάρτηση $[F(R)hv]^{1/2}$ (σε μονάδες a.u.).



Σχήμα 5.4. Μορφή του διαγράμματος για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος των επικαλύψεων τιτανίας

Ο προσδιορισμός επιτυγχάνεται με προέκταση του τμήματος της καμπύλης όπου οι τιμές της συνάρτησης αυξάνονται γραμμικά. Η τιμή ενέργειας για την οποία η ευθεία προέκτασης τέμνει τον άξονα x, αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα. [408] Ένα παράδειγμα υπολογισμού δίνεται στη συνέχεια (Σχήμα 5.5.).



Σχήμα 5.5. Παράδειγμα υπολογισμού ενεργειακού χάσματος

Οι τιμές ενεργειακού χάσματος που προκύπτουν με την παραπάνω διαδικασία για τα δείγματα επικαλυμμένων με τιτανία κεραμικών υποστρωμάτων λιγνιτικής τέφρας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.2.). Υπενθυμίζεται σε αυτό το σημείο ότι από την ανάλυση περίθλασης ακτίνων-Χ που είχε πραγματοποιηθεί [406] για τις επικαλύψεις διοξειδίου του τιτανίου (Εικόνα 5.8.), είχαν παρατηρηθεί φάσεις ανατάση και ρουτιλίου, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πίνακας 5.2. Τιμές ενεργειακού χάσματος των εξεταζόμενων επικαλυμμένων δοκιμίων

Σειρά (αναλόγως της θερμοκρασία έψησης)	**Τύπος τέφρας κεραμικού υποστρώματος**	**Ενεργειακό χάσμα (eV)**
α) 400ºC	ΙΤΑΔ	3.12
	ΥΤΑΔ	3.17
	ΙΤΜ	3.12
	ΥΤΜ	3.08
α) 500ºC	ΙΤΑΔ	3.10
	ΥΤΑΔ	3.01
	ΙΤΜ	3.07
	ΥΤΜ	3.06

Κεφάλαιο 6. Έλεγχος φωτοκαταλυτικής δράσης τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών για χρήση σε περιβαλλοντικές εφαρμογές

6.1. Εισαγωγή

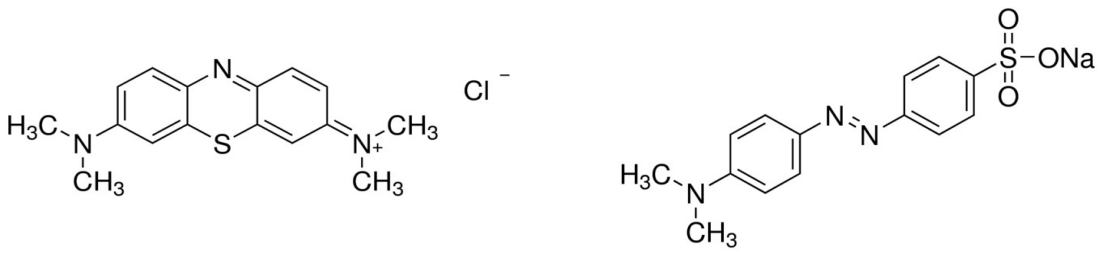
Στο θεωρητικό μέρος αναλύθηκαν οι δομές, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές τόσο των λιγνιτικών τεφρών όσο και του διοξειδίου του τιτανίου. Σκοπός της εργασίας είναι η αξιοποίηση του συνδυασμού των δύο αυτών υλικών που παρελήφθησαν μέσω των δύο μεθοδολογιών που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, και η χρήση του προϊόντος σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Επομένως, στο κεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση της μελέτης της συμπεριφοράς των υλικών αυτών κατά την απομάκρυνση δύο οργανικών ρύπων με χρήση υπεριώδους (UVA) και ορατής (daylight) ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, οι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της προσροφητικής και φωτοκαταλυτικής ικανότητας των ενεργοποιημένων τεφρών ήταν το Μπλε του Μεθυλενίου (Methylene Blue, MB) στο ορατό φως και το Πορτοκαλόχρουν του Μεθυλίου (Methyl Orange, MO) στη UV ακτινοβολία.

Στη συνέχεια, γίνεται μια αναφορά στη δομή και τις ιδιότητες των δύο οργανικών ρύπων, έπειτα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση των διαφορετικών δειγμάτων και συνθηκών εφαρμογής τους.

6.2. Επιλογή ρύπων

Ο κύριος λόγος για την επιλογή των ρύπων-χρωστικών Methylene Blue και Methyl Orange ως δείκτες της αποτελεσματικότητας των τροποποιημένων τεφρών ήταν η απλότητα και η ευκολία ανίχνευσής τους μέσω φασματοφωτομετρίας. Επιπλέον, η υψηλή διαλυτότητά τους στο νερό επιτρέπει την παρασκευή διαλυμάτων με μεγάλη οπτική απορρόφηση και την πραγματοποίηση μετρήσεων ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, ενώ το γεγονός ότι οι ρύποι αυτοί χρησιμοποιούνται από πολλούς ερευνητές σε μελέτες φωτοκατάλυσης, δίνει τη δυνατότητα σύγκρισης μεταξύ των αποτελεσμάτων. Πρόκειται επίσης, για ένα σημαντικό συστατικό των υγρών αποβλήτων της κλωστοϋφαντουργίας, των βιομηχανιών χρωμάτων και χαρτιού αλλά και άλλων κλάδων, λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους. Γενικότερα, οι περισσότερες οργανικές χρωστικές είναι συνθετικής προέλευσης και, όντας ανθεκτικές στη βιοαποικοδόμηση και στις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας εξαιτίας της πολύπλοκης αρωματικής δομής τους, δημιουργούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα αλλά και αισθητική υποβάθμιση. [127, 166, 187, 193, 207, 250, 319, 409-412]

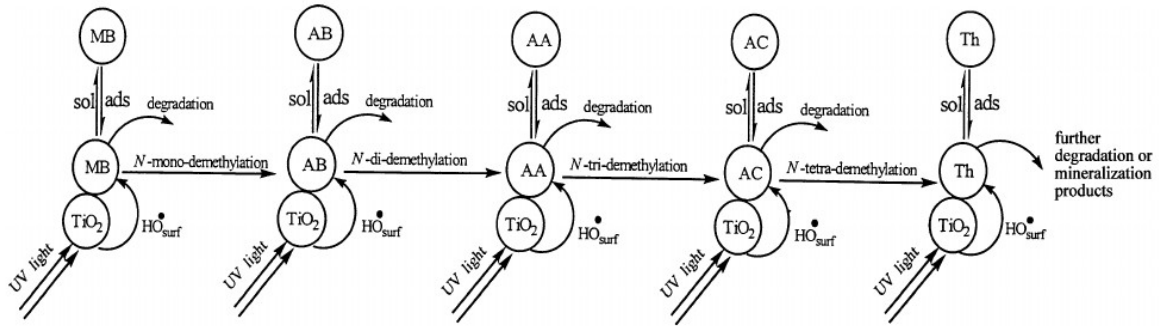
Συγκεκριμένα, το μπλε του μεθυλενίου, MB, (Εικόνα 6.1.α) είναι μια αρωματική χημική ένωση με μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}ClN_3S$ και μοριακό βάρος 319.85 g/mol, ενώ αποτελεί μια κατιονική χρωστική.



α) β)

Εικόνα 6.1. Χημικές δομές α) Μπλε του μεθυλενίου, β) Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου [413]

Κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία, το MB σταδιακά μέχρι την πλήρη αποικοδόμησή του μετατρέπεται σε ενδιάμεσες ενώσεις (Azure B - AB, Azure A - AA, Azure C - AC, Thionine - Th), ως αποτέλεσμα της N-απομεθυλίωσης (N-demethylation) της διμεθυλαμινομάδας (Εικόνα 6.2.). Ταυτόχρονα, παρατηρείται μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης σε μικρότερο μήκος κύματος (υψοχρωμικό φαινόμενο). [167, 409]



Εικόνα 6.2. Σχηματική απεικόνιση της N-απομεθυλίωσης του MB και της ισορροπίας του MB και των ενδιάμεσων ειδών μεταξύ του κύριου όγκου του διαλύματος και της επιφάνειας ενός σωματιδίου TiO_2 κατά τη φωτοαποικοδόμηση. [409]

Σε αντίθεση με το MB, το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου, MO, (Εικόνα 6.1.β), με μοριακό τύπο $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ και μοριακό βάρος 327.33 g/mol, αποτελεί μια ανιονική χρωστική, μέλος της οικογένειας των αζωχρωμάτων (τα αζωχρώματα αποτελούν μια κατηγορία χρωμάτων που διακρίνονται από την παρουσία της ομάδας -N=N-).

Η επιλογή του ρύπου συναρτήσει της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται, πραγματοποιείται με συγκεκριμένα κριτήρια, προκειμένου να μην λάβει χώρα φωτοδιέγερση του ρύπου. Έτσι, στην περίπτωση της ορατής ακτινοβολίας χρησιμοποιείται το MB, του οποίου το οπτικό

φάσμα εντοπίζεται μεταξύ των μηκών κύματος 600nm και 700nm. Αντίθετα, στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας προτιμάται το ΜΟ, καθώς δεν παρουσιάζει κορυφές απορρόφησης στην περιοχή εκπομπής των λυχνιών υπεριώδους (UVA) ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποκλείει το μηχανισμό ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης και έτσι, η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιείται αποκλειστικά λόγω της αλληλεπίδρασης του ημιαγωγού με την ακτινοβολία. [167, 207, 317, 319]

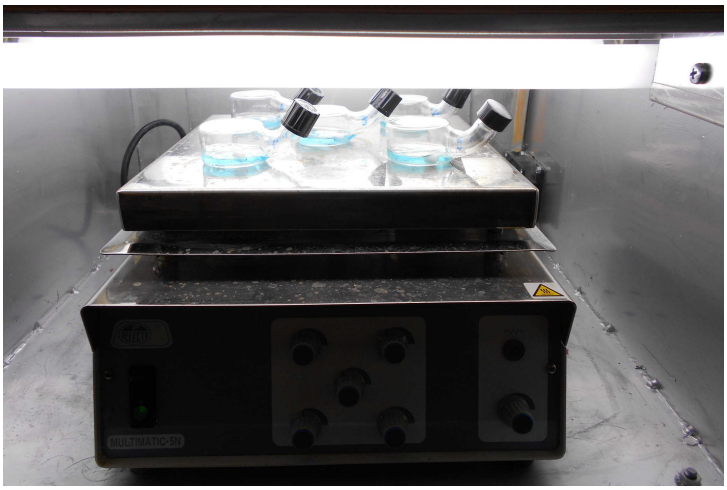
6.3. Πειραματική διαδικασία ελέγχου φωτοκαταλυτικής δράσης

6.3.1. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διαδικασία της φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ σε ειδικά διαμορφωμένη διάταξη με δυνατότητα παράλληλης τοποθέτησης 4 λαμπτήρων και με λειτουργία ανεμιστήρα. Στην περίπτωση των μετρήσεων στο ορατό φως χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες τύπου OSRAM L15W/865 LUMILUX Cool Daylight, ενώ στα πειράματα με UV ακτινοβολία (περιοχή UVA), πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές μετρήσεων, όπου τοποθετήθηκαν

- λαμπτήρες τύπου SYLVANIA blacklight 368 F15W/T8/BL368, με εκπομπή στη φασματική περιοχή του εγγύς υπεριώδους 315 - 400 nm και κορυφή (μέγιστη εκπομπή) στα 368 nm, και
- λαμπτήρες τύπου SYLVANIA blacklight blue F15W/BLB-T8, με εκπομπή στη φασματική περιοχή του εγγύς υπεριώδους 315 - 400 nm και κορυφή (μέγιστη εκπομπή) στα 350 nm.

Η φωτοκαταλυτική δράση ελάμβανε χώρα μέσα σε ειδικές κυψελίδες Pyrex, στρογγυλής βάσης και εσωτερικής διαμέτρου 4 cm, οι οποίες δεν απορροφούν την ακτινοβολία με την προϋπόθεση ότι το μήκος κύματός της δεν είναι χαμηλότερο από τα 320 nm. Η αντίδραση συνέβαινε υπό συνεχή ανάδευση και για το λόγο αυτό μέσα στη διάταξη τοποθετήθηκε και χρησιμοποιήθηκε πολλαπλός μαγνητικός αναδευτήρας (SELECTA Multimatic-SN) στον οποίο μπορούσαν να τοποθετηθούν ταυτοχρόνως πέντε κυψελίδες. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 6.3.) παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη με τις κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 6.3. Εργαστηριακή διάταξη φωτοκατάλυσης (περίπτωση πειραμάτων σε ορατή ακτινοβολία με ρύπο MB)

6.3.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Όπως αναφέρθηκε, μελετήθηκε η αποικοδόμηση των ρύπων Methylene Blue (MB) και Methyl Orange (MO). Χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματά τους (παρασκευή διαλυμάτων από στερεές μορφές των εταιρειών Fluka Analytical και Merck, αντίστοιχα) με αρχικές συγκεντρώσεις περίπου $0.4 \cdot 10^{-5}$ M για το MB και $1.7 \cdot 10^{-5}$ M για το MO, ώστε η αρχική απορρόφησή τους πριν τη φωτοκατάλυση να είναι 0.4 (A_0 = 0.4). Πριν την έναρξη των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, τα διαλύματα οξυγονώνονταν για 1 h και 30 min με διοχέτευση καθαρού οξυγόνου από φιάλη.

Για την περίπτωση των τροποποιημένων με τιτανία λιγνιτικών τεφρών που είχαν παρασκευαστεί με την τεχνική της υδρόλυσης και καταβύθισης, στη φωτοκαταλυτική κυψελίδα τοποθετούνται 5 mg τροποποιημένης τέφρας (χρησιμοποιήθηκε αναλυτικός ζυγός Mettler Toledo AB204-S) μαζί με 5 mL διαλύματος ρύπου.

Για την περίπτωση των υλικών που προέκυψαν με τη δεύτερη μεθοδολογία επιφανειακής τροποποίησης, στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.1.) δίνονται αποτελέσματα με τη μορφή μέσου όρου των ζυγίσεων, πριν και μετά την επικάλυψη, δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπρόσθετα, υπολογίστηκε η % επικάλυψή τους καθώς και το βάρος της τιτανίας ανά cm^2 επιφάνειας δοκιμίου. Τα παρακάτω δείγματα ανήκουν στην περίπτωση έψησης σε 500ºC.

Πίνακας 6.1. Ζυγίσεις κυλινδρικών κεραμικών υποστρωμάτων και επικαλυμμένων δοκιμίων και ποσοτικοί υπολογισμοί επικαλύψεων

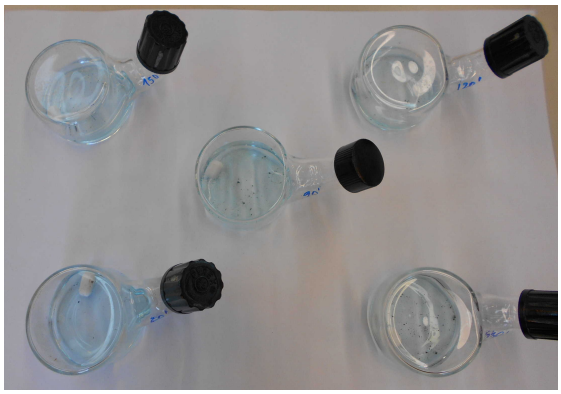
Τύπος τέφρας υποστρώματος	Μέση μάζα κεραμικών υποστρωμάτων (g)	Μέση μάζα επικαλυμμένων δοκιμίων (g)	% Μάζα επικάλυψης	Μέση μάζα επικάλυψης ανά επιφάνεια υποστρώματος (g/cm^2)
ΙΤΑΔ	0.4020	0.4087	1.74	0.0051
ΥΤΑΔ	0.3046	*	*	*
ΙΤΜ	0.3952	0.4000	1.35	0.0036
ΥΤΜ	0.4280	0.4480	*	*
ΜΑΔ	0.4039	0.4124	2.10	0.0064
ΥΤΑΔ_Αλ.	0.3289	0.3375	2.84	0.0065

* δεν ήταν δυνατή η ακριβής μέτρηση λόγω ευθραυστότητας ορισμένων υποστρωμάτων και απώλειας υλικού

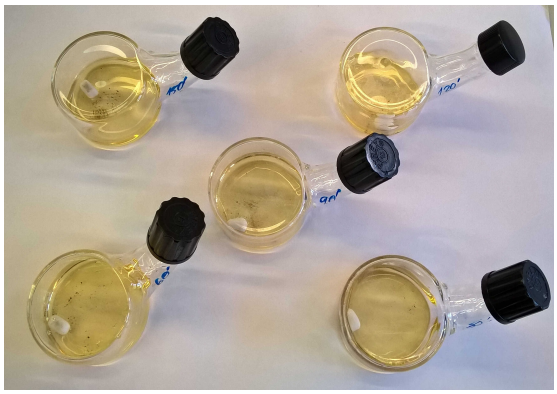
Προκειμένου να τοποθετηθούν στην κυψελίδα τα κυκλικά δοκίμια, γινόταν μια προεπεξεργασία τους διότι η διάμετρός τους (13 mm) ήταν μεγαλύτερη από τη διάμετρο του στομίου της κυψελίδας (10 mm). Στα δοκίμια (Εικόνα 6.4.) επιπλέον αδρανοποιήθηκε με τη χρήση ρητίνης η κάτω επιφάνεια του κεραμικού για τον περιορισμό της προσρόφησης του ρύπου στο υπόστρωμα. Και σε αυτήν την περίπτωση η ποσότητα του διαλύματος ρύπου ήταν 5 mL (5 mL αντιστοιχούν σε 1 cm^2 ελεύθερης επιφάνειας των δοκιμίων προς φωτοκατάλυση).

Εικόνα 6.4. Επικαλυμμένα κεραμικά δοκίμια για χρήση σε φωτοκαταλυτικά πειράματα

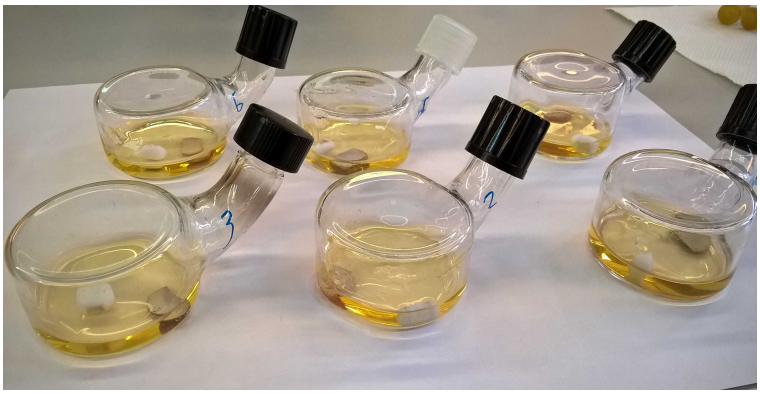
Οι κυψελίδες, μαζί με μαγνητάκι ανάδευσης, εισάγονταν στην πειραματική διάταξη και απομακρύνονταν σε καθορισμένες χρονικές στιγμές (συγκεκριμένα στα διαστήματα 30, 60, 90, 120 και 150 min) από την έναρξη της διαδικασίας.



α)



β)



γ)

Εικόνα 6.5. Φωτοκαταλυτικές κυψελίδες πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης: α), β) με τροποποιημένες σκόνες σε ρύπο MB και MO, αντίστοιχα, και γ) με επικαλυμμένα δοκίμια σε ρύπο MO

Έγινε προσδιορισμός της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των δειγμάτων μέσω παρακολούθησης της απορρόφησης των διαλυμάτων των ρύπων σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis (HITACHI U-2001). Γινόταν μεταφορά του υγρού διαλύματος στις ειδικές κυψελίδες του οργάνου και καταγραφόταν η απορρόφηση στο μήκος κύματος που εμφανιζόταν το μέγιστο (τα αρχικά διαλύματα MB και MO εμφάνιζαν μέγιστη απορρόφηση στα 664.0 nm και 463.0 nm, αντίστοιχα).

Επιπλέον, και μόνο για την περίπτωση των τροποποιημένων τεφρών, έγιναν δοκιμές και σε δείγματα χωρίς ακτινοβόληση, δηλαδή οι ίδιες ποσότητες τοποθετούνταν σε φιαλίδια τα οποία υπό ανάδευση παρέμεναν καλυμμένα ώστε να μην έρχονται σε επαφή με την ορατή ακτινοβολία (ορατό φως). Αυτό πραγματοποιήθηκε για τον έλεγχο της προσρόφησης και οι μετρήσεις απορρόφησης γίνονταν μετά το πέρας των 150 min.

Σημειώνεται ότι η φασματοσκοπία UV-Vis αναφέρεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα συστατικά του δείγματος στην περιοχή UV και την ορατή περιοχή. Τα φάσματα δίνουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες του μορίου που απορροφούν ακτινοβολία. [414] Στη φασματομετρία απορρόφησης μετράται η διαπερατότητα, T, ή η απορρόφηση, A, του δείγματος και με βάση το νόμο Lambert – Beer γίνεται η συσχέτιση με τη συγκέντρωση, c (mol/L):

$$A = -\log T = -\log (P/P_0) = \varepsilon \cdot b \cdot c \qquad (6.1.)$$

όπου, P_0: η ισχύς της μονοχρωματικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα, P: η ισχύς της ακτινοβολίας που εξέρχεται από αυτό, ε: η μοριακή απορροφητικότητα της ουσίας (L/mol·cm) και b: το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας στο διάλυμα, δηλαδή το πάχος της κυψελίδας (cm).

Έτσι, για τους λόγους των συγκεντρώσεων C/C_0 που απαιτούνται στη συνέχεια για την κατασκευή των διαγραμμάτων απομείωσης των ρύπων συναρτήσει του χρόνου, χρησιμοποιήθηκε η αναλογία της μετρούμενης κάθε φορά απορρόφησης προς την αρχική A_0.

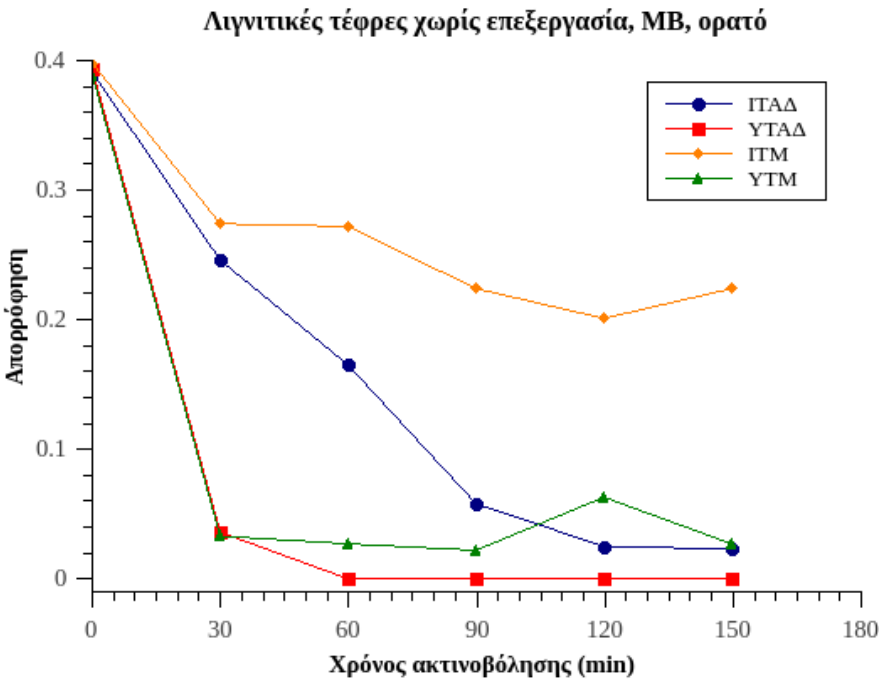
6.4. Πειραματικά αποτελέσματα

6.4.1. Προσρόφηση και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων

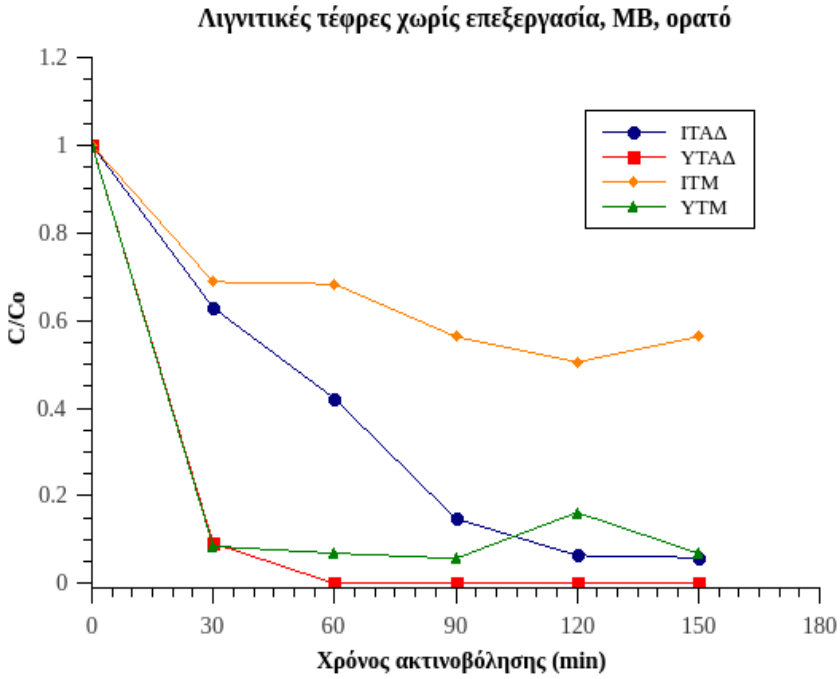
6.4.1.1. Εφαρμογή των τροποποιημένων τεφρών με TiO_2

Έλεγχος ρύπου Methylene Blue σε ορατό φως

Τα αποτελέσματα και η αξιολόγηση της προσροφητικής και φωτοκαταλυτικής ικανότητας των δειγμάτων τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με τιτανία για την αποικοδόμηση του ρύπου MB σε ορατή ακτινοβολία παρουσιάζονται στη συνέχεια. Παρατίθενται επιπλέον αποτελέσματα από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για δοκιμή της συμπεριφοράς μη τροποποιημένων δειγμάτων ΙΤΑΔ, ΥΤΑΔ, ΙΤΜ και ΥΤΜ. Στον οριζόντιο άξονα αντιστοιχεί ο χρόνος ακτινοβόλησης (irradiation time – min) και στον κάθετο άξονα εκφράζεται η απομείωση του ρύπου στο διάλυμα, είτε με τη μορφή ελάττωσης της τιμής της μετρούμενης απορρόφησης (διαγράμματα α), είτε με τη μορφή του λόγου C/C_0 (διαγράμματα β).

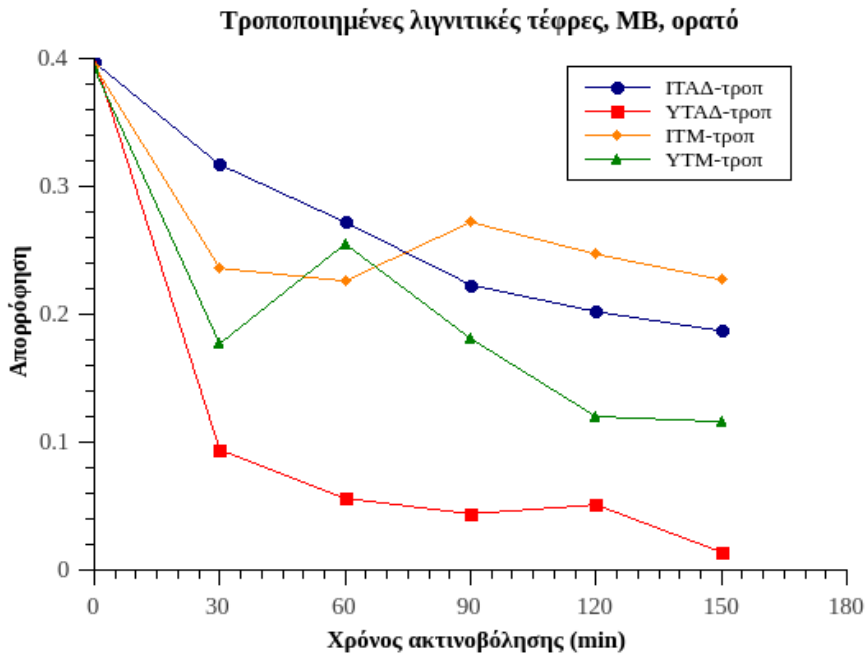


α)

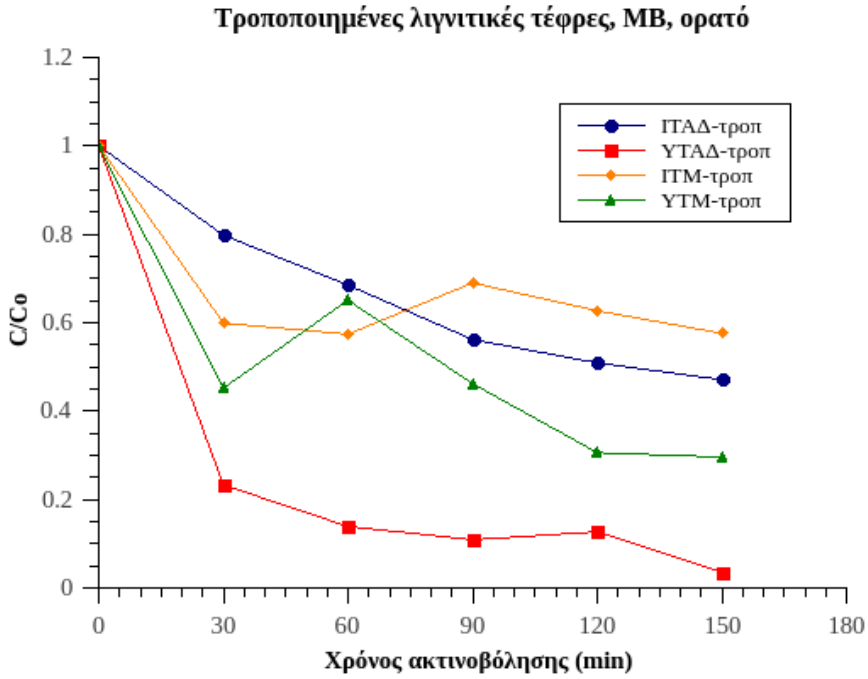


β)

Σχήμα 6.1. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου MB, και β) του λόγου C/C_0, συναρτήσει του χρόνου σε ορατή ακτινοβολία για τα δείγματα τεφρών, ως έχουν



α)



β)

Σχήμα 6.2. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου MB, και β) του λόγου C/C_0, συναρτήσει του χρόνου σε ορατή ακτινοβολία για τα δείγματα τροποποιημένων τεφρών

Από τα διαγράμματα του Σχήματος 6.1. παρατηρείται ότι οι τέφρες ως έχουν, δηλαδή που προέρχονται από τις πρώτες ύλες χωρίς να έχουν υποστεί τη διαδικασία της ενεργοποίησης, εμφανίζουν και αυτές σε ένα βαθμό απομάκρυνση του ρύπου. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της προσρόφησης καθώς υπενθυμίζεται ότι οι λιγνιτικές τέφρες περιέχουν συστατικά (όπως το ελεύθερο CaO) τα οποία επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητά τους. Με την πάροδο του χρόνου οι πόροι της τέφρας πληρώνονται με το ρύπο και έτσι ο τελευταίος απομακρύνεται από το διάλυμα. Πράγματι, κατά τα πειράματα παρατηρήθηκε αποχρωματισμός του διαλύματος, ειδικά στις περιπτώσεις των υγρών τεφρών (ΥΤΑΔ, ΥΤΜ), οι οποίες ήταν και οι πιο αποτελεσματικές, λόγω του μεγαλύτερου πορώδους τους.

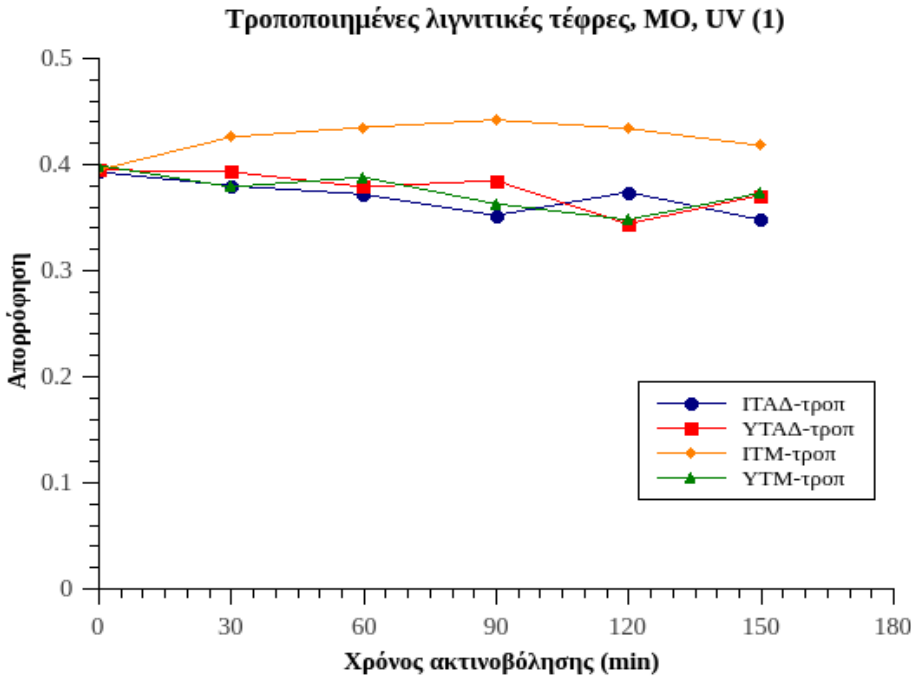
Όσον αφορά στην εφαρμογή των τροποποιημένων με τιτανία λιγνιτικών τεφρών (Σχήμα 6.2.), παρατηρείται ότι οι πόροι που υπήρχαν στις μη ενεργοποιημένες τέφρες, δεν είναι πλέον όλοι διαθέσιμοι για προσρόφηση διότι σε ένα βαθμό έχουν καλυφθεί από TiO_2. Έτσι, εκτός από το φαινόμενο της προσρόφησης που πραγματοποιείται πλέον σε ένα μικρότερο βαθμό, δρα φωτοκαταλυτικά και το διοξείδιο του τιτανίου. Αποτέλεσμα της διαδικασίας φωτοκατάλυσης τροποποιημένων με τιτανία λιγνιτικών τεφρών είναι, εκτός της προσρόφησης, και η διάσπαση και αποδόμηση του ρύπου.

Η αποικοδόμηση επαληθεύτηκε ως εξής: Αρχικά, παρατηρήθηκε μετατόπιση της θέσης της κορυφής απορρόφησης του MB, από 664 nm σε 657 nm για την τροποποιημένη ΥΤΑΔ η οποία παρουσίασε το καλύτερο αποτέλεσμα. Επιπλέον, τα δείγματα που είχαν αφεθεί στο σκοτάδι, χωρίς ακτινοβόληση, για τον έλεγχο της προσροφητικής τους ικανότητας, μετά την πάροδο των 150 min υπό ανάδευση, έδειξαν σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερη απορρόφηση κατά το φασματοφωτομετρικό έλεγχο, δηλαδή χαμηλότερη απομάκρυνση του ρύπου συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα των τροποποιημένων τεφρών που είχαν τοποθετηθεί στη διάταξη για φωτοκατάλυση.

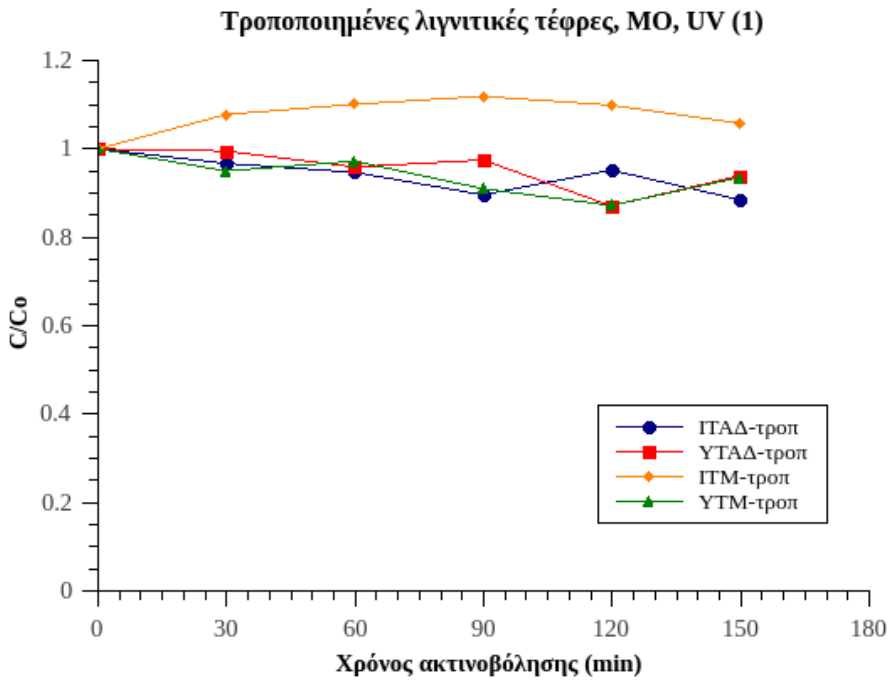
Σημειώνεται ότι και στην περίπτωση των τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών εμφανίστηκε σημαντικός αποχρωματισμός του διαλύματος ρύπου MB, και ιδιαίτερα στην περίπτωση του δείγματος τροποποιημένης ΥΤΑΔ.

Έλεγχος του ρύπου Methyl Orange σε UV ακτινοβολία

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και η αξιολόγηση των δειγμάτων των τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με τιτανία για την απομάκρυνση του ρύπου MO σε UV ακτινοβολία. Γίνεται κατηγοριοποίηση σε δύο περιπτώσεις καθώς, όπως προαναφέρθηκε στην περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη λαμπτήρων υπεριώδους ακτινοβολίας. Έτσι, η περίπτωση διαγραμμάτων με την ένδειξη UV (1) αφορά στη χρήση λαμπτήρων εκπομπής σε μήκος κύματος 368 nm (blacklight), ενώ η ένδειξη UV (2) αφορά στη χρήση λαμπτήρων εκπομπής σε μήκος κύματος 350 nm (blacklight blue).

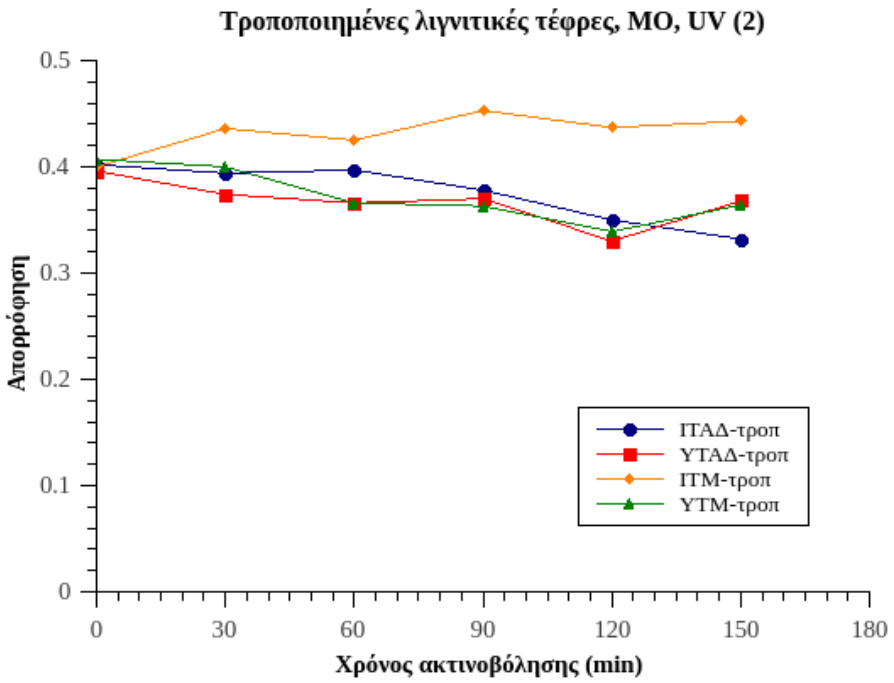


α)

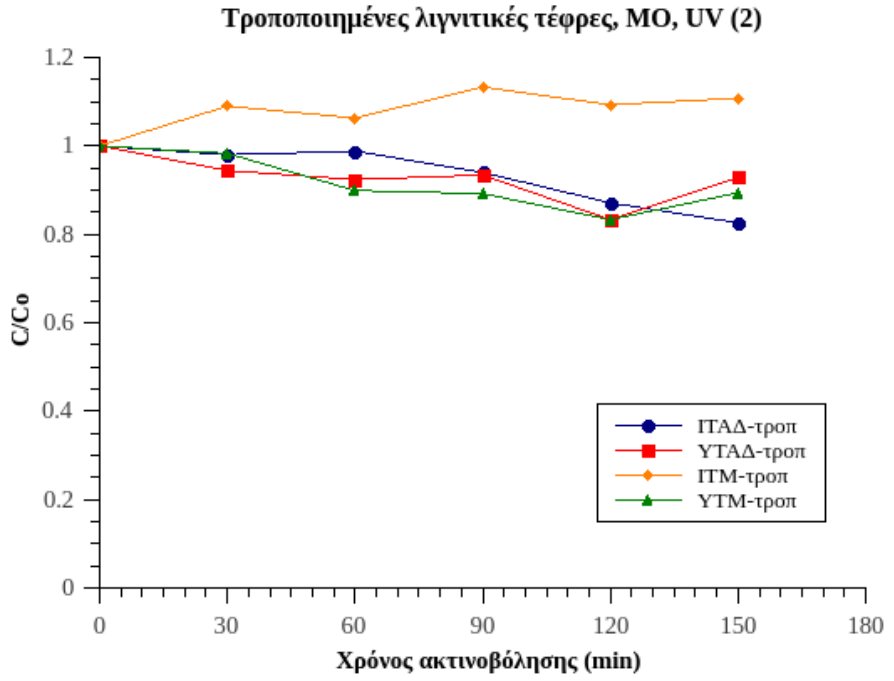


β)

Σχήμα 6.3. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΟ σε UV (1), και β) του λόγου C/C_0, συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα τροποποιημένων τεφρών



α)



β)

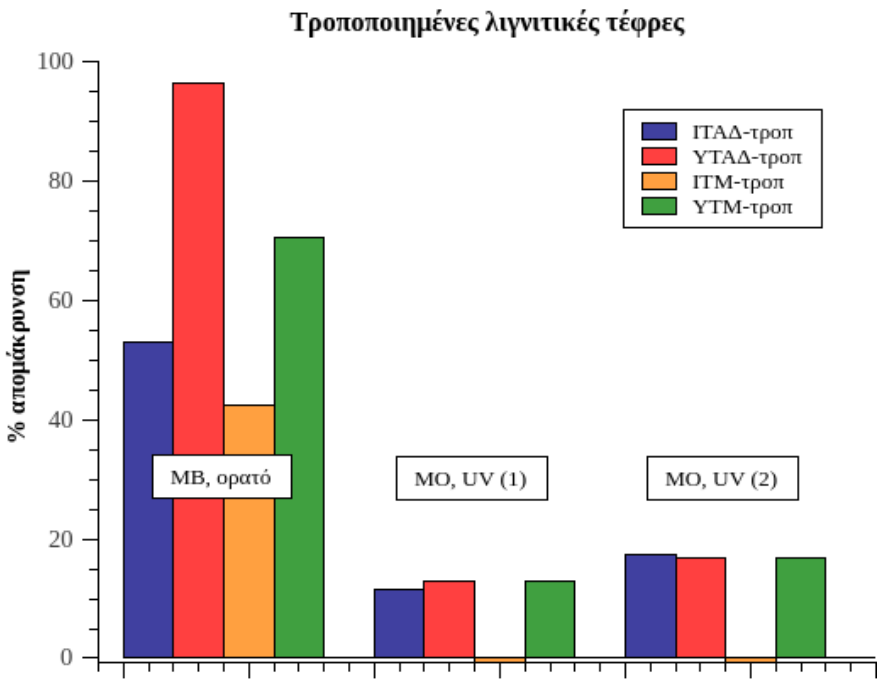
Σχήμα 6.4. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΟ σε UV (2), και β) του λόγου C/C_0, συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα τροποποιημένων τεφρών

Τα αποτελέσματα των δύο περιπτώσεων εφαρμογής υπεριώδους ακτινοβολίας διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους, παρόλο που στη μία περίπτωση (UV (2)) η υπεριώδης ακτινοβολία (blacklight blue) είναι εντονότερη. Οι τροποποιημένες τέφρες υπό αυτές τις συνθήκες και σε διάλυμα ρύπου ΜΟ είχαν πολύ μικρή έως και μηδενική αποτελεσματικότητα, ενώ στην περίπτωση της τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης φαίνεται να υπήρχε ακόμη και αρνητική επίδραση. Σημειώνεται ότι δεν πραγματοποιείται προσρόφηση του ρύπου, γεγονός που συμπεραίνεται και από τις μετρήσεις των δειγμάτων χωρίς ακτινοβόληση τα οποία δεν επέδειξαν ουσιαστική μείωση της απορρόφησης. Είναι σαφές ότι δεν παρατηρήθηκε σημαντικός αποχρωματισμός των διαλυμάτων.

Αξίζει ωστόσο να παρατηρηθεί ότι και στις δύο συνθήκες ακτινοβόλησης τα τροποποιημένα δείγματα υγρών τεφρών και των δύο περιοχών ΑΗΣ εμφάνισαν ελάχιστη απορρόφηση, δηλαδή μέγιστη απομάκρυνση του ρύπου, στα 120 min ακτινοβόλησης και όχι στα 150 min όπως θα αναμενόταν. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από κάποια πιθανή εκρόφηση που συμβαίνει μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Ποσοστό απομάκρυνσης ρύπων

Συγκριτικά, η συμπεριφορά των διαφόρων δειγμάτων τροποποιημένων τεφρών και η αποτελεσματικότητα των συνθηκών εφαρμογής τους μπορεί να αξιολογηθεί και μέσω του ποσοστού απομάκρυνσης του εκάστοτε ρύπου εκφρασμένου μέσω του λόγου (Co – Ct)/Co ή (Ao-At)/Ao, υπολογισμένου επί τοις εκατό. Σημειώνεται ότι για τους υπολογισμούς των ποσοστών, ως χρόνος τελικής συγκέντρωσης Ct ή απορρόφησης At, χρησιμοποιήθηκε εκείνος ο χρόνος που επιτεύχθηκε η μέγιστη απομάκρυνση, δηλαδή ο χρόνος που παρατηρήθηκε η ελάχιστη απορρόφηση. Στην πλειοψηφία των δειγμάτων ήταν τα 150 min, ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε ήδη στα διαγράμματα των Σχημάτων 6.3. και 6.4., στα δείγματα τροποποιημένων ΥΤΑΔ και ΥΤΜ, η ελάχιστη απορρόφηση παρατηρήθηκε στις μετρήσεις των 120 min. Έτσι, αυτή η τιμή χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της % απομάκρυνσης, ως η καλύτερη που επιτεύχθηκε.



Σχήμα 6.5. Ποσοστά αποτελεσματικότητας της χρήσης τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με τιτανία στην απομάκρυνση των ρύπων MB και MO

Είναι σαφές ότι η αποτελεσματικότητα των τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με τιτανία ήταν πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση απομάκρυνσης του ρύπου MB σε ορατό φως (cool daylight) σε σχέση με το ρύπο MO σε υπεριώδη ακτινοβολία (blacklight και blacklight blue). Συγκεκριμένα, στο ορατό φως για το οποίο επιτεύχθηκαν και τα θετικά αποτελέσματα, τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης εμφάνισαν οι δύο τροποποιημένες υγρές τέφρες και περισσότερο αυτή του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου. Η αποτελεσματικότητα αυτή των τροποποιημένων τεφρών αποδίδεται στο συνδυασμό της προσροφητικής ικανότητας των τεφρών και της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του διοξειδίου του τιτανίου.

Ωστόσο, από τη θεωρία της φωτοκατάλυσης με TiO_2 θα ήταν αναμενόμενο να υπάρχει καλύτερο αποτέλεσμα με ακτινοβόληση στην περιοχή του υπεριώδους. Αυτό όμως δεν συμβαίνει σε αυτήν την περίπτωση, διότι καταρχήν, δεν πρόκειται για χρήση καθαρού διοξειδίου του τιτανίου, αλλά αντιθέτως, πρόκειται για ένα τροποποιημένο υλικό, το οποίο μάλιστα στο μεγαλύτερο ποσοστό του αποτελείται από λιγνιτική τέφρα, ενώ ένα μικρό μόνο ποσοστό συνίσταται σε τιτανία που έχει σχηματιστεί κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης των τεφρών μέσω υδρόλυσης $TiCl_4$ και καταβύθισης. Τόσο κατά τη διεργασία αυτή, όσο και στη μετέπειτα διαδικασία έψησης των δειγμάτων, ενδέχεται η παρουσία σιδήρου όπως και θείου (προερχόμενα από τα συστατικά των ίδιων των τεφρών) να έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο ως πρόσμιξη στην τιτανία, ενισχύοντας την απόδοσή της. Υπενθυμίζεται ότι οι λιγνιτικές τέφρες που χρησιμοποιήθηκαν και τροποποιήθηκαν περιέχουν σε σημαντικό ποσοστό οξείδιο του σιδήρου (Πίνακες 4.1. και 4.3.). Παράλληλα όμως, και η τιτανία εισέρχεται στο πλέγμα των συστατικών της λιγνιτικής τέφρας, καθώς επικάθεται στους

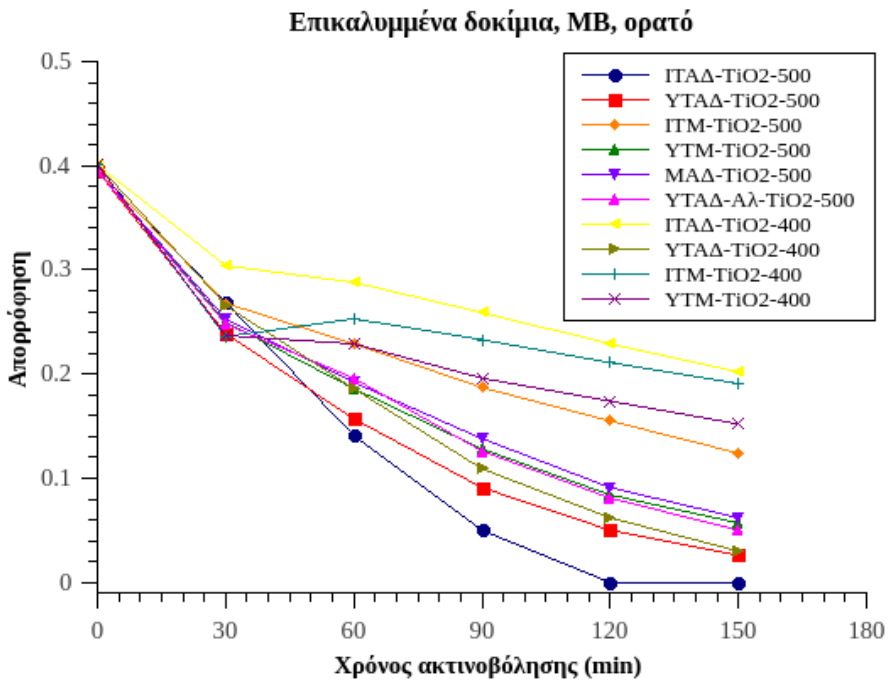
κόκκους και τις κενόσφαιρες. Συνέπεια αυτού είναι η τροποποιημένη τέφρα σε μορφή σκόνης, να έχει, εκτός από προσροφητικές, και φωτοκαταλυτικές ικανότητες, ακριβώς λόγω της συνεργατικής δράσης της τέφρας και της τιτανίας.

Επιπλέον, δεν θα πρέπει να παραληφθεί και ο παράγοντας του pH, η επίδραση του οποίου στα δύο φαινόμενα περιγράφηκε και στο θεωρητικό μέρος της εργασίας. Όπως μετρήθηκε, τα υδατικά διαλύματα των ρύπων MB και MO ως είχαν στην έναρξη των πειραμάτων και πριν την προσθήκη σε αυτά των τεφρών είχαν τιμή pH ≈ 6.5 και 8.2, αντίστοιχα (χρήση ηλεκτρονικού pH-μέτρου InoLab Terminal 740). Η εισαγωγή και η παρουσία της αλκαλικής λιγνιτικής τέφρας ωστόσο στο διάλυμα, επιφέρει περαιτέρω αύξηση στην τιμή του pH. Σαν αποτέλεσμα, και εφόσον πραγματοποιείται υπέρβαση του ισοηλεκτρικού σημείου του τροποποιημένου υλικού, ευνοείται η προσρόφηση στην επιφάνεια του MB, ως κατιονικής χρωστικής, άρα και θετικά φορτισμένης. Αντίθετα, το υψηλό pH του διαλύματος με ρύπο MO ενδεχομένως επηρέασε αρνητικά την απομάκρυνση της χρωστικής υπό τις συνθήκες αυτές, καθώς το MO αποτελεί ανιονική, άρα αρνητικά φορτισμένη χρωστική, και ως εκ τούτου η προσρόφησή της στην επίσης αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του υλικού εμποδίζεται.

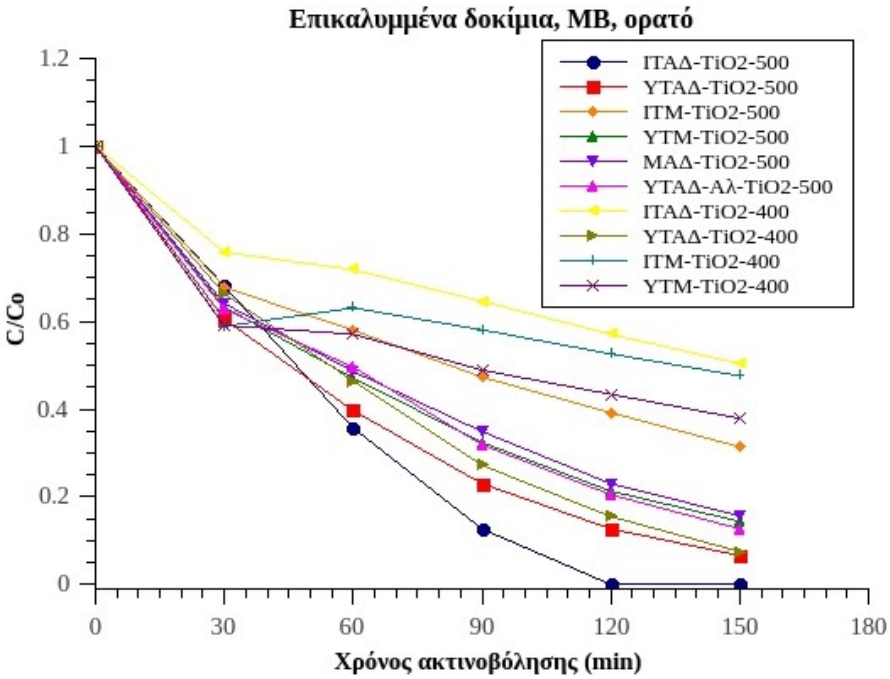
6.4.1.2. Εφαρμογή των δοκιμίων κεραμικού υποστρώματος με επικάλυψη TiO_2

Έλεγχος του ρύπου Methylene Blue σε ορατό φως

Τα αποτελέσματα και η αξιολόγηση της προσροφητικής και φωτοκαταλυτικής ικανότητας των δοκιμίων κεραμικών υποστρωμάτων με επικάλυψη τιτανίας για την απομάκρυνση του ρύπου MB σε ορατή ακτινοβολία παρουσιάζονται στη συνέχεια.



α)



β)

Σχήμα 6.6. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου MB, και β) του λόγου C/C_0, συναρτήσει του χρόνου σε ορατή ακτινοβολία για τα επικαλυμμένα δοκίμια

Όπως παρατηρείται από τα ανωτέρω διαγράμματα συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, στο ορατό φως επιτεύχθηκε απομάκρυνση για το ρύπο MB και από τα δείγματα σε μορφή επικαλυμμένων κεραμικών υποστρωμάτων. Μεγαλύτερη απομάκρυνση του ρύπου εμφάνισε το δοκίμιο με κεραμικό υπόστρωμα με πρώτη ύλη ΙΤΑΔ και θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 500°C. Ωστόσο, πρέπει στο σημείο αυτό να επισημανθεί ότι μικρές διαφοροποιήσεις μπορεί να οφείλονται και στο διαφορετικό πάχος, σε ανομοιογένειες ή στη διαφορετική επιφάνεια των επικαλύψεων των διαφορετικών δειγμάτων, καθώς δεν ήταν δυνατή η πλήρης συσχέτιση της απομάκρυνσης ανάλογα με τη διάσταση των δοκιμίων.

Με το πέρας των πειραμάτων παρατηρήθηκε αποχρωματισμός των διαλυμάτων και επιπλέον παρατηρήθηκε η προσρόφηση του ρύπου στο επικαλυμμένο κεραμικό υπόστρωμα (Εικόνα 6.6.).

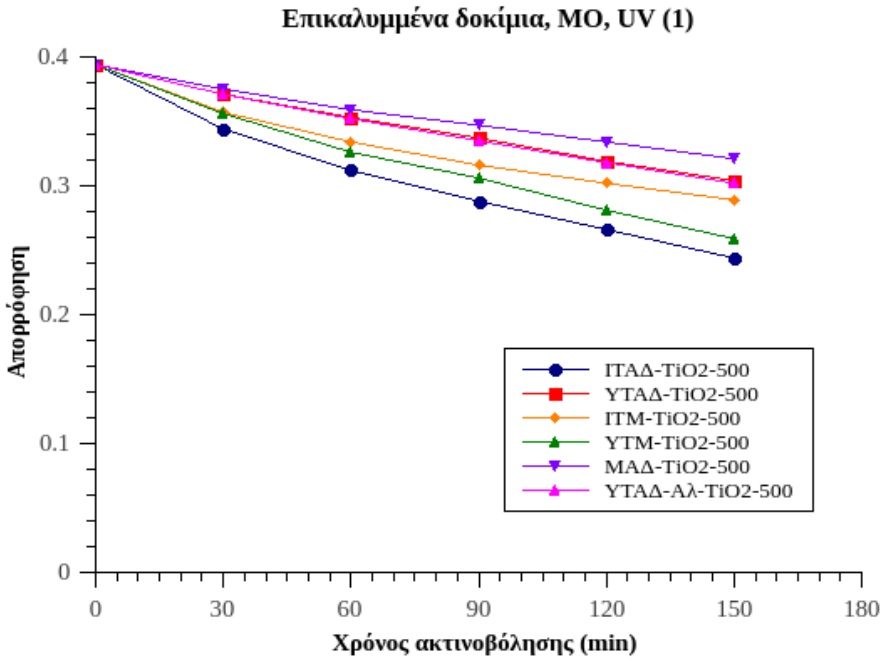
Εικόνα 6.6. Εμφάνιση των επικαλύψεων (πάνω σειρά εικονιδίων) και η κάτω πλευρά των κεραμικών υποστρωμάτων (κάτω σειρά εικονιδίων) μετά το πέρας των πειραμάτων

Παρά το γεγονός ότι είχε πραγματοποιηθεί η αδρανοποίηση με ρητίνη, προσρόφηση του ρύπου συνέβει και σε αυτήν την περίπτωση διότι, όπως διακρίνεται και στο Κεφάλαιο 5 από τις εικόνες χαρακτηρισμού των επικαλύψεων με SEM (Εικόνα 5.9.) και τις εικόνες από τη μέτρηση της τραχύτητας (Εικόνες 5.10. - 5.17.), οι επικαλυμμένες επιφάνειες εμφανίζουν ρωγμές και σκασίματα που δημιουργούν πόρους και διαδρομές κάθετα προς το κεραμικό υπόστρωμα, δίνοντας έτσι στον ρύπο τη δυνατότητα προσρόφησης. Ας σημειωθεί επίσης ότι το δοκίμιο με υπόστρωμα από ΙΤΑΔ είχε τη μεγαλύτερη μέση τραχύτητα από τα δείγματα, γεγονός που μπορεί να συνδέεται με την αυξημένη απομάκρυνση του ρύπου.

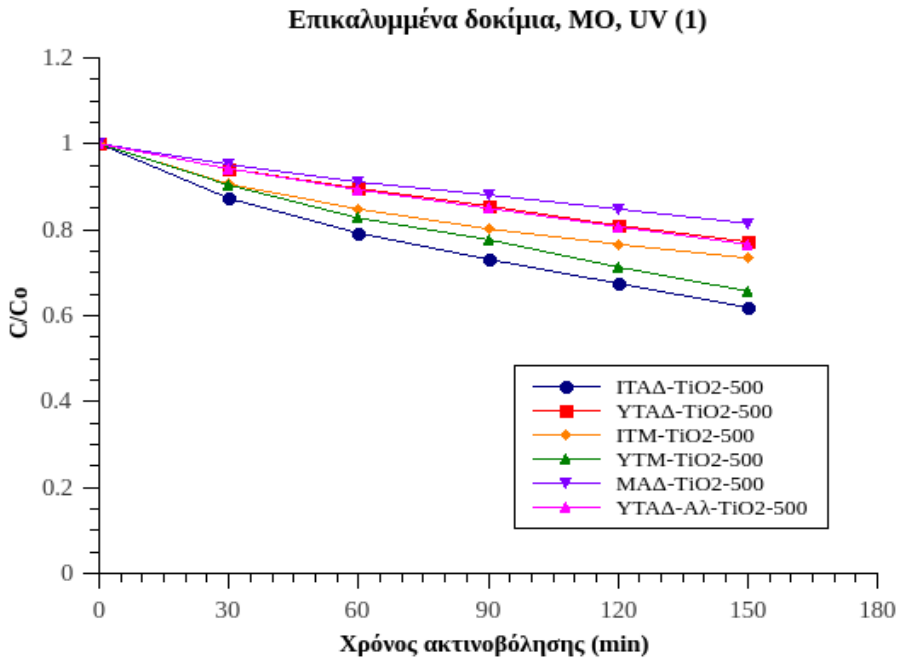
Ένα ακόμη συμπέρασμα που προκύπτει από το Σχήμα 6.6. είναι ότι τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 400°C εμφάνισαν χαμηλότερη απόδοση από τα αντίστοιχα των 500°C. Τα αποτελέσματα από τη μέτρηση της τραχύτητας δεν ήταν αρκετά διαφοροποιημένα ώστε να αποτελέσουν κριτήριο για τον καθορισμό της βέλτιστης θερμοκρασίας προετοιμασίας των υλικών, ωστόσο η ίδια η εφαρμογή έδειξε ότι καλύτερο αποτέλεσμα παρουσίασε η σειρά δοκιμίων με πυροσυσσωμάτωση στους 500°C. Γι' αυτό το λόγο, αυτή η συνθήκη εφαρμόστηκε και για τα υπόλοιπα πειράματα σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Έλεγχος του ρύπου Methyl Orange σε UV ακτινοβολία

Αντιστοίχως, παρατίθενται τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση του ρύπου ΜΟ σε υπεριώδη ακτινοβολία.

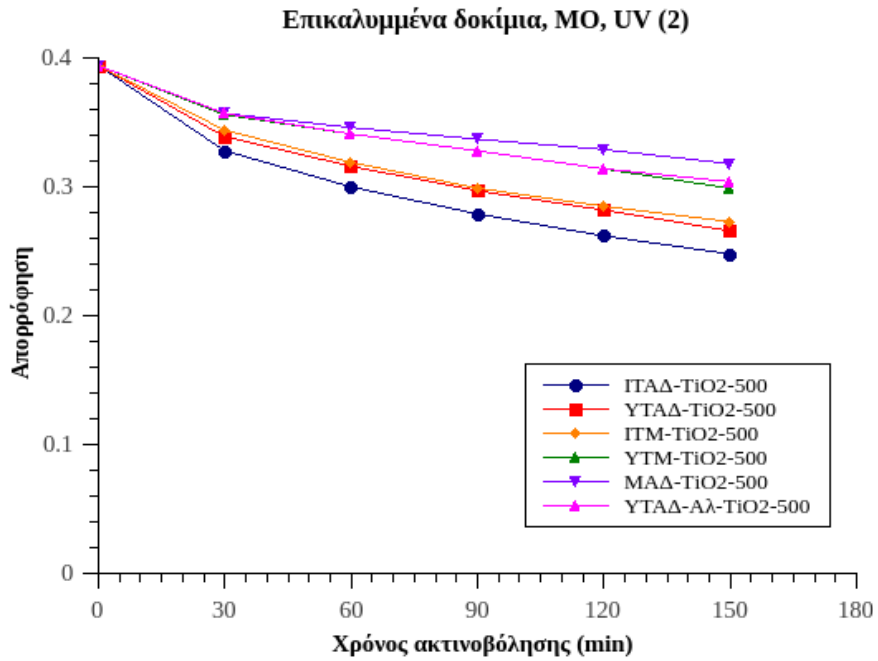


α)

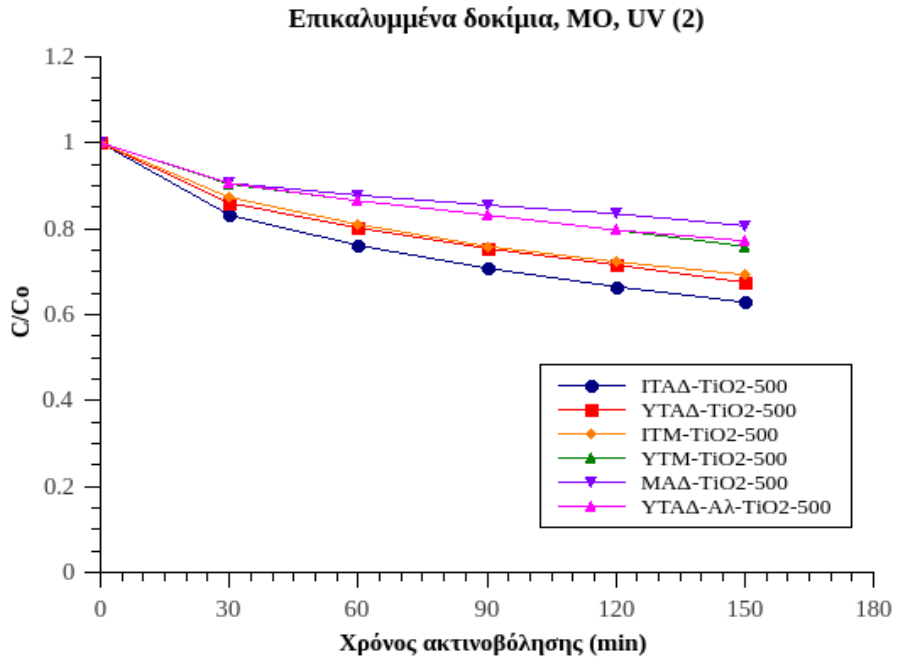


β)

Σχήμα 6.7. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου ΜΟ σε UV (1), και β) του λόγου C/C_0, συναρτήσει του χρόνου για τα επικαλυμμένα δοκίμια



α)



β)

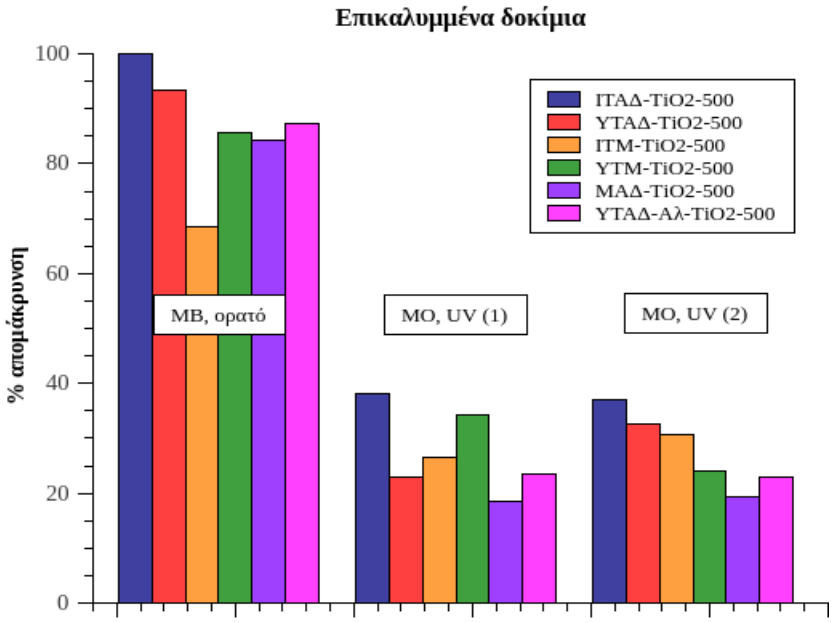
Σχήμα 6.8. Μεταβολή α) της απορρόφησης του ρύπου MO σε UV (2), και β) του λόγου C/C_0, συναρτήσει του χρόνου για τα επικαλυμμένα δοκίμια

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, τα αποτελέσματα της εφαρμογής των επικαλυμμένων κεραμικών για την απομάκρυνση του ρύπου ΜΟ σε υπεριώδη ακτινοβολία δεν ήταν τόσο ικανοποιητικά συγκριτικά με την απομάκρυνση του ρύπου ΜΒ σε ορατό φως. Παρόμοια με την εφαρμογή των τροποποιημένων τεφρών, ισχύει και στην περίπτωση αυτή η επίδραση του pH, η υψηλή τιμή του οποίου ευνοεί την προσρόφηση του ΜΒ.

Ωστόσο, υπάρχει μια βελτίωση σε σχέση με την περίπτωση των τροποποιημένων τεφρών, όπου το αποτέλεσμα στην υπεριώδη ακτινοβολία ήταν χαμηλότερο. Αυτό που διαφοροποιεί τα επικαλυμμένα δοκίμια από τις τροποποιημένες τέφρες είναι το γεγονός ότι η επικάλυψη που είχε δημιουργηθεί με την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής πάστας αποτελεί επιφάνεια στην οποία κυριαρχεί το διοξείδιο του τιτανίου, με φάσεις, μάλιστα, ανατάση και ρουτιλίου (Ακτινοδιαγράμματα Εικόνας 5.8.) που ευνοούν τη φωτοκαταλυτική δράση. Τα δύο υλικά που συνδυάζονται, η τέφρα και η τιτανία, στην περίπτωση των δοκιμίων βρίσκονται σε πιο διαχωρισμένες καταστάσεις απ' ότι στην τροποποιημένη τέφρα που έχει τη μορφή σκόνης. Επομένως, τα αποτελέσματα δεν είναι το ίδιο θετικά όσο στις συνθήκες ορατού φωτός και για ρύπο ΜΒ, παρόλα αυτά, για τις ίδιες συνθήκες υπεριώδους ακτινοβολίας και για ρύπο ΜΟ είναι καλύτερα απ' ότι αν χρησιμοποιούνταν τροποποιημένες τέφρες.

Ποσοστό απομάκρυνσης ρύπων

Συγκριτικά, η ικανότητα προσρόφησης και φωτοαποικοδόμησης των ρύπων από τα επικαλυμμένα κεραμικά υποστρώματα και η αποτελεσματικότητα των συνθηκών εφαρμογής τους παρουσιάζεται συγκεντρωτικά στο παρακάτω σχήμα.



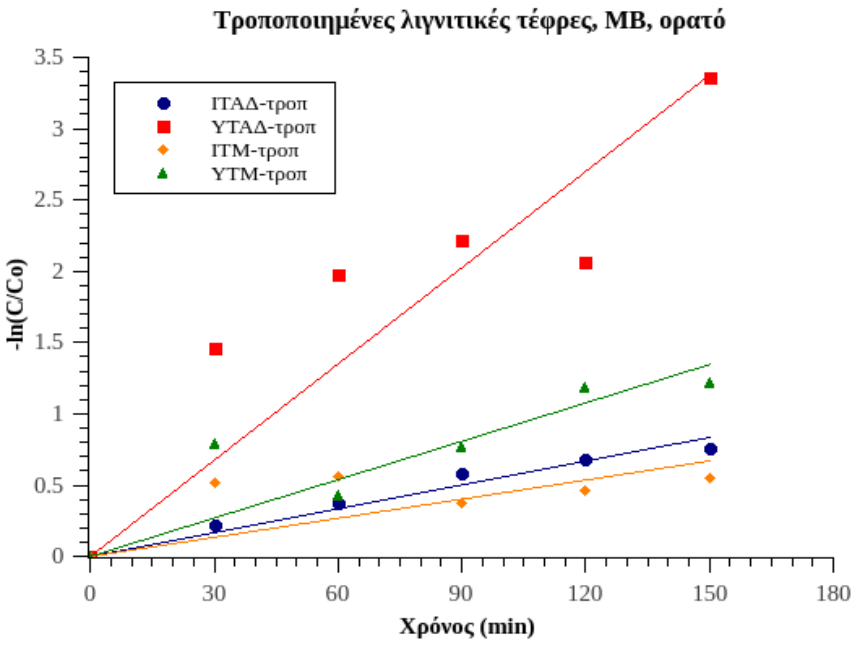
Σχήμα 6.9. Ποσοστά αποτελεσματικότητας της χρήσης κεραμικών υποστρωμάτων λιγνιτικών τεφρών επικαλυμμένων με τιτανία στην απομάκρυνση των ρύπων ΜΒ και ΜΟ

Παρατηρώντας τα ποσοστά απομάκρυνσης από τη χρήση τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών με τιτανία (Σχήμα 6.5.), είναι σαφές ότι τα δείγματα σε μορφή επικαλυμμένων κεραμικών υποστρωμάτων (Σχήμα 6.9.) εμφανίζουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και στις τρεις συνθήκες ακτινοβόλησης και ρύπου. Συγκεκριμένα, τα ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά για τις συνθήκες ορατού φωτός οφείλονται στη συνεργατική δράση της τέφρας και της τιτανίας και στο συνδυασμό των φαινομένων προσρόφησης και φωτοκατάλυσης. Τα δραστικότερα δείγματα αποδείχθηκαν αυτά με υποστρώματα από ιπτάμενη και υγρή (ως είχε και αλεσμένη) τέφρα Αγίου Δημητρίου.

6.4.2. Κινητική ανάλυση διεργασίας προσρόφησης και φωτοαποικοδόμησης

6.4.2.1. Εφαρμογή των τροποποιημένων τεφρών με TiO_2

Από τα πειράματα χρήσης τροποποιημένων λιγνιτικών τεφρών, αξιοποιήθηκαν τα θετικότερα αποτελέσματα της εφαρμογής σε συνθήκες ορατού φωτός και για ρύπο ΜΒ και έγιναν υπολογισμοί για την κινητική της διεργασίας.

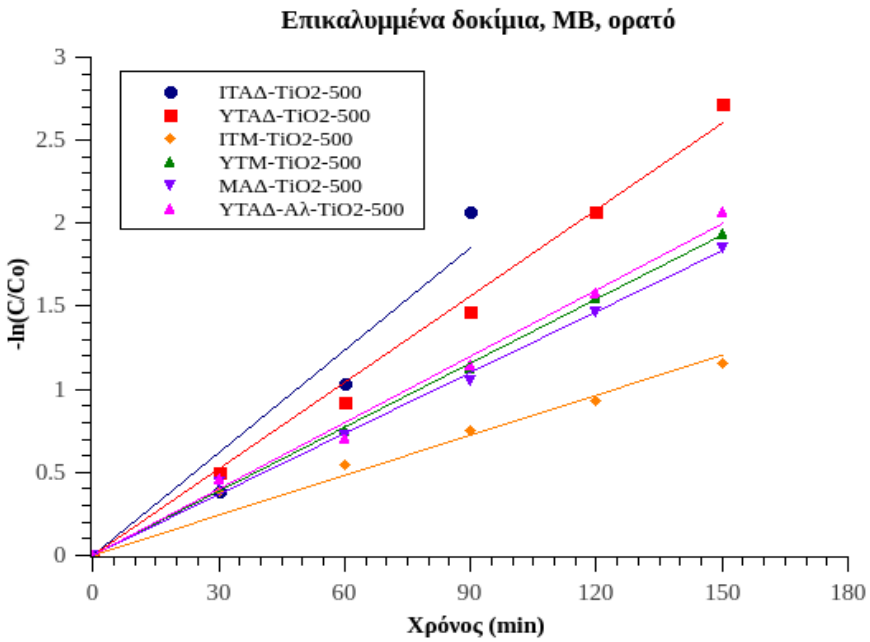


Σχήμα 6.10. Κινητική διεργασίας για ρύπο ΜΒ σε ορατή ακτινοβολία με χρήση τροποποιημένων τεφρών

Όπως είναι φανερό, σε αυτές τις συνθήκες δεν ακολουθούν όλα τα δείγματα τροποποιημένων τεφρών κινητική πρώτης τάξης. Συγκεκριμένα, από τα παραπάνω δείγματα, μόνο η τροποποιημένη ΙΤΑΔ έχει την πιο ικανοποιητική τιμή για το συντελεστή R^2 ίση με 0.96 και η κινητική του σταθερά είναι $5.56 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}. Τα δείγματα τροποποιημένης ΥΤΑΔ και ΙΤΜ φαίνεται πως στα αρχικά στάδια της διεργασίας επιτυγχάνουν μεγαλύτερη απομάκρυνση, η οποία στη συνέχεια επιβραδύνεται.

6.4.2.2. Εφαρμογή των δοκιμίων κεραμικού υποστρώματος με επικάλυψη TiO_2

Ο έλεγχος για την κινητική απομάκρυνσης των ρύπων έγινε και για τα επικαλυμμένα δοκίμια, τα οποία φαίνεται να ακολουθούν πιο ικανοποιητικά την κινητική πρώτης τάξης.



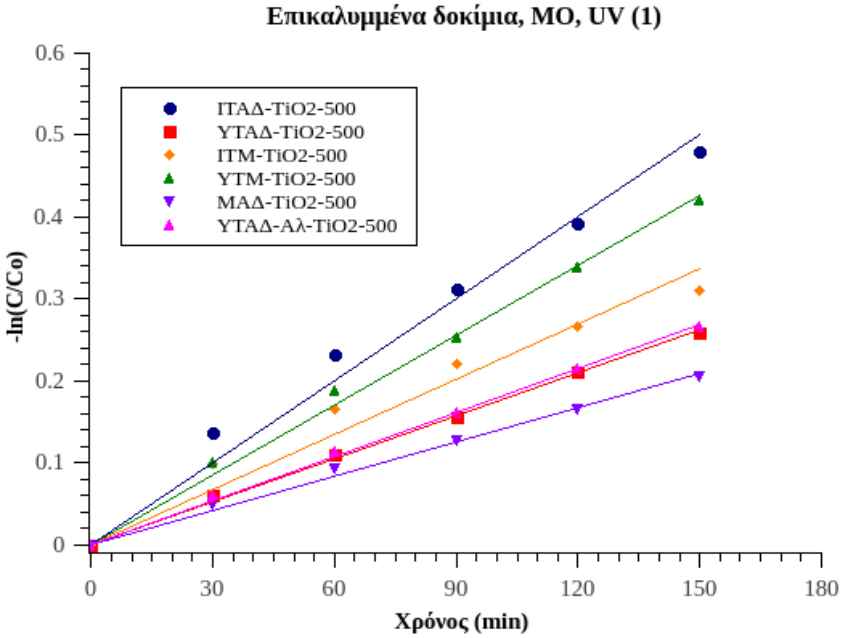
Σχήμα 6.11. Κινητική διεργασίας για ρύπο MB σε ορατή ακτινοβολία με χρήση επικαλυμμένων δοκιμίων

Οι σταθερές για την απομάκρυνση του ρύπου για κάθε δείγμα και οι συντελεστές R^2, που δίνουν μια ένδειξη του κατά πόσο πιστά ακολουθείται η κινητική, παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.2. Κινητικές σταθερές επικαλυμμένων δοκιμίων από χρήση σε ορατό φως με ρύπο MB

Δοκίμιο	**ΙΤΑΔ-TiO_2-500**	**ΥΤΑΔ-TiO_2-500**	**ΙΤΜ-TiO_2-500**	**ΥΤΜ-TiO_2-500**	**ΜΑΔ-TiO_2-500**	**ΥΤΑΔ-Αλ-TiO_2-500**
k (min^{-1})	$2.06 \cdot 10^{-2}$	$1.73 \cdot 10^{-2}$	$8.03 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$
R^2	0.94	0.99	0.97	0.99	0.99	0.99

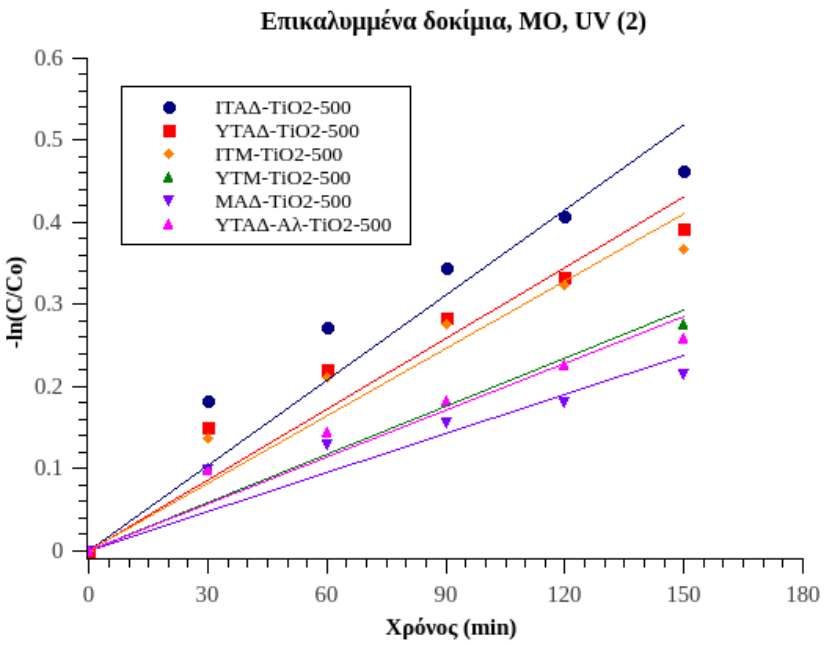
Ομοίως, παρατίθενται τα αποτελέσματα για τις δύο περιπτώσεις εφαρμογής σε υπεριώδη ακτινοβολία και σε ρύπο MO.



Σχήμα 6.12. Κινητική διεργασίας για ρύπο MO σε UV (1) ακτινοβολία με χρήση επικαλυμμένων δοκιμίων

Πίνακας 6.3. Κινητικές σταθερές επικαλυμμένων δοκιμίων από χρήση σε UV (1) ακτινοβολία και ρύπο MO

Δοκίμιο	**ΙΤΑΔ-TiO_2-500**	**ΥΤΑΔ-TiO_2-500**	**ΙΤΜ-TiO_2-500**	**ΥΤΜ-TiO_2-500**	**ΜΑΔ-TiO_2-500**	**ΥΤΑΔ-Αλ-TiO_2-500**
k (min^{-1})	$3.34 \cdot 10^{-3}$	$1.75 \cdot 10^{-3}$	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.84 \cdot 10^{-3}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-3}$
R^2	0.98	0.99	0.95	0.99	0.99	0.99



Σχήμα 6.13. Κινητική διεργασίας για ρύπο MO σε UV (2) ακτινοβολία με χρήση επικαλυμμένων δοκιμίων

Πίνακας 6.4. Κινητικές σταθερές επικαλυμμένων δοκιμίων από χρήση σε UV (2) ακτινοβολία και ρύπο MO

Δοκίμιο	**ΙΤΑΔ-TiO_2-500**	**ΥΤΑΔ-TiO_2-500**	**ΙΤΜ-TiO_2-500**	**ΥΤΜ-TiO_2-500**	**ΜΑΔ-TiO_2-500**	**ΥΤΑΔ-Αλ-TiO_2-500**
k (min^{-1})	$3.46 \cdot 10^{-3}$	$2.87 \cdot 10^{-3}$	$2.73 \cdot 10^{-3}$	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$1.58 \cdot 10^{-3}$	$1.90 \cdot 10^{-3}$
R^2	0.90	0.91	0.91	0.94	0.83	0.92

Όπως συμπεραίνεται από το Σχήμα 6.13. και τον Πίνακα 6.4., στα αποτελέσματα από τα επικαλυμμένα κεραμικά υποστρώματα στις συγκεκριμένες συνθήκες εφαρμογής υπεριώδους ακτινοβολίας δεν εφαρμόζεται ικανοποιητικά το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός προσρόφησης και αποικοδόμησης του ρύπου είναι υψηλότερος στα αρχικά στάδια της διεργασίας, ωστόσο σταδιακά η απομάκρυνση επιβραδύνεται ως αποτέλεσμα του κορεσμού μετά την προσρόφηση των ρύπων.

Κεφάλαιο 7. Case study – Εφαρμογή των υλικών σε πραγματικό απόβλητο

7.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη εφαρμογής των συγκεκριμένων υλικών ενεργοποιημένων λιγνιτικών τεφρών με τιτανία σε δείγμα ενός πραγματικού βιομηχανικού αποβλήτου. Τα υλικά που αξιοποιήθηκαν ήταν αυτά που στα πειράματα που προηγήθηκαν επέδειξαν τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 6, αυτά ήταν οι τροποποιημένες τέφρες ΥΤΑΔ (ΥΤΑΔ-τροπ) για το ορατό φως και τα επικαλυμμένα κεραμικά υποστρώματα από ΙΤΑΔ (ΙΤΑΔ-TiO_2-500) τόσο για ορατή όσο και για UV ακτινοβολία.

7.2. Χαρακτηριστικά αποβλήτου

Χρησιμοποιήθηκε μη επεξεργασμένο υγρό βιομηχανικό απόβλητο νησιωτικού Σταθμού Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας. Το εν λόγω απόβλητο περιέχει ως κύριο συστατικό θαλασσινό νερό καθώς και οργανικό φορτίο που υφίσταται σε μαζούτ και diesel. Επίσης χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση ψευδαργύρου. Το απόβλητο έχει προκύψει από την εξυδάτωση των αγωγών πετρέλευσης του Σταθμού.

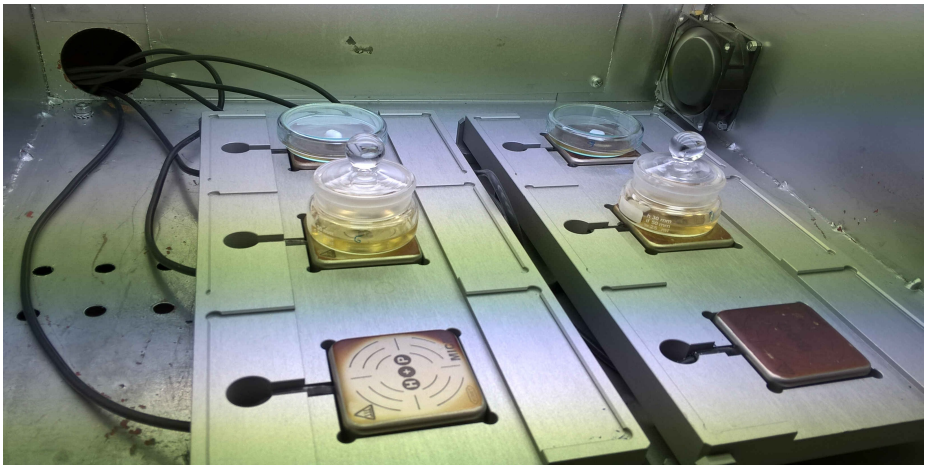
7.3. Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία της εφαρμογής στο απόβλητο έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας και στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν στην ειδικά διαμορφωμένη διάταξη που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 6 με λαμπτήρες τύπου Cool Daylight για το ορατό φως ενώ στις μετρήσεις με UV ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες εκπομπής 368 nm. Χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα εργαστηριακά σκεύη με δυνατότητα κάλυψης της ανοιχτής επιφάνειάς τους ενώ στη διάταξη τοποθετήθηκαν επαγωγικοί μαγνητικοί αναδευτήρες πολλαπλών θέσεων. Πριν την έναρξη των πειραμάτων, η εκάστοτε ποσότητα του υγρού αποβλήτου οξυγονωνόταν για 1 h και 30 min με διοχέτευση καθαρού οξυγόνου από φιάλη.

Όπως και κατά τα πειράματα με τη χρήση των δύο ρύπων, για την περίπτωση των τροποποιημένων με τιτανία λιγνιτικών τεφρών που είχαν παρασκευαστεί με την τεχνική της υδρόλυσης και καταβύθισης, στο σκεύος μαζί με 5 mg τροποποιημένης ΥΤΑΔ (αναλυτικός ζυγός Mettler Toledo AB204-S) τοποθετήθηκε ποσότητα 5 mL υγρού αποβλήτου.

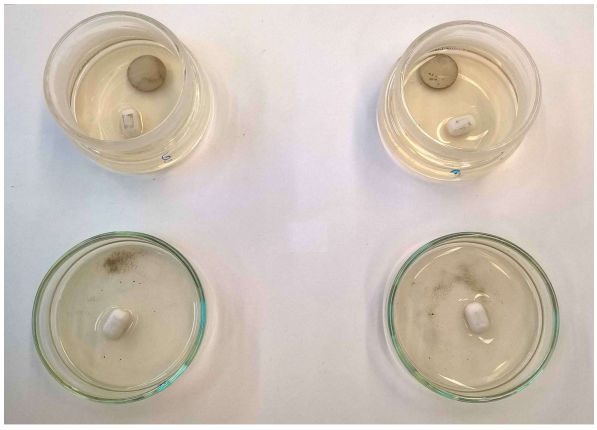
Στην περίπτωση όμως χρήσης των επικαλυμμένων δοκιμίων, επειδή τα συγκεκριμένα σκεύη είχαν τη δυνατότητα να προστεθεί το δοκίμιο χωρίς να απαιτείται τεμαχισμός, χρησιμοποιήθηκαν 6.6 mL υγρού αποβλήτου για κάθε κυκλικό δοκίμιο διαμέτρου 13 mm

(για κάθε cm^2 ελεύθερης επιφάνειας των δοκιμίων προς φωτοκατάλυση αντιστοιχούν 5 mL υγρού). Για τα πειράματα στην υπεριώδη ακτινοβολία μετρήθηκαν 2 δείγματα με 3 δοκίμια το καθένα, επομένως το υγρό απόβλητο για κάθε δείγμα ήταν 20 mL. Τα σκεύη, μαζί με μαγνητάκι ανάδευσης, εισάγονταν στην πειραματική διάταξη και απομακρύνονταν σε καθορισμένες χρονικές στιγμές (30, 60, 90, 120 και 150 min) από την έναρξη της ακτινοβόλησης. Τα αποτελέσματα προσδιορίζονταν μέσω παρακολούθησης της απορρόφησης του υγρού αποβλήτου στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Ποσότητα από το υγρό απόβλητο μεταφερόταν στις κυψελίδες του οργάνου όπου καταγραφόταν η απορρόφηση συναρτήσει του μήκους κύματος.



Εικονα 7.1. Πειραματική διάταξη για την εφαρμογή στο απόβλητο

Μετά το πέρας του χρόνου ακτινοβόλησης και των μετρήσεων τα δείγματα διηθούνταν και έπειτα προσδιοριζόταν το pH του διηθήματος (ηλεκτρονικό pH-μετρο InoLab Terminal 740) ώστε να συγκριθεί με την αρχική τιμή pH του αποβλήτου.



Εικόνα 7.2. Εργαστηριακά σκεύη και δείγματα υλικού για την εφαρμογή στο απόβλητο

Ακολουθεί ο Πίνακας 7.1. στον οποίο γίνεται η καταγραφή των δειγμάτων ΙΤΑΔ-TiO_2-500 και ΥΤΑΔ-τροπ και των συνθηκών εφαρμογής τους.

Σημειώνεται ότι προκειμένου να ερευνηθεί και ο παράγοντας της τιμής του pH του αποβλήτου στην αποτελεσματικότητα της εφαρμογής, στις δύο σειρές πειραμάτων με τα δείγματα 6-9 και 10-13 πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης έγινε δοκιμή και ρύθμιση της τιμής του pH του υγρού στην περιοχή 5.4-5.5 μέσω δύο τρόπων (από υψηλότερο ή χαμηλότερο pH). Η ρύθμιση γινόταν με τις κατάλληλες προσθήκες διαλυμάτων 2M HCl και 0.1M ή 0.01M NaOH.

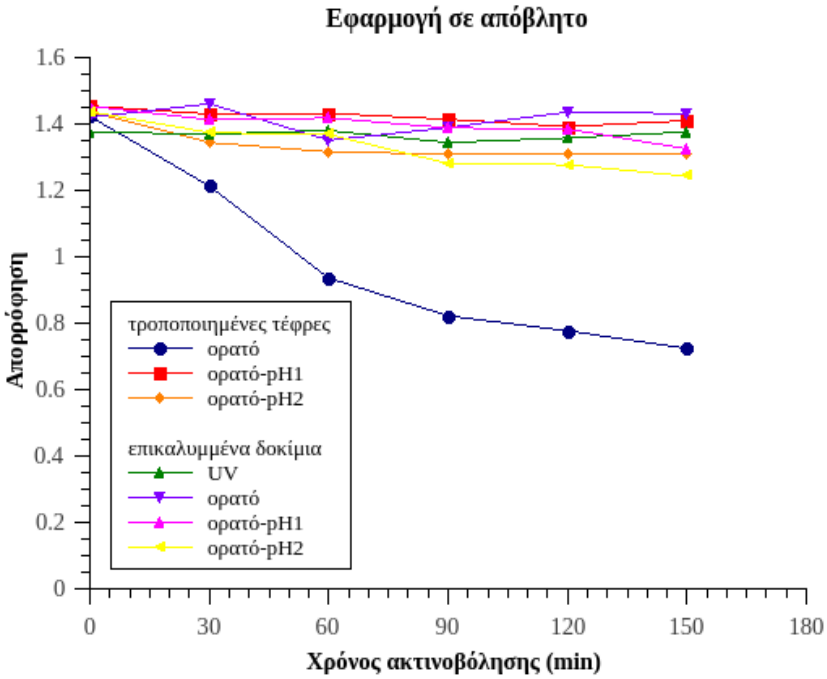
Πίνακας 7.1. Δείγματα υλικών, συνθήκες εφαρμογής και κωδικοποίησή τους

Δείγμα	**Περιγραφή – συνθήκες**	**Κωδικοποίηση**
1	3 επικαλυμμένα δοκίμια ΙΤΑΔ-TiO_2-500 μέσης μάζας 0.3572 g με 20 mL υγρού, σε UV ακτινοβολία	ΙΤΑΔδοκ-UV1
2	3 επικαλυμμένα δοκίμια ΙΤΑΔ-TiO_2-500 μέσης μάζας 0.3375 g με 20 mL υγρού, σε UV ακτινοβολία	ΙΤΑΔδοκ-UV2
3	επικαλυμμένο δοκίμιο ΙΤΑΔ-TiO_2-500 μάζας 0.3359 g με 6.635 mL υγρού, σε ορατό φως	ΙΤΑΔδοκ-Vis
4	τροποποιημένη ΥΤΑΔ, 5mg/5mL, σε ορατό φως	ΥΤΑΔτρ-Vis1
5	τροποποιημένη ΥΤΑΔ, 5mg/5mL, σε ορατό φως	ΥΤΑΔτρ-Vis2
6	επικαλυμμένο δοκίμιο ΙΤΑΔ-TiO_2-500 μάζας 0.2014 g με 6.635 mL υγρού, σε ορατό φως, με pH 5.5 από 8.5	ΙΤΑΔδοκ-pH-Vis1
7	επικαλυμμένο δοκίμιο ΙΤΑΔ-TiO_2-500 μάζας 0.3050 g με 6.635 mL υγρού, σε ορατό φως, με pH 5.5 από 8.5	ΙΤΑΔδοκ-pH-Vis2
8	τροποποιημένη ΥΤΑΔ, 5mg/5mL, σε ορατό φως, με pH 5.5 από 8.5	ΥΤΑΔτρ-pH-Vis1
9	τροποποιημένη ΥΤΑΔ, 5mg/5mL, σε ορατό φως, με pH 5.5 από 8.5	ΥΤΑΔτρ-pH-Vis2
10	επικαλυμμένο δοκίμιο ΙΤΑΔ-TiO_2-500 μάζας 0.3560 g με 6.635 mL υγρού, σε ορατό φως, με pH 5.4 από 2.9	ΙΤΑΔδοκ-pH-Vis3
11	επικαλυμμένο δοκίμιο ΙΤΑΔ-TiO_2-500 μάζας 0.4002 g με 6.635 mL υγρού, σε ορατό φως, με pH 5.4 από 2.9	ΙΤΑΔδοκ-pH-Vis4
12	τροποποιημένη ΥΤΑΔ, 5mg/5mL, σε ορατό φως, με pH 5.4 από 2.9	ΥΤΑΔτρ-pH-Vis3
13	τροποποιημένη ΥΤΑΔ, 5mg/5mL, σε ορατό φως, με pH 5.4 από 2.9	ΥΤΑΔτρ-pH-Vis4

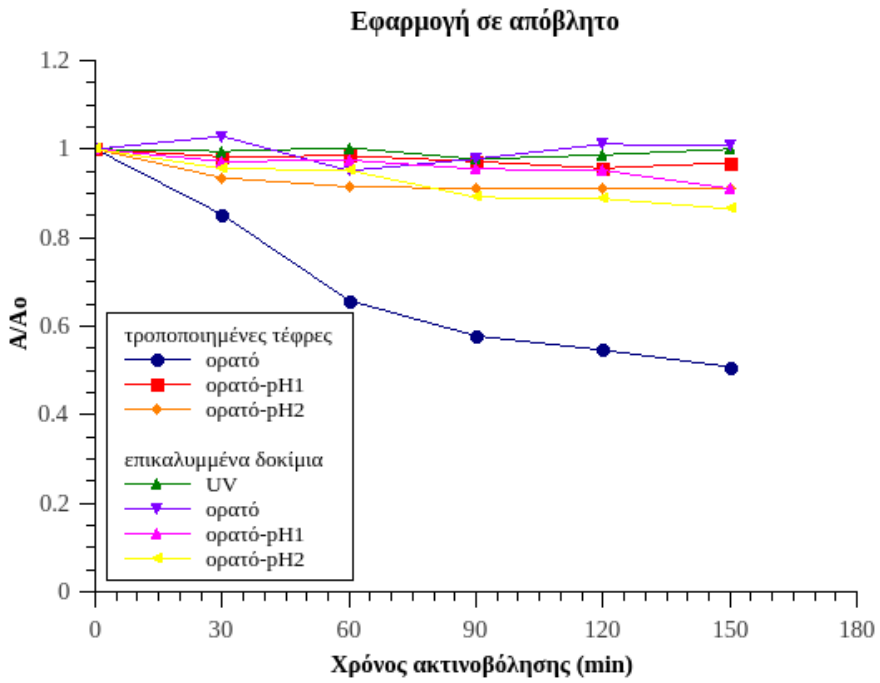
7.4. Πειραματικά αποτελέσματα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής των παρασκευασμένων υλικών στο πραγματικό απόβλητο. Γίνεται κατηγοριοποίηση με βάση το είδος της ακτινοβολίας και με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου υλικού, δηλαδή τη μορφή σκόνης ή δοκιμίου. Όπως καταγράφεται και στον Πίνακα 7.1., όλα τα δείγματα δεν έχουν μελετηθεί σε διαφορετικές συνθήκες. Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα των δειγμάτων που έχουν ίδια μορφή υλικού και μελετήθηκαν στις ίδιες συνθήκες αξιολογούνται ως μέσος όρος.

Έτσι, παρατίθενται διαγράμματα απορρόφησης, A, και λόγου A/Ao συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης για τα δείγματα τροποποιημένων τεφρών και για τα επικαλυμμένα κεραμικά υποστρώματα, στις διάφορες συνθήκες. Η μέτρηση της απορρόφησης αναφέρεται στην κορυφή που εμφάνιζε το φάσμα UV-Vis του αρχικού αποβλήτου, το οποίο προσδιοριζόταν μετά την παροχή του οξυγόνου και πριν τη προσθήκη των ενεργοποιημένων τεφρών.



α)



β)

Σχήμα 7.1. Μεταβολή α) της απορρόφησης του αποβλήτου, και β) του λόγου A/A_0, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, παρουσία των δειγμάτων ενεργοποιημένων τεφρών

Όπως συμπεραίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η εφαρμογή των δειγμάτων ενεργοποιημένων τεφρών δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική για την περίπτωση του συγκεκριμένου αποβλήτου. Μόνη εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση εφαρμογής τροποποιημένης ΥΤΑΔ σε συνθήκες ορατής ακτινοβολίας και χωρίς καμία ρύθμιση της τιμής του pH αλλά με χρήση του αποβλήτου ως είχε. Το ποσοστό απόδοσης % που εμφάνισε η τροποποιημένη ΥΤΑΔ ήταν της τάξης του 49-50 % και μακροσκοπικά υπήρξε πολύ μικρή μεταβολή του χρώματος του αποβλήτου. Για την περίπτωση αυτή, το τελικό pH, όπως προσδιορίστηκε, είχε μεταβληθεί λόγω της τέφρας σε 8.25.

Γενικότερα, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι υπήρχε ασταθής συμπεριφορά του αποβλήτου ως προς την τιμή του pH, τόσο με όσο και χωρίς την παρουσία των δειγμάτων. Επίσης, προκύπτει ότι η σταθεροποίηση του pH στην τιμή 5.5, ανεξαρτήτως τρόπου ρύθμισης, δεν επηρέασε θετικά την εφαρμογή. Τα επικαλυμμένα κεραμικά υποστρώματα αύξησαν το τελικό pH στο απόβλητο κατά μέσο όρο σε τιμή 8.6, ανεξαρτήτως είδους ακτινοβολίας και αν προηγουμένως είχε γίνει ρύθμιση ή όχι. Ενώ οι τροποποιημένες τέφρες στην περίπτωση που είχε ρυθμιστεί το pH (περιπτώσεις ορατό-pH1 και ορατό-pH2), επέφεραν μεταβολή σε τελική τιμή 6.7.

Ένας λόγος για τον οποίο δεν ήταν στην πλειοψηφία των δοκιμών αποδοτική η εφαρμογή των ενεργοποιημένων τεφρών, ενδέχεται να είναι η ίδια η σύσταση του συγκεκριμένου

αποβλήτου. Τα πειράματα που περιγράφονται στο προηγούμενο κεφάλαιο και τα αντίστοιχα αποτελέσματα αφορούν στην απομάκρυνση ρύπων-χρωστικών μέσω προσρόφησης και φωτοαποικοδόμησης, ενώ το βιομηχανικό αυτό απόβλητο έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά και άλλου είδους ρυπαντικό φορτίο. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί και η πιθανή επίδραση διαφόρων ιόντων που μπορεί να περιέχονται στο απόβλητο. Για παράδειγμα, ενδεχομένως ιόντα Cl^- ή Na^+, προερχόμενα από το θαλασσινό νερό, να επηρεάζουν αρνητικά τη διεργασία.

Συνοψίζοντας, τυχόν περαιτέρω πειραματικές προσπάθειες για έλεγχο και άλλων παραμέτρων και βελτιστοποίηση των συνθηκών για καλύτερη απόδοση θα πρέπει να περιλαμβάνουν πιο ακριβή έλεγχο του pH σε όλα τα στάδια της εφαρμογής.

III. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα

Σκοπός της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η μελέτη ενεργοποιημένων λιγνιτικών τεφρών με διοξείδιο του τιτανίου ώστε να έχουν τη δυνατότητα να αξιοποιηθούν στην απορρύπανση υγρών αποβλήτων. Όπως είναι γνωστό, οι λιγνιτικές τέφρες έχουν δοκιμαστεί επιτυχώς και μπορούν να δράσουν ως προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων από υγρά απόβλητα (π.χ. βαρέα μέταλλα, οργανικοί ρύποι κ.ά.). Επιπλέον, οι λιγνιτικές τέφρες δρουν είτε ως ομογενείς, είτε ως ετερογενείς καταλύτες λόγω της χημικής τους σύστασης. Συνδυαστικά οι λιγνιτικές τέφρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν με την τιτανία λόγω των ιδιοτήτων της τελευταίας. Συγκεκριμένα, το διοξείδιο του τιτανίου έχει φωτοκαταλυτικές ικανότητες, ιδιαίτερα σε υπεριώδη ακτινοβολία, και σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ως υλικό, τελευταία αξιοποιείται ευρέως σε αντιρρυπαντικές τεχνολογίες και άλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Σε αυτό το πλαίσιο, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ενεργοποιημένων επιφανειών λιγνιτικής τέφρας που είχαν προετοιμαστεί με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες, η κάθε μία από τις οποίες αποσκοπεί σε διαφορετική εφαρμογή. Η πρώτη κατηγορία υλικών αφορούσε φωτοκαταλυτική σκόνη από τροποποιημένη τέφρα, παρασκευασμένη μέσω επιφανειακής επικάθισης τιτανίας με τη μέθοδο της υδρόλυσης και καταβύθισης. Η δεύτερη κατηγορία περιελάμβανε δοκίμια κεραμικών υποστρωμάτων από πυροσυσσωματωμένες τέφρες τα οποία είχαν υποστεί επικάλυψη από αιώρημα διοξειδίου του τιτανίου με τη μέθοδο της βαφής.

Τα υλικά αυτά λοιπόν, μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν δύο είδη ρύπων-χρωστικών από υδατικά διαλύματα σε δύο διαφορετικές συνθήκες ακτινοβόλησης, ορατό φως (cool daylight) και UVA ακτινοβολία (blacklight και blacklight blue). Επίσης, για τα δείγματα που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα πραγματοποιήθηκε εφαρμογή και σε πραγματικό βιομηχανικό απόβλητο.

Βάσει των αποτελεσμάτων, συμπεραίνεται πως λαμβάνει χώρα συνδυαστική διεργασία που περιλαμβάνει τα φαινόμενα προσρόφησης και φωτοαποικοδόμησης. Πολύ σημαντική παράμετρος της διεργασίας αποδείχθηκε η τιμή του pH. Αναλόγως της τιμής του pH του διαλύματος, του ρύπου και των συνθηκών εφαρμογής, η απομάκρυνση μπορεί είτε να ευνοηθεί, είτε να εμποδιστεί, εξαιτίας της επίδρασης στην ικανότητα προσρόφησης των ρύπων στην επιφάνεια του υλικού.

Όσον αφορά συγκεκριμένα στην εφαρμογή των τροποποιημένων τεφρών σε μορφή σκόνης, παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα των δειγμάτων ήταν πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση απομάκρυνσης της κατιονικής χρωστικής μπλε του μεθυλενίου σε ορατό φως σε σχέση με την ανιονική χρωστική πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου σε υπεριώδη ακτινοβολία. Την υψηλότερη απόδοση εμφάνισε η τροποποιημένη υγρή τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στο συνδυασμό των δύο υλικών και στο γεγονός ότι η τροποποιημένη τέφρα με την ενεργοποίησή της, εκτός από προσροφητικές, αποκτά και φωτοκαταλυτικές ικανότητες.

Αντιστοίχως, και τα δείγματα επικαλυμμένων κεραμικών υποστρωμάτων παρουσίασαν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου στις συνθήκες ορατού φωτός. Μεγαλύτερη δραστικότητα επέδειξαν τα επικαλυμμένα δοκίμια με υποστρώματα από πυροσυσσωματωμένη ιπτάμενη και υγρή τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου. Συγκριτικά με τις τροποποιημένες τέφρες σε μορφή σκόνης, τα επικαλυμμένα δοκίμια αποδείχθηκαν περισσότερο αποτελεσματικά κατά την απομάκρυνση των δύο ρύπων, τόσο στο ορατό φως, όσο και στην υπεριώδη ακτινοβολία. Ιδιαίτερα στην εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας, η βελτιωμένη απόδοση των δοκιμίων οφείλεται στην επικάλυψη διοξειδίου του τιτανίου, η οποία ευνοεί τη φωτοκαταλυτική δράση. Επομένως, προκύπτει ότι οι λιγνιτικές τέφρες επιφέρουν καλύτερο αποτέλεσμα όταν συμμετέχουν με τη μορφή κεραμικού υποστρώματος.

Γενικότερα, ο συνδυασμός των λιγνιτικών τεφρών με το διοξείδιο του τιτανίου και η αποτελεσματικότητα που επέδειξαν τα τροποποιημένα υλικά στην απομάκρυνση χρωστικών από υδατικά διαλύματα αξιολογούνται θετικά. Οι ενεργοποιημένες λιγνιτικές τέφρες που προκύπτουν, αποκτούν ενισχυμένες ιδιότητες, γεγονός που οφείλεται στη συνεργατική δράση των δύο υλικών που συμμετέχουν και συγκεκριμένα στο συνδυασμό της προσροφητικής ικανότητας των τεφρών και της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του διοξειδίου του τιτανίου. Είναι σαφές, ωστόσο, ότι δεν κατέστει δυνατή η διάκριση και ο ποσοτικός διαχωρισμός μεταξύ των δύο φαινομένων, ώστε να εξαχθεί το ποσοστό συμμετοχής τους στη δραστικότητα των υλικών. Σημασία έχει το τελικό αποτέλεσμα που αποτελεί ένδειξη του βαθμού απομάκρυνσης των ρύπων.

Παρόλα αυτά, η διευκρίνιση της επίδρασης ξεχωριστά της προσρόφησης και της φωτοκατάλυσης στη συνολική διεργασία θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο περαιτέρω έρευνας. Επιπλέον, στο πλαίσιο βελτιστοποίησης της εφαρμογής προτείνεται διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων χαρακτηριστικών των πρώτων υλών και του τροποποιημένου υλικού (π.χ. το πορώδες των τεφρών, το πάχος των δοκιμίων, τα χαρακτηριστικά και οι φάσεις της φωτοκαταλυτικής επικάλυψης), καθώς και καθορισμός του εύρους τιμών του pH για το οποίο ενδείκνυται η αξιοποίηση του υλικού.

Όσον αφορά στα αποτελέσματα από την εφαρμογή σε πραγματικό απόβλητο, προέκυψε ότι οι ενεργοποιημένες τέφρες δεν εμφάνισαν την ίδια αποδοτικότητα όπως στα απλά υδατικά διαλύματα των ρύπων. Ικανοποιητική δράση παρουσίασε μόνο το δείγμα τροποποιημένης υγρής τέφρας του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου, σε συνθήκες ορατού φωτός και με χρήση του αποβλήτου χωρίς ρύθμιση του pH. Παρατηρήθηκε ασταθής συμπεριφορά του αποβλήτου σε σχέση με το pH, κάτι που ενισχύθηκε σε συνδυασμό με την παρουσία της τέφρας, και ενδεχομένως συνετέλεσε στο συγκεκριμένο αποτέλεσμα. Για επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης θα πρέπει να γίνει διερεύνηση τόσο του pH του αποβλήτου, όσο και άλλων παραμέτρων της διεργασίας, όπως η θολότητα του αποβλήτου και η συγκέντρωση σε αυτό, συστατικών που επηρεάζουν τα φαινόμενα της προσρόφησης και της φωτοκατάλυσης.

Βιβλιογραφία

[1] Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker, J.H. Tang, L.Q. Ge, M.S. Xia, Y.Q. Xi, "A comprehensive review on the applications of coal fly ash", *Earth-Science Reviews* 141 (2015) p. 105–121

[2] J.T. Easton, J. Papp, G. Wojtowicz, "Chemical Treatment of Coal Ash for Beneficial Use Applications / By-Product Treatment Via Calcium Polysulfide", *In 2015 World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Nasvhille, Tennessee, USA, May 5-7 2015

[3] K. Szczygielski, "Coal ash management – Retrospective and perspective", *In Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conference*, Thessaloniki, Greece, September 25-27 2012

[4] Ζ. Ρίζου, Δ. Σιδηρόπουλος, "Κοινωνικοοικονομοτεχνικές πλευρές της αξιοποίησης των παραπροϊόντων της ΔΕΗ", *In 2nd Hellenic Conference on Utilisation of Industrial By-Products in Construction*, Aiani Kozani, Greece, June 1-3 2009

[5] Ι. Μπαντούνα, *"Μελέτη και διερεύνηση μεθοδολογίας επικάλυψης λιγνιτικής τέφρας με οξείδιο του τιτανίου"*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2013

[6] Ε. Γκιόκα, *"Χαρακτηρισμός και έλεγχος της συνεργασιμότητας με τσιμέντα του προϊόντος ξηρής αποθείωσης καυσαερίων με ασβέστη"*, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2014

[7] F. Caldas-Vieira, H.-J. Feuerborn, "CCP Management in Europe", *In Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conferenc*e, Thessaloniki, Greece, September 25-27 2012

[8] O.K. Karakasi, A. Moutsatsou, "Utilisation of lignite fly ash in oil sorption and energy saving during clinker production", *In Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conference*, Thessaloniki, Greece, September 25-27 2012

[9] Β.Ε. Στιβανάκης, *"Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης"*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2003

[10] Η ελληνική ιστοσελίδα για την Ιπτάμενη Τέφρα, www.flyash.gr

[11] A. Rifa'I, N. Yasufuku, K. Omine, K. Tsuji, "Utilization of Coal Ash As Recycling Material Options in View Point of Geoenvironment", *In Proceedings of Int. Symp. on Geoenvironmental Eng., ISGE2009*, Hangzhou, China, September 8-10 2009

[12] Ό. Καρακάση, *"Διερεύνηση της συμβολής της ιπτάμενης τέφρας από καύση λιγνιτών στην απορρύπανση οργανικών φορτίων"*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009

[13] Μ.Μ. Δαρδαβίλα, Μ. Ζερβάκη, Σ. Τσίμας, "Ελληνικές Υγρές Τέφρες: Παρούσα κατάσταση και προοπτικές αξιοποίησης", *In 2nd Hellenic Conference on Utilisation of Industrial By-Products in Construction*, Aiani Kozani, Greece, June 1-3 2009

[14] Ι. Αναγνωστόπουλος, *"Αξιοποίηση στερεών λιγνιτικών παραπροϊόντων στην παραγωγή ελαφροαδρανών και ελαφροσκυροδέματος"*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2009

[15] Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, *"Επιστήμη και Τεχνολογία τσιμέντου"*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2010

[16] H.-J. Feuerborn, "Calcareous Ash in Europe - a reflection on technical and legal issues", *In 2nd Hellenic Conference on Utilisation of Industrial By-Products in Construction*, Aiani Kozani, Greece, June 1-3 2009

[17] ECOBA. European Coal Combustion Products Association e.V., www.ecoba.com

[18] H.-J. Feuerborn, "Coal Combustion Products and REACH", *In 2nd Hellenic Conference on Utilisation of Industrial By-Products in Construction*, Aiani Kozani, Greece, June 1-3 2009

[19] H.-J. Feuerborn, "Coal Combustion Products in Europe - an update on Production and Utilisation, Standardisation and Regulation", *In 2011 World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Denver, Colorado, USA, May 9-12 2011

[20] R. Siddique, M. Iqbal Khan, *"Fly Ash"*, In: Supplementary Cementing Materials, Engineering Materials, Springer, 2011

[21] A. Zacco, L. Borgese, A. Gianoncelli, R.P.W.J. Struis, L.E. Depero, E. Bontempi, "Review of fly ash inertisation treatments and recycling", *Environmental Chemistry Letters* 12 (2014) p. 153-175

[22] A. Gianoncelli, A. Zacco, R.P.W.J. Struis, L. Borgese, L.E. Depero, E. Bontempi, *"Fly Ash Pollutants, Treatment and Recycling"*, In: Pollutant Diseases, Remediation and Recycling, Edited by: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert, Volume 4 of the series: Environmental Chemistry for a Sustainable World, Springer, 2013

[23] R. Siddique, "Coal Fly Ash", In: Waste Materials and By-Products in Concrete, Springer, 2008

[24] M. Ahmaruzzaman, "A review on the utilization of fly ash", *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) p. 327-363

[25] T.A. Kassim, B.R.T. Simoneit, K.J. Williamson, *"Recycling Solid Wastes as Road Construction Materials: An Environmentally Sustainable Approach"*, In: Water Pollution, Volume 1 of the series: The Handbook of Environmental Chemistry, Springer, 2005

[26] M.L.D. Jayaranjan, E.D. van Hullebusch, A.P. Annachhatre, "Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 13 (4) (2014) p. 467-486

[27] R.S. Blissett, N.A. Rowson, "A review of the multi-component utilisation of coal fly ash", *Fuel* 97 (2012) p. 1-23

[28] Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, Τεύχος Δεύτερο, Αρ. Φύλλου 551, 18 Απριλίου 2007

[29] A. Kastanaki, D. Sotiropoulos, E. Papadopoulou, "The variability of Greek fly ashes - Estimations for their future evolution", *In Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conference*, Thessaloniki, Greece, September 25-27 2012

[30] Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή "ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ"

[31] Α. Μουτσάτσου, Β. Καραγιάννης, Ε. Κατσίκα, "Μικροδομή πυροσυσσωματωμένων τεφρών καύσης λιγνίτη", *In 2nd Hellenic Conference on Utilisation of Industrial By-Products in Construction*, Aiani Kozani, Greece, June 1-3 2009

[32] R. Kumar, S. Kumar, S.P. Mehrotra, "Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation", Resources, *Conservation and Recycling* 52 (2007) p. 157-179

[33] R.S. Iyer, J.A. Scott, "Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry", *Resources, Conservation and Recycling* 31 (2001) p. 217-228

[34] Ε. Κατσίκα, Α. Μουτσάτσου, Β. Καραγιάννης, Α. Παπαδόπουλος, Ν. Πέτσας, "Επικάλυψη λιγνιτικών τεφρών με Τιτανία για περιβαλλοντικές εφαρμογές", *4ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ: Αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση*, Θεσσαλονίκη, 11-12 Ιουνίου 2015

[35] Ό. Καρακάση, Α. Μουτσάτσου, Ν. Γιαννακέας, Σ. Κόλλιας, "Αξιοποίηση στην οδοποιία μείγματος λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας και οργανικού ρυπαντή", *In 2nd Hellenic Conference on*

Utilisation of Industrial By-Products in Construction, Aiani Kozani, Greece, June 1-3 2009

[36] P.S. Polic, M.R. Ilic, A.R. Popovic, *"Environmental Impact Assessment of Lignite Fly Ash and Its Utilization Products as Recycled Hazardous Wastes on Surface and Ground Water Quality"*, In: Water Pollution, Volume 2 of the series: The Handbook of Environmental Chemistry, Springer, 2005

[37] S. Wang, "Application of Solid Ash Based Catalysts in Heterogeneous Catalysis", Environmental Science and Technology 42 (2008) p. 7055-7063

[38] J. Jow, Y. Dong, Y. Zhao, S. Ding, Q. Li, X. Wang, S.-y. Lai, "Fly Ash-based Technologies and Value-added Products Based on Materials Science", *In 2015 World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Nasvhille, Tennessee, USA, May 5-7 2015

[39] A. Trivedi, V. K. Sud, "Grain characteristics and engineering properties of coal ash", *Granular Matter* 4 (3) (2002) p. 93-101

[40] S.V. Vassilev, R. Menendez, D. Alvarez, A.G. Borrego, "Multicomponent Utilization of Fly Ash: Dream or Reality", *In International Ash Utilization Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2001

[41] G. Piehler, H. El-Baroudi, J. Brellenthin, L.Barry Goss, "Environmental evaluation of coal combustion by-product utilizations", *Resources and Conservation*, 9 (1982), p. 323-331

[42] S. Antiohos, K. Maganari, S. Tsimas, "Evaluation of blends of high and low calcium fly ashes for use as supplementary cementing materials", *Cement Concrete Composites*, 27 (3) (2005), p. 349-356

[43] S. Tsimas, A. Moutsatsou-Tsima, "High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives", *Cement Concrete Composites*, 27 (2005) p. 231-237

[44] N. Chousidis, E. Rakanta, I. Ioannou, G. Batis, "Mechanical properties and durability performance of reinforced concrete containing fly ash", *Construction and Building Materials* 101 (2015) p. 810-817

[45] C. Charalampidou, M. Chaniotakis, I. Papayianni, S. Tsimas, "High Volume of Calcareous Fly Ash for the Production of a Hydraulic Binder for Road Pavements", *In Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conference*, Thessaloniki, Greece, September 25-27 2012

[46] G. Baykal, A. Gürhan Döven, "Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results", *Resources, Conservation and Recycling*, 30 (1) (2000) p. 59-77

[47] M. Basu, M. Pande, P.B.S. Bhadoria, S.C. Mahapatra, "Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review", *Progress in Natural Science* 19 (10) (2009) p. 1173-1186

[48] R. Pratap Singh, A.K. Gupta, M. Hakimi Ibrahim, A. Kumar Mittal, "Coal fly ash utilization in agriculture: its potential benefits and risks", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 9 (2010) p. 345-358

[49] S. Jala, D. Goyal, "Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production – a review", *Bioresource Technology* 97 (9) (2006) p. 1136-1147

[50] V.C. Pandey, N. Singh, "Impact of fly ash incorporation in soil systems", *Agriculture, Ecosystems and Environment* 136 (1–2) (2010) p. 16-27

[51] V. Karayannis, E. Katsika, A. Moutsatsou, "Effect of sintering conditions on the production of ceramics from lignite fly and bottom ashes", *In Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conference*, Thessaloniki, Greece, September 25-27 2012

[52] A.K. Moutsatsou, V.G. Karayannis, E.L. Katsika, C. Drossou, "The effect of sintering processes of lignite calcareous ashes on the production of ceramics", *In Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conference*, Thessaloniki, Greece, September 25-27 2012

[53] A. Moutsatsou, V. Karayannis, D. Matsas, E. Katsika and S. Tsipoura, "Microstructure analysis of sintered lignite combustion ashes", *In Proceedings of the 2nd International Congress on Ceramics – ICC2*, Verona, Italy, 2008

[54] A. Zimmer, C.P. Bergmann, "Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material", *Waste Management* 27 (1) (2007) p. 59-68

[55] A. Karamberi, A. Moutsatsou, "Vitrification of lignite fly ash and metal slags for the production of glass and glass ceramics", *China Particuology* 4 (5) (2006) p. 250-253

[56] A. Karamberi, K. Orkopoulos, A. Moutsatsou, "Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products", *Journal of European Ceramic Society* 27 (2007) p. 629-636

[57] C. Leroy, M.C. Ferro, R.C.C. Monteiro, M.H.V. Fernandes, "Production of glass-ceramics from coal ashes", *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2) (2001) p. 195-202

[58] S. Wang, C. Zhang, J. Chen, "Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review", *Journal of Materials Science & Technology* 30 (12) (2014) p. 1208-1212

[59] Α. Τσετσέκου, *"Προηγμένα κεραμικά"*, Σημειώσεις, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009

[60] A. Moutsatsou, E. Stamatakis, K. Hatzitzotzia, V. Protonotarios, "The utilization of Ca-rich and Ca-Si-rich fly ashes in zeolites production" *Fuel* 85 (2006) p. 657-663

[61] M.-G. Lee, G. Yi, B.-J. Ahn, F. Roddick, "Conversion of Coal Fly Ash into Zeolite and Heavy Metal Removal Characteristics of the Products", *Korean Journal of Chemical Engineering* 17 (3) (2000) p. 325-331

[62] S. Salman Bukhari, J. Behin, H. Kazemian, S. Rohani, "Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review", *Fuel* 140 (2015) p. 250-266

[63] N. Koukouzas, C. Vasilatos, G. Itskos, I. Mitsis, A. Moutsatsou, "Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials", *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) p. 581-588

[64] C.D. Woolard, J. Strong, C.R. Erasmus, "Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams", *Applied Geochemistry* 17 (2002) p. 1159-1164

[65] S. Wang, M. Soudi, L. Li, Z.H. Zhu, "Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater", *Journal of Hazardous Materials* 133 (1-3) (2006) p. 243-251

[66] W. Franus, M. Wdowin, M. Franus, "Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash", *Environmental Monitoring and Assessment* 186 (2014) p. 5721-5729

[67] K. Ojha, N.C. Pradhan, A.N. Samanta, "Zeolite from fly ash: synthesis and characterization", *Bulletin of Materials Science* 27 (6) (2004) p. 555-564

[68] X. Querol, N. Moreno, J.C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler, F. Plana, "Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview", *International Journal of Coal Geology* 50 (2002) p. 413-423

[69] A. Moutsatsou, V. Protonotarios, "Remediation of polluted soils by utilizing hydrothermally treated calcareous fly ashes", *China Particuology* 4 (2) (2006) p. 65-69

[70] M. Nascimento, P.S.M. Soares, V.P. de Souza, "Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method", *Fuel* 88 (2009) p. 1714-1719

[71] Σ. Αντωνοπούλου, *"Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης γεωπολυμερών ως επισκευαστικών υλικών δομικών στοιχείων"*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2012

[72] D. Panias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 301 (2007) p. 246-254

[73] J.C. Swanepoel, C.A. Strydom, "Utilisation of fly ash in a geopolymeric material", *Applied Geochemistry* 17 (8) (2002) p. 1143-1148

[74] D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw, B.V. Rangan, "On the development of fly ash-based geopolymer concrete", *ACI Materials Journal* 101 (6) (2004) p. 467-472

[75] M.S. Al-Harahsheh, K. Al Zboon, L. Al-Makhadmeh, M. Hararah, M. Mahasneh, "Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) p. 1669-1677

[76] N. Böke, G.D. Birch, S.M. Nyale, L.F. Petrik, "New synthesis method for the production of coal fly ash-based foamed geopolymers", *Construction and Building Materials* 75 (2015) p. 189-199

[77] S. Wang, L. Li, Z.H. Zhu, "Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater", *Journal of Hazardous Materials* 139 (2) (2007) p. 254-259

[78] E. ul Haq, S.K. Padmanabhan, A. Licciulli, "Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers–A comparative study", *Ceramics International* 40 (2014) p. 2965-2971

[79] Y. Zhang, L. Liu, "Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater", *Particuology* 11 (2013) p. 353-358

[80] K. Al-Zboon, M.S. Al-Harahsheh, F.B. Hani, "Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials* 188 (2011) p. 414-421

[81] L. Li, S. Wang, Z. Zhu, "Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution", *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) p. 52-59

[82] Ε. Κατσίκα, Ι. Μπαντούνα, Α. Μουτσάτσου, Α. Παπαδόπουλος, Β. Καραγιάννης, "Μικροδομή επικαλυμμένων λιγνιτικών τεφρών με διοξείδιο του τιτανίου", *9ο ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη*, Αθήνα, 23-25 Μαΐου 2013

[83] D.B. Mayfield, A.S. Lewis, "Environmental Review of Coal Ash as a Resource for Rare Earth and Strategic Elements", *In 2013 World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Lexington, Kentucky, USA, April 22-25 2013

[84] T.M. Gilliam, R.M. Canon, B.Z. Egan, A.D. Kelmers, F.G. Seeley, J.S. Watson, "Economic metal recovery from fly ash", *Resources and Conservation* 9 (1982) p. 155-168

[85] O.E. Abdel Salam, N.A. Reiad, M.M. ElShafei, "A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents", *Journal of Advanced Research* 2 (4) (2011) p. 297-303

[86] P.-S. Keng, S.-L. Lee, S.-T. Ha, Y.-T. Hung, S.-T. Ong, "Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials", Environmental Chemistry Letters 12 (1) (2014) p. 15-25

[87] P.-S. Keng, S.-L. Lee, S.-T. Ha, Y.-T. Hung, S.-T. Ong, *"Cheap Materials to Clean Heavy Metal Polluted Waters"*, In: Green Materials for Energy, Products and Depollution, Edited by: E.

Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert, Volume 3 of the series: Environmental Chemistry for a Sustainable World, Springer, 2013

[88] M. Ahmaruzzaman, "Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals", *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) p. 36-59

[89] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review", *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) p. 70-80

[90] P. Sharma, H. Kaur, M. Sharma, V. Sahore, "A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste", *Environmental Monitoring and Assessment* 183 (2011) p. 151-195

[91] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, *"Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process"*, In: Emerging Compounds Removal from Wastewater, Edited by: G. Lofrano, Springer, 2012

[92] Γ. Λυμπεράτος, Δ. Βαγενάς, *"Διαχείριση υγρών αποβλήτων"*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2012

[93] A.P. Lim, A.Z. Aris, "A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 13 (2) (2014) p. 163-181

[94] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals", *Water Research* 33 (11) (1999) p. 2469-2479

[95] H. Ahmed Hegazi, "Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents", *HBRC Journal* 9 (3) (2013) p. 276-282

[96] S. Wang, H. Wu, "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents", *Journal of Hazardous Materials* 136 (3) (2006) p. 482-501

[97] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, E. Ng, H. Wu, Z. Zhu, "Role of unburnt carbon in adsorption of dyes on fly ash", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80 (2005) p. 1204-1209

[98] S. Wang, L. Li, H. Wu, Z.H. Zhu, "Unburned carbon as a low-cost adsorbent for treatment of methylene blue-containing wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science* 292 (2005) p. 336-343

[99] S. Wang, H. Li, "Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium", *Journal of Hazardous Materials* 126 (1-3) (2005) p. 71-77

[100] N. Xirokostas, A. Korkolis, L. Diamantopoulou, T. Zarkathoula, A. Moutsatsou, "Characterisation of metal retention agents and study of their application in liquid wastes", *Global Nest: the International Journal* 5 (1) (2003) p. 29-37

[101] G. Gupta, N. Torres, "Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent", *Journal of Hazardous Materials* 57 (1998) p. 243-248

[102] P. Fongsatitkul, P. Elefsiniotis, N. Khuhasawan, R. Jindal, "Use of Power Plant Ash to Remove and Solidify Heavy Metals from a Metal-finishing Wastewater", *Water, Air and Soil Pollution* 203 (1) (2009) p. 147-154

[103] I.J. Alinnor, "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash", *Fuel* 86 (2007) p. 853-857

[104] H. Cho, D. Oh, K. Kim, "A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash", *Journal of Hazardous Materials* 127 (1-3) (2005) p. 187-195

[105] G. Itskos, N. Koukouzas, C. Vasilatos, I. Megremi, A. Moutsatsou, "Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash", *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) p. 787-792

[106] M. Visa, L. Isac, A. Duta, "Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment", *Applied Surface Science* 258 (2012) p. 6345-6352

[107] C. Yu, H. Li, X. Jia, B. Chen, Q. Li, J. Zhang, "Heavy metal flows in multi-resource utilization of high-alumina coal fly ash: a substance flow analysis", *Clean Technologies and Environmental Policy* 17 (3) (2015) p. 757-766

[108] S. Cetin, E. Pehlivan, "The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 298 (1-2) (2007) p. 83-87

[109] A. Papandreou, C.J. Stournaras, D. Panias, "Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash", *Journal of Hazardous Materials* 148 (3) (2007) p. 538-547

[110] J. Wang, T. Wang, J.G. Burken, C.C. Chusuei, H. Ban, K. Ladwig, C.P. Huang, "Adsorption of arsenic(V) onto fly ash: A speciation-based approach", *Chemosphere* 72 (3) (2008) p. 381-388

[111] T.A. Albanis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides, T.G. Danis, "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques", *Global Nest: the International Journal* 2 (3) (2000) p. 237-244

[112] D. Chatterjee, B. Ruj, A. Mahata, "Adsorption and photocatalysis of colour removal from waste water using fly ash and sunlight", *Catalysis Communications* 2 (2001) p. 113-117

[113] P. Senthil Kumar, R. V. Abhinaya, K. Gayathri Lashmi, V. Arthi, R. Pavithra, V. Sathyaselvabala, S. Dinesh Kirupha, S. Sivanesan, "Adsorption of Methylene Blue Dye From Aqueous Solution by Agricultural Waste: Equilibrium, Thermodynamics, Kinetics, Mechanism and Process Design", *Colloid Journal* 73 (5) (2011) p. 651-661

[114] V.V. Basava Rao, S. Ram Mohan Rao, "Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash", *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) p. 77-84

[115] S. Wang, Qi. Ma, Z.H. Zhu, "Characteristics of coal fly ash and adsorption application", *Fuel* 87 (2008) p. 3469-3473

[116] G.C. Kisku, Markandeya, S. P. Shukla, D. Sen Singh, R. C. Murthy, "Characterization and adsorptive capacity of coal fly ash from aqueous solutions of disperse blue and disperse orange dyes", *Environmental Earth Sciences* 74 (2) (2015) p. 1125-1135

[117] K. Yamada, K. Haraguchi, C.C. Gacho, B.P. Wongsiri, M.L. Pena, "Removal of Dyes from Aqueous Solution by Sorption with Coal Fly Ash", *In International Ash Utilization Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2003

[118] K. Vasanth Kumar, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, "Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash", *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) p. 14-21

[119] K. Rastogi, J.N. Sahu, B.C. Meikap, M.N. Biswas, "Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hydrocyclone", *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) p. 531-540

[120] F. Ferrero, "Dye removal from aqueous solution using coal fly ash for continuous flow adsorption", *Clean Technologies and Environmental Policy* 17 (7) (2015) p. 1907-1915

[121] D. Mohan, K.P. Singh, G. Singh, K. Kumar, "Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (15) (2002) p. 3688-3695

[122] D. Sun, X. Zhang, Y. Wu, X. Liu, "Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash", *Journal of Hazardous Materials* 181 (1–3) (2010) p. 335-342

[123] A.R. Dinçer, Y. Güneş, N. Karakaya, "Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials* 141 (3) (2007) p. 529-535

[124] A.R. Dincer, Y. Gunes, N. Karakaya, E. Gunes, "Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution", *Bioresource Technology* 98 (2007) p. 834-839

[125] C. Zaharia, D. Suteu, "Coal fly ash as adsorptive material for treatment of a real textile effluent: operating parameters and treatment efficiency", *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) p. 2226-2235

[126] P. Janoš, H. Buchtová, M. Rýznarová, "Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash", *Water Research* 37 (2003) p. 4938-4944

[127] N. Sarier, "Specific features of adsorption of azo dyes on fly ash", *Russian Chemical Bulletin, International Edition* 56 (3) (2007) p. 566-569

[128] J. Yan, D.W. Kirk, C.Q. Jia, X. Liu, "Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes", *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) p. 395-401

[129] D.W. Kirk, C.Q. Jia, J. Yan, A.L. Torrenueva, "Wastewater remediation using coal ash", *Journal of Material Cycles and Waste Management* 5 (1) (2003) p. 5-8

[130] N.M. Agyei, C.A. Strydom, "The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends", *Cement and Concrete Research* 32 (12) (2002) p. 1889-1897

[131] S.V. Patil, S.C. Nawle, S.J. Kulkarni, "Industrial Applications of Fly ash: A Review", International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR) 2 (9) (2013) p. 1659-1663

[132] M. Ahmaruzzaman, "Role of Fly Ash in the Removal of Organic Pollutants from Wastewater", *Energy Fuels* 23 (3) (2009) p. 1494-1511

[133] H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, W. Verstraete, "Removal of PCBs from wastewater using fly ash", *Chemosphere* 53 (2003) p. 655-665

[134] P.-C. Kao, J.-H. Tzeng, T.-L. Huang, "Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash", *Journal of Hazardous Materials* 76 (2000) p. 237-249

[135] W. Sun, Y. Qu, Q. Yu, J. Ni, "Adsorption of organic pollutants from coking and papermaking wastewaters by bottom ash", *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) p. 595-601

[136] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, "Adsorption-desorption studies of selected herbicides in soil-fly ash mixtures", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (10) (2000) p. 4780-4790

[137] T.A. Albanis, T.G. Danis, M.G. Kourgia, "Adsorption-desorption studies of selected chlorophenols and herbicides and metal release in soil mixtures with fly ash", *Environmental Technology* 19 (1) (1998) p. 25-34

[138] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater", *Journal of Environmental Management* 113 (2012) p. 170-183

[139] P. Davini, "Investigation of flue gas desulphurization by fly ash and calcium hydroxide mixtures", *Resources, Conservation and Recycling* 15 (1995) p. 193-201

[140] P. Davini, "Investigation of the SO_2 adsorption properties of $Ca(OH)_2$ - fly ash systems", *Fuel* 75 (6) (1996) p. 713-716

[141] G.Q. Lu, D.D. Do, "Adsorption properties of fly ash particles for NO_x removal from flue gases", *Fuel Processing Technology* 27 (1) (1991) p. 95-107

[142] M.A. López-Antón, P. Abad-Valle, M. Díaz-Somoano, I. Suárez-Ruiz, M.R. Martínez-Tarazona, "The influence of carbon particle type in fly ashes on mercury adsorption", *Fuel* 88 (7) (2009) p. 1194-1200

[143] A. Peloso, M. Rovatti, G. Ferraiolo, "Fly ash as adsorbent material for toluene vapours", Resources and Conservation 10 (3) (1983) p. 211-220

[144] S.J. Rotenberg, G. Mettzler, J. Poliner, W.E. Bechtold, A.F. Eidson, G.J. Newton, "Adsorption kinetics of vapor-phase m-xylene on coal fly ash", Environmental Science and Technology 25 (5) (1991) p. 930-935

[145] O.K. Karakasi, A. Moutsatsou, "Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up", *Fuel* 89 (2010) p. 3966-3970

[146] A. Moutsatsou, C. Drosou, N. Giannakeas, O.K. Karakasi, "Environmental use of HCFA: oil soil clean up", Waste Management and the Environment IV, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, Volume 109 (2008)

[147] A. Moutsatsou, P. Manolopoulos, S. Spanou, O.K. Karakasi, "Sorption of oil-spill by using lignite fly ash", *In Proceedings of R '05, 7th World Congress on Recovery, Recycling and Reintegration*, Beijing, China, 2005

[148] A. Moutsatsou, I. Kavallari, O.K. Karakasi, "Amelioration of HCFA for further application in oil spill clean up", *In Proceedings of REWAS 2008, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, Cancun, Mexico, 2008

[149] O.K. Karakasi, A. Moutsatsou, "By-products: oil sorbents as a potential energy source", *In Proceedings of 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, Dubrovnik, Croatia, 2011

[150] S. Banerjee, G.C. Sharma, M.C. Chattopadhyaya, Y. Chandra Sharma, "Kinetic and equilibrium modeling for the adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions on of activated fly ash (AFSH)", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) p. 1870-1880

[151] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueibm, "A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods", *Chemosphere* 60 (2005) p. 1401-1407

[152] S. Wang, Z.H. Zhu, "Sonochemical treatment of fly ash for dye removal from wastewater", *Journal of Hazardous Materials* 126 (1-3) (2005) p. 91-95

[153] M. Visa, A.-M. Chelaru, "Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment", *Applied Surface Science* 303 (2014) p. 14-22

[154] J.X. Lin, S.L. Zhan, M.H. Fang, X.Q. Qian, H. Yang, "Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash", *Journal of Environmental Management* 87 (1) (2008) p. 193-200

[155] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu, "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud", *Water Research* 39 (2005) p. 129-138

[156] P.K. Sahoo, S. Tripathy, M.K. Panigrahi, S.M. Equeenuddin, "Evaluation of the use of an alkali modified fly ash as a potential adsorbent for the removal of metals from acid mine drainage", *Applied Water Science* 3 (2013) p. 567-576

[157] T. Zhu, J. Kuang, W. Xu, M. Ye, Y. Guo, W. Liu, "Study on mercury adsorption performance of modified fly ash", *Advanced Materials Research* 343–344 (2012) p. 246-249

[158] M. Harja, G. Buema, D. Mircea Sutiman, I. Cretescu, "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using low-cost sorbents obtained from ash", *Chemical Papers* 67 (5) (2013) p. 497-508

[159] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) p. 33-177

[160] S.M. Gupta, M. Tripathi, "A review of TiO_2 nanoparticles", *Chinese Science Bulletin* 56 (16) (2011) p. 1639-1657

[161] R. Fagan, D.E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, "A review of solar and visible light active TiO_2 photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern", *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 Part 1 (2016) p. 2-14

[162] S. Cassaignon, C. Colbeau-Justin, O. Durupthy, *"Titanium Dioxide in Photocatalysis"*, In: Nanomaterials: A Danger or a Promise?, Edited by: R. Brayner, F. Fiévet, T. Coradin, Springer, 2013

[163] Μ.Ε. Στυλίδη, *"Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά Απόβλητα"*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2004

[164] Α.Β. Κατσανάκη, *"Φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου σε πρότυπους αντιδραστήρες αέριων ρύπων"*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012

[165] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, G. Madzivire, L.F. Petrik, "A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water", *Water, Air, & Soil Pollution* (2014) 225:2102

[166] Π.Χ. Αθανασέκου, *"Χημική τροποποίηση κεραμικών μεμβρανών για περιβαλλοντικές εφαρμογές"*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012

[167] Χ. Φράττη, *"Παρασκευή σκόνης νανοτιτανίας με προηγμένες φωτοεπαγόμενες ιδιότητες"*, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2015

[168] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental application", *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) p. 331-349

[169] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, "Review of the progress in preparing nano TiO_2: An important environmental engineering material", *Journal of Environmental Sciences* 26 (2014) p. 2139-2177

[170] C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide", *Catalysis Today* 96 (2004) p. 119-126

[171] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, L. Cao, "The synthesis of nanosized TiO_2 powder using a sol-gel method with $TiCl_4$ as a precursor", *Journal of Materials Science* 35 (2000) p. 4049-4054

[172] U. Diebold, "Structure and properties of TiO_2 surfaces: a brief review", *Applied Physics A* 76 (2003) p. 681-687

[173] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports* 48 (2003) p. 53-229

[174] X. Chen, S.S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews* 107 (7) (2007) p. 2891-2959

[175] Β. Κίτσιου, *"Φωτοκαταλυτική οξείδωση του φυτοφαρμάκου Imidacloprid σε υδατικά διαλύματα"*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 2007

[176] Δ. Δημητρακοπούλου, *"Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της αντιβιοτικής ουσίας Αμοξικιλλίνη σε υδατικά διαλύματα"*, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2013

[177] Ά.Μ. Τόκας, *"Ανάπτυξη Υμενίων Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO_2) με την μέθοδο sol-gel, χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική συμπεριφορά"*, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2014

[178] M. Castellote, N. Bengtsson, *"Principles of TiO_2 Photocatalysis"*, In: Application of Titanium Dioxide, Photocatalysis to Construction Materials, Edited by: Y. Ohama, D. Van Gemert, Volume 5 of the series RILEM State-of-the-Art Reports, Springer, 2011

[179] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) p. 1-12

[180] F. Tisa, Abdul Aziz Abdul Raman, Wan Mohd Ashri Wan Daud, "Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review", *Journal of Environmental Management* 146 (2014) p. 260-275

[181] Π.Ν. Μπούρας, *"Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές"*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2007

[182] S. Vilhunen, M, Sillanpää, "Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 9 (2010) p. 323-330

[183] J.M. Poyatos, M.M. Muñio, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art", *Water, Air, and Soil Pollution* 205 (2010) p. 187-204

[184] M.I. Litter, *"Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment"*, In: Environmental Photochemistry Part II, Edited by: P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson, Volume 2M of the series: The Handbook of Environmental Chemistry pp 325-366, Springer, 2005

[185] P. Bajpai, *"Strategies Used for Reducing the Generation of Pollutants"*, In: Bleach Plant Effluents from the Pulp and Paper Industry, Springer, 2013

[186] D. Hermosilla, N. Merayo, A. Gascó, Á. Blanco, "The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review", *Environmental Science and Pollution Research* 22 (2015) p. 168-191

[187] T.E. Agustina, *"AOPs Application on Dyes Removal"*, In: Wastewater Reuse and Management, Edited by: S.K. Sharma, R. Sanghi, Springer, 2013

[188] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today* 53 (1999) p. 51-59

[189] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU", *Environment International* 75 (2015) p. 33-51

[190] A.V. Vorontsov, E.A. Kozlova, A.S. Besov, D.V. Kozlov, S.A. Kiselev, A.S. Safatov, "Photocatalysis: Light Energy Conversion for the Oxidation, Disinfection, and Decomposition of Water", *Kinetics and Catalysis* 51 (6) (2010) p. 801-808

[191] S.M. Gupta, M. Tripathi, "An Overview of Commonly Used Semiconductor Nanoparticles in Photocatalysis", *High Energy Chemistry* 46 (1) (2012) p. 1-9

[192] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, "The past, present and future of heterogeneous catalysis", *Catalysis Today* 189 (2012) p. 2-27

[193] Μ. Γαλανοπούλου, *"Μελέτη διατάξεων φωτοκατάλυσης για διάσπαση ρύπων"*, Ειδική ερευνητική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πάτρα, 2013

[194] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature* 238 (1972) p. 37-38

[195] Masakazu Anpo, "Photocatalysis on titanium oxide catalysts. Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light", *Catalysis Surveys from Japan* 1 (1997) p. 169-179

[196] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup", *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) p. 2664-2672

[197] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today* 53 (1999) p. 115-129

[198] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) p. 1-21

[199] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, "Heterogeneous Photocatalysis for Pharmaceutical Wastewater Treatment", In: Green Materials for Energy, Products and Depollution, Edited by: Eric Lichtfouse, Jan Schwarzbauer, Didier Robert, Volume 3 of the series: Environmental Chemistry for a Sustainable World, Springer, 2013

[200] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, "Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials", *Chemical Reviews* 114 (2014) p. 9919-9986

[201] S.-Y. Lee, S.-J. Park, "TiO_2 photocatalyst for water treatment applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) p. 1761-1769

[202] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, "Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases", *Journal of Catalysis* 203 (1) (2001) p. 82-86

[203] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, "What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2-3) (2010) p. 179-182

[204] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, "TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (12) (2005) p. 8269-8285

[205] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, I. Di Somma, "Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach", *Applied Catalysis B: Environmental* 170-171 (2015) p. 90-123

[206] W.D. Callister, Jr., "Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών", 5η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008

[207] Ε. Δαρβίρη, *"Υδροθερμική παρασκευή νανοσωλήνων τιτανίας και εφαρμογή τους στη φωτοκατάλυση υγρών ρύπων"*, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012

[208] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, "An overview on limitations of TiO_2-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures", *Water Research* 79 (2015) p. 128-146

[209] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications", *Nano Energy* 2 (2013) p. 1031-1045

[210] U.I. Gaya, *"Kinetic Concepts of Heterogeneous Photocatalysis"*, In: Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer, 2014

[211] M. Vezzoli, *"Intrinsic kinetics of titania photocatalysis: Simplified Models for their investigation"*, PhD Thesis, Science and Technology Faculty, Queensland University of Technology, 2012

[212] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways", *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (4) (2003) p. 319-335

[213] M. Răileanu, M. Crişan, I. Niţoi, A. Ianculescu, P. Oancea, D. Crişan, L. Todan, "TiO_2-based Nanomaterials with Photocatalytic Properties for the Advanced Degradation of Xenobiotic Compounds from Water. A Literature Survey", *Water, Air, & Soil Pollution* (2013) 224:1548

[214] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, "TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, A review", *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) p. 1-14

[215] S.-A. Ong, O.-M. Min, L.-N. Ho, Y.-S. Wong, "Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Mono Azo Dye Acid Orange 7 and Methyl Orange under Solar Light Irradiation", *Water, Air, & Soil Pollution* 223 (2012) p. 5483-5493

[216] I. Mohmood, C.B. Lopes, I. Lopes, I. Ahmad, A.C. Duarte, E. Pereira, "Nanoscale materials and their use in water contaminants removal - a review", *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) p. 1239-1260

[217] A.I. Kontos, I.M. Arabatzis, D.S. Tsoukleris, A.G. Kontos, M.C. Bernard, D.E. Petrakis, P. Falaras, "Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO_2", *Catalysis Today* 101 (2005) p. 275-281

[218] T.-D. Nguyen-Phan, E. Woo Shin, "Morphological effect of TiO_2 catalysts on photocatalytic degradation of methylene blue", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17 (2011) p. 397-400

[219] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, "Role of nanoparticles in photocatalysis", *Journal of Nanoparticle Research* 1 (1999) p. 439-458

[220] U.G. Akpan, B.H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2-based photocatalysts: A review", *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) p. 520-529

[221] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, "TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena", *Surface Science Reports* 63 (2008) p. 515-582

[222] M. Hassan, Y. Zhao, B. Xie, "Employing TiO_2 photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development", *Chemical Engineering Journal* 285 (2016) p. 264-275

[223] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) p. 27-36

[224] Ν. Στρατάκη, *''Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγώγιμων οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος''*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2009

[225] A. Molea, V. Popescu, N.A. Rowson, A.M. Dinescu, "Influence of pH on the formulation of TiO_2 nano-crystalline powders with high photocatalytic activity", *Powder Technology* 253 (2014) p. 22-28

[226] B. Zielińska, J. Grzechulska, R.J. Kaleńczuk, A.W. Morawski, "The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) p. 293-300

[227] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, "New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis", *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (2014) p. 2543-2554

[228] G. Varshney, S.R. Kanel, D.M. Kempisty, V. Varshney, A. Agrawal, E. Sahle-Demessie, R.S. Varma, M.N. Nadagouda, "Nanoscale TiO_2 films and their application in remediation of organic pollutants", *Coordination Chemistry Reviews* 306 (2016) p. 43-64

[229] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, "Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25 (2015) p. 1-29

[230] M. B. Radoičić, I.A. Janković, V.N. Despotović, D.V. Šojić, T.D. Savić, Z.V. Šaponjić, B.F. Abramović, M.I. Čomor, "The role of surface defect sites of titania nanoparticles in the photocatalysis: Aging and modification", *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139 (2013) p. 122-127

[231] S. Singh, H. Mahalingam, P. Kumar Singh, "Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review", *Applied Catalysis A: General* 462-463 (2013) p. 178-195

[232] C.M. Malengreaux, G.M.-L. Léonard, S.L. Pirard, I. Cimieri, S.D. Lambert, J.R. Bartlett, B. Heinrichs, "How to modify the photocatalytic activity of TiO_2 thin films through their roughness by using additives. A relation between kinetics, morphology and synthesis", *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) p. 537-548

[233] O. Ola, M.Mercedes Maroto-Valer, "Review of material design and reactor engineering on TiO_2 photocatalysis for CO_2 reduction", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24 (2015) p. 16-42

[234] A.V. Katsanaki, A.G. Kontos, T. Maggos, M. Pelaez, V. Likodimos, E.A. Pavlatou, D.D. Dionysiou, P. Falaras, "Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides on N-F-doped titania thin films", *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (2013) p. 619-625

[235] N. Ahmadi, A. Nemati, M. Solati-Hashjin, "Synthesis and characterization of co-doped TiO_2 thin films on glass-ceramic", *Materials Science in Semiconductor Processing* 26 (2014) p. 41-48

[236] C.A. Castro, A. Centeno, S.A. Giraldo, "Iron promotion of the TiO_2 photosensitization process towards the photocatalytic oxidation of azo dyes under solar-simulated light irradiation", *Materials Chemistry and Physics* 129 (3) (2011) p. 1176-1183

[237] D. Indah Anwar, D. Mulyadi, "Synthesis of Fe-TiO_2 Composite as a Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue", *Procedia Chemistry* 17 (2015) p. 49-54

[238] Y.C. Lee, Y.P. Hong, H.Y. Lee, H. Kim, Y.J. Jung, K.H. Ko, H.S. Jung, K.S. Hong, "Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO_2 thin films", *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2003) p. 127-131

[239] Wang Zhengpeng, Gong Wenqi, Hong Xiaoting, Cai Weimin, Jiang Juhui, Zhou Baoxue, "Preparation, Characterization and Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-doped TiO_2", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 21 (4) (2006)

[240] Wang Yan, Zhang JiWei, Jin ZhenSheng, Wu ZhiShen, Zhang ShunLi, "Visible light photocatalytic decoloration of methylene blue on novel N-doped TiO_2", *Chinese Science Bulletin* 52 (15) (2007) p. 2157-2160

[241] Α. Πεταλά, Δ. Τσικριτζής, Σ. Λαδάς, Σ. Κέννου, Δ.Ι. Κονταρίδης, "Σύνθεση και χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με άζωτο με αυξημένη απόκριση στην ηλιακή ακτινοβολία", *9ο ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη*, Αθήνα, 23-25 Μαΐου 2013

[242] F. Chen, W. Zou, W. Qu, J. Zhang, "Photocatalytic performance of a visible light TiO_2 photocatalyst prepared by a surface chemical modification process", *Catalysis Communications* 10 (2009) p. 1510-1513

[243] J. Xiao, Y. Xie, H. Cao, F. Nawaz, S. Zhang, Y. Wang, "Disparate roles of doped metal ions in promoting surface oxidation of TiO_2 photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 315 (2016) p. 59-66

[244] X. Shang, B. Li, T. Zhang, C. Li, X. Wang, "Photocatalytic Degradation of Methyl Orange with Commercial Organic Pigment Sensitized TiO_2", *Procedia Environmental Sciences* 18 (2013) p. 478-485

[245] M.A. Lazar, S. Varghese, S.S. Nair, "Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates", *Catalysts* 2 (2012) p. 572-601

[246] K. Nakata, A. Fujishima, "TiO_2 photocatalysis: Design and applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) p. 169-189

[247] D. Feng, S. Xu, G. Liu, "Application of immobilized TiO_2 photocatalysis to improve the inactivation of Heterosigma akashiwo in ballast water by intense pulsed light", *Chemosphere* 125 (2015) p. 102-107

[248] N. Zhang, K. Hu, B. Shan, "Ballast water treatment using UV/TiO_2 advanced oxidation processes: An approach to invasive species prevention", *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) p. 7-13

[249] W.Z. Khan, I. Najeeb, M. Tuiyebayeva, Z. Makhtayeva, "Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor", *Process Safety and Environmental Protection* 94 (2015) p. 479-486

[250] M. Baudys, M. Zlámal, J. Krýsa, J. Jirkovský, P. Kluson, "Notes on heterogeneous photocatalysis with the model azo dye acid orange 7 on TiO_2", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 106 (2012) p. 297-311

[251] P. Liu, P. Zhang, D. Cao, W. Xue, "Preparation, characterization and photodegradation of methylene blue based on TiO_2 microparticles modified with thiophene substituents", *Chinese Science Bulletin* 57 (33) (2012) p. 4381-4386

[252] K.-S. Lin, H.-W. Cheng, W.-R. Chen, C.-F. Wu, "Synthesis, characterization, and adsorption kinetics of titania nanotubes for basic dye wastewater treatment", *Adsorption* 16 (2010) p. 47-56

[253] M.J. López-Muñoz, A. Revilla, G. Alcalde, "Brookite TiO_2-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions", *Catalysis Today* 240 (2015) p. 138-145

[254] M. Muneer, R. Philip, S. Das, Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxidemediated oxidation of a textile dye, Acid Blue 40, *Research on Chemical Intermediates* 23 (3) (1997) p. 233-246

[255] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, "Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 73 (2002) p. 287-303

[256] C.-H. Lin, Y.-C. Lin, C.-L. Chang, W.-C. Chen, S.-Y. Cheng, Y.-H. Wang, S.-C. Lin, S.-H. Lee, "Photodecomposition of methylene-blue by highly-dispersed nano TiO_2/Ag catalyst", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 90 (2) (2007) p. 267−273

[257] P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO_2 photocatalysis", *Water Research* 40 (2006) p. 1276-1286

[258] H. Eskandarloo, A. Badiei, C. Haug, "Enhanced photocatalytic degradation of an azo textile dye by using TiO_2/NiO coupled nanoparticles: Optimization of synthesis and operational key factors", *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014) p. 240-253

[259] C.L. Bianchi, E. Colombo, S. Gatto, M. Stucchi, G. Cerrato, S. Morandi, V. Capucci, "Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO_2 as powder or coated on porcelain-grès tiles", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 280 (2014) p. 27–31

[260] B. Mounir, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou, "Discoloration of a red cationic dye by supported TiO_2 photocatalysis", *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) p. 513–520

[261] W.Z. Tang, H. An, "UV/TiO_2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions", *Chemosphere* 31 (9) (1995) p. 4157-4170

[262] M. Saquib, M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Muneer, "Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide", *Desalination* 219 (1-3) (2008) p. 301-311

[263] A.O. Ibhadon, G.M. Greenway, Y. Yue, P. Falaras, D. Tsoukleris, "The photocatalytic activity and kinetics of the degradation of an anionic azo-dye in a UV irradiated porous titania foam", *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) p. 351-355

[264] V.A. Sakkas, I.M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A.D. Dimou, T.A. Albanis, P. Falaras, "Metolachlor photocatalytic degradation using TiO_2 photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) p. 195-205

[265] F. Zahedi, M. Behpour, S. Mehdi Ghoreishi, H. Khalilian, "Photocatalytic degradation of paraquat herbicide in the presence TiO_2 nanostructure thin films under visible and sun light irradiation using continuous flow photoreactor", *Solar Energy* 120 (2015) p. 287-295

[266] C. Martínez, M. Canle L., M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, "Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials", *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) p. 110-118

[267] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, "Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment", *Environmental Chemistry Letters* 12 (2014) p. 27-47

[268] Y. He, N.B. Sutton, H. H.H. Rijnaarts, A. A.M. Langenhoff, "Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO_2 photocatalysis under simulated solar irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental* 182 (2016) p. 132-141

[269] M. Fathinia, A. Khataee, "Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO_2 nanoparticles coated on ceramic plates: mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments", *Applied Catalysis A: General* 491 (2015) p. 136-154

[270] Y. Zhang, J.W.C. Wong, P. Liu, M. Yuan, "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenanthrene in surfactant solution containing TiO_2 particles", *Journal of Hazardous Materials* 191 (2011) p. 136-143

[271] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, "Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions", *Catalysis Today* 124 (2007) p. 133-148

[272] J. Anotai, A. Jevprasesphant, Y.-M. Lin, M.-C. Lu, "Oxidation of aniline by titanium dioxide activated with visible light", *Separation and Purification Technology* 84 (2012) p. 132-137

[273] K. Tennakone, K.G.U. Wijayantha, "Photocatalysis of CFC degradation by titanium dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) p. 9-12

[274] W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So, "The effect of solution pH and peroxide in the TiO_2-induced photocatalysis of chlorinated aniline", *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) p. 86-91

[275] A. Hinkova, S. Henke, Z. Bubnik, V. Pour, A. Salova, M. Slukova, E. Sarka, "Degradation of Food industrial pollutants by photocatalysis with immobilized titanium dioxide", *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 27 (2015) p. 129-135

[276] I.M. Arabatzis, S. Antonaraki, T. Stergiopoulos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, M.C. Bernard, P. Falaras, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO_2 catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) p. 237-245

[277] C. McCullagh, J. Robertson, D. Bahnemann, P. Robertson, "The application of TiO_2 photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review", *Research on Chemical Intermediates* 33 (2007) p. 359-375

[278] I. García-Fernández, I. Fernández-Calderero, M.I. Polo-López, P. Fernández-Ibáñez, "Disinfection of urban effluents using solar TiO_2 photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix", *Catalysis Today* 240 (2015) p. 30-38

[279] A. Paleologou, H. Marakas, N.P. Xekoukoulotakis, A. Moya, Y. Vergara, N. Kalogerakis, P. Gikas, D. Mantzavinos, "Disinfection of water and wastewater by TiO_2 photocatalysis, sonolysis

and UV-C irradiation", *Catalysis Today* 129 (2007) p. 136-142

[280] C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán, I. Chowdhury, S.L. Walker, "Study of bacterial adhesion onto immobilized TiO_2: Effect on the photocatalytic activity for disinfection applications", *Catalysis Today* 209 (2013) p. 140-146

[281] S. Bum Kim, S. Chang Hong, "Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO_2 photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2002) p. 305-315

[282] S. Bum Kim, H. Tae Hwang, S. Chang Hong, "Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO_2 photocatalyst", *Chemosphere* 48 (2002) p. 437-444

[283] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. Joaquin Lamson, R. Zhao, "Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review", *Atmospheric Environment* 43 (2009) p. 2229-2246

[284] V. Petrovič, V. Ducman, S.D. Škapin, "Determination of the photocatalytic efficiency of TiO_2 coatings on ceramic tiles by monitoring the photodegradation of organic dyes", *Ceramics International* 38 (2012) p. 1611-1616

[285] M. Radeka, S. Markov, E. Lončar, O. Rudić, S. Vučetić, J. Ranogajec, "Photocatalytic effects of TiO_2 mesoporous coating immobilized on clay roofing tiles", *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) p. 127-136

[286] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature* 388 (1997) p. 431-432

[287] V. I. Shapovalov, "Nanopowders and Films of Titanium Oxide for Photocatalysis: A Review", *Glass Physics and Chemistry* 36 (2) (2010) p. 121-157

[288] A. Fujishima, X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", Comptes Rendus Chimie 9 (2006) p. 750-760

[289] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, "Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental* 176-177 (2015) p. 396-428

[290] P. Munafò, E. Quagliarini, G.B. Goffredo, F. Bondioli, A. Licciulli, "Durability of nano-engineered TiO_2 self-cleaning treatments on limestone", *Construction and Building Materials* 65 (2014) p. 218-231

[291] A. Folli, C. Pade, T. Bæk Hansen, T. De Marco, D.E. Macphee, "TiO_2 photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry", *Cement and Concrete Research* 42 (2012) p. 539-548

[292] W. Shen, C. Zhang, Q. Li, W. Zhang, L. Cao, J. Ye, "Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete", *Journal of Cleaner Production* 87 (2015) p. 762-765

[293] K. Murugan, R. Subasri, T.N. Rao, Ashutosh S. Gandhi, B.S. Murty, "Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO_2 coatings on glass and glazed ceramic tiles", *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) p. 1756-1760

[294] A. Zhao, J. Yang, E.-H. Yang, "Self-cleaning engineered cementitious composites", *Cement and Concrete Composites* 64 (2015) p. 74-83

[295] J. Yu, X. Zhao, "Effect of surface microstructure on the super-hydrophilic property of the sol-gel derived porous TiO_2 thin films", *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) p. 671-673

[296] K.-W. Weng, Y.-P. Huang, "Preparation of TiO_2 thin films on glass surfaces with self-cleaning characteristics for solar concentrators", *Surface & Coatings Technology* 231 (2013) p. 201-204

[297] S. Sugihara, L. R. Sheppard, "Development and basic study of TiO_2 coatings", *Advances in Applied Ceramics* 106 (1-2) (2007) p. 45-48

[298] Q. Zhou, Z. Fang, J. Li, M. Wang, "Applications of TiO_2 nanotube arrays in environmental and energy fields: A review", *Microporous and Mesoporous Materials* 202 (2015) p. 22-35

[299] Y. Xiao, S. Xu, Z. Li, X. An, L. Zhou, Y. Zhang, Q.S. Fu, "Progress of applied research on TiO_2 photocatalysis-membrane separation coupling technology in water and wastewater treatments", *Environmental Science & Technology* 55 (14) (2010) p. 1345-1353

[300] I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S.G. Neophytides, P. Falaras, "Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO_2 thin films for azo-dye degradation", *Journal of Catalysis* 220 (2003) p. 127-135

[301] M.A. Nawi, S.Md. Zain, "Enhancing the surface properties of the immobilized Degussa P-25 TiO_2 for the efficient photocatalytic removal of methylene blue from aqueous solution", *Applied Surface Science* 258 (2012) p. 6148-6157

[302] L. Lopez, W.A. Daoud, D. Dutta, B.C. Panther, T.W. Turney, "Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO_2 films", *Applied Surface Science* 265 (2013) p. 162-168

[303] F.-L. Toma, L.-M. Berger, I. Shakhverdova, B. Leupolt, A. Potthoff, K. Oelschlägel, T. Meissner, J. Antonio I. Gomez, Y. de Miguel, "Parameters Influencing the Photocatalytic Activity of Suspension-Sprayed TiO_2 Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology* 23 (7) (2014) p. 1037-1053

[304] I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M.C. Bernard, D. Labou, S.G. Neophytides, P. Falaras, "Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange", *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) p. 187-201

[305] C. Sarantopoulos, E. Puzenat, C. Guillard, J.-M. Herrmann, A.N. Gleizes, F. Maury, "Microfibrous TiO_2 supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification", *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) p. 225-233

[306] Z. Yi, J. Liu, W. Wei, J. Wang, S. Wohn Lee, "Photocatalytic performance and microstructure of thermal-sprayed nanostructured TiO_2 coatings", *Ceramics International* 34 (2008) p. 351-357

[307] S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Y. Mori, S. Toh, K. Kaneko, "Fabrication and characterization of anatase/rutile–TiO_2 thin films by magnetron sputtering: a review", *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) p. 11-17

[308] F. Meng, X. Song, Z. Sun, "Photocatalytic activity of TiO_2 thin films deposited by RF magnetron sputtering", *Vacuum* 83 (2009) p. 1147-1151

[309] M. Yamagishi, S. Kuriki, P.K. Song, Y. Shigesato, "Thin film TiO_2 photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 442 (2003) p. 227-231

[310] D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, V.I. Pârvulescu, "Photocatalytic degradation of phenol by TiO_2 thin films prepared by sputtering", *Applied*

Catalysis B: Environmental 25 (2000) p. 83-92

[311] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, "Photocatalytic TiO_2 thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 392 (2001) p. 338-344

[312] W.J. Yang, C.Y. Hsu, Y.W. Liu, R.Q. Hsu, T.W. Lu, C.C. Hu, "The structure and photocatalytic activity of TiO_2 thin films deposited by dc magnetron sputtering", *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) p. 1131-1142

[313] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G.B. Marin, "Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO_2 thin films", *Applied Surface Science* 254 (2007) p. 148-152

[314] Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ueda, T. Ohshima, "Preparation of high quality nitrogen doped TiO_2 thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method", *Thin Solid Films* 453-454 (2004) p. 162-166

[315] L. Andronic, D. Andrasi, A. Enesca, M. Visa, A. Duta, "The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 58 (2011) p. 201-208

[316] N. Yao, K. Lun Yeung, "Investigation of the performance of TiO_2 photocatalytic coatings", *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) p. 13-21

[317] D.S. Tsoukleris, A.I. Kontos, P. Aloupogiannis, P. Falaras, "Photocatalytic properties of screen-printed titania", *Catalysis Today* 124 (2007) p. 110-117

[318] M. Černá, M. Veselý, P. Dzik, C. Guillard, E. Puzenat, M. Lepičová, "Fabrication, characterization and photocatalytic activity of TiO_2 layers prepared by inkjet printing of stabilized nanocrystalline suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139 (2013) p. 84–94

[319] M. Arin, P. Lommens, N. Avci, S.C. Hopkins, K. De Buysser, I.M. Arabatzis, I. Fasaki, D. Poelman, I. Van Driessche, "Inkjet printing of photocatalytically active TiO_2 thin films from water based precursor solutions", *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) p. 1067-1074

[320] A. Luisa Costa, S. Ortelli, M. Blosi, S. Albonetti, A. Vaccari, M. Dondi, "TiO_2 based photocatalytic coatings: From nanostructure to functional properties", *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) p. 880-886

[321] J. Ryu, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, K.-Y. Kim, H.-S. Yun, "Photocatalytic TiO_2 thin films by aerosol-deposition: From micron-sized particles to nano-grained thin film at room temperature", *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) p. 1-7

[322] H. Yoshida, Y. Lu, H. Nakayama, M. Hirohashi, "Fabrication of TiO_2 film by mechanical coating technique and its photocatalytic activity", *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009) p. 383-386

[323] M. Nuño, R.J. Ball, C.R. Bowen, R. Kurchania, G.D. Sharma, "Photocatalytic activity of electrophoretically deposited (EPD) TiO_2 coatings", *Journal of Materials Science* 50 (2015) p. 4822-4835

[324] M.R. Mohammadizadeh, M. Bagheri, S. Aghabagheri, Y. Abdi, "Photocatalytic activity of TiO_2 thin films by hydrogen DC plasma", *Applied Surface Science* 350 (2015) p. 43-49

[325] A. Kleiman, A. Márquez, M.L. Vera, J.M. Meichtry, M.I. Litter, "Photocatalytic activity of TiO_2

thin films deposited by cathodic arc", *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) p. 676-681

[326] X. Wang, F. Shi, X. Gao, C. Fan, W. Huang, X. Feng, "A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films", *Thin Solid Films* 548 (2013) p. 34-39

[327] J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen, "Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Porous TiO_2 Anatase Coating by Sol-Gel Processing", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 17 (2) (2000) p. 163–171

[328] C.-Y. Wu, Y.-L. Lee, Y.-S. Lo, C.-J. Lin, C.-H. Wu, "Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO_2 thin films prepared by sol-gel spin coating", *Applied Surface Science* 280 (2013) p. 737-744

[329] J. Yu , X. Zhao, Q. Zhao, "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films* 379 (2000) p. 7-14

[330] D. Tiwari, C. Lalhriatpuia, Lalhmunsiama, S.-M. Lee, S.-H. Kong, "Efficient application of nano-TiO_2 thin films in the photocatalytic removal of Alizarin Yellow from aqueous solutions", *Applied Surface Science* 353 (2015) p. 275-283

[331] P. Novotna, J. Krysa, J. Maixner, P. Kluson, P. Novak, "Photocatalytic activity of sol-gel TiO_2 thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO_2 layer", *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) p. 2570-2575

[332] N. Negishi, K. Takeuchi, "Preparation of TiO_2 Thin Film Photocatalysts by Dip Coating Using a Highly Viscous Solvent", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22 (1) (2001) p. 23-31

[333] G. Kenanakis, D. Vernardou, A. Dalamagkas, N. Katsarakis, "Photocatalytic and electrooxidation properties of TiO_2 thin films, deposited by sol-gel", *Catalysis Today* 240 (2015) p. 146-152

[334] K. Hyun Yoon, J. Sok Noh, C. Han Kwon, M. Muhammed, "Photocatalytic behavior of TiO_2 thin films prepared by sol-gel process", *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) p. 79-83

[335] S.A. Mayén-Hernández, F. Paraguay-Delgado, F. de Moure-Flores, G. Casarrubias-Segura, J.J. Coronel-Hernández, J. Santos-Cruz, "Synthesis of TiO_2 thin films with highly efficient surfaces using a sol-gel technique", *Materials Science in Semiconductor Processing* 37 (2015) p. 207-214

[336] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, "Photocatalytic activity of nanometer TiO_2 thin films prepared by the sol-gel method", *Materials Chemistry and Physics* 69 (2001) p 25-29

[337] S. Teekateerawej, J. Nishino, Y. Nosaka, "Design and evaluation of photocatalytic micro-channel reactors using TiO_2-coated porous ceramics", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 179 (2006) p. 263-268

[338] S.-C. Huang, T.-F. Lin, S.-Y. Lu, K.-S. Chou, "Morphology of and surface modification bydeposits on a porous ceramic substrate TiO_2", Journal of Materials Science 34 (1999) p. 4293-4304

[339] L. Zan, W. Fa, T. Peng, Z.-k. Gong, "Photocatalysis effect of nanometer TiO_2 and TiO_2-coated ceramic plate on Hepatitis B virus", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 86 (2007) p. 165-169

[340] G. Piperata, J.M. Meichtry, M.I. Litter, "Photocatalytic reactions over TiO_2 supported on porcelain spheres", *Surface and Colloid Science*, Volume 128 of the series Progress in Colloid and Polymer Science (2004) p. 303-308

[341] V. Vaiano, G. Sarno, D. Sannino, P. Ciambelli, "Photocatalytic properties of TiO_2-functionalized tiles: influence of ceramic substrate", *Research on Chemical Intermediates* 41 (10) (2015) p.

7995-8007

[342] H. Kim, S. Lee, Y. Han, J. Park, "Preparation of dip-coated TiO_2 photocatalyst on ceramic foam pellets", *Journal of Materials Science* 41 (2006) p. 6150-6153

[343] T. Kanki, S. Hamasaki, N. Sano, A. Toyoda, K. Hirano, "Water purification in a fluidized bed photocatalytic reactor using TiO_2-coated ceramic particles", *Chemical Engineering Journal* 108 (2005) p. 155-160

[344] E. Bannier, G. Darut, E. Sánchez, A. Denoirjean, M.C. Bordes, M.D. Salvador, E. Rayón, H. Ageorges, "Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO_2 coatings on steel and glass substrates", *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) p. 378-386

[345] R.S. Sonawane, S.G. Hegde, M.K. Dongare, "Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating", *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) p. 744-750

[346] N.G. Chorianopoulos, D.S. Tsoukleris, E.Z. Panagou, P. Falaras, G.-J.E. Nychas, "Use of titanium dioxide (TiO_2) photocatalysts as alternative means for Listeria monocytogenes biofilm disinfection in food processing", *Food Microbiology* 28 (2011) p. 164-170

[347] D.E. Santiago, M.R. Espino-Estévez, G.V. González, J. Araña, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, "Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO_2 photoreactor", *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) p. 1-9

[348] Y.G. Shul, H.J. Kim, S.J. Haam, H.S. Han, "Photocatalytic characteristics of TiO_2 supported on SiO_2", *Research on Chemical Intermediates* 29 (7) (2003) p. 849-859

[349] A. Verma, N.T. Prakash, A.P. Toor, "An efficient TiO_2 coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies", *Chemosphere* 109 (2014) p. 7-13

[350] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, M. Scavini, S. Vitali, V. Capucci, "Micro-TiO_2 as a starting material for new photocatalytic tiles", *Cement & Concrete Composites* 36 (2013) p 116-120

[351] N. Talebian, M.R. Nilforoushan, "Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue", *Thin Solid Films* 518 (2010) p. 2210-2215

[352] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H.D. Mansilla, "Orange II photocatalysis on immobilised TiO_2. Effect of the pH and H_2O_2", *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) p. 205-211

[353] A. Piscopo, D. Robert, C. Marzolin, J. V. Weber, "TiO_2 supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide", *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000) p. 683-684

[354] M. Koopman, K. K. Chawla, W. Ricci, K. Carlisle, G. M. Gladsyz, M. Lalor, M. L. Jones, K. Kerr, M. P. George, G. Gouadec, A. Tournié, "Titania-coated glass microballoons and cenospheres for environmental applications", *Journal of Materials Science* 44 (2009) p. 1435-1441

[355] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, "Preparation of the TiO_2 Thin Film Photocatalyst by the Dip-Coating Process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998) p. 691-694

[356] J. Molina, J. Luis Sanchez-Salas, C. Zuniga, E. Mendoza, R. Cuahtecontzi, G. Garcia-Perez, E. Gutierrez, E.R. Bandala, "Low-temperature processing of thin films based on rutile TiO_2 nanoparticles for UV photocatalysis and bacteria inactivation", *Journal of Materials Science* 49

(2014) p. 786-793

[357] M.-L. Kääriäinen, T.O. Kääriäinen, D.C. Cameron, "Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties", *Thin Solid Films* 517 (2009) p. 6666-6670

[358] S. Leong, A. Razmjou, K. Wang, K. Hapgood, X. Zhang, H. Wang, "TiO_2 based photocatalytic membranes: A review", *Journal of Membrane Science* 472 (2014) p. 167-184

[359] C.P. Athanasekou, N.G. Moustakas, S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, J.M. Dona-Rodriguez, G.Em. Romanos, P. Falaras, "Ceramic photocatalytic membranes for water filtration under UV and visible light", *Applied Catalysis B: Environmental* 178 (2015) p. 12-19

[360] 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) p. 192-203

[361] R.M. Cámara, R. Portela, F. Gutiérrez-Martín, B. Sánchez, "Photocatalytic activity of TiO_2 films prepared by surfactant-mediated sol-gel methods over commercial polymer substrates", *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) p. 535-543

[362] M.S. Curcio, M.P. Oliveira, W.R. Waldman, B. Sánchez, M.C. Canela, "TiO_2 sol-gel for formaldehyde photodegradation using polymeric support: photocatalysis efficiency versus material stability", *Environmental Science and Pollution Research* 22 (2015) p. 800-809

[363] W. Zhang, L. Zou, L. Wang, "Photocatalytic TiO_2/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review", *Applied Catalysis A: General* 371 (2009) p. 1-9

[364] N. Todorova, T. Giannakopoulou, S. Karapati, D. Petridis, T. Vaimakis, C. Trapalis, "Composite TiO_2/clays materials for photocatalytic NO_x oxidation", *Applied Surface Science* 319 (2014) p. 113-120

[365] I. Jansson, S. Suárez, F. Javier Garcia-Garcia, B. Sánchez, "Zeolite–TiO_2 hybrid composites for pollutant degradation in gas phase", *Applied Catalysis B: Environmental* 178 (2015) p. 100-107

[366] S.-H. Kim, H.H. Ngo, H.K. Shon, S. Vigneswaran, "Adsorption and Photocatalysis Kinetics of Herbicide onto Titanium Oxide and Powdered Activated Carbon", *Separation and Purification Technology* 58 (3) (2008) p. 335-342

[367] Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, "Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO_2-coated activated carbon and kinetic study", *Water Research* 40 (6) (2006) p. 1119-1126

[368] R. Yuan, R. Guan, W. Shen, J. Zheng, "Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO_2 and activated carbon fibers", *Journal of Colloid and Interface Science* 282 (2005) p. 87-91

[369] L. Andronic, A. Enesca, C. Cazan, M. Visa, "TiO_2–active carbon composites for wastewater photocatalysis", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 71 (2014) p. 396-405

[370] A. Duta, M. Visa, "Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash–TiO_2 composite", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 306 (2015) p. 21-30

[371] M. Visa, R.A. Carcel, L. Andronic, A. Duta, "Advanced treatment of wastewater with methyl orange and heavy metals on TiO_2, fly ash and their mixtures", *Catalysis Today* 144 (2009) p. 137-

142

[372] M. Visa, L. Andronic, D. Lucaci, A. Duta, "Concurrent dyes adsorption and photo-degradation on fly ash based substrates", *Adsorption* 17 (2011) p. 101-108

[373] M. Visa, L. Andronic, A. Duta, "Fly ash-TiO_2 nanocomposite material for multi-pollutants wastewater treatment", *Journal of Environmental Management* 150 (2015) p. 336-343

[374] M. Visa, A. Duta, "Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems", *Journal of Hazardous Materials* 244–245 (2013) p. 773-779

[375] M. Visa, L. Isac, A. Duta, "New fly ash TiO_2 composite for the sustainable treatment of wastewater with complex pollutants load", *Applied Surface Science* 339 (2015) p. 62-68

[376] M. Visa, A. Duta, "Preparation and characterization of titanium dioxide photocatalyst supported on fly ash particles. Evaluation of photo-catalytic activity in wastewater treatment", *In 4th European Conference on Environmental Applicatinos of Advanced Oxidation Processes*, Athens, Greece, October 21-24 2015

[377] M. Visa, A. Chelaru, "New composites obtained by friendly conditions for advanced wastewaters process", *In 4th European Conference on Environmental Applicatinos of Advanced Oxidation Processes*, Athens, Greece, October 21-24 2015

[378] M. Visa, F. Pricop, A. Duta, "Sustainable treatment of wastewaters resulted in the textile dyeing industry", *Clean Technologies and Environmental Policy* 13 (2011) p. 855-861

[379] M. Visa, A. Duta, "TiO_2/fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants", *Chemical Engineering Journal* 223 (2013) p. 860-868

[380] J.-W. Shi, S.-H. Chen, S.-M. Wang, P. Wu, G.-H. Xu, "Favorable recycling photocatalyst TiO_2/CFA: Effects of loading method on the structural property and photocatalytic activity", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 303 (2009) p. 141-147

[381] J.-W. Shi, S.-H. Chen, S.-M. Wang, Z.-L. Ye, P. Wu, B. Xu, "Favorable recycling photocatalyst TiO_2/CFA: Effects of calcination temperature on the structural property and photocatalytic activity", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 330 (2010) p. 41-48

[382] J.-W. Shi, S.-H. Chen, Z.-L. Ye, S.-M. Wang, P. Wu, "Favorable recycling photocatalyst TiO_2/CFA: Effects of loading percent of TiO_2 on the structural property and photocatalytic activity", *Applied Surface Science* 257 (2010) p. 1068-1074

[383] Y.-T. Yu, "Synthesis of nanocrystalline TiO_2-coated coal fly ash for photocatalyst", *Korean Journal of Chemical Engineering* 20 (5) (2003) p. 850-854

[384] Y.-T. Yu, "Preparation of nanocrystalline TiO_2-coated coal fly ash and effect of iron oxides in coal fly ash on photocatalytic activity", *Powder Technology* 146 (2004) p. 154-159

[385] W. Zhou, Y. Pang, S. Lai, Z. Yang, "Fabrication of TiO_2 nanoparticles loaded on coal fly ash composite with enhanced photocatalytic activity", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (6) (2012) p. 4658-4663

[386] S.-D. Yoon, H.-S. Byun, Y.-H. Yun, "Characterization and photocatalytic properties of ceramics TiO_2 nanocomposites", *Ceramics International* 41 (2015) p. 8241-8246

[387] H.J. Kim, H.R. Pant, J.H. Kim, N.J. Choi, C.S. Kim, "Fabrication of multifunctional TiO_2–fly ash/polyurethane nanocomposite membrane via electrospinning", *Ceramics International* 40 (2014) p. 3023-3029

[388] R. Sharma, R. Shaw, S. Tiwari, S. Tiwari, "Nano-Titania Decorated Fly Ash as Self-Cleaning Antibacterial Cool Pigment", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3 (11) (2015) p. 2796-2803

[389] P.S. Saud, B. Pant, M. Park, S.-H. Chae, S.-J. Park, M. EI-Newehy, S.S. Al-Deyab, H.-Y. Kim, "Preparation and photocatalytic activity of fly ash incorporated TiO_2 nanofibers for effective removal of organic pollutants", *Ceramics International* 41 (2015) p. 1771-1777

[390] P.K. Surolia, R.J. Tayade, R.V. Jasra, "TiO_2-Coated Cenospheres as Catalysts for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, p-Nitroaniline, n-Decane, and n-Tridecane under Solar Irradiation", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (19) (2010) p. 8908-8919

[391] B. Wang, Q. Li, W. Wang, Y. Li, J. Zhai, "Preparation and characterization of Fe^{3+} -doped TiO_2 on fly ash cenospheres for photocatalytic application", *Applied Surface Science* 257 (2011) p. 3473-3479

[392] P. Huo, Z. Lu, H. Wang, J. Pan, H. Li, X. Wu, W. Huang, Y. Yan, "Enhanced photodegradation of antibiotics solution under visible light with Fe^{2+}/Fe^{3+} immobilized on TiO_2/fly-ash cenospheres by using ions imprinting technology", *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) p. 615-622

[393] B. Wang, Z. Yang, H. An, J. Zhai, Q. Li, H. Cui, "Photocatalytic activity of Pt–TiO_2 films supported on hydroxylated fly ash cenospheres under visible light", *Applied Surface Science* 324 (2015) p. 817-824

[394] J. Lv, T. Sheng, L. Su, G. Xu, D. Wang, Z. Zheng, Y. Wu, "N, S co-doped-TiO_2/fly ash beads composite material and visible light photocatalytic activity", *Applied Surface Science* 284 (2013) p. 229-234

[395] B. Wang, C. Li, J. Pang, X. Qing, J. Zhai, Q. Li, "Novel polypyrrole-sensitized hollow TiO_2/fly ash cenospheres: Synthesis, characterization, and photocatalytic ability under visible light", *Applied Surface Science* 258 (2012) p. 9989-9996

[396] P. Huo, Y. Yan, S. Li, H. Li, W. Huang, "Preparation and characterization of Cobalt Sulfophthalocyanine/TiO_2/fly-ash cenospheres photocatalyst and study on degradation activity under visible light", *Applied Surface Science* 255 (2009) p. 6914-6917

[397] P. Huo, Y. Yan, S. Li, H. Li, W. Huang, S. Chen, X. Zhang, "H_2O_2 modified surface of TiO_2/fly-ash cenospheres and enhanced photocatalytic activity on methylene blue", *Desalination* 263 (2010) p. 258-263

[398] D. Wu, P. Huo, Z. Lu, X. Gao, X. Liu, W. Shi, Y. Yan, "Preparation of heteropolyacid/TiO_2/fly-ash-cenosphere photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin from aqueous solutions", *Applied Surface Science* 258 (2012) p. 7008-7015

[399] P. Huo, Y. Yan, S. Li, H. Li, W. Huang, "Floating photocatalysts of fly-ash cenospheres supported AgCl/TiO_2 films with enhanced Rhodamine B photodecomposition activity", *Desalination* 256 (2010) p. 196-200

[400] J. Zhu, S. Liu, J. Ge, X. Guo, X. Wang, H. Wu, "Synthesis of Fe_2O_3–TiO_2/fly-ash-cenosphere composite and its mechanism of photocatalytic oxidation under visible light", *Research on Chemical Intermediates* 08/2015, DOI 10.1007/s11164-015-2236-6

[401] Z. Lu, W. Zhou, P. Huo, Y. Luo, M. He, J. Pan, C. Li, Y. Yan, "Performance of a novel TiO_2 photocatalyst based on the magnetic floating fly-ash cenospheres for the purpose of treating waste by waste", *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) p. 34-42

[402] P. Huo, Z. Lu, X. Liu, X. Liu, X. Gao, J. Pan, D. Wu, J. Ying, H. Li, Y. Yan, "Preparation molecular/ions imprinted photocatalysts of La^{3+}@POPD/TiO_2/fly-ash cenospheres: Preferential photodegradation of TCs antibiotics", *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012) p. 73-80

[403] P. Huo, Z. Lu, X. Liu, D. Wu, X. Liu, J. Pan, X. Gao, W. Guo, H. Li, Y. Yan, "Preparation photocatalyst of selected photodegradation antibiotics by molecular imprinting technology onto TiO_2/fly-ash cenospheres", *Chemical Engineering Journal* 189-190 (2012) p. 75-83

[404] E. Katsika, A. Moutsatsou, V Karayiannis, A. Papadopoulos, "Titanium dioxide and lignite ashes, a combination towards green chemistry", *In Proceedings of the EUROCOALASH 2014 Conference*, Munich, October 13-15 2014

[405] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, *"Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι"*, 2η έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006

[406] E. Katsika, A. Moutsatsou, V. Karayannis, M Volioti, D. Tsoukleris, "Study of ceramic substrates from fly ashes, coated with TiO_2 slurry for environmental application", *12th Conference on the Science and Engineering of Oxide Materials*, Consilox, September 16-20 2016 (Submitted)

[407] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *"Αρχές της ενόργανης ανάλυσης"*, 5η έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2002

[408] S. Daviðsdóttir, S. Canulescu, K. Dirscherl, J. Schou, R. Ambat, "Investigation of photocatalytic activity of titanium dioxide deposited on metallic substrates by DC magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology* 216 (2013) p. 35-45

[409] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, "Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO_2 dispersions under UV irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2001) p. 163-172

[410] X.-F. Lü, H.-R. Ma, Q. Zhang, K. Du, "Degradation of methyl orange by UV, O_3 and UV/O_3 systems: analysis of the degradation effects and mineralization mechanism", *Research on Chemical Intermediates* 39 (9) (2013) p. 4189-4203

[411] W.S. Kuo, P.H. Ho, "Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water", *Chemosphere* 45 (2001) p. 77-83

[412] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) p. 145-157

[413] Από την ιστοσελίδα της Sigma-Aldrich, www.sigmaaldrich.com

[414] Σ. Λιοδάκης, *"Αναλυτική Χημεία"*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2001