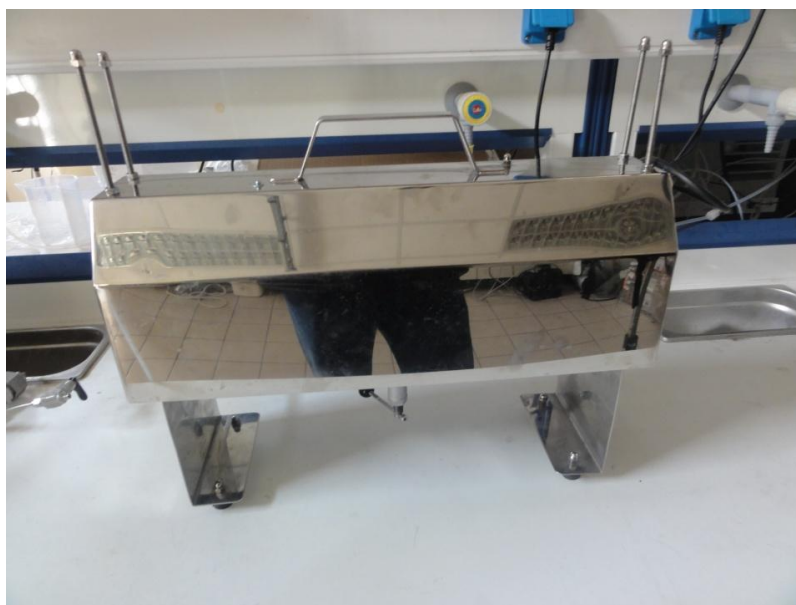




ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ (Μ.Δ.Ε.)
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ,
ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΡΟΜΠΟΤΙΚΗΣ»**

«Ανάπτυξη συστήματος για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής
απομάκρυνσης αέριων ρύπων πάνω σε επιστρώσεις οξειδίων
μετάλλων»



Μεταπτυχιακή Διατριβή του: Δρετάκη Μιχαήλ με Α.Μ.: mh41

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Κατσαράκης Νικόλαος

Ηράκλειο 2016

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	iii
Περίληψη	vi
Abstract	ix
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Φωτοκατάλυση.....	7
1.3 Εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	10
1.4 Πλεονεκτήματα - μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	13
1.5 Φωτοκατάλυση στην αέρια φάση.....	16
1.6 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διέγερσης	18
1.7 Ο Μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του μονοξειδίου του αζώτου (NO).....	28
1.8 Επίδραση των φυσικών παραμέτρων	34
1.8.1 Η μάζα του καταλύτη.....	34
1.8.2 Το μήκος κύματος	35
1.8.3 Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου.....	36
1.8.4 Η Θερμοκρασία.....	37
1.8.5 Η Ακτινοβολία	38
1.8.6 Η Κβαντική απόδοση	39
1.8.7 Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου.....	40
1.8.8 Η επίδραση της υγρασίας	41
1.9 Φωτοκαταλύτες	42
1.10 Το οξείδιο του τιτανίου ως φωτοκαταλύτης (TiO ₂).....	44
1.11 Ο σκοπός της εργασίας	51
2. Η ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ	53
2.1. Μέθοδοι αξιολόγησης φωτοκαταλυτικής απόδοσης	53
2.2. Το πρότυπο ISO 22197-1:2007(E) για την αποδόμηση του οξειδίου του αζώτου (NO).....	55
2.3. Πρότυπα πάνω στα οποία έχει βασιστεί το πρότυπο ISO-22197-1:2007(E).....	56
2.3.1. Αποσαφήνιση όρων.....	56
2.3.2. Σύμβολα	58
2.3.3. Η Βασική αρχή.....	59
2.3.4. Η συσκευή.....	60
2.3.4.1. Ο εξοπλισμός ελέγχου.....	60
2.3.4.2. Η παροχή του μίγματος αερίων με τον ρύπο.....	61
2.3.4.3. Ο Φωτοαντιδραστήρας	61
2.3.4.4. Η φωτεινή πηγή	62
2.3.4.5. Αναλυτής ρύπων	63
2.3.5. Δοκίμιο ελέγχου	65
2.3.6. Η διαδικασία ελέγχου της φωτοκαταλυτικής απόδοσης	65
2.3.6.1. Η προετοιμασία του δοκιμίου	65
2.3.6.2. Απομάκρυνση του οργανικού υλικού	65
2.3.6.3. Ξέπλυμα με νερό.....	66
2.3.6.4. Η διαδικασία της δοκιμής αποδόμησης του ρύπου	66
2.3.7. Η διαδικασία έκπλυσης του δοκιμίου	68
2.3.8. Υπολογισμοί.....	69
2.3.8.1. Ποσό των NO _x που προσροφάται από το δοκίμιο	69
2.3.8.2. Το ποσό του NO που απομακρύνεται από το δοκίμιο	70
2.3.8.3. Ποσό του NO ₂ που σχηματίζεται από το δοκίμιο.....	70
2.3.8.4. Ποσό των NO _x που εκροφάται από το δοκίμιο	71
2.3.8.5. Καθαρό ποσό των NO _x που απομακρύνονται από το δοκίμιο	71
2.3.8.6. Αζωτο που έχει εκπλυθεί από το δοκίμιο.....	72
2.3.8.7. Ανάκτηση του αζώτου από το ξέπλυμα με το νερό	72
2.3.9. Η Αναφορά της Δοκιμής	73
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	74
3.1. Υλικά & Μέθοδοι	74
3.2. Η κατασκευή του θαλάμου του φωτοαντιδραστήρα.....	75

3.3.	Επιλογή Υλικού για το Οπτικό Παράθυρο του Φωτοαντιδραστήρα	91
3.4.	Πηγές ακτινοβολίας	93
3.5.	Χαρακτηρισμός με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM	99
3.6.	Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων X (XRD)	102
3.7.	Χημειοφωταύγεια	104
3.7.1.	Τί είναι η χημειοφωταύγεια	104
3.7.2.	Η μέτρηση της χημειοφωταύγειας	105
3.7.3.	Προσδιορισμοί αερίων- οργανικών και ανόργανων ενώσεων-Εφαρμογές.....	106
3.8.	Παρασκευή των δοκιμίων με τις φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις	108
3.8.1.	Τα δοκίμια με βάση το τσιμέντο	108
3.8.2.	Ψεκασμός με αερογράφο - spray	111
3.9.	Η Περιγραφή του πειράματος (το διάγραμμα ροής).....	113
3.9.1.	Η περιγραφή της πειραματικής διάταξης.....	113
3.9.2.	Η περιγραφή της διαδικασίας της δοκιμής	122
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	128
4.1.	Μορφολογία και δομή των φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων.	128
4.2.	Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης NOx.....	131
4.3.	Σύγκριση με άλλες αντίστοιχες δημοσιευμένες μελέτες.....	169
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	183
	Παράρτημα Α (Η μελέτη των φασμάτων εκπομπής των λαμπτήρων UV-A)	190
	Παράρτημα Β (Η διαπερατότητα των γυαλιών UV)	201
	Παράρτημα Γ (Οι ηλεκτρικές συνδέσεις των λαμπτήρων της διάταξης)	207
	Παράρτημα Δ (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων).....	209
	Παράρτημα Ε (Σχέδια για την Κατασκευή του φωτοαντιδραστήρα)	211

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Νικόλαο Κατσαράκη, ο οποίος ανάθεσε το θέμα της μεταπτυχιακής μου διατριβής, καθώς και για την άμεση, συνεχή και πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξη, όπως την παρασκευή των δοκιμίων και τη μέτρηση της διαπερατότητας των δειγμάτων των τζαμιών, όλη την περίοδο από την ανάθεση μέχρι και την ολοκλήρωση της διατριβής αυτής.

Επιπλέον, θα ήθελα να απευθύνω ένα ευχαριστώ στους ανθρώπους που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση και ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας:

- στον κ. Ζαχαρία Βισκαδουράκη που με βοήθησε στη δημιουργία και προετοιμασία ορισμένων δοκιμίων.
- στον κ. Γιάννη Στεφανάκη για την διάθεση των Εργαστηρίων, την τεχνική υποστήριξη και τη βοήθεια στην παρασκευή των δοκιμίων με την πάστα τσιμέντου.
- στον κ. Φώτη Μαυροματάκη για την πολύτιμη βοήθεια του στη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας των λαμπτήρων που μελετήθηκαν.
- στον κ. Κουβαράκη Γ. για την πολύτιμη βοήθεια του στη σύνδεση του φωτοαντιδραστήρα με την πειραματική διάταξη, την πραγματοποίηση των μετρήσεων και την καταγραφή των δεδομένων.
- και κυρίως τον κ. Καγιαμπάκη Εμμ. για την βοήθεια που αφειδώς μου προσέφερε.

Τέλος, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω για την στήριξη και την συμπαράσταση των γυναικών της ζωής μου, τη σύζυγο μου Μαρία Σιλιγάρδου και τις κόρες μου Ευαγγελία και Σοφία στις οποίες αφιερώνω την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή.

Δρετάκης Μιχαήλ

Οκτώβριος, 2016

«Ανάπτυξη συστήματος για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης αέριων ρύπων πάνω σε επιστρώσεις οξειδίων μετάλλων»

Περίληψη

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η κοινωνία μας στη σημερινή εποχή είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος και ειδικότερα της ατμόσφαιρας. Οι μηχανές που χρησιμοποιεί στην καθημερινότητά του ο άνθρωπος απαιτούν ενέργεια, η οποία προήλθε αρχικά από την καύση του άνθρακα και αργότερα από διάφορα κλάσματα πετρελαίου και την πυρηνική ενέργεια. Στην καύση, εκτός από ενέργεια, παράγονται καυσαέρια με κύρια συστατικά το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς επίσης μονοξείδιο του άνθρακα και οξείδια του αζώτου (NO_x), όπως το μονοξείδιο NO και το διοξείδιο του αζώτου NO_2 , λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά την καύση των καυσίμων και της περίσσειας του αέρα, καθώς και αιωρούμενα σωματίδια. Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές των πετρελαιοκίνητων και μη καταλυτικών βενζινοκίνητων οχημάτων και πολλών βιομηχανιών.

Στα αποτελέσματα της ρύπανσης περιλαμβάνονται σοβαρά βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα προβλήματα τόσο στο φυσικό περιβάλλον όπως είναι π.χ. η όξινη βροχή, η αιθαλομίχλη, η τρύπα του όζοντος και η ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου, όσο και στην ανθρώπινη υγεία.

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση, έχουν προταθεί αρκετές νέες τεχνολογικές μέθοδοι. Μια από αυτές είναι η ετερογενής φωτοκαταλυτική αποδόμηση / οξείδωση των ρύπων. Με τη μέθοδο αυτή, ένας φωτοκαταλύτης -συνήθως ημιαγώγιμο οξείδιο μετάλλου- ακτινοβολείται με κατάλληλου μήκους κύματος και έντασης ακτινοβολία με αποτέλεσμα όταν βρίσκεται σε επαφή με ρύπους ή μικρόβια την ολική ή μερική αποδόμηση των ρύπων, καθώς και την εξόντωση των μικροβίων. Ανάμεσα στους φωτοκαταλύτες που έχουν μελετηθεί, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των πολλών πλεονεκτημάτων του.

Ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η ανάπτυξη ενός συστήματος για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης / οξείδωσης αέριων

ρύπων σύμφωνα τις προδιαγραφές διεθνών οργανισμών τυποποίησης όπως το πρότυπο ISO 22197-1:2007(E). Τελικός στόχος της μεταπτυχιακής διατριβής είναι ο εργαστηριακός έλεγχος της μείωσης της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου κατά ISO με τη χρήση φωτοκαταλυτικών δομικών υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2).

Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια της μεταπτυχιακής διατριβής κατασκευάστηκε ένας φωτοαντιδραστήρας, ο οποίος λειτουργεί σύμφωνα με το πρότυπο ISO 22197-1:2007(E). Παράλληλα, παρασκευάστηκαν δύο ομάδες φωτοκαταλυτικών δομικών δοκιμίων, χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Στην πρώτη ομάδα, τα δοκίμια παρασκευάστηκαν με την ανάμιξη εμπορικού γκρι τσιμέντου με διαφορετικές περιεκτικότητες από 0%κ.β. έως και 10%κ.β. του φωτοκαταλύτη (TiO_2 , Degussa P25). Στην άλλη ομάδα δοκιμίων, ψεκάστηκε αιώρημα κόνεως TiO_2 Degussa P25 πάνω σε εμπορικά κεραμικά πλακάκια. Κατά την πραγματοποίηση των δοκιμών ως ρύπος χρησιμοποιήθηκε το μονοξείδιο του αζώτου, NO. Από την επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν αξιολογήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση του κάθε δοκιμίου σύμφωνα με το πρότυπο ISO 22197-1:2007(E).

Προκειμένου να επιτευχθεί σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου διαπιστώθηκε η ανάγκη παρουσίας του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια των δοκιμίων, καθώς και η φωτοβόληση τους με υπεριώδες / ορατό φως. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου για τα δείγματα γκρι τσιμέντου με διάφορες %κ.β. περιεκτικότητες σε TiO_2 αυξάνονταν αναλογικά με την %κ.β. περιεκτικότητα του φωτοκαταλύτη έως την τιμή 3%κ.β., όπου η μείωση της συγκέντρωσης του NO έφτασε περίπου στο 60%. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε μικρότερη μείωση της συγκέντρωσης του NO. Στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τον ψεκασμό αιωρήματος διοξειδίου του τιτανίου πάνω σε κεραμικά πλακάκια, η μείωση της συγκέντρωσης του NO ήταν σημαντικά μεγαλύτερη, της τάξης του ~83%.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής με αυτά άλλων αντίστοιχων δημοσιευμένων μελετών, προκύπτει ότι επιβεβαιώνεται η απομάκρυνση του NO τόσο στα δοκίμια τσιμέντου-φωτοκαταλύτη, όσο και πάνω στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια κεραμικών πλακιδίων. Μάλιστα, η ειδική φωτοενεργότητα έφτασε περίπου στην τιμή των $13,8 \text{ mg/h/m}^2$ για το δείγμα γκρι

τσιμέντου-Degussa P25 με περιεκτικότητα 3%κ.β., ενώ για τη φωτοκαταλυτική επίστρωση TiO_2 πάνω σε κεραμικό πλακάκι, η τιμή της ειδικής φωτοενεργότητας ήταν σημαντικά μεγαλύτερη, της τάξης των $19,2 \text{ mg/h/m}^2$. Οι τιμές αυτές της ειδικής φωτοενεργότητας είναι αντίστοιχες, σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα μεγαλύτερες, από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για δομικά φωτοκαταλυτικά υλικά που έχουν ελεγχθεί με το ίδιο πρότυπο.

Τα αποτελέσματα της διατριβής είναι ενθαρρυντικά για την ανάπτυξη και την περαιτέρω μελέτη δομικών φωτοκαταλυτικών υλικών, καθώς και την προσπάθεια για τη χρήση τους σε βιομηχανικό επίπεδο.

“Development of a system for controlling the photocatalytic removing of gaseous pollutants on metal oxides coatings”

Abstract

One of the major problems that our society faces nowadays, is the pollution of the environment. The machinery used in everyday life requires energy, which came from coal combustion at first and later from various oil derivatives as well as nuclear energy. During combustion, various gases are produced with their main constituents being water, carbon dioxide, carbon monoxide and various nitrogen oxides (NO_x). Nitrogen oxides (NO_x) stem mainly from diesel engine emissions, non-catalytic gasoline vehicles and many industries.

Pollution has severe short and long term effects both in the natural environment such as e.g. acid rain, smog, greenhouse effect and human health.

To address the problem of pollutants in liquid and gas form, several new methods have been proposed. One of them is the heterogeneous photocatalytic degradation / oxidation of pollutants. In this method, a photocatalyst, usually a metal oxide semiconductor, when irradiated with the appropriate wavelength and intensity, any pollutants and germs that come in contact with it, to be degraded and killed, respectively. Among all photocatalysts that have been studied, titanium dioxide (TiO₂), presents the most advantages.

In this thesis, the process of developing a system for monitoring the photocatalytic degradation/oxidation of gaseous pollutants according to ISO standard 22197-1: 2007 (E), is presented. The ultimate objective of this graduate work was the concentration reduction of nitrogen oxides, using photocatalytic structural materials based on titanium dioxide (TiO₂), in laboratory conditions.

More specifically: A photoreactor which operates according to the ISO standard 22197-1: 2007 (E), was constructed. In addition to that, two sets of photocatalytic welded test plates were prepared, using the photocatalyst titanium dioxide (TiO₂). The first set of test plates was prepared by mixing commercial gray cement with different photocatalyst (TiO₂, Degussa P25) weight percentages (ranging from 0 % up to 10 %). The second set of test plates consisted of commercial ceramic tiles that were sprayed with a suspended powder material (TiO₂ Degussa P25). For these tests the selected contaminant was nitric oxide, NO. The photocatalytic performance of each specimen was derived from data processing, according to ISO 22197-1: 2007 (E).

It was found that, for a significant reduction in the pollutant concentration to occur, the presence of the photocatalyst on the specimen surface as well as their irradiation with ultraviolet/visible light, is necessary. It was also found that the reduction of nitric

oxide concentration in the cement samples was increased in proportion with the percentage of TiO₂ content, up to a certain point (at 3 %, where concentration reduction reached its maximum, of 60 %). For higher density values the reduction in concentration, declined.

In the second set of test plates concentration reduction up to 83%, was obtained. The results of this work confirm relevant published studies, indicating the removal of NO on both cement-photocatalyst plates as well as on the photocatalytic surface of ceramic tiles. As a matter of fact, the specific specific Photoactivity reached approximately the value of 13.8 mg/h/m² for the gray cement 3% sample (Degussa P25), while in the case of photocatalytic TiO₂ coating on a ceramic tile, the value of the specific specific Photoactivity came out significantly greater, at 19.2 mg/h/m². These values of specific specific Photoactivities, are close, and in many cases are even larger than the values reported in the literature for photocatalytic materials tested according to the same ISO standard.

The results of this study are encouraging as far as the development and further study of structural photocatalytic materials and their industrial applications, is concerned.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Λύση για μαζικότερη παραγωγή αγαθών κατά την διάρκεια της βιομηχανικής επανάστασης αποτέλεσαν αρχικά νέες μέθοδοι και τεχνικές παραγωγής αγαθών και στη συνέχεια η σταδιακή αντικατάσταση των εργατών, μια διαδικασία η οποία συνεχίζεται και στην εποχή μας, όπου με τη χρήση των υπολογιστών και της ρομποτικής συνεχώς αντικαθίστανται εργαζόμενοι σε διάφορες θέσεις εργασίας από μηχανές. Οι διάφορες όμως μηχανές που κατά καιρούς χρησιμοποιήθηκαν για την κίνηση τους απαιτούσαν και συνεχίζουν να απαιτούν ενέργεια η οποία αρχικά προήλθε από την καύση άνθρακα σε λέβητες, μετά κλασμάτων πετρελαίου και μηχανές εσωτερικής καύσης. Από την καύση εκτός από ενέργεια παράγονται και καυσαέρια με κύρια συστατικά το νερό, το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα, παράγονται όμως και οξείδια του αζώτου όπως το μονοξείδιο NO και το διοξείδιο του αζώτου NO₂ λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά την καύση των καυσίμων και της περισσειας του αέρα καθώς και αιωρούμενα σωματίδια. Τα οξείδια του αζώτου προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές των πετρελαιοκίνητων και μη καταλυτικών βενζινοκίνητων οχημάτων και πολλών βιομηχανιών. Η συνεχής και με έντονους ρυθμούς ρύπανση της ατμόσφαιρας έχει ως αποτέλεσμα:

- την όξινη βροχή με αποτέλεσμα τη προσβολή των δασών κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο
- την υποβάθμιση της ποιότητας των εδαφών
- την αιθαλομίχλη στις πόλεις
- την μείωση του στρώματος του όζοντος στην ατμόσφαιρα
- την ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου

Μελέτες των τελευταίων χρόνων έχουν δείξει ότι το μονοξείδιο του αζώτου (NO) αποτελεί θανάσιμο κίνδυνο για τον άνθρωπο. Ακόμα το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) αποτελεί δηλητήριο για το αναπνευστικό σύστημα. Όταν ένας υγιής άνθρωπος εκτεθεί σε συγκεντρώσεις NO μεγαλύτερες από 0,05ppm για περισσότερο από 24 ώρες, οι επιπτώσεις είναι επιβλαβείς ακόμα και αν αυτός είναι υγιής [1, 2, 3, 4]. Η παραπάνω τιμή της συγκέντρωσης παρουσιάζεται πολύ συχνά σε βιομηχανικά αναπτυγμένες πόλεις και σε πόλεις με έντονη και πυκνή κυκλοφορία οχημάτων [1, 2].

Ο περιορισμός της συγκέντρωσης στον αέρα χημικών ουσιών, αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και μικροοργανισμών τα οποία μπορεί να προκαλούν προβλήματα υγείας στους ανθρώπους ή σε άλλους οργανισμούς αλλά και γενικότερα την υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος αποτελεί μια σημαντική πρόκληση της εποχής μας.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων ρύπων προέρχεται από πηγές του περιβάλλοντος οι οποίες είναι ανεξάρτητες από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι εκπομπές όμως οι οποίες οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίστηκαν στο φυσικό περιβάλλον τα τελευταία χρόνια γιατί ανατράπηκε η φυσική ισορροπία που προϋπήρχε, αλλά και γιατί η εκπομπή των ρύπων αυτών γίνεται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές με έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα όπως τα μεγάλα αστικά κέντρα και οι βιομηχανικές περιοχές, σε αντίθεση με την καλή διασπορά των φυσικών πηγών που προκαλούν ρύπους ανά την υφήλιο προσφέροντας όμως τη δυνατότητα της καλύτερης ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Συνεπώς οι εκπομπές αερίων ρύπων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις οι οποίες είναι ικανές να προκαλέσουν προβλήματα τόσο στον άνθρωπο όσο και σε φυτικούς ή άλλους ζωικούς οργανισμούς, με κάποιες ορισμένες εξαιρέσεις όπως π.χ. τα ηφαίστεια [1, 2, 3, 4].

Τη μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπής αερίων ρύπων αποτελεί η χλωρίδα της γης. Τα δέντρα και τα φυτά, παρά τη συμβολή τους στη μετατροπή μέσω της φωτοσύνθεσης, του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο, αποτελούν τα ίδια τη μεγαλύτερη πηγή υδρογονανθράκων του πλανήτη. Ακολουθούν οι ωκεανοί οι οποίοι αποτελούν τη δεύτερη σημαντικότερη πηγή ρύπων όπου μικροοργανισμοί π.χ. παράγουν μεγάλες ποσότητες θειούχων ενώσεων. Ακόμα και ο άνεμος συμπαρασύρει υδροσταγονίδια που περιέχουν άλατα αποτελώντας μια συνεχή πηγή ατμοσφαιρικών αιωρημάτων (αεροζόλ). Ατμοσφαιρικά αιωρήματα δημιουργούνται ακόμα από την επίδραση του ανέμου στο έδαφος και τις ενώσεις οι οποίες βρίσκονται στην επιφάνειά του. Μια άλλη σημαντική πηγή αποτελούν οι πυρκαγιές σε δάση και λειβαδικές εκτάσεις, οι οποίες δεν οφείλονται αποκλειστικά στις ανθρώπινες δραστηριότητες καθώς και οι εκρήξεις ηφαιστειών που παράγουν μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και αερίων ρύπων. Σε πολλές περιπτώσεις, τα

αιωρούμενα αυτά σωματίδια μπορούν να φτάσουν ή και να ξεπεράσουν τα θεσπισμένα ανώτατα όρια συγκέντρωσης.

Την κυριότερη κατηγορία ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης αποτελεί η βιομηχανική δραστηριότητα στην οποία περιλαμβάνεται και ο τομέας παραγωγής ενέργειας, οι μεταφορές και οι κεντρικές θερμάνσεις.

Η βιομηχανία αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή αερίων ρύπων καθώς το μεγαλύτερο μέρος της αποτελείται από σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται οδηγούν στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου τα οποία εκλύονται από μία σχετικά μικρή έκταση. Η βιομηχανία αποτελεί και την κυριότερη πηγή βαρέων μετάλλων σε ποσοστό που πλησιάζει το 100%.






Σε μια σύγχρονη πόλη υπάρχουν πολλές ρυπογόνες δραστηριότητες αυτή που κυριαρχεί όμως είναι η χρήση του ιδιωτικού αυτοκινήτου που αποτελεί τη σημαντικότερη συνεισφορά του πολίτη στη ρύπανση της πόλης. Παρά τη μικρή συνεισφορά κάθε ενός μεμονωμένου αυτοκινήτου, οι μεγάλοι αριθμοί αυτοκινήτων που κυκλοφορούν στον περιορισμένο χώρο των μεγάλων πόλεων αθροίζεται και αποτελούν τη μεγαλύτερη απειλή για την ποιότητα του αέρα σε αυτές [1, 2, 3, 4].

Για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους που κατά κύριο λόγο απασχολούν τις υπηρεσίες προστασίας του περιβάλλοντος σε όλο τον κόσμο, έχουν τεθεί όρια, οι τιμές των οποίων παρακολουθούνται καθημερινά και τέτοιοι είναι: το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, οι υδρογονάνθρακες, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες, το όζον, ο καπνός, τα αιωρούμενα σωματίδια, ο μόλυβδος κ.α. εικόνες 1 και 2.

Παρά την αυξημένη συγκέντρωση ρύπων στο εξωτερικό περιβάλλον η οποία εύκολα μπορεί να παρατηρηθεί εκφράζονται τα τελευταία χρόνια έντονες ανησυχίες για την ποιότητα του αέρα και στους εσωτερικούς χώρους. Οι άνθρωποι μιας μεγάλης πόλης σήμερα περνούν το 80% του χρόνου τους σε εσωτερικούς χώρους τόσο στις κατοικίες τους όσο και τα γραφεία, το αυτοκίνητο και τα εμπορικά κέντρα. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα επίπεδα της συγκέντρωσης πολλών ρύπων σε εσωτερικούς χώρους είναι μεγαλύτερα από ότι τους εξωτερικούς. Στον αέρα των εσωτερικών χώρων κυριαρχούν ρύποι όπως: οξείδια του αζώτου (NO_x), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), πτητικοί υδρογονάνθρακες (VOCs) και άλλοι ρύποι. Οι






ρύποι αυτοί προέρχονται από διαφορετικές πηγές όπως παραπροϊόντα καύσης, το μαγείρεμα, τα δομικά υλικά, τον εξοπλισμό γραφείου, τα έπιπλα και πολλά καταναλωτικά προϊόντα [5].

Σταθμοί Αττικής

	Σήμερα 08/07/2016 οι τιμές μέχρι τις 13:00 κυμάνθηκαν:	Χθες 07/07/2016 οι τιμές κυμάνθηκαν:
 Ozone	<ul style="list-style-type: none"> από 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1, μέχρι 119 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΑΓ_ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 	<ul style="list-style-type: none"> από 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1, μέχρι 128 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΝΕΑ ΣΜΥΡΝΗ
	Όρια : ενημέρωσης κοινού 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -- συναγερού 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Οι μετρήσεις γίνονται σε ωριαία βάση	
 Nitrogen Dioxide	<ul style="list-style-type: none"> από 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΘΡΑΚΟΜΑΚΕΔΟΝΕΣ, μέχρι 108 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1 	<ul style="list-style-type: none"> από 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΘΡΑΚΟΜΑΚΕΔΟΝΕΣ, μέχρι 101 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1
	Όριο συναγερού 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Οι μετρήσεις γίνονται σε ωριαία βάση	
 Sulfur Dioxide	<ul style="list-style-type: none"> από 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ, μέχρι 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΚΟΡΩΠΙ 	<ul style="list-style-type: none"> από 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ, μέχρι 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΕΛΕΥΣΙΝΑ
	Όριο συναγερού 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Οι μετρήσεις γίνονται σε ωριαία βάση	
 Sulfur Dioxide		<ul style="list-style-type: none"> από 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ, μέχρι 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΕΛΕΥΣΙΝΑ
	Οριακή τιμή 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (να μην υπερβαίνεται περισσότερες από 3 φορές το έτος) Οι τιμές είναι σε 24ωρη βάση.	
 Carbon Monoxide	<ul style="list-style-type: none"> από 0.1 mg/m^3 στο σταθμό ΜΑΡΟΥΣΙ, μέχρι 0.9 mg/m^3 στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ 	<ul style="list-style-type: none"> από 0.1 mg/m^3 στο σταθμό ΜΑΡΟΥΣΙ, μέχρι 1.2 mg/m^3 στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ
	Δεν έχει θεσπιστεί όριο συναγερού, Οριακή τιμή 10 mg/m^3 . Οι τιμές είναι σε 8ωρη βάση	
 Particulate Matter		<ul style="list-style-type: none"> από 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΘΡΑΚΟΜΑΚΕΔΟΝΕΣ, μέχρι 31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΟΥΣ
	Δεν έχει θεσπισθεί όριο συναγερού -- Οριακή τιμή 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ να μην υπερβαίνεται περισσότερες από 35 φορές το έτος Οι μετρήσεις γίνονται σε 24ωρη βάση	

Εικόνα 1: Η ανακοίνωση των μετρήσεων από το Υπουργείο περιβάλλοντος και ενέργειας για την περιοχή της Αθήνας την 8-7-2016

Σταθμοί Αττικής

	Σήμερα 19/08/2016 οι τιμές μέχρι τις 13:00 κυμάνθηκαν:	Χθες 18/08/2016 οι τιμές κυμάνθηκαν:
 Ozone	<ul style="list-style-type: none"> από 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ, μέχρι 137 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΑΓ_ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 	<ul style="list-style-type: none"> από 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ, μέχρι 189 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΘΡΑΚΟΜΑΚΕΔΟΝΕΣ
	Όρια : ενημέρωσης κοινού 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -- συναγερμού 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Οι μετρήσεις γίνονται σε ωριαία βάση	
 Nitrogen Dioxide	<ul style="list-style-type: none"> από 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΘΡΑΚΟΜΑΚΕΔΟΝΕΣ, μέχρι 110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1 	<ul style="list-style-type: none"> από 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΘΡΑΚΟΜΑΚΕΔΟΝΕΣ, μέχρι 147 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ
	Όριο συναγερμού 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Οι μετρήσεις γίνονται σε ωριαία βάση	
 Sulfur Dioxide	<ul style="list-style-type: none"> από 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΕΛΕΥΣΙΝΑ, μέχρι 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1 	<ul style="list-style-type: none"> από 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ, μέχρι 41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1
	Όριο συναγερμού 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Οι μετρήσεις γίνονται σε ωριαία βάση	
 Sulfur Dioxide		<ul style="list-style-type: none"> από 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ, μέχρι 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1
	Οριακή τιμή 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (να μην υπερβαίνεται περισσότερες από 3 φορές το έτος) Οι τιμές είναι σε 24ωρη βάση.	
 Carbon Monoxide	<ul style="list-style-type: none"> από 0.1 mg/m^3 στο σταθμό ΓΕΩΠΟΝΙΚΗ, μέχρι 1.5 mg/m^3 στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ 	<ul style="list-style-type: none"> από 0.1 mg/m^3 στο σταθμό ΜΑΡΟΥΣΙ, μέχρι 1.5 mg/m^3 στο σταθμό ΠΑΤΗΣΙΩΝ
	Δεν έχει θεσπιστεί όριο συναγερμού. Οριακή τιμή 10 mg/m^3 . Οι τιμές είναι σε 8ωρη βάση	
 Particulate Matter		<ul style="list-style-type: none"> από 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΘΡΑΚΟΜΑΚΕΔΟΝΕΣ, μέχρι 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΠΕΙΡΑΙΑΣ-1
	Δεν έχει θεσπιστεί όριο συναγερμού -- Οριακή τιμή 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ να μην υπερβαίνεται περισσότερες από 35 φορές το έτος Οι μετρήσεις γίνονται σε 24ωρη βάση	

Εικόνα 2: Η ανακοίνωση των μετρήσεων από το Υπουργείο περιβάλλοντος και ενέργειας για την περιοχή της Αθήνας την 19-8-2016

Για να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των ρύπων αυτών έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι όπως π.χ.: ο περιορισμός της εκπομπής των ρύπων στο μέτρο του δυνατού, η ποσοστιαία αύξηση του πράσινου στο εσωτερικό και το εξωτερικό μέρος των κτιρίων, ο καθαρισμός μέσω αποδόμησης ή απομάκρυνσης του ρύπου και τέλος για εσωτερικούς χώρους η αύξηση του νωπού αέρα που εισέρχεται στο χώρο με τον αερισμό, γεγονός που όμως μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την είσοδο περισσότερων ρύπων από το εξωτερικό περιβάλλον εκτός από την αύξηση των θερμικών και ψυκτικών φορτίων που προκαλείται. Μια πρόταση προς αυτή την κατεύθυνση είναι ο καθαρισμός του αέρα προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητά του. Παραδοσιακή μέθοδος ελέγχου είναι η προσρόφηση του ρύπου από κόκκους ενεργού άνθρακα, όπου απλά ο ρύπος μεταφέρεται από αέρια σε στερεή κατάσταση. Εναλλακτική

μέθοδο αποτελεί η καταλυτική οξείδωση, η οποία όμως απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και δεν είναι αποτελεσματική σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων.

Πρόταση, η οποία βρίσκεται στο στάδιο της έρευνας, αποτελεί η φωτοαποδόμηση των ρύπων η οποία συμβαίνει σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Η λύση αυτή εκτιμάται ότι θα είναι περισσότερο οικονομική, σε σχέση με άλλες συμβατικές τεχνικές όπως η προσρόφιση σε κόκκους ενεργού άνθρακα, η κατάλυση ή άλλες χημικές μέθοδοι, γιατί η διεργασία συμβαίνει σε συνθήκες περιβάλλοντος και οι ημιαγωγοί (φωτοκαταλύτες) που χρησιμοποιούνται είναι φθηνοί και αποδομούν τις περισσότερες οργανικές ενώσεις καθώς και αρκετές ανόργανες σε σχετικά πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Για την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη απαιτείται η ακτινοβολία της επιφάνειας του από το φως του ήλιου, καθώς και με κατάλληλης έντασης υπεριώδη ακτινοβολία στο κοντινό υπεριώδες UV-A. Παράλληλα διεξάγεται έρευνα για την τροποποίηση των ιδιοτήτων των φωτοκαταλυτών έτσι ώστε να μπορούν να ενεργοποιούνται χρησιμοποιώντας μεγαλύτερο μέρος του ορατού φάσματος και με μεγαλύτερη απόδοση [5, 7, 8, 9].

1.2 Φωτοκατάλυση

Κατάλυση στη χημεία ορίζεται η διεργασία με την οποία επιταχύνεται ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης ή η ανάδειξη της ανάμεσα σε περισσότερες οι οποίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Αυτό γίνεται όταν υπάρχει η παρουσία μιας ουσίας, ο καταλύτης η οποία ενεργοποιείται κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις όπως π.χ. υψηλή θερμοκρασία. Στην περίπτωση όμως που ο καταλύτης ενεργοποιείται με την παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (π.χ. υπεριώδους ή ορατού φωτός) η διεργασία ονομάζεται φωτοκατάλυση [5, 6].

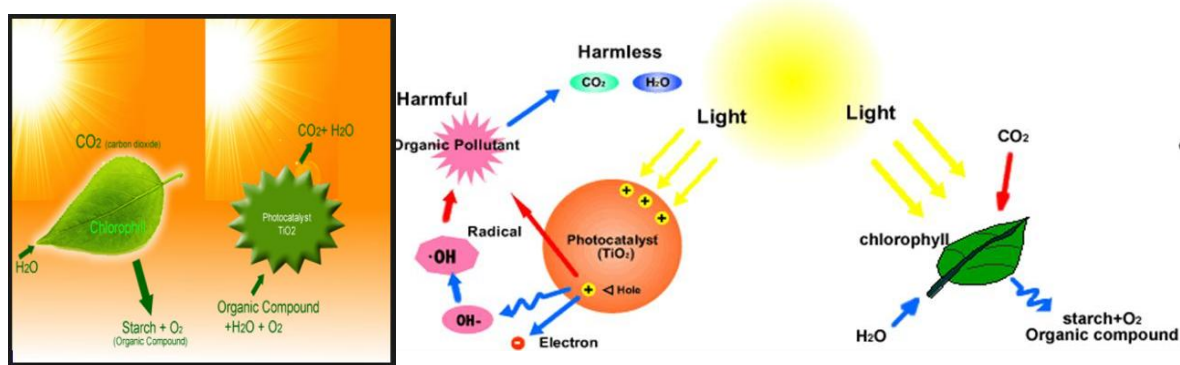
Η λέξη "Photocatalysis" είναι ελληνική και σύνθετη λέξη. Αποτελείται από το πρώτο συνθετικό μέρος "photo" που σημαίνει φως και το δεύτερο "catalysis" που σημαίνει καταλύω δηλαδή αποσυναρμολογώ, χωρίζω σε μέρη, αποδομώ, καταργώ, καταστρέφω, διαλύω. Ο όρος "Photocatalysis" χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία στην οποία χρησιμοποιείται φως για να ενεργοποιηθεί μια ουσία, ο φωτοκαταλύτης, ο οποίος αυξάνει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς συνήθως να μεταβάλλεται ο ίδιος [7, 8].

Η διαφορά της φωτοκατάλυσης από την κατάλυση γενικότερα εντοπίζεται στον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης. Στην περίπτωση των απλών καταλυτικών διεργασιών η ενεργοποίηση του καταλύτη γίνεται θερμικά με την αύξηση δηλαδή της θερμοκρασίας του σε σχετικά υψηλά επίπεδα. Ενώ στη φωτοκαταλυτική διεργασία η διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος και η ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη γίνεται με ενέργεια που δίνεται από μια φωτεινή πηγή, με φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας, κατάλληλου μήκους κύματος και ισχύος [5, 6].

Η φωτοκατάλυση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ομογενής ή ετερογενής ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και η ουσία που πρόκειται να αποδομηθεί, π.χ. ο ρύπος. Στην πρώτη περίπτωση βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στη δεύτερη έχουν διαφορετική. Συνήθως ο όρος ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης είναι σε στερεά κατάσταση και βρίσκεται σε επαφή με ένα ρευστό, υγρό ή αέριο. Η περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης έχει μελετηθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της πιθανής χρήσης της σε εφαρμογές σχετικές με το περιβάλλον, τον κλιματισμό, την ιατρική και την ενέργεια σε συνδυασμό με τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η περίπτωση της

ομογενούς φωτοκατάλυσης όπως είναι η δυσκολία διαχωρισμού των προϊόντων της αντίδρασης, ο οποίος πολλές φορές είναι πρακτικά ή οικονομικά ανέφικτος ή ακόμα και επιβλαβής για το περιβάλλον.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι ένα πεδίο το οποίο περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος αντιδράσεων όπως μερική ή ολική οξείδωση, καθαρισμός και αποτοξίνωση του νερού, αποδόμηση και απομάκρυνση αέριων ρύπων, βακτηριοκτόνο δράση, αποδόμηση ζιζανιοκτόνων, αντιβιοτικών, υδρογονανθράκων, πτητικών υδρογονανθράκων, οξειδίων του αζώτου κ.α.. Θεωρείται ως μια από τις προχωρημένες οξειδωτικές τεχνολογίες για την επεξεργασία και τον καθαρισμό του νερού και του αέρα και έχει σε σημαντικό βαθμό απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα με αποτέλεσμα ένας συνεχώς αυξανόμενος αριθμός δημοσιεύσεων και βιβλίων να παρουσιάζονται τα τελευταία χρόνια. Η ετερογενής φωτοκατάλυση μιμείται ουσιαστικά τη φύση, όπου με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και το ηλιακό φως αποδομούνται ρύποι έτσι ώστε να καθαρίζεται το περιβάλλον. Στην περίπτωση όμως της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με την παρουσία του φωτοκαταλύτη επιταχύνεται η διαδικασία κατά ορισμένες τάξεις μεγέθους (εικόνα 3).



Εικόνα 3: Η φωτοσύνθεση από τα φύλλα και η αποδόμηση των οργανικών ρύπων

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης αξιοποιεί τις διεργασίες οι οποίες γίνονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη όταν αυτή ακτινοβολείται από τον ήλιο ή μια τεχνητή πηγή φωτισμού κατάλληλης έντασης. Τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν ανάλογα τη διάταξη του φωτοαντιδραστήρα, το ρύπο που πρόκειται να αποδομηθεί και τη διέγερση του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Το διάλυμα που περιέχει τις οργανικές ή ανόργανες ενώσεις, τους ρύπους, έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ο οποίος όταν ακτινοβολείται έχει ως αποτέλεσμα να επιφέρει την μερική ή και πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων και την μετατροπή τους σε CO₂ και H₂O ή τις ανόργανες ουσίες σε ανόργανα άλατα.

Σε αντίθεση με τους ζωντανούς οργανισμούς όπως π.χ. τους ιούς, τα βακτήρια ή τη μούχλα όπου προκαλείται η εξόντωση τους [6].

Κατά τη σχεδίαση του φωτοαντιδραστήρα επιλέγεται η βέλτιστη διάταξη έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ο χειρισμός του διαλύματος του ρύπου, η συνεχής παροχή οξυγόνου και υγρασίας, η καλή στερέωση του φωτοκαταλύτη και της πηγής της ακτινοβολίας. Ο φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται ως αιώρημα ή ακινητοποιημένος πάνω σε στερεό υπόστρωμα με τη μορφή λεπτού υμενίου. Στην πρώτη περίπτωση απαιτείται επεξεργασία για την απομάκρυνση του καταλύτη από την επεξεργασμένη εκροή των προϊόντων των αντιδράσεων, π.χ. με φίλτρα. Ενώ στη δεύτερη μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης λόγω της μειωμένης ενεργούς επιφάνειας η οποία είναι διαθέσιμη προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι χημικές αντιδράσεις.

1.3 Εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η ετερογενής φωτοκατάλυση εφαρμόζεται στην αποδόμηση πολλών αέριων ρύπων και την οξειδωση οργανικών ενώσεων όπως οι υδρογονάνθρακες, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες, την αποδόμηση ρύπων σε νερό και τον καθαρισμό των υγρών απόβλητων από ουσίες όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, αντιβιοτικά, ορμόνες, ζιζανιοκτόνα, αναλγητικά, χρωστικές ουσίες, αλκάνια, αλκένια, αλειφατικές αλκοόλες κ.α. [9]. Εκτός όμως από τις οργανικές ενώσεις, ορισμένες από τις οποίες είναι επικίνδυνες ή και τοξικές, η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται και στην οξειδωση ανόργανων ιόντων όσο και για την απομάκρυνση πολύτιμων ή και βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα όπως, χρυσού, λευκόχρυσου, αργύρου, υδραργύρου, μολύβδου κ.α.. Ενδεικτικές εφαρμογές παρουσιάζονται στον πίνακα 1 [10, 11].

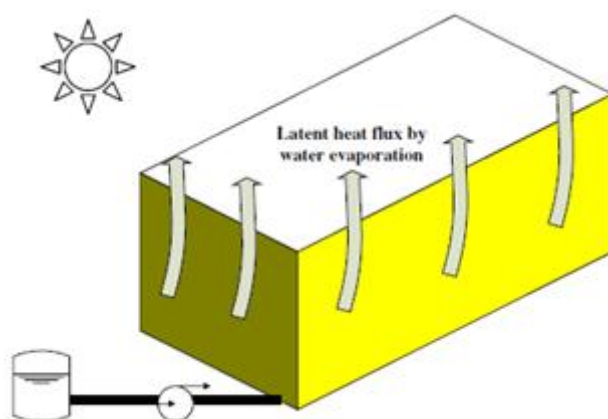
Η εφαρμογή της φωτοκατάλυσης στην οξειδωση υγρών ρύπων ή υδατικών διαλυμάτων έχει μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την αποδόμηση αέριων ρύπων. Ωστόσο τα αποτελέσματα που έδωσαν οι μελέτες για την αποδόμηση αέριων ρύπων είναι αρκετά ενθαρρυντικά. Στην οξειδωση αέριων ρύπων παρουσιάζεται το πλεονέκτημα ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και μπορούν να οξειδωθούν όλοι σχεδόν οι οργανικοί ρύποι αλλά και ανόργανοι όπως τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του θείου, χρησιμοποιώντας το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια.

Επιπρόσθετα η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα της ρίζας του υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) πέρα από την οξειδωση των ενώσεων χρησιμοποιείται για την προσβολή της κυτταρικής μεμβράνης διαφόρων μικροοργανισμών τόσο στον αέρα όσο και στο νερό. Πλεονέκτημα της αποτελεί ότι απουσιάζουν ενώσεις οι οποίες σήμερα χρησιμοποιούνται στην απολύμανση του νερού και οι οποίες κατηγορούνται ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Παράλληλα όμως μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι δεν υπάρχει η οποιαδήποτε υπολειμματική δράση οπότε είναι απαραίτητη η χλωρίωση του νερού με μικρότερες όμως ποσότητες [13, 14].

Έχουν κατασκευαστεί μηχανήματα από εταιρείες στα οποία λειτουργεί φωτοαντιδραστήρας και χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του αέρα τόσο σε εσωτερικούς χώρους π.χ. σχολεία, γραφεία, νοσοκομεία όσο και το εξωτερικό περιβάλλον για τον καθαρισμό του αέρα. Στα εγχειρίδια τους όμως οι εταιρείες αυτές

τονίζουν τη μεγάλη αποτελεσματικότητα των μηχανημάτων τους στην εξουδετέρωση των μικροοργανισμών, ενώ αντίθετα αναφέρουν αόριστα ότι απλά συμβάλουν στην μείωση της συγκέντρωσης ορισμένων ρύπων. Έχουν γίνει επίσης εφαρμογές μεγάλης κλίμακας σε διάφορες πόλεις τόσο σε δρόμους, τούνελ, πλάκες πεζοδρομίου και βαμμένες επιφάνειες με ενθαρρυντικά αποτελέσματα σχετικά με τη μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων και τις επιπτώσεις τους στο φυσικό περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Ιδιαίτερη προτεινόμενη εφαρμογή αποτελεί η επίστρωση των εξωτερικών επιφανειών ενός κτιρίου με ένα φωτοκαταλύτη αυξάνοντας έτσι την υδροφιλικότητα της επιφάνειας όταν αυτή ακτινοβολείται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα όταν αυτή η επιφάνεια θα ψεκάζεται με νερό να παρεμβάλλεται ένα λεπτό στρώμα νερού ανάμεσα στην επιφάνεια του τοίχου και τον αέρα. Το λεπτό αυτό στρώμα του νερού εξαμιζόμενο θα απορροφά μεγάλα ποσά θερμότητας οπότε θα μειώνονται σε μεγάλο βαθμό τα ψυκτικά φορτία το καλοκαίρι με αποτέλεσμα να κλιματίζεται το κτίριο με μικρότερης ισχύος κλιματιστική μονάδα καταναλώνοντας μικρότερα ποσά ενέργειας. Αν και απαιτείται βελτίωση στην αποδοτικότητα των φωτοκαταλυτικών υλικών καθώς και της διάρκειας ζωής τους πριν την αναγέννηση ή αντικατάσταση τους, η ευρεία χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών στις κατασκευές αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη προοπτική. Με τη χρήση φωτοκαταλυτικών υλικών στις εσωτερικές επιφάνειες των κτιρίων ακόμα και με τη χαμηλή ένταση της ακτινοβολίας που υπάρχει σε αυτούς μπορεί να δημιουργηθεί ένα ασφαλές από άποψη μικροβιακού φορτίου και μετάδοσης ασθενειών περιβάλλον [15].



Εικόνα 4: Η πρόταση της μείωσης των ψυκτικών φορτίων κατά την ψύξη των κτιρίων με ψεκάσμο νερού στους εξωτερικούς τοίχους

Πίνακας 1: Οι εφαρμογές της ετερογενούς Φωτοκατάλυσης [10, 11]

<p>Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες</p>	<p>Υλικά για κατοικίες και κτίρια γραφείων</p> <p>Εσωτερικοί και εξωτερικοί λαμπτήρες και σχετικά συστήματα</p> <p>Υλικά για δρόμους</p> <p>Άλλες χρήσεις,</p>	<p>Πλακάκια για εξωτερικό χώρο εξαρτήματα κουζίνας και μπάνιου, έπιπλα εσωτερικού χώρου, πλαστικές επιφάνειες, κουπαστές αλουμινίου, επένδυση πέτρας κουρτίνες, στόρια</p> <p>Ημιδιαφανή χαρτιά για καλύμματα σε λάμπες εσωτερικού χώρου, καλύμματα για λαμπτήρες φθορισμού, λαμπτήρες για σήραγγες και αυτοκινητόδρομους, γυάλινα κάλυμμα</p> <p>Τοίχους σε τούνελ, τοίχους ηχομόνωσης, πινακίδες ρύθμισης κυκλοφορίας και ανακλαστήρες</p> <p>Υφάσματα και υλικά για τέντες, ύφασμα για ενδύματα και στολές νοσοκομείου και επιστρώσεις σπρέι για τα αυτοκίνητα και μέρη αυτών όπως είναι οι καθρέπτες τους.</p>
<p>Καθαρισμός αέρα</p>	<p>Καθαρισμός αέρα εσωτερικών χώρων</p> <p>Καθαρισμός αέρα σε εξωτερικό χώρο.</p>	<p>Καθαρισμός αέρα εσωτερικού χώρου φωτοκαταλυτικός εξοπλισμός μιας κλιματιστικής εγκατάστασης για τον κλιματισμό ενός χώρου καθαρότερο αέρα για εργοστάσια</p> <p>Τα τσιμέντα σε αυτοκινητόδρομους, πεζοδρόμους, πεζοδρόμια και μονοπάτια, τοιχώματα της σήραγγας, σε τοίχους για ηχοπροστασία (πχ σε αυτοκινητόδρομους) τους τοίχους ενός κτιρίου</p>
<p>Καθαρισμός νερού</p>	<p>Πόσιμο νερό</p> <p>Άλλα</p>	<p>Το νερό του ποταμού, τα υπόγεια ύδατα, το νερό των λιμνών και οι δεξαμενές αποθήκευσης ύδατος</p> <p>Δεξαμενές ταΐσματος ψαριών νερό των αποχετεύσεων, βιομηχανικά λύματα</p>
<p>Αντικαρκινική δράση</p>	<p>θεραπεία του καρκίνου</p>	<p>Ενδοσκοπικά όργανα και συσκευές</p>
<p>Αυτο-αποστείρωση</p>	<p>Νοσοκομεία</p> <p>Άλλα</p>	<p>Τα πλακάκια που καλύπτουν το δάπεδο και τους τοίχους των χειρουργείων, καουτσούκ σιλικόνης για ιατρικούς καθετήρες, τα ενδύματα και τις στολές σε νοσοκομεία</p> <p>Δημόσια δωμάτια για ανάπαυση, τα μπάνια και οι χώροι αναπαραγωγής των αρουραίων</p>

1.4 Πλεονεκτήματα - μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μπορούν να συνοψιστούν σύμφωνα με τους, Gogate and Pandit, Omatoyo et al, Pelizetti et al, Wang K.H. et al, Kabra K. et al, Πούλιος Ι. (α), (β), ως εξής [13, 14, 16, 17, 18, 19, 20]:

Τα πλεονεκτήματα:

- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στηρίζεται κυρίως στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο.
- Πρακτικά προκαλείται η οξείδωση όλων των οργανικών ενώσεων προς CO₂ και νερό, σε αντίθεση με άλλες μεθόδους, οι οποίες απλά μεταφέρουν τους ρύπους από την μια φάση στην άλλη π.χ. ενεργός άνθρακας.
- Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων με σχετικά ικανοποιητικούς ρυθμούς ακόμα και για πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων τους, της τάξης των ppb.
- Η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη π.χ. λάσπη.
- Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού μέσου, αν και σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών, όπως το H₂O₂, και O₃, με άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αποδόμησης του ρύπου.
- Οι φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά φθηνοί και ανθεκτικοί στη φωτοδιάβρωση, μη τοξικοί και αδιάλυτοι σε μεγάλη περιοχή του pH των διαλυμάτων.
- Υπάρχει η δυνατότητα 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.
- Ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με την μορφή αιωρήματος, είτε με τη δημιουργία λεπτού υμενίου σε κατάλληλα υποστρώματα. Συνέπεια αυτού είναι ο σχεδιασμός κατάλληλων αντιδραστήρων που να εκμεταλλεύονται αποδοτικότερα την ηλιακή ακτινοβολία.
- Ο καταλύτης ενεργοποιείται εξίσου ικανοποιητικά και με μέρος του ορατού φάσματος, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.

- Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- Η μέθοδος παρουσιάζει αντιθαμβωτική και απολυμαντική δράση.
- Υποβοηθά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων διασπώντας τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα, αντιβιοτικά).
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην υδατική αλλά και στην αέρια φάση.
- Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται είναι απλές, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου και κόστους.
- Ο φωτοκαταλύτης όταν κορεστεί μπορεί να αναγεννηθεί με σχετικά απλή διαδικασία και διάταξη έτσι ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί.

Τα μειονεκτήματα:

- Μπορεί να αξιοποιηθεί μικρό μόνο μέρος (~6%) του ηλιακού φωτός από τους περισσότερους φωτοκαταλύτες.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι μικρός και συνεπώς χρειάζεται μεγάλη ποσότητα φωτοκαταλύτη στο φωτοαντιδραστήρα.
- Στις περιπτώσεις που ο φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μια δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία. Ωστόσο οι ερευνητές έχουν μελετήσει τρόπους να αυξήσουν το μέγεθος του μορίου των καταλυτών έτσι ώστε να είναι ευκολότερο να συγκρατηθούν σε φίλτρο ή να συσκευαστούν σε μια σταθερή στήλη. Ακόμα έχουν ερευνηθεί μέθοδοι για να αλλάξουν τις μαγνητικές ιδιότητες του μορίου των καταλυτών έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να ανακτηθούν. Πολλοί ερευνητές επίσης έχουν προσπαθήσει να ακινητοποιήσουν τον καταλύτη σε στερεές επιφάνειες όπως ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένες ίνες, κεραμικά υλικά, ή γύρω από το περίβλημα της φωτεινής πηγής.
- Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα, ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης να έχουν το πλεονέκτημα της αποδόμησης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ άλλες ενώσεις να μην αλλοιώνονται αρκετά ή και καθόλου.
- Σε υδάτινα διαλύματα είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, γεγονός που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στο σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.

- Δημιουργούνται ενδιάμεσα προϊόντα από τη διάσπαση οργανικών ενώσεων με μεγάλα μοριακά βάρη, τα οποία πολλές φορές είναι επικίνδυνα για τον άνθρωπο.
- Τα ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}) καθώς και τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά νερά, δεσμεύουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν αρνητικά τη διαδικασία της αποδόμησης των ρύπων.

1.5 Φωτοκατάλυση στην αέρια φάση

Το 1921 ο Renz [21] δημοσίευσε την πρώτη αναφορά για τη φωτοενεργοποίηση η οποία εμπλέκεται στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης, ωστόσο το πεδίο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης ενεργοποιήθηκε μόλις το 1971 από την εργασία των ομάδων του Teichner [22] και αυτής του Stone [23]. Από αυτές τις εργασίες δημιουργήθηκε το όραμα της χρησιμοποίησης της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την αντιμετώπιση πρακτικών προβλημάτων όπως η μερική οξείδωση ρύπων, η παραγωγή αέριων καυσίμων όπως το υδρογόνο, η απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου από τα καυσαέρια των σταθμών παραγωγής ενέργειας και τη μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων του αέρα εσωτερικών χώρων. Σταθμό αποτέλεσε η εργασία των Fujishima and Honda το 1972 [24] για τη διάσπαση του νερού λίγο πριν την πετρελαϊκή κρίση του 1973. Η πλειοψηφία των δημοσιευμένων εργασιών αναφέρονται στην ετερογενή φωτοκατάλυση σε υδάτινα κυρίως περιβάλλοντα για τη διάσπαση του νερού ή την αποδόμηση διάφορων οργανικών κυρίως ρύπων, οι οποίοι βρίσκονται διαλυμένοι σε μικρές κυρίως συγκεντρώσεις σε υδάτινα διαλύματα. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια υπάρχει ένα αυξημένο ενδιαφέρον για τη φωτοκατάλυση σε αέρια φάση εξαιτίας των δυνητικών εφαρμογών της για τον έλεγχο των ρύπων σε εσωτερικά περιβάλλοντα τα οποία περιλαμβάνουν κατοικίες, κτίρια γραφείων, ξενοδοχεία, εργοστάσια, αεροσκάφη διαστημικούς σταθμούς και διαστημόπλοια. Σε τυπικές συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου, ατμοσφαιρικής πίεσης και της παρουσίας μοριακού οξυγόνου ως το μόνο οξειδωτικό, οι χρησιμοποιούμενοι ημιαγωγοί έχουν αποδείξει ότι είναι αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες για την αποδόμηση πολλών οργανικών ουσιών με τελικά προϊόντα το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό [5, 6].

Ως φωτοκαταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί οξείδια μετάλλων όπως διοξείδιο του τιτανίου, υλικά βασισμένα στο διοξείδιο του τιτανίου, οξείδιο του ζirkονίου, οξείδιο του ψευδαργύρου, τριοξείδιο του βολφραμίου κ.α., τα οποία έχουν ενεργειακά χάσματα που απαιτούν μήκη κύματος στο κοντινό υπεριώδες ή και μέρος του ορατού φάσματος. Οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες έχουν φτιαχτεί από μορφές του διοξειδίου του τιτανίου οι οποίες είναι διαθέσιμες στο εμπόριο και έχουν με διάφορες τεχνικές επιστρωθεί ως λεπτά υμένα σε διάφορες επιφάνειες. Οι δύο επικρατούντες φωτοκαταλύτες στη βιβλιογραφία είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Στο project της ASHRAE έχουν μελετηθεί οι μέχρι τότε δημοσιευμένες εργασίες σχετικές με την αποδόμηση αέριων ρύπων μέσω

φωτοκατάλυσης αναφέροντας τα κύρια χαρακτηριστικά τους τα οποία συνοψίζονται στα παρακάτω [5, 25]:

- Η φωτοενεργοποίηση τους γίνεται στο κοντινό υπεριώδες σε περιοχή μήκους κύματος ($\lambda=300-370\text{nm}$). Στην παραπάνω περιοχή αποφεύγονται οι κίνδυνοι από μήκη κύματος μικρότερα των 254nm , η ενέργεια των οποίων έχει καταστροφικά αποτελέσματα στο DNA των οργανισμών καθώς και στη δυνητική χρήση μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς και του τεχνητού φωτισμού.
- Τα υλικά αυτών των φωτοκαταλυτών είναι γενικά ασφαλή όπως π.χ. το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) το οποίο εντοπίζεται στις οδοντόπαστες και στα χρώματα για το βάψιμο των σπιτιών. Τα υλικά των παραπάνω φωτοκαταλυτών χρησιμοποιούνται ως μέσα για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ωστόσο είναι ανεπιθύμητη η παρουσία τους με τη μορφή μικρών αερομεταφερόμενων σωματιδίων.
- Η πηγή οξυγόνου είναι το μοριακό οξυγόνο του αέρα, το οποίο βρίσκεται σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις π.χ. 210.000ppm συγκρινόμενο με τις συγκεντρώσεις των $1-500\text{ppm}$, ή και μικρότερες, οι οποίες αναφέρονται στις προς οξείδωση προσμίξεις του μολυσμένου αέρα.
- Η καταλυτική δραστηριότητα φαίνεται να διατηρείται κατά την παρουσία ατμών νερού οι οποίοι υπάρχουν πάντα σε ένα εσωτερικό περιβάλλον, οι οποίοι μάλιστα σε αρκετές περιπτώσεις αυξάνουν την απόδοση της αποδόμησης του συστήματος όπως π.χ. στην περίπτωση του βενζολίου. Σε ορισμένους όμως ρύπους η αύξηση της τιμής της σχετικής υγρασίας μειώνει την απόδοση της αποδόμησης όπως π.χ. την οξείδωση του αιθυλενίου [5, 25].

1.6 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διέγερσης

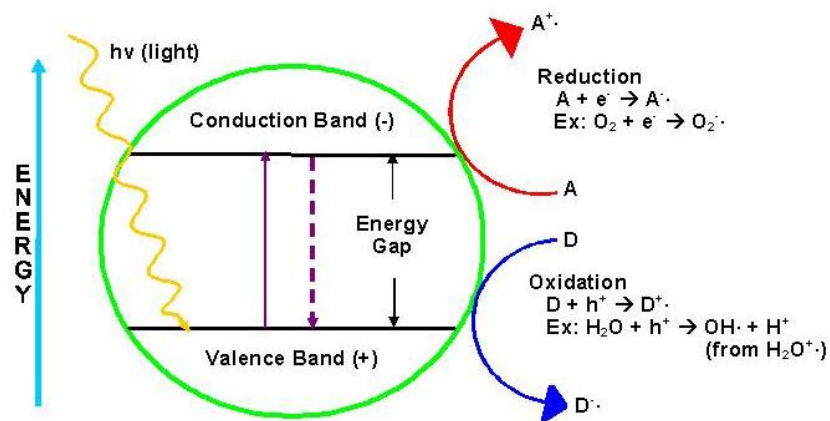
Οι αντιδράσεις στην ετερογενή φωτοκατάλυση πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια του φωτοκαταλύτη και του ρευστού που περιέχει τους ρύπους. Τα στάδια των αντιδράσεων καθώς και ο μηχανισμός ενεργοποίησης τους διαφέρουν, ανάλογα με το φωτοκαταλύτη, τη διέγερση του, καθώς και το ρύπο που πρόκειται να αποδομηθεί.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να διενεργείται σε διάφορα μέσα όπως: αέρια φάση, οργανικές ουσίες σε υγρή φάση ή σε υδατικά διαλύματα. Όλη η διαδικασία μπορεί να αναλυθεί σε πέντε ανεξάρτητα βήματα [5, 6]:

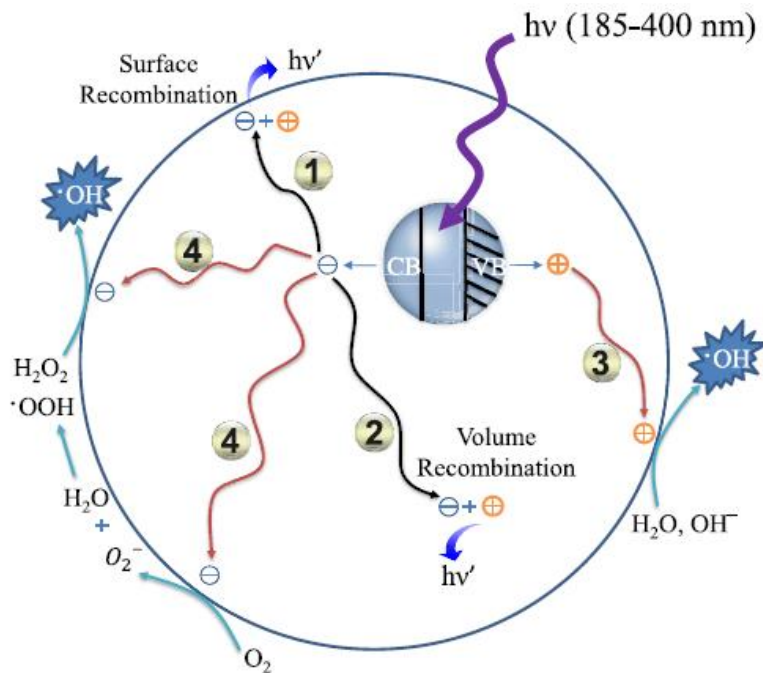
1. Τη μεταφορά των αντιδρώντων σε ρευστή κατάσταση πάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.
2. Την προσρόφηση από το φωτοκαταλύτη τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα.
3. Την αντίδραση αναγωγής και οξειδωσης των προσροφημένων αντιδρώντων, η οποία συντελείται στα παρακάτω βήματα:
 - 3.1. Η απορρόφηση των φωτονίων γίνεται από το στερεό φωτοκαταλύτη όχι όμως και από τα αντιδρώντα.
 - 3.2. Η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων - οπών τα οποία διαχωρίζονται σε ηλεκτρόνια και θετικές οπές (κενές θέσεις ηλεκτρονίων).
 - 3.3. Οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων όπως ιονισμός, εξουδετέρωση φορτίου, σχηματισμός ρίζας, αντιδράσεις επιφάνειας.
4. Την εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης.
5. Την απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης από την περιοχή της αλληλεπίδρασης.

Είναι συνηθισμένη η πρακτική ο φωτοκαταλύτης να τοποθετείται στην επιφάνεια ενός σταθερού υποστρώματος και να έρχεται σε επαφή με ένα ρευστό το οποίο περιέχει τα αντιδρώντα για τον καθαρισμό του από τους ρύπους που πρόκειται να αποδομηθούν.

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης οργανικών ενώσεων (εικόνα 5) διενεργείται επάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Οι ημιαγωγοί είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι ως φωτοκαταλύτες εξαιτίας του ευνοϊκού συνδυασμού της ηλεκτρονικής τους δομής, των ιδιοτήτων τους, της απορρόφησης του φωτός, των χαρακτηριστικών μεταφοράς φορτίου, τις ενεργειακές τους καταστάσεις και τη διάρκεια ζωής τους. Οι φωτοκαταλύτες συνήθως είναι οξειδία μετάλλων όπως τα: TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 κ.α. ή σουλφίδια: CdS , ZnS , κ.α. [6, 5, 26, 27].



Εικόνα 5: Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης [15].

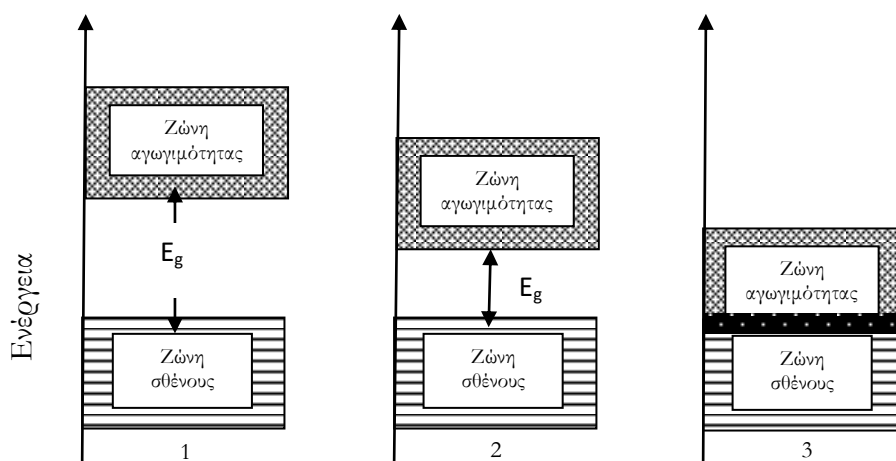


Εικόνα 6: Παράδειγμα του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης [27]

Ένα άτομο αποτελείται από τον πυρήνα του και τα ατομικά τροχιακά του, τα οποία περιγράφουν τις διαδρομές που διαγράφουν τα ηλεκτρόνια όταν κινούνται γύρω από τον πυρήνα του ατόμου. Όταν όμως μέσα σε ένα στερεό υλικό υπάρχουν πολλά άτομα τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας δεσμούς τότε σχηματίζονται δύο ενεργειακές ζώνες που αποτελούνται από πολλές στάθμες ενέργειας ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων μέσα στο στερεό υλικό.

Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band, E_{VB}) ενώ η χαμηλότερη κενή ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, E_{CB}). Η διαφορά ενέργειας που αντιστοιχεί μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (band gap energy, E_g ή και E_{bg}) και αποτελεί μια χαρακτηριστική παράμετρο για κάθε ένα υλικό [7].

Όταν το στερεό υλικό είναι μέταλλο τότε οι δύο ζώνες επικαλύπτονται και δεν υπάρχει μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα (εικόνα 7). Στην περίπτωση όμως που το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο από τα $4eV$ [7] το υλικό χαρακτηρίζεται ως μονωτής γιατί τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στην περίπτωση των ημιαγωγών το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από αυτό των μονωτών οπότε τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδούν σχετικά εύκολα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με την κατάλληλη διέγερση, τόσο θερμική όσο και φωτονική.

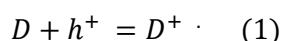


Εικόνα 7: Ενεργειακές ζώνες σε ένα μονωτή (1), έναν ημιαγωγό (2) και ένα μεταλλικό αγωγό (3)

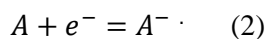
Η διέγερση του ημιαγωγού μπορεί να γίνει θερμικά ή και φωτονικά. Στην πρώτη περίπτωση παρουσιάζεται ένα σημαντικό μειονέκτημα που οφείλεται στο μικρό ενεργειακό χάσμα προκειμένου να γίνει η μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη

σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων - οπών οδηγώντας τελικά στην αποδιέγερση του ημιαγωγού. Στη δεύτερη περίπτωση όταν ο φωτοκαταλύτης απορροφά ακτινοβολία τότε το ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους διεγείρεται και το διεγερμένο ηλεκτρόνιο προάγεται στη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) και μιας θετικής οπής (h^+) (εικόνες 5, 6 και 8) [12]. Απαραίτητη προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί η διέγερση του ημιαγωγού είναι η ενέργεια της απορροφούμενης ακτινοβολίας να είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού [15].

Τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και οι οπές συμμετέχουν στη συνέχεια σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ή επανασυνδέονται τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό του ημιαγωγού εκλύοντας θερμότητα (εικόνα 9). Τα ζεύγη ηλεκτρονίων e^-_{CB} και οπών h^+_{VB} που έρχονται σε επαφή με τα προσροφημένα μόρια στην διεπιφάνεια του φωτοκαταλύτη, δέκτες και δότες ηλεκτρονίων, προκαλούν την αναγωγή και την οξείδωση τους σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

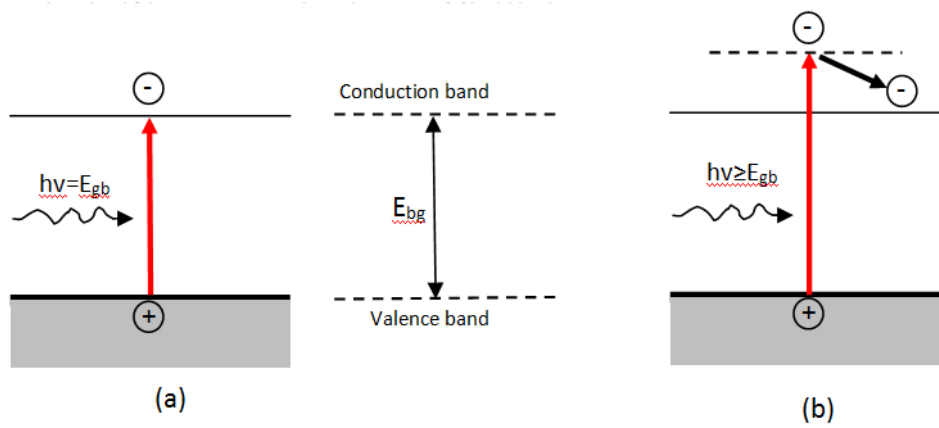


Η αντίδραση του δότη ηλεκτρονίων με τις θετικά φορτισμένες οπές αποτελεί αντίδραση οξείδωσης.

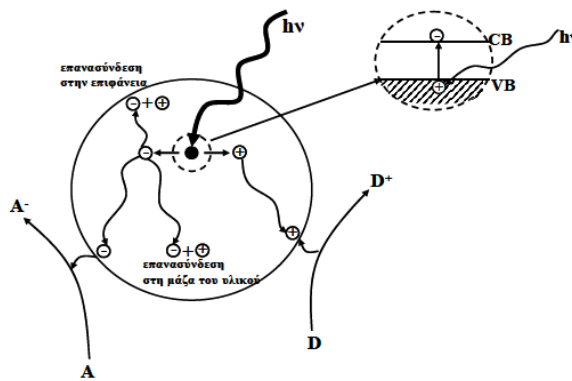


Η αντίδραση του δέκτη ηλεκτρονίων με τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια αποτελεί αντίδραση αναγωγής.

Παράδειγμα δότη αποτελεί το υδροξυλίο στην επιφάνεια του ημιαγωγού, το οποίο οξειδώνεται από τις οπές δημιουργώντας επιφανειακές ρίζες υδροξυλίων ($OH^- \rightarrow \bullet OH$), ενώ δέκτη το προσροφημένο μοριακό οξυγόνο στην επιφάνεια του ημιαγωγού, το οποίο ανάγεται δημιουργώντας ανιονικές υπεροξειδικές ρίζες ($O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$) (εικόνες 5, 6).

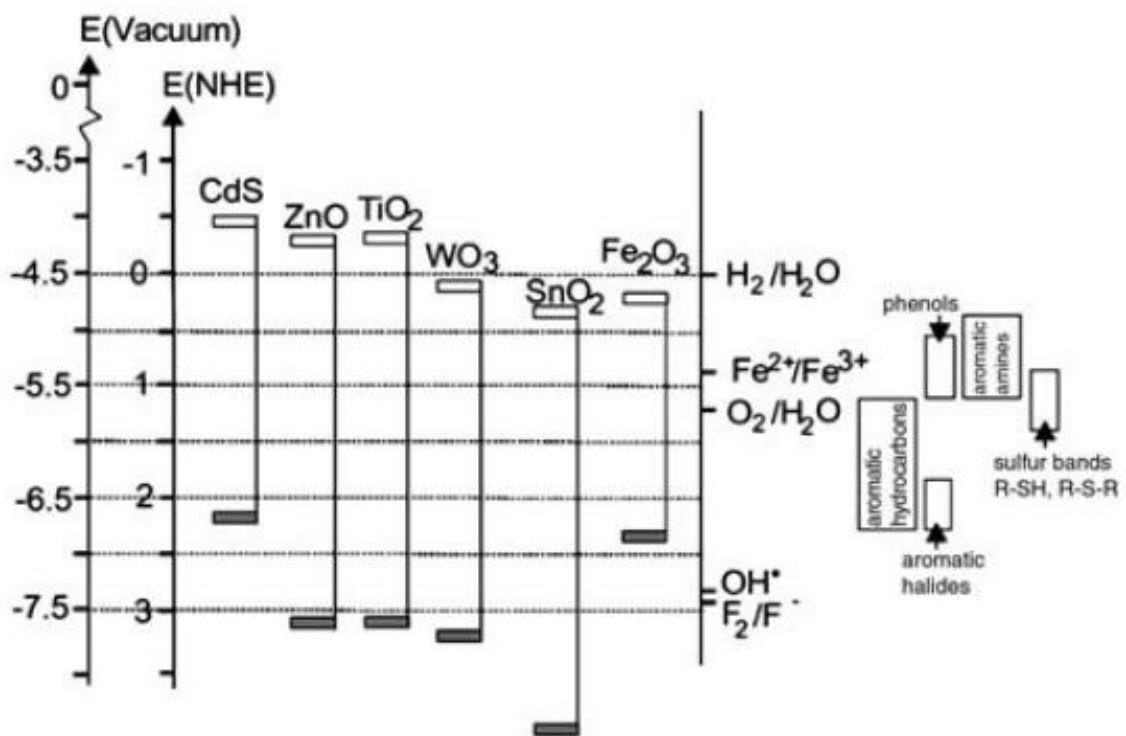


Εικόνα 8: Η ζώνη αγωγιμότητας και σθένους για ένα ημιαγωγό και η φωτοδιέγερση του [15]

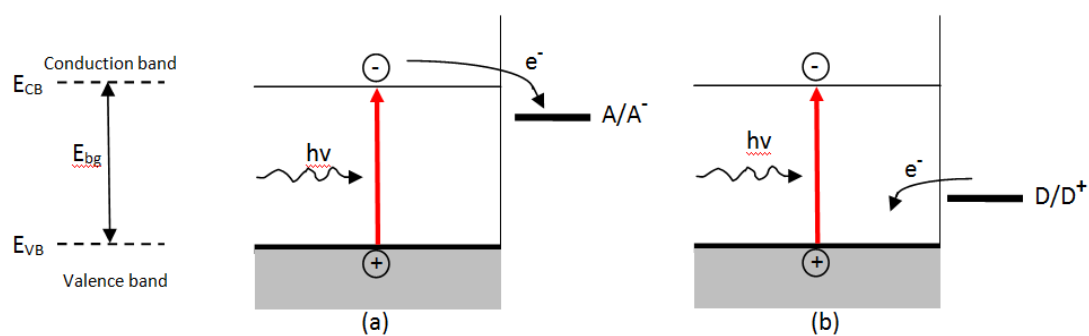


Εικόνα 9: Σχηματική απεικόνιση της φωτοδιέγερσης και της φωτοκαταλυτικής δράσης σε ένα ημιαγωγό [2]

Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι μια συνάρτηση της θέσης της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους του ημιαγωγού (εικόνες 8, 10) σε σχέση με τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των προσροφημένων ουσιών. Για να συμβεί μια επιθυμητή αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων θα πρέπει το δυναμικό του δέκτη να βρίσκεται χαμηλότερα, να είναι δηλαδή πιο θετικό, από ότι είναι η ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη. Ενώ το δυναμικό του δότη ηλεκτρονίων θα πρέπει να βρίσκεται υψηλότερα, να είναι δηλαδή πιο αρνητικό, από ότι είναι η ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη [7] (εικόνες 8, 10, 11).



Εικόνα 10: Η σχετική θέση της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους ορισμένων φωτοκαταλυτών καθώς και ορισμένα οξειδοαναγωγικά δυναμικά [14].



Εικόνα 11: α) Η μεταφορά ηλεκτρονίου όταν το δυναμικό του δέκτη βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. β) Το δυναμικό του δότη ηλεκτρονίων βρίσκεται ψηλότερα της ζώνης σθένους του ημιαγωγού [15]

Για την ενεργοποίηση του ο φωτοκαταλύτης απορροφά υπεριώδη (UV) ακτινοβολία από μέρος της ηλιακής ακτινοβολία ή όταν φωτίζεται από μια τεχνητή πηγή φωτός (εικόνα 12). Οι ημιαγωγοί όμως απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g το οποίο αποτελεί και το άκρο του φάσματος απορροφήσεως του ημιαγωγού και συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του με την εξίσωση 1.

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \cong \frac{1240}{E_g(\text{eV})} \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Τα μήκη κύματος του φωτός που απαιτούνται για τη φωτοδιέγερση πρέπει να είναι μικρότερα από την τιμή που δίνει η παραπάνω εξίσωση.

Στην περίπτωση του TiO_2 (ανατάσιο) με ενεργειακό χάσμα 3,2eV έχουμε:

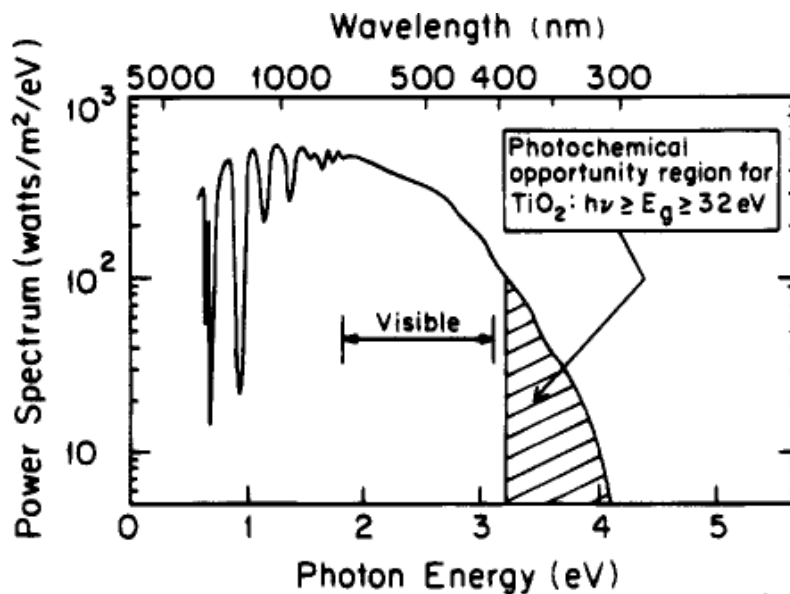
$$\lambda_g \cong \frac{1240}{E_g} = \frac{1240}{3.2 \text{ eV}} \cong 387,5 = 388\text{nm}$$

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση για τα αντίστοιχα ενεργειακά χάσματα ορισμένων φωτοκαταλυτών υπολογίζονται τα μήκη κύματος τα οποία αντιστοιχούν στα ενεργειακά τους χάσματα τα οποία φαίνονται στον πίνακα 2.

Στην συγκεκριμένη διεργασία η ενέργεια δίνεται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας, γεγονός το οποίο αποτελεί καθοριστικό βήμα όλης της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

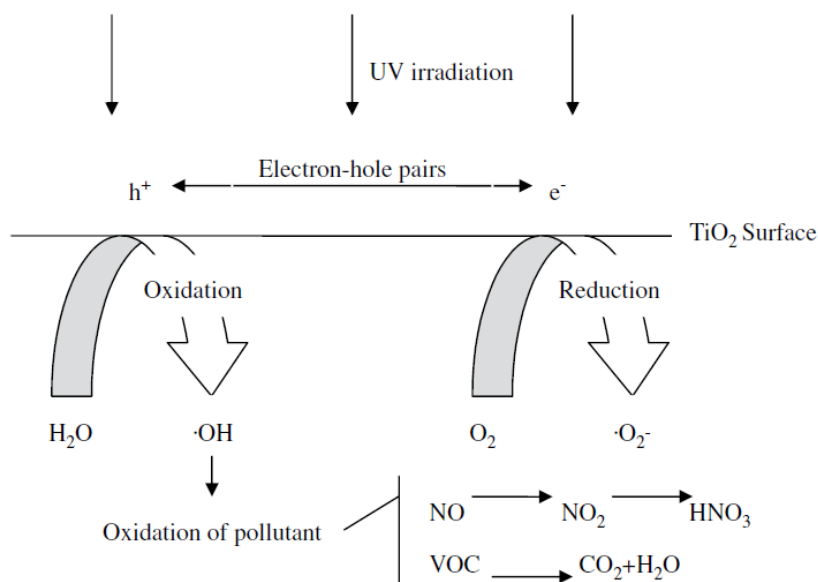
Πίνακας 2: Φωτοκαταλυτικές ιδιότητες διαφόρων ημιαγωγών.

Ημιαγωγός	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο ενεργειακό του χάσμα (nm)
Si	1.1	1127
WSe ₂	1.2	1033
GaAs	1.4	886
CdSe	1.7	729
CdO	2.1	590
Fe ₂ O ₃	2.2	564
GaP	2.3	539
Cds	2.5	496
WO ₃	2.8	443
TiO ₂ (ρουτήλιο)	3.0	413
A-Fe ₂ O ₃	3.1	400
TiO₂(ανατάσιο)	3.2	388
ZnO	3.2	388
BaTiO ₃	3.3	376
SrTiO ₃	3.4	365
ZnS	3.7	335
SnO ₂	3.9	318



Εικόνα 12: Ηλιακό φάσμα και παρουσίαση της περιοχής που το TiO₂ μπορεί να απορροφήσει το φως

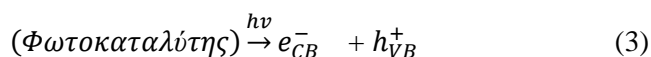
Όλη η φωτοκαταλυτική διεργασία συνοψίζεται γενικά στις αντιδράσεις (1, 2) όπου ο δότης οξειδώνεται από τις σπές και ο δέκτης ανάγεται από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Στην εικόνα 13 παρουσιάζεται σχηματικά ο αντίστοιχος μηχανισμός αναφέροντας από δύο παραδείγματα οξείδωσης του μονοξειδίου του αζώτου και των πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων.



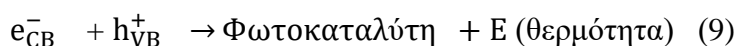
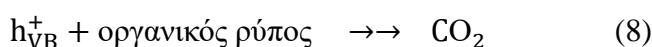
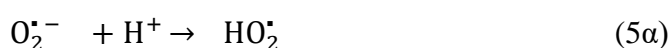
Εικόνα 13: Ο μηχανισμός της αποδόμησης ρύπων στην επιφάνεια του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη [28]

Όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ουσίας είναι μεγάλη αυξάνεται η πιθανότητα η οπή να αντιδράσει απευθείας με τον ρύπο σύμφωνα με την εξίσωση (8) με τελικό προϊόν το διοξείδιο του άνθρακα CO₂. Οι θετικές σπές μπορούν επίσης να οξειδώνουν το νερό και να παράγουν ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση (6). Τα

ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας ανάγουν το μοριακό οξυγόνο που περιέχεται στον αέρα σύμφωνα με την αντίδραση (4) για την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων. Αν και οι δύο διαδικασίες γίνονται ταυτόχρονα, η αναγωγή του οξυγόνου γίνεται πιο αργά.

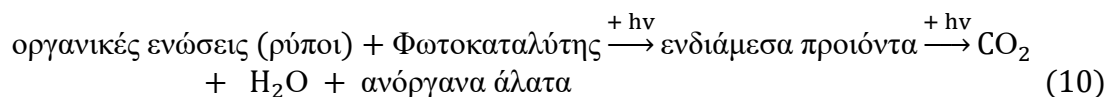


Η αναγωγή του μοριακού οξυγόνου οδηγεί στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου



όπου: $h\nu$ η ακτινοβολία
 e_{CB}^- τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας
 h_{VB}^+ οι οπές στη ζώνη σθένους
 E ενέργεια (φως με $h\nu \leq h\nu$) ή θερμότητα [5]

Η συνολική αντίδραση στην περίπτωση του διοξειδίου του τιτανίου παριστάνεται παρακάτω στην αντίδραση (10):



Ως συνέπεια των αντιδράσεων (3-8), η διέγερση του καταλύτη εμφανίζεται ως το αρχικό βήμα της ενεργοποίησης όλου του καταλυτικού συστήματος, όπου η ενεργοποίηση της διαδικασίας περνά μέσα από τη διέγερση του στερεού φωτοκαταλύτη και όχι μέσα από την ενεργοποίηση των αντιδραστηρίων.

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας μπορεί να μειωθεί κατά την επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών όπως περιγράφεται στην εικόνα 9, η οποία αντιστοιχεί στην υποβάθμιση της φωτοηλεκτρικής ενέργειας σε θερμότητα σύμφωνα με την αντίδραση (9).

1.7 Ο Μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του μονοξειδίου του αζώτου (NO).

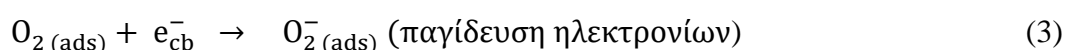
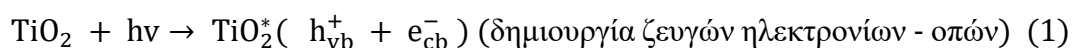
Για την περιγραφή του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί οι οποίοι όμως έχουν ως τελικά προϊόντα των αντιδράσεων το NO₂, τα νιτρώδη και νιτρικά ιόντα.

Ο Jun Chen κ.ά.[15] προτείνει τον παρακάτω μηχανισμό των αντιδράσεων αναλύοντας τον σε διάφορα βήματα. Στο πρώτο βήμα, με την έναρξη της ακτινοβολήσης του ημιαγωγού δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών αντίδραση (1), στη συνέχεια γίνεται η οξειδωση των υδροξυλίων από τις οπές δημιουργώντας επιφανειακές ρίζες υδροξυλίων αντίδραση (2), οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνουν το μονοξείδιο του αζώτου σε διοξείδιο και στη συνέχεια σε νιτρικά ιόντα και νιτρικό οξύ, αντιδράσεις (5a, 5b, 6).

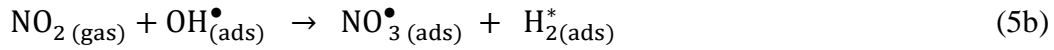
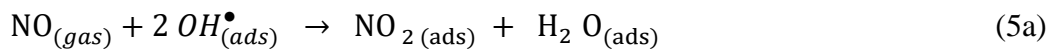
Η ισχυρή αναγωγική δράση των ηλεκτρονίων ανάγει το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν υπεροξειδίου αντίδραση (3), το οποίο έχει επιβεβαιωθεί ότι είναι τόσο ενεργό όσο οι οπές και οι ρίζες υδροξυλίων στις αλυσιδωτές αντιδράσεις αποδόμησης των οργανικών ουσιών. Τα ανιόντα υπεροξειδίων αντιδρούν επιπλέον με τα H⁺ παράγοντας ρίζες HO₂[•] αντίδραση (4), οι οποίες στη συνέχεια αντιδρούν με το μονοξείδιο του αζώτου που είναι διάχυτο στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη οξειδώνοντας το σε NO₂ αντίδραση (5c), το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με τις ρίζες υδροξυλίου σχηματίζοντας νιτρικό οξύ αντίδραση (5d).

Ταυτόχρονα οξειδώνονται τα οξείδια του αζώτου από ανιονικές υπεροξειδικές ρίζες σε νιτρικά ιόντα αντίδραση (6) και τα προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου αντιδρούν με το διοξείδιο του αζώτου, σύμφωνα με την αντίδραση (7), παράγοντας μονοξείδιο του αζώτου και νιτρικά ιόντα. Σύμφωνα με την αντίδραση (8) τα ιόντα αυτά και τα σύμπλοκα των νιτρικών ιόντων ξεπλένονται με νερό από την επιφάνεια του ημιαγωγού (εικόνα 14).

1) Φωτοκατάλυση



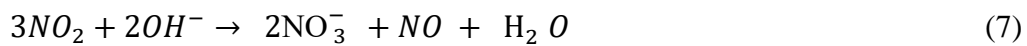
2a) Οξείδωση χρησιμοποιώντας τη ρίζα υδροξυλίου



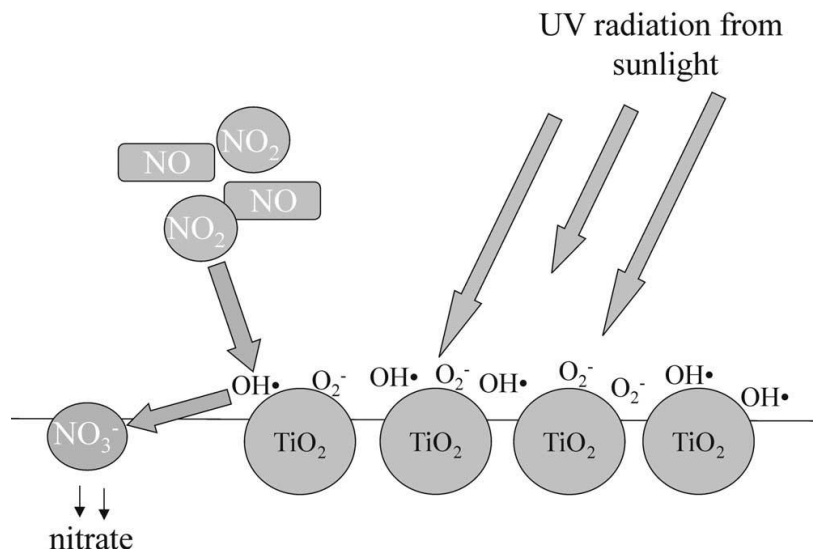
2b) Οξείδωση χρησιμοποιώντας ενεργό οξυγόνο $\text{O}_2^{\ominus}_{(ads)}$



2c) Αντίδραση με Ti-OH^-

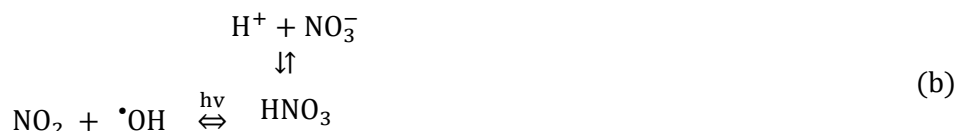
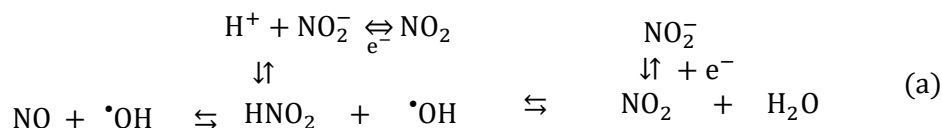


3) Απομάκρυνση των σύμπλοκων $[\text{HNO}_3]$ από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ξεπλένοντας τη με νερό



Εικόνα 14: Η οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου σε διοξείδιο και νιτρικό οξύ καθώς και το ξεπλύμα της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη με νερό.

Στη συνέχεια ο Davahasdin [29] προσπάθησε να εξηγήσει τον μηχανισμό της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οξειδίων του αζώτου (NO_x) προτείνοντας τον παρακάτω μηχανισμό:



Στον προτεινόμενο μηχανισμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του μονοξειδίου του αζώτου από τον Davahasdin [29] αναφέρεται ο κύριο ρόλος που διαδραματίζουν οι ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου. Αναφέρονται δύο ως τα κύρια προϊόντα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO , το διοξείδιο του αζώτου σε αέρια μορφή και το νιτρικό οξύ στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Σημειώνεται επίσης ο δευτερεύων ρόλος του νιτρώδους οξέος.

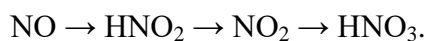
Τόσο το νιτρικό όσο και το νιτρώδες οξύ παράγονται στο αρχικό και το μεταβατικό στάδιο πριν την επίτευξη της ισορροπίας στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια ανάμεσα στα: HNO_2 , NO_2 και HNO_3 . Όταν πλέον επιτευχθεί η ισορροπία τότε το τροφοδοτούμενο μονοξείδιο του αζώτου NO μετατρέπεται μόνο σε διοξείδιο του αζώτου NO_2 . Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται μεγαλύτερη ποσότητα φωτοκαταλύτη τότε απαιτείται και μεγαλύτερο χρονικό διάστημα προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία στη μόνιμη κατάσταση. Επιβεβαιώνεται επίσης ο κύριος ρόλος των ριζών υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$, του οξυγόνου O_2 και των ζευγών ηλεκτρονίων οπών στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Συνοπτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια είναι [29]:

Στην αρχική φάση το μονοξείδιο του αζώτου γρήγορα προσροφάται από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια και αντιδρά με τις ρίζες υδροξυλίου σχηματίζοντας νιτρώδες οξύ, το οποίο γρήγορα συσσωρεύεται χωρίς να παρατηρείται διοξείδιο του αζώτου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα. Το προσροφημένο νιτρώδες οξύ

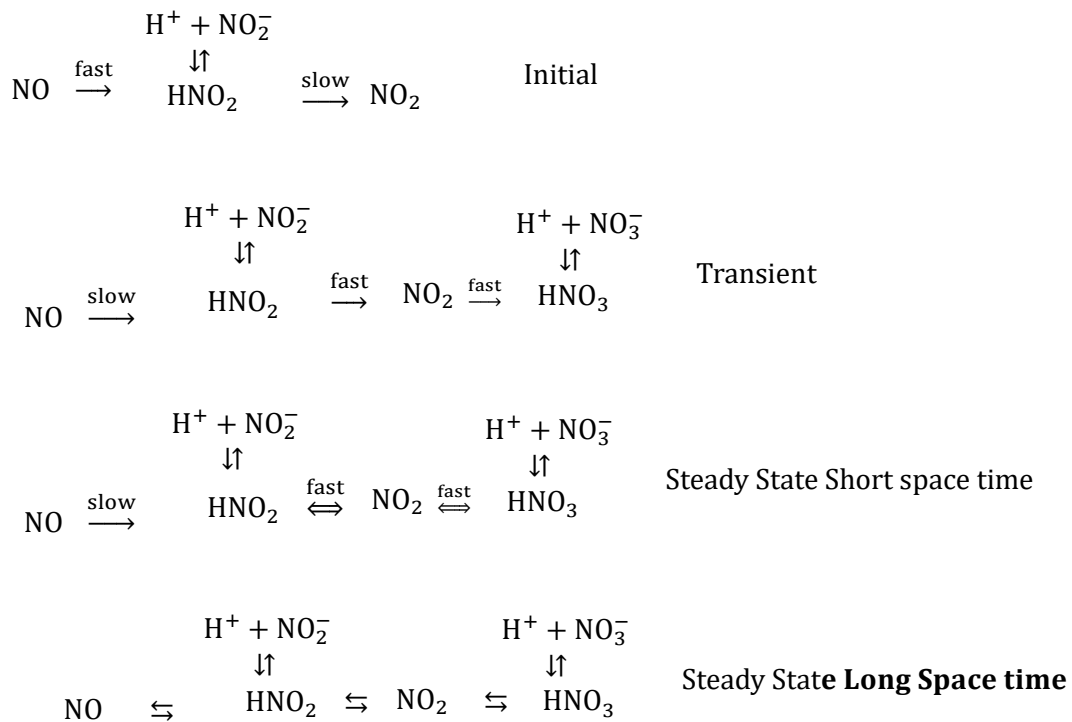
βρίσκεται σε ισορροπία με τα ιόντα του και μπορεί στη συνέχεια να αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου σχηματίζοντας διοξείδιο του αζώτου NO_2 . Κατά την διάρκεια της μεταβατικής περιόδου το προσροφημένο διοξείδιο του αζώτου στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια είναι σε ισορροπία με το διοξείδιο του αζώτου το οποίο παραμένει σε αέρια κατάσταση και οξειδώνεται σχηματίζοντας νιτρικό οξύ HNO_3 . Αρχικά οξειδώνεται το HNO_2 σε NO_2 και δευτερεύοντος οξειδώνεται το NO_2 σε HNO_3 . Το σταθερό HNO_3 και τα ιόντα του κυριαρχούν προς το τέλος της μεταβατικής περιόδου. Στη μόνιμη κατάσταση σχηματίζεται μόνο διοξείδιο του αζώτου NO_2 .

Αναλυτικότερα την στιγμή που η φωτοκαταλυτική επιφάνεια ακτινοβολείται για πρώτη φορά από την φωτεινή πηγή οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται αντιδρούν γρήγορα με το προσροφημένο NO σχηματίζοντας νιτρώδες οξύ HNO_2 . Στο σημείο αυτό το προσροφημένο νιτρώδες οξύ μπορεί να διασπαστεί σε H^+ και NO_2^- . Μικρό ποσό μονοξειδίου του αζώτου μπορεί να εκροφηθεί παράλληλα ο σχηματισμός του NO_2 είναι αργός. Αυτή η αρχική περίοδος έχει διάρκεια περίπου $0,5 \div 3 \text{min}$ και εξαρτάται από την ποσότητα του φωτοκαταλύτη ($0,7 \div 2,9 \text{mg/cm}^2$). Στη συνέχεια το σχηματισμένο νιτρώδες οξύ HNO_2 αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$ παράγοντας προσροφημένο διοξείδιο του αζώτου NO_2 στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια και νερό. Αυτή η αντίδραση είναι ανταγωνιστική με την πρώτη λόγω της μείωσης του προσροφημένου μονοξειδίου του αζώτου NO_2 γιατί οι ενεργές θέσεις καταλαμβάνονται από το πιο ισχυρά προσροφημένο νιτρικό και νιτρώδες οξύ. Στην τρίτη κατά σειρά αντιδράσεων το διοξείδιο του αζώτου NO_2 αντιδρά αμφίδρομα με ρίζες τις υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$ σχηματίζοντας νιτρικό οξύ HNO_3 , είναι πάντα ταχεία και η ισορροπία επιτυγχάνεται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Η μεταβατική αυτή περίοδος χαρακτηρίζεται από την ακόλουθη σειρά οξειδωτικών βημάτων:

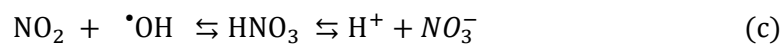
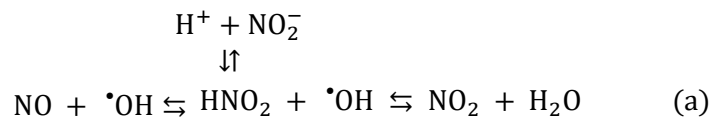


Τρεις ώρες μετά την έναρξη της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης το ποσό των νιτρωδών ιόντων σταθεροποιείται όπως επίσης σταθεροποιείται και έξι ώρες μετά την έναρξη το ποσό των νιτρικών ιόντων. Πιστεύεται ότι στο τέλος της μεταβατικής περιόδου καθώς και στη μόνιμη κατάσταση υπερσχύει το νιτρικό οξύ και τα ιόντα του. Στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια το pH πέφτει άμεσα κάτω από πέντε, όσο διαρκεί η φωτοκαταλυτική διεργασία [29].

Αναλυτικότερα οι αντιδράσεις στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης είναι το οξείδιο του τιτανίου είναι [29]:

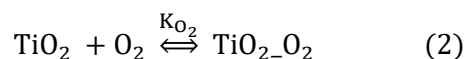
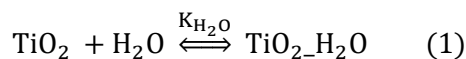


Ο Wang κ.ά. [30] στον μηχανισμό που πρότεινε στηρίζεται στα αποτελέσματα του Davahasdin προτείνει μια επιπλέον αντίδραση προκειμένου να ταιριάζει καλύτερα τον προτεινόμενο μηχανισμό της αντίδρασης με τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον ανέδειξε το ρόλο των μορίων του οξυγόνου στον προτεινόμενο μηχανισμό όπου οξειδώνει άμεσα το μονοξείδιο του αζώτου σε διοξείδιο.

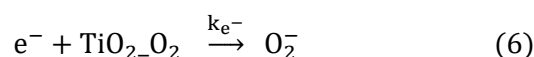
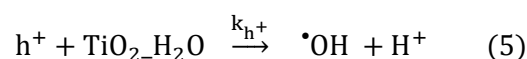
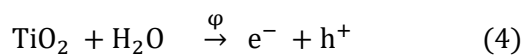


Ο Yu κ.ά. [31] μελέτησε την κινηματική του καθαρισμού του αέρα από το εσωτερικό περιβάλλον μέσω ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Τα αποτελέσματα του ήταν συμβατά με τα πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με την

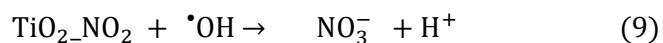
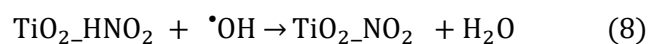
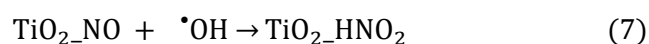
εργασία του η φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO ξεκινά με την παρουσία ορατού φωτός με την προσρόφηση του H₂O, O₂ και NO στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη σύμφωνα με τις αντιδράσεις 1, 2, 3.



Η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων και οπών και η παγίδευση των δημιουργημένων ζευγών είναι το δεύτερο βήμα σύμφωνα με τις αντιδράσεις 4, 5, 6.



Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει την οξείδωση του NO από τις ρίζες υδροξυλίου με τελικά προϊόντα τα ιόντα NO₃⁻ σύμφωνα με τις αντιδράσεις 7, 8 και 9.



1.8 Επίδραση των φυσικών παραμέτρων

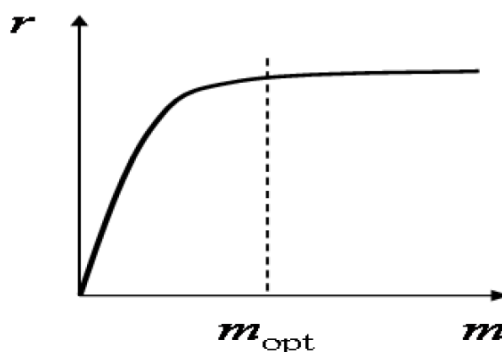
Στην ενότητα αυτή εξετάζεται αναλυτικά η επίδραση των φυσικών παραμέτρων που επηρεάζουν τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, οι οποίοι σύμφωνα με τους Herrmann, [5, 6] είναι:

- η μάζα του καταλύτη
- το μήκος κύματος
- η αρχική συγκέντρωση
- η θερμοκρασία
- η ακτινοβολούμενη ροή
- η κβαντική απόδοση
- η επίδραση του οξυγόνου

1.8.1 Η μάζα του καταλύτη.

Ανεξάρτητα από το είδος του φωτοαντιδραστήρα οι αρχικοί ρυθμοί της αντίδρασης είναι ανάλογοι με τη μάζα του φωτοκαταλύτη. Αυτό είναι ένα κύριο χαρακτηριστικό της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Ωστόσο υπάρχει μια τιμή της μάζας του φωτοκαταλύτη όπου ο ρυθμός σταθεροποιείται (εικόνα 15). Αυτό το όριο εξαρτάται από τη γεωμετρία και τις συνθήκες εργασίας του φωτοαντιδραστήρα. Αυτό το όριο αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσό του φωτοκαταλύτη για το οποίο όλα τα εκτιθέμενα μόρια ακτινοβολούνται πλήρως. Για μεγαλύτερες ποσότητες από την κρίσιμη ορισμένα μόρια επικαλύπτουν αυτά που βρίσκονται στο εσωτερικό, τα οποία όμως δεν δέχονται πλέον την ακτινοβολία και συνεπώς δεν συμμετέχουν στη διαδικασία των αντιδράσεων. Η βέλτιστη κρίσιμη μάζα για εφαρμογές επιλέγεται με κριτήρια:

- την αποφυγή μη χρησιμοποιούμενης περίσσειας καταλύτη
- και την εξασφάλιση της απορρόφησης όλων των αποδοτικών φωτονίων.

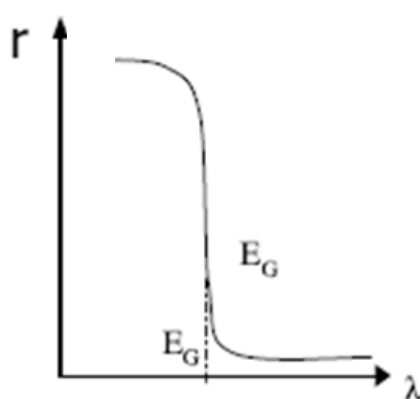


Εικόνα 15: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε σχέση με την μάζα του φωτοκαταλύτη [6].

Αντίστοιχα, για την περίπτωση της επίστρωσης του φωτοκαταλύτη σε λεπτό υμένιο για διάφορα υποστρώματα έχει παρατηρηθεί ότι με αύξηση του πάχους του υμενίου αυξάνεται η ταχύτητα αποικοδόμησης του ρύπου. Το πάχος αυτό εξαρτάται από το υλικό του υποστρώματος και το ρύπο. Όταν το πάχος του υμενίου αυξάνεται πέρα από ένα όριο, τότε ελαττώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι στην αντίδραση δεν συμμετέχει μόνο η εξωτερική επιφάνεια του αλλά και ένα μέρος της εσωτερικής του μάζας. Εξηγείται επίσης γιατί μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης όταν το πάχος του υμενίου υπερβεί μια βέλτιστη τιμή. Διότι προκαλείται συσσωμάτωση των μορίων του φωτοκαταλύτη και συνεπώς μειώνεται η ενεργή του επιφάνεια, άρα και ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου.

1.8.2 Το μήκος κύματος

Ανάλογα με το φωτοκαταλύτη που χρησιμοποιείται εμφανίζεται ένα κατώφλι που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη. Με αποτέλεσμα για μήκη κύματος μεγαλύτερα από μια ορισμένη τιμή, ο ρυθμός της αντίδρασης να είναι πολύ μικρός και σχεδόν ανεξάρτητος από το μήκος κύματος (εικόνα 16). Αντίστοιχα μικρότερα μήκη κύματος δίνουν ένα πολύ υψηλό ρυθμό, σχεδόν σταθερό. Για το διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) με ένα ενεργειακό χάσμα $E_g \approx 3.2\text{eV}$ απαιτείται ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο των 388nm ($\lambda_g \leq 388\text{nm}$) στην περιοχή του κοντινού υπεριώδους (UV-A) και στα όρια του ορατού.



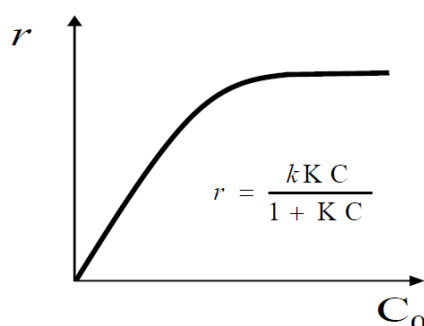
Εικόνα 16: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [6].

Αποτελεί βασική προϋπόθεση ότι τα αντιδρώντα δεν απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας, έτσι ώστε όλη η διαθέσιμη ενέργεια να χρησιμοποιείται αποκλειστικά

για τη διέγερση του φωτοκαταλύτη. Επίσης, πρέπει να μελετηθούν και να αποκλειστούν τα μήκη κύματος που απορροφούν τα αντιδρώντα, δηλαδή οι ρύποι που πρόκειται να αποδομηθούν.

1.8.3 Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου

Έχει παρατηρηθεί ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου αυξάνεται ως ένα βαθμό και ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου. Όταν όμως ξεπεραστεί η τιμή αυτής της συγκέντρωσης, ο ρυθμός μειώνεται γιατί ελαττώνεται ο ρυθμός παραγωγής ριζών υδροξυλίων οι οποίες παράγονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη που όμως καλύπτεται από ιόντα του ρύπου (εικόνα 17).



Εικόνα 17: Ο ρυθμός της αντίδρασης σε σχέση με την συγκέντρωση των αντιδρώντων σύμφωνα με το πρότυπο των Langmuir - Hinshelwood (L-H.) [6]

Τόσο στην περίπτωση των αραιωμένων διαλυμάτων όσο και της αέριας φάσης ισχύει ο νόμος των Langmuir-Hinshelwood, όπου στα αραιωμένα διαλύματα ο ρυθμός r της αντίδρασης εξαρτάται από τη στιγμιαία αντίδραση σύμφωνα με τη σχέση:

$$r = k \frac{KC}{(1 + KC)}$$

Όπου:

r ο ρυθμός της αντίδρασης

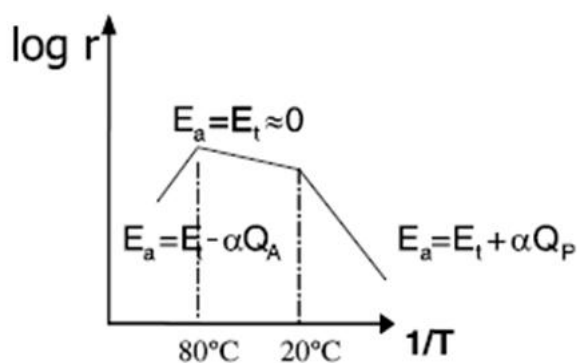
k (true rate constant) είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ο οποίος είναι σταθερός,

K είναι η σταθερά της προσρόφησης στην ισορροπία και C είναι η στιγμιαία συγκέντρωση. Όταν ισχύει ότι $C < 10^{-3} M$ τότε γίνεται το $KC \ll 1$ και η αντίδραση είναι ένα σύστημα πρώτης τάξης (εικόνα 17).

Για την αέρια φάση ισχύει ο παραπάνω νόμος αντίστοιχα, αλλά αντί για την στιγμιαία συγκέντρωση χρησιμοποιούνται οι μερικές πιέσεις P .

1.8.4 Η Θερμοκρασία

Σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου δεν απαιτείται θέρμανση του συστήματος γιατί η ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη γίνεται μέσω της υπεριώδους ακτινοβολίας (εικόνα 18). Σε μέσες θερμοκρασίες $20^{\circ}C \leq \theta \leq 80^{\circ}C$ η ενέργεια ενεργοποίησης E_a που απαιτείται είναι συνήθως πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική. Ωστόσο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες $-40^{\circ}C \leq \theta \leq 0^{\circ}C$ η δραστηριότητα μειώνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης γίνεται θετική δηλ. η αντίδραση γίνεται ενδόθερμη οπότε πρέπει να προστίθεται θερμότητα. Σε αντίθεση με τις υψηλές θερμοκρασίες $\theta \geq 80^{\circ}C$ για διάφορους τύπους φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ο ρυθμός απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μειώνεται, ο ρυθμός επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και των οπών αυξάνεται, και δυσχεραίνεται η προσρόφηση των οργανικών ρύπων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.



Εικόνα 18: Ο λογάριθμος του ρυθμού αντίδρασης σε σχέση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας σύμφωνα με το πρότυπο των Langmuir - Hinshelwood (L-H.) [6].

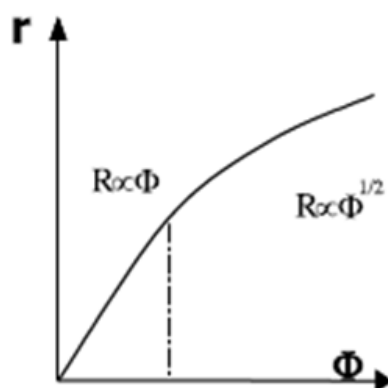
Η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί την προσρόφηση, η οποία είναι ένα αυθόρμητο εξώθερμο φαινόμενο. Επιπλέον, η μείωση της θερμοκρασίας T ευνοεί την προσρόφηση του τελικού προϊόντος της αντίδρασης, του οποίου η εκρόφηση τείνει να ανακόπτει την εξέλιξη της αντίδρασης.

Αντίθετα, όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει πάνω από 80°C και τείνει προς το σημείο βρασμού του νερού, η εξώθερμη προσρόφηση των αντιδρώντων δεν ευνοείται και οδηγούμαστε στον περιορισμό του ρυθμού της αντίδρασης.

Συνεπώς, η βέλτιστη περιοχή θερμοκρασιών είναι γενικά μεταξύ 20°C και 80°C με βέλτιστη τιμή την θερμοκρασία των 80°C.

1.8.5 Η Ακτινοβολία

Έχει αποδειχθεί, ότι για όλους τους τύπους των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, ο ρυθμός της αντίδρασης r είναι ανάλογος προς η ροή ακτινοβολίας Φ (εικόνα 20). Επιβεβαιώνοντας ότι για την ενεργοποίηση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η φωτοβόληση του φωτοκαταλύτη με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας.



Εικόνα 19: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε σχέση με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας[6].

Ωστόσο, πάνω από μια ορισμένη τιμή, που εκτιμήθηκε μετά από την εκτέλεση πειραμάτων ότι είναι περίπου 25 mW/cm², ο ρυθμός της αντίδρασης r γίνεται ανάλογος με την τετραγωνική ρίζα της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\Phi^{1/2}$). Ενώ για πολύ μεγάλες τιμές της έντασης του φωτός, η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη από την τιμή της.

Η επίδραση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο ρυθμό της αντίδρασης r οφείλεται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στο σχηματισμό και την επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων οπών. Όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός η επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων οπών λειτουργεί ανταγωνιστικά ως προς το μηχανισμό σχηματισμού τους. Επιπλέον, σε υψηλές εντάσεις η προσφερόμενη

ακτινοβολία δεν μπορεί να απορροφηθεί εξ ολοκλήρου από το φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

Σε οποιαδήποτε φωτοκαταλυτική διάταξη χρησιμοποιείται η περιοχή της βέλτιστης ισχύος της ακτινοβολίας η οποία αντιστοιχεί στην περιοχή όπου ο ρυθμός της αντίδρασης r είναι ανάλογος της ροής ακτινοβολίας Φ .

1.8.6 Η Κβαντική απόδοση

Η κβαντική απόδοση για μια φωτοχημική αντίδραση ορίζεται ως ο λόγος του ποσού των αντιδρώντων που καταναλώνονται ή των προϊόντων που σχηματίζονται (σε mol/sec) προς το ποσό των φωτονίων που απορροφούνται ανά δευτερόλεπτο (ή σε Einstein/sec (ένα Einstein φωτονίων είναι ένα mol φωτονίων)).

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{number of events}}{\text{number of photons absorbed}}$$

Για φωτοχημικές αντιδράσεις ισχύει:

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{number of reactants consumed or products formed}}{\text{amount of photons absorbed}}$$

Η κβαντική απόδοση για την περίπτωση της φωτοκατάλυσης ορίζεται με το λόγο των ζευγών ηλεκτρονίων - οπών που δημιουργούνται προς τον ρυθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη [6].

Αυτός είναι ένας ορισμός, ο οποίος έχει άμεση σχέση με τη στιγμιαία απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος. Θεωρητικά η μέγιστη τιμή του είναι ίση με 1 που σημαίνει ότι η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι 100% αποδοτική, είναι όμως μια ιδανική περίπτωση στην οποία δεν πραγματοποιούνται επανασυνδέσεις των παραγόμενων ηλεκτρονίων και των οπών. Αντίθετα όταν οι τιμές της κβαντικής απόδοσης προσεγγίζουν το μηδέν, δεν επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, με αποτέλεσμα την επανασύνδεσή τους και την απόδοση θερμότητας στο περιβάλλον.

Η τιμή αυτή ενδέχεται να διαφοροποιείται και η διαφοροποίηση αυτή να εξαρτάται από:

- τη φύση του καταλύτη
- τις πειραματικές συνθήκες όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, η μάζα κ.ά.
- τη φύση της αντίδρασης που εξετάζεται

Έχουν βρεθεί τιμές που περιλαμβάνονται μεταξύ $10^{-2}\%$ έως και 70%. Η γνώση αυτής της παραμέτρου είναι καθοριστική και επιτρέπει σε κάποιον:

- i) να συγκρίνει την αποδοτικότητα διαφορετικών καταλυτών για την ίδια αντίδραση,
- ii) να εκτιμήσει το σχετικό βαθμό ευκολίας ή το βαθμό που βολεύει να γίνουν διαφορετικές αντιδράσεις και
- iii) να υπολογίζει την ενεργειακή απόδοση της διαδικασίας και το αντίστοιχο κόστος της.

Έχοντας σκοπό να βελτιωθεί η κβαντική απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων έχουν μελετηθεί διάφοροι τρόποι που σκοπό έχουν να εμποδίζουν την επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων οπών καθώς και να μετατοπίζουν το φάσμα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη προς το ορατό φάσμα της ακτινοβολίας.

1.8.7 Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου

Το μοριακό οξυγόνο αρχικά προσροφάται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Μετά όμως τη φωτοενεργοποίηση του καταλύτη η συγκέντρωση του μειώνεται λόγω της συμμετοχής του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Συνεπώς η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αυξάνεται με την παρουσία μοριακού οξυγόνου γιατί το οξυγόνο δρα ως παγίδα ηλεκτρονίων εμποδίζοντας έτσι την επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων - οπών [32]. Η επίδραση της πίεσης του οξυγόνου θα μπορούσε εύκολα να προσδιοριστεί σε αντιδράσεις αέριας φάσης.

Για παράδειγμα, στη μερική φωτοκαταλυτική οξείδωση των αλκανίων σε αλδεΐδες ή και κετόνες, διαπιστώθηκε ότι η τάξη του συστήματος της αντίδρασης του οξυγόνου ήταν μηδενική, υποδεικνύοντας μία συνολική κάλυψη της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη από το οξυγόνο.

Μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας (Photoconductivity) έδειξαν ότι το οξυγόνο ήταν προσροφημένο στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια ως ανιόν υπεροξειδίου (O_2^-). Αν το οξυγόνο παρέχεται κανονικά, μπορεί να υποθεθεί ότι η κάλυψη της επιφάνειας του διοξειδίου του τιτανίου είναι συνεχής και μπορεί να ενσωματωθεί σε φαινομενικά σταθερό ρυθμό ο οποίος είναι συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας και της κάλυψης του φωτοκαταλύτη από το οξυγόνο.

Οι ρίζες υδροξυλίου $\bullet OH$ είναι ο δεύτερος καλύτερος οξειδωτικός παράγοντας μετά το φθόριο (πίνακας 3). Κατά συνέπεια, αυτό το σύστημα είναι πολλά

υποσχόμενο για την εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης αφού είναι άμεσα συνδεδεμένο με τον καθαρισμό, την απολύμανση του νερού, την απομάκρυνση ρύπων από υδατικά λύματα καθώς και τον καθαρισμό του αέρα τόσο του εξωτερικού όσο και του εσωτερικού περιβάλλοντος.

Πίνακας 3: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών.

Οξειδωτικό Μέσο	Ηλεκτροχημικό Δυναμικό Οξείδωσης (EOP), V
Φθόριο F	3.06
Ρίζα υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$	2.80
Οξυγόνο (ατομικό) O	2.42
Όζον O ₃	2.08
Υπεροξειδίο του υδρογόνου H ₂ O ₂	1.78
MnO ₄	1.68
Υποχλωριώδες HClO	1.49
Χλώριο Cl ₂	1.36
Διοξειδίο του χλωρίου ClO ₂	1.27
Οξυγόνο (μοριακό) O ₂	1.23
Βρώμιο Br ₂	1.09

1.8.8 Η επίδραση της υγρασίας

Η επίδραση της υγρασίας στην ταχύτητα αποδόμησης ενός ρύπου συναντάται σε φωτοκαταλυτικά συστήματα αέριου - στερεού όπως π.χ. την αποδόμηση πτητικών οργανικών ουσιών. Στην περίπτωση του διοξειδίου του τιτανίου, τα μόρια του νερού προσροφώνται με χημικό δεσμό στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη με αποτέλεσμα την αύξηση των υδροξυλίων στην επιφάνειά του και συνεπώς την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Η απουσία της υγρασίας σε ορισμένους ρύπους, π.χ. τολουόλιο, φορμαλδεΰδη, βενζόλιο, μειώνει έντονα την ταχύτητα της αντίδρασης και δεν διασπώνται πλήρως. Παρατηρήθηκε επίσης ότι υψηλές τιμές υγρασίας παρεμποδίζουν τη φωτοκαταλυτική διαδικασία γιατί η υγρασία λειτουργεί ανταγωνιστικά κατά το στάδιο της προσρόφησης, με αποτέλεσμα η ενεργή καταλυτική επιφάνεια του φωτοκαταλύτη να καταλαμβάνεται από μόρια νερού και όχι του ρύπου [6, 15].

1.9 Φωτοκαταλύτες

Ο φωτοκαταλύτης στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται σε εκείνα τα στερεά υλικά τα οποία είναι ικανά να επιταχύνουν χημικές αντιδράσεις, παρουσία ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος, οι οποίοι όμως δεν συμμετέχουν στα προϊόντα της αντίδρασης και συνεπώς δεν καταναλώνονται. Συνήθως είναι ημιαγωγοί και σε πολλές εφαρμογές έχουν χρησιμοποιηθεί οι παρακάτω: TiO_2 , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS .

Κριτήρια τα οποία χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση ενός ημιαγωγού ως προς την συμμετοχή του στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι:

- Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο καθορίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για την ενεργοποίηση του, μια διεργασία κατά την οποία απορροφάται ένα φωτόνιο και δημιουργείται αντίστοιχα ένα ζεύγος ηλεκτρονίου οπής. Όταν ο ημιαγωγός έχει μικρό ενεργειακό χάσμα τότε μπορεί να αξιοποιεί μέρος τουλάχιστον της ορατής ακτινοβολίας ή και την υπεριώδη ακτινοβολία στο κοντινό υπεριώδες UV-A. Οι σχετικές θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας καθώς και το ενεργειακό χάσμα για κάθε έναν ημιαγωγό αποτελεί κριτήριο για το καθορισμό του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που μπορεί να τον διεγείρει.
- Οι θέσεις των ενεργειακών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε σχέση με το δυναμικό οξειδοαναγωγής των προσροφημένων μορίων στον ημιαγωγό. Αυτό το κριτήριο καθορίζει την σταθερότητα του ημιαγωγού κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης γιατί η ενέργεια οξειδοαναγωγής του ζεύγους $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\cdot$ πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στην περιοχή μεταξύ των δύο αυτών ζωνών [33].
- Να είναι βιολογικά και χημικά αδρανής και να μην είναι τοξικός. Πολλές πρακτικές εφαρμογές σχετίζονται με την αποδόμηση επικίνδυνων και τοξικών ρύπων, οι οποίοι είναι διαλυμένοι στον αέρα ή σε απόβλητα οι οποίοι είναι επικίνδυνοι ή τοξικοί, καθώς και με αντιμικροβιακή δράση. Συνεπώς ο φωτοκαταλύτης θα πρέπει να είναι ένα υλικό φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο και δεν θα έχει επιπλέον αρνητικές επιδράσεις.
- Να είναι σταθερός και να μη φωτοδιαβρώνεται. Όταν ο ημιαγωγός ακτινοβολείται στο φωτοαντιδραστήρα και βρίσκεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη δεν θα πρέπει να μεταβάλλονται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του. Να μην

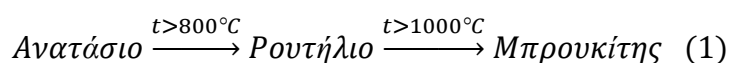
εμφανίζεται φωτοδιάβρωση του λόγω της παρουσίας των οπών οι οποίες μπορούν να οξειδώσουν την επιφάνεια του και ταυτόχρονα θα πρέπει οι οπές που δημιουργούνται να παγιδούνται γρήγορα από τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια του. Έτσι ώστε, να είναι φωτοκαταλυτικά ενεργός και να μην απενεργοποιείται για να μπορεί να ενεργοποιεί οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις χωρίς να απαιτείται συχνή αναγέννηση ή αντικατάσταση του.

- Να έχει υψηλή κβαντική απόδοση. Το μέγεθος αυτό αποτελεί ένα μέτρο σύγκρισης της αποδοτικότητας διαφορετικών ημιαγωγών για την ίδια αντίδραση ή διαφορετικών αντιδράσεων για τον ίδιο ημιαγωγό. Η τιμή της κβαντικής απόδοσης εξαρτάται από την φύση του ημιαγωγού, της φύσης της αντίδρασης που εξετάζεται καθώς και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται.
- Να είναι χαμηλού κόστους. Ένας ημιαγωγός ο οποίος χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης προκειμένου να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε πρακτικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας θα πρέπει να έχει μικρό κόστος για την αγορά και την εφαρμογή του. Σε αντίθετη περίπτωση η χρήση του θα περιορίζεται σε ερευνητικές μελέτες στο χώρο του εργαστηρίου.

1.10 Το οξείδιο του τιτανίου ως φωτοκαταλύτης (TiO₂)

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) είναι ένας φωτοκαταλύτης, ο οποίος έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές και έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές για την ετερογενή φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων [34].

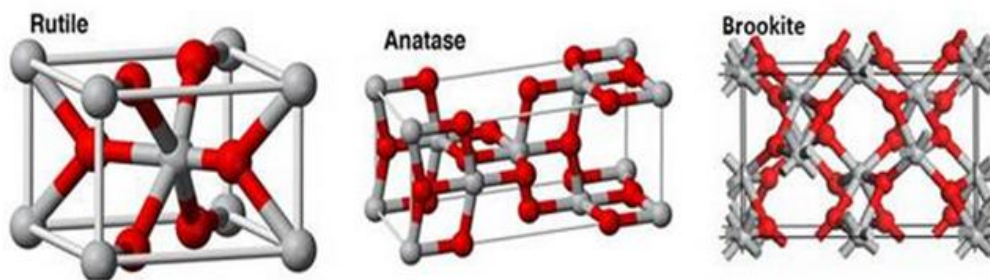
Είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου γεγονός που οφείλεται στις κενές θέσεις οξυγόνου που υπάρχουν στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Έχει τρεις κρυσταλλικές δομές: το ανατάσιο (anatase), το ρουτήλιο (rutile) οι οποίες είναι τετραγωνικής μορφής και τον μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Το ρουτήλιο είναι η πιο κοινή και η πιο γνωστή από τις τρεις κρυσταλλικές δομές και το ανατάσιο είναι η πιο σπάνια, έχουν όμως πολλές ίδιες ή παρόμοιες ιδιότητες όπως λάμψη, σκληρότητα και πυκνότητα. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 800°C, η κρυσταλλική δομή του ανατάσιου μετατρέπεται σε ρουτήλιο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (1) [35].



Πίνακας 4: Τα βασικά χαρακτηριστικά των κρυσταλλικών δομών του ρουτιλίου, του Ανατάσιου και του Μπρουκίτη.

Ιδιότητες	Ανατάσιο	Ρουτήλιο	Μπρουκίτης
Κρυσταλλικό σύστημα	Τετραγωνικό	Τετραγωνικό	Ορθορομβικό
Πυκνότητα	3.9 Kgr/m ³	4.2 Kgr/m ³	4.1 Kgr/m ³
Σημείο τήξης	Μετατρέπεται σε Ρουτήλιο όταν θ > 800°C	Μετατρέπεται σε μπρουκίτη όταν θ > 1000°C	1843°C
Ενεργειακό χάσμα	(3,23 eV)	3.02 (eV)	
Μήκος κύματος	388 nm	413nm	

Η πιο σταθερή του δομή είναι το ρουτήλιο, όμως αυτό που δίνει πιο ικανοποιητικά φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα σε χαμηλές θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C, είναι το ανατάσιο.



Εικόνα 20: Κρυσταλλικές δομές του ρουτιλίου, του ανατάσιου και του μπρουκίτη.



Εικόνα 21: Κρύσταλλοι του ρουτιλίου, του ανατάσιου και του μπρουκίτη αντίστοιχα.

Αυτή η διαφορά στην φωτοκαταλυτική απόδοση του ανατάσιου δικαιολογείται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της κάθε κρυσταλλικής του δομής, όπως είναι το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες και η ειδική επιφάνεια. Τα χαρακτηριστικά αυτά κυρίως καθορίζουν την παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων - οπών όταν αυτός διεγείρεται από την έκθεση του σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το ανατάσιο εξαιτίας της ισχυρότερης προσρόφησης των ριζών υδροξυλίων $\cdot\text{OH}$ και των ιόντων υδροξυλίου στην επιφάνεια του καθώς και του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών υπερτερεί σε σχέση με τους άλλους δύο τύπους του [34, 36].

Το ανατάσιο συνήθως αναμειγνύεται με ένα ποσοστό ρουτιλίου σε σταθερή αναλογία προκειμένου να μειωθεί το ποσοστό επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων οπών. Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται διάφορες εμπορικές μορφές του TiO_2 καθώς και τα βασικά τους χαρακτηριστικά.

Πίνακας 5: Διάφορες εμπορικές μορφές του TiO₂ και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

Καταλύτης TiO ₂	Κρυσταλλική μορφή	Μέγεθος μορίου(nm)	Επιφάνεια (m ² /g)	Εταιρεία
Degussa P 25	75:25 Ανατάσιο: Ρουτίλιο	21	50	Degussa AG
Millenium PC 500	Ανατάσιο	5-10	<300	Millenium Inorganic Chemicals
Millenium PC 50	Ανατάσιο	20-30	45-55	Millenium Inorganic Chemicals
Millenium PC 100	Ανατάσιο	15-25	80-100	Millenium Inorganic Chemicals
Millenium PC 105	Ανατάσιο	15-25	75-95	Millenium Inorganic Chemicals
Tronox AK1	Ανατάσιο	20	90	Kerr McGee Chemicals
Hombicat UV100	Ανατάσιο	5	<250	Sachtleben Chemie GmbH
Aldrich anatase	Ανατάσιο	15	190-290	Aldrich

Το ενεργειακό χάσμα του ανατάσιου είναι 3,23eV ενώ του ρουτηλίου είναι 3,02eV, κατά συνέπεια το «κατώφλι» του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφούν οι δύο αυτές δομές, είναι στα 388 nm και στα 413 nm αντίστοιχα [7, 37]. Στην εικόνα 10 διακρίνεται το φάσμα του ηλιακού φωτός, η περιοχή του ορατού φωτός καθώς και η περιοχή ισχύος την οποία μπορεί να απορροφήσει το διοξείδιο του τιτανίου με τη μορφή του ανατασίου.

Τα βασικά χαρακτηριστικά του διοξειδίου του τιτανίου είναι:

- Είναι ένα υλικό ευρέως διαθέσιμο, χαμηλού κόστους και δεν τίθεται θέμα εξάντλησης για τα επόμενα χρόνια.
- Δεν είναι τοξικό αλλά φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο.
- Είναι χημικά και βιολογικά αδρανές υλικό.
- Είναι σταθερό και ανθεκτικό υλικό ως προς τη διάβρωση και τη φωτοδιάβρωση.
- Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα υλικό που παραμένει σταθερό σε διάφορα χημικά περιβάλλοντα.

- Έχει κατάλληλη ειδική επιφάνεια. Η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη αυξάνεται πάρα πολύ όταν το μέγεθος των σωματιδίων του μειωθεί στην κλίμακα των νανομέτρων.
- Εναποτίθεται σχετικά εύκολα, ως λεπτό μεσοπορώδες υμένιο, με διάφορες τεχνικές, όπως Spin coating, sol-gel, Doctor Blade, CVD κ.α..
- Μπορεί να διεγερθεί είτε άμεσα μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας, είτε έμμεσα μέσω ορατής ακτινοβολίας με το μηχανισμό της φωτοευαισθητοποίησης.
- Έχει υψηλή κβαντική απόδοση.
- Μπορεί να αναγεννηθεί απαιτώντας λιγότερη επεξεργασία για την επανενεργοποίηση του μετά την αδρανοποίηση του φωτοκαταλύτη με αποτέλεσμα να είναι φθηνότερο στη χρήση του [46].

Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης του διοξειδίου του τιτανίου το οποίο επηρεάζει την απόδοσή του ως φωτοκαταλύτη είναι οι μεγάλες σχετικά τιμές του ενεργειακού του χάσματος με συνέπεια η ακτινοβολία η οποία μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό να ανήκει στο κοντινό υπεριώδες φάσμα (UV-A) και όχι στο ορατό, δηλαδή μόνο ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 3-6% από την ηλιακή ακτινοβολία η οποία φτάνει στη γη μπορεί να αξιοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη το διοξείδιο του τιτανίου.

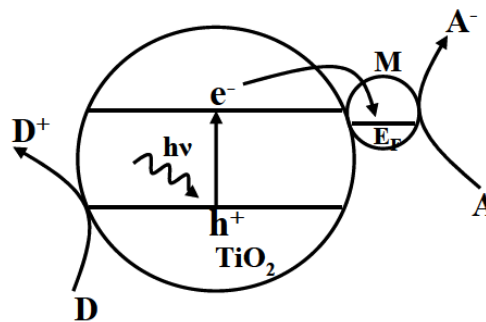
Ιδιαίτερο βάρος στη βιβλιογραφία έχει δοθεί στην εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης σε διάφορα είδη ρύπων και αποβλήτων όπως είναι τα χρώματα, οι κορεσμένοι και οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις, υποκατεστημένα αλογονοπαράγωγα (κυρίως χλωροπαράγωγα -ψυκτικά ρευστά), φυτοφάρμακα, αντιβιοτικά, πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), καθώς και ανόργανες ενώσεις. Μέχρι το 1999 είχαν μελετηθεί τουλάχιστον εξήντα οργανικές ενώσεις [12, 25] οι περισσότερες από τις οποίες σχετίζονται με το εσωτερικό περιβάλλον και την ποιότητα του αέρα σε αυτό. Στον πίνακα 6 διακρίνονται διάφορες εφαρμογές με τη χρήση του διοξειδίου του τιτανίου, τον ρύπο, τη φωτεινή πηγή που ακτινοβολούσε τον ημιαγωγό, καθώς και την δημοσίευση στην οποία περιγράφεται η κάθε μια εφαρμογή.

Πίνακας 6: Εφαρμογές του TiO₂ σε διάφορα φωτοκαταλυτικά συστήματα [5, 38, 39].

Φωτοδιασπώμενες ουσίες	Καταλύτης	Πηγή φωτός	Βιβλιογραφία
Αλειφατικές ενώσεις			
CHCl ₃	Degussa P-25	1000 W Xe	Choi and Hoffmann
CHBr ₃	Degussa P-25	1000 W Xe	Choi and Hoffmann
C ₂ Cl ₄	Degussa P-25	7 Λαμπτήρες 15 W UV	Turchi and Ollis
CHCl ₃	TiO ₂ (ανατάσης)	Ηλιακό φως	Ahmed and Ollis
Ανόργανες ενώσεις			
HgCl ₂	Degussa P-25	Εξομοιωμένο ηλιακό φως	Serpone et al
Αναγωγή από Cr(IV) σε Cr(III)	Degussa P-25	Λαμπτήρας υδραργύρου	Khalil et al
AgNO ₃	TiO ₂ (ανατάσης και ρουτήλιο)	400 W Λαμπτήρας υδραργύρου	Ohtani et al
CH ₃ HgCl	Degussa P-25	Εξομοιωμένο ηλιακό φως	Serpone et al
Αρωματικές ενώσεις			
C ₆ H ₆	Degussa P-25	7 Λαμπτήρες 15 W UV	Turchi and Ollis
C ₆ H ₅ Cl	TiO ₂ (ανατάσης)	UV Λαμπτήρες	Butler and Davis
C ₆ H ₅ NO	TiO ₂	1500 W Xe	Pelizzetti et al
Φωτοδιασπώμενες ουσίες			
C ₆ H ₅ OH	Degussa P-25	UV-B και UV-C 15 W	Matthews and McEvoy
C ₆ H ₅ OH	Degussa P-25	Ηλιακό φως	Yawalkar et al
Χρωστικές			
Reactive Black 5	Degussa P-25	15 W UV	Poulios and Tsachpinis
Reactive Yellow 17	Degussa P-25	Solar light	Neppolian et al
Solophenyl Green	Degussa P-25	3 W Λαμπτήρας υδραργύρου	Gomes da Silva et al
Φυτοφάρμακα			
Fenitrothion	Degussa P-25	UV Λαμπτήρες	Herrmann et al
Metalaxyl	Degussa P-25	UV Λαμπτήρες	Topalov et al
Οργανικές πτητικές ενώσεις			
Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες	TiO ₂	1000 W UV	Pillai and Sahle- Demessie
Ακετόνη και φορμαλδεΰδη	Degussa P-25 και TiO ₂	15 W UV	Yu et al

Έχουν ερευνηθεί τρόποι τροποποίησης των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) προκειμένου να μπορέσει να αξιοποιηθεί μεγαλύτερο μέρος του ορατού φάσματος καθώς και για να αυξηθεί η απόδοση του φωτοκαταλύτη. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι [5, 6, 12, 40, 41, 42]:

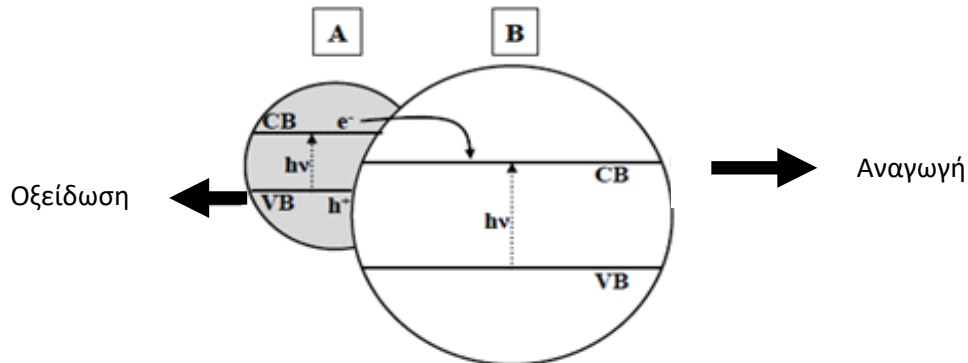
- Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων νησίδων ευγενών μετάλλων κυρίως Pt, Au, Pd, Ag [5]. Με την εναπόθεση σωματιδίων διαφόρων μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 βελτιώνεται σημαντικά η φωτοκαταλυτική του δράση διότι αυτά ενεργούν ως παγίδες των ηλεκτρονίων εμποδίζοντας τα να επανασυνδεθούν με τις οπές. Προϋπόθεση αποτελεί τα επίπεδα Fermi των μετάλλων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν να είναι χαμηλότερα από αυτό του διοξειδίου του τιτανίου, όπως διακρίνεται στην εικόνα 22.



Εικόνα 22: Η επαφή του TiO_2 με το μέταλλο και τη μεταφορά ηλεκτρονίου κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης.

- Η δημιουργία σύνθετων φωτοκαταλυτών από δύο διαφορετικούς ημιαγωγούς π.χ. από τους $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 , αποτελεί ένα αποτελεσματικό τρόπο για την αύξηση της απόδοσης μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας διαχωρίζοντας τους φορείς του φορτίου και τη διεπιφανική μεταφορά τους, αυξάνοντας και την απόκριση του φωτοκαταλύτη σε μεγαλύτερο μέρος του ορατού φάσματος [43]. Όταν ένα ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα όπως το διοξείδιο του τιτανίου είναι σε επαφή με έναν άλλο ημιαγωγό με μικρότερο ενεργειακό χάσμα και με αρνητικότερη τιμή της ζώνης αγωγιμότητας πραγματοποιείται ανταλλαγή φορέων φορτίου ανάμεσα στους ημιαγωγούς, όπου τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα προς τη ζώνη αγωγιμότητας του άλλου (εικόνα 23) [43, 44, 45, 46]. Για να είναι αποδοτική η παραπάνω διεργασία είναι απαραίτητο οι ημιαγωγοί να είναι σταθεροί και ανθεκτικοί στη φωτοδιάβρωση, καθώς και η ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα να βρίσκεται υψηλότερα από αυτή του άλλου ημιαγωγού και να είναι αρνητικότερη από την ενέργεια αναγωγής των ιόντων

υδρογόνου. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελούν οι σύνθετοι ημιαγωγοί CdS/TiO₂ [47, 39] και CdS/ZnS [48, 49].



Εικόνα 23: Η μεταφορά φορέων φορτίου κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία με τον ημιαγωγό μεγάλο ενεργειακού χάσματος B και τον A με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα.

- Φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του, έτσι ώστε να είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός μεγαλύτερου τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Ωστόσο μειονέκτημα αποτελεί η πιθανή ταυτόχρονη καταστροφή τόσο του ρύπου όσο και της χρωστικής ουσίας [50].
- Προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.ά. ή αμέταλλα στοιχεία όπως τα C, S, N, F, P με άμεσο στόχο την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του TiO₂ και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό μειώνοντας το ενεργειακό χάσμα, δημιουργώντας νέες ενεργειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του διοξειδίου του τιτανίου [5, 51]. Αν και το αποτέλεσμα είναι ελκυστικό, η διεργασία δεν είναι πάντα αποδοτική εξαιτίας της πιθανής επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων οπών σε σχέση με το καθαρό διοξείδιο του τιτανίου το οποίο ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία. Το μειονέκτημα αυτό αντιμετωπίζεται με συνδυασμό εμπλουτισμού της επιφάνειας του ημιαγωγού με μέταλλα ή την προσθήκη θυσιαζόμενων οργανικών ενώσεων ή και ηλεκτροδίων.

1.11 Ο σκοπός της εργασίας

Η φωτοκατάλυση σήμερα αποτελεί ένα πεδίο στο οποίο η επιστημονική κοινότητα αφιερώνει ένα πολύ μεγάλο αριθμό πειραματικών ερευνών. Μεγάλο μέρος αυτών των ερευνών συνδέεται με τη μελέτη του διοξειδίου του Τιτανίου (TiO_2) ως φωτοκαταλύτη. Η εφαρμογή της φωτοκατάλυσης στην αποδόμηση αέριων ρύπων έχει μελετηθεί σε μικρό σχετικά βαθμό σε σχέση με την οξείδωση υγρών ρύπων ή υδατικών διαλυμάτων. Ακόμα μικρότερος αριθμός από αυτές τις μελέτες προσανατολίζεται στη μελέτη της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς υλικών με βάση το τσιμέντο, ένα υλικό το οποίο κυριαρχεί στην δόμηση, αποτελώντας το βασικότερο υλικό στον κατασκευαστικό τομέα με ένα τεράστιο αριθμό επιφανειών από το υλικό αυτό να έχουν ήδη κατασκευαστεί ιδιαίτερα στις μεγάλες πόλεις.

Ωστόσο τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερο οι ερευνητές ασχολούνται με την έρευνα που συσχετίζεται με το φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, ένα μίγμα τσιμέντου με TiO_2 σε διάφορες αναλογίες. Μέρος του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας εστιάζει στην μελέτη του φωτοκαταλυτικού τσιμέντου προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του φωτοκαταλύτη (TiO_2) στην αποδόμηση ρύπων όπως είναι το μονοξειδίο του αζώτου.

Το αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η μελέτη, η ανάπτυξη και η κατασκευή ενός συστήματος ελέγχου που θα βασίζεται στο πρότυπο ISO-22197-1:2007(E), το οποίο θα μπορεί να παρακολουθεί την ικανότητα οξείδωσης του μονοξειδίου του αζώτου (NO) πάνω σε ενεργές φωτοκαταλυτικές επιφάνειες μεταβάλλοντας ορισμένες παραμέτρους κάθε φορά όπως π.χ. την ένταση της ακτινοβολίας, το φωτοκαταλύτη, τη συγκέντρωση του ρύπου, τη σχετική υγρασία, την παροχή του ρύπου που είναι ανάλογη της ταχύτητας ροής του μείγματος με το ρύπο πάνω στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια, τη διαδικασία κατασκευής της επίστρωσης, τα διαφορετικά υλικά των υποστρωμάτων και μεταβλητό πάχος τόσο του λεπτού υμενίου όσο και του πάχους του δοκιμίου.

Αρχικά μελετώνται οι απαιτήσεις του προτύπου, στη συνέχεια σχεδιάζεται και τέλος κατασκευάζεται ο φωτοαντιδραστήρας σύμφωνα με το πρότυπο τόσο ως προς τη μορφή, τις διαστάσεις όσο και τα υλικά κατασκευής των διαφόρων τμημάτων του, έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις του προτύπου.

Παράλληλα παρασκευάζονται δοκίμια με επιστρώσεις λεπτών υμενίων από φωτοκαταλύτες με διαφορετικές τεχνικές εναπόθεσης και μεταβλητού πάχους λεπτού υμενίου. Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική ικανότητα δοκιμίων παρασκευασμένων από

πάστα τσιμέντου, διαφορετικών αναλογιών ανάμιξης από γκρι τσιμέντο χωρίς την προσθήκη φωτοκαταλύτη στην αρχή και την συνέχεια την ανάμιξη του με διάφορες περιεκτικότητες έως και 10%κ.β.. Στο δοκίμιο με την μέγιστη απόδοση μελετήθηκε επιπλέον η φωτοκαταλυτική του ικανότητα προσθέτοντας κατά την παρασκευή του στο μίγμα ρητίνη σε δύο διαφορετικές αναλογίες. Μελετήθηκε επίσης η φωτοκαταλυτική ικανότητα δοκιμίων παρασκευασμένων με ψεκασμό υδαρούς μίγματος απιονισμένου νερού με αερογράφο πάνω σε κεραμικά πλακίδια.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφεται στο πρότυπο και από την επεξεργασία των δεδομένων που προκύπτουν από κάθε δοκιμή αξιολογείται η απόδοση των φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκρίνονται με αυτά άλλων αντίστοιχων δημοσιευμένων μελετών.

2. Η ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

2.1. Μέθοδοι αξιολόγησης φωτοκαταλυτικής απόδοσης

Στα συμπεράσματα του project 1134- RP της Ashrae [5, 25] αναφέρεται ότι οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες που είχαν χρησιμοποιηθεί μέχρι τότε ήταν οξειδία μετάλλων, κυρίως διοξείδιο του τιτανίου ή υλικά βασισμένα σε αυτό, το διοξείδιο του ζirkονίου καθώς και το οξείδιο του ψευδαργύρου. Αυτά όμως έχουν ενεργειακά χάσματα που απαιτούν υπεριώδη ακτινοβολία UV-A για την ενεργοποίησή τους. Οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες ήταν φτιαγμένοι από εμπορικής μορφής διοξείδιο του τιτανίου το οποίο είχε εναποτεθεί ως λεπτό υμένιο πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα με διαφορετική τεχνική και διαφορετικά πάχη.

Αναφέρεται ακόμα ότι ο μηχανισμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων αποδόμησης των ρύπων κυριαρχείται από τη δράση των ριζών υδροξυλίου. Καταγράφηκαν επίσης διαφορετικοί τύποι φωτοαντιδραστήρων με ορισμένους από αυτούς να υπόσχονται και μειωμένη πτώση πίεσης κατά τη ροή του ρευστού μέσα από αυτούς. Το φάσμα εκπομπής και η ισχύς των φωτεινών πηγών με τις οποίες ακτινοβολήθηκε η φωτοκαταλυτική επιφάνεια είχε σημαντική επίδραση στη αποδόμηση των ρύπων. Ως φωτεινές πηγές κυριαρχούσαν οι λαμπτήρες χαμηλής και μεσαίας πίεσης ατμών υδραργύρου. Αναφέρεται ακόμα ότι αν και η ένταση της ακτινοβολίας που προέρχεται από λαμπτήρες χαμηλής πίεσης υδραργύρου μειώνεται σημαντικά από τη συνεχή λειτουργία τους εντούτοις χρησιμοποιούνται σε εμπορικές εφαρμογές εξαιτίας της διαθεσιμότητάς τους και της οικονομικής τους τιμής.

Σχετικά με τη διάρκεια ζωής του φωτοκαταλύτη διαπιστώθηκε ότι οι φωτοκαταλύτες εμφανίζουν κορεσμό και απενεργοποιούνται δηλαδή με πολλούς ρύπους όπως το διοξείδιο του άνθρακα, την αιθανόλη, το τολουόλιο, το βενζόλιο κ.ά.. Σε γενικές γραμμές και σύμφωνα πάντα με τα αποτελέσματα μιας σειράς μελετών έχει παρατηρηθεί ότι η δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη μειώνεται με το χρόνο, απαιτώντας την εφαρμογή ενεργειών για την αναγέννηση του, δηλαδή τον καθαρισμό και την πλήρη ανάκτησή της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης. Ως αίτια της αδρανοποίησης του φωτοκαταλύτη αναφέρονται ο σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων, παραπροϊόντων ακόμη και προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

Η διαδικασία της αναγέννησης περιλαμβάνει την έκθεση του φωτοκαταλύτη σε ρεύμα αέρα περιβάλλοντος με ταυτόχρονη ακτινοβολία του από υπεριώδες φως για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα ή εναλλακτικά το ξέπλυμα της επιφάνειας του με νερό.

Διαπιστώνεται ότι σε κάθε μια από αυτές τις αναφορές έχει χρησιμοποιηθεί ένας διαφορετικός φωτοαντιδραστήρας καθώς και μια διαφορετική διαδικασία με την οποία γίνονται οι δοκιμές και αξιολογείται η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με αποτέλεσμα να μην μπορούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις διαφορετικές μελέτες να συγκριθούν και να αξιολογηθούν. Καταλήγει έτσι στο συμπέρασμα ότι είναι επιτακτική η ανάγκη να αναπτυχθεί μια τυποποιημένη μέθοδος ελέγχου της φωτοκαταλυτικής απόδοσης έτσι ώστε να μπορούν να συγκριθούν με αξιόπιστο τρόπο τα αποτελέσματα που προκύπτουν από διαφορετικές μελέτες καθώς και η απόδοση των φωτοκαταλυτών όπως και των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων. Λίγα χρόνια αργότερα δημιουργήθηκε το πρότυπο ISO 22197-1:2007(E) που περιγράφει μια διάταξη και μια διαδικασία αξιολόγησης της αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου (NO) [52].

2.2. Το πρότυπο ISO 22197-1:2007(E) για την αποδόμηση του οξειδίου του αζώτου (NO)

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης της αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου (NO) περιγράφεται στο πρότυπο ISO 22197-1:2007(E) [52]. Η μέθοδος αυτή περιγράφει τη διαδικασία αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από φωτοκαταλυτικά υλικά μέσω της συνεχούς έκθεσης του φωτοκαταλυτικού δοκιμίου και του ρύπου σε υπεριώδη ακτινοβολία. Με τη χρήση του προτύπου αυτού μπορούν να χρησιμοποιηθούν φωτοκαταλύτες σε διαφορετική μορφή. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για φωτοκαταλυτικά υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό του αέρα και όχι για τον καθορισμό άλλων ιδιοτήτων των φωτοκαταλυτικών υλικών όπως η αποδόμηση των ρύπων στο νερό, η αυτοκαθαριστική ή η αντιθαμβωτική και αντιβακτηριδιακή τους δράση. Στο πρότυπο ISO 22197-1:2007(E) περιγράφεται μια τυποποιημένη μέθοδος για τον έλεγχο της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας καθορίζοντας τη μορφή και τις κύριες διαστάσεις του φωτοαντιδραστήρα, τη μορφή και τις διαστάσεις του δοκιμίου, τη διαδικασία που ακολουθείται για την εκτέλεση της δοκιμής, την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων καθώς και τη σύνταξη αναφοράς της δοκιμής.

Η δοκιμή γίνεται χρησιμοποιώντας δοκίμια τα οποία περιέχουν φωτοκαταλυτικά υλικά ή έχουν φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις στην επιφάνεια τους κατασκευασμένες από ημιαγώγιμα υλικά, κυρίως οξειδία μετάλλων όπως είναι το διοξείδιο του τιτανίου, το οξείδιο του ψευδαργύρου ή άλλα κεραμικά υλικά. Αυτό το μέρος του προτύπου δεν εφαρμόζεται για φωτοκαταλυτικά υλικά με μορφή σκόνης ή κόκκων.

2.3.Πρότυπα πάνω στα οποία έχει βασιστεί το πρότυπο ISO-22197-1:2007(E).

Για την εφαρμογή του συγκεκριμένου πρότυπου και την πραγματοποίηση των δοκιμών απαιτείται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται καθώς και οι διαδικασίες που ακολουθούνται να συμμορφώνονται με τα παρακάτω πρότυπα:

ISO 31-0:1992, Μεγέθη και μονάδες- μέρος 0: γενικές αρχές

ISO 4677-1:1985, Ατμόσφαιρες και έλεγχος - καθορισμός της σχετικής υγρασίας

ISO 4892-1: Πλαστικά μέθοδοι έκθεσης σε πηγές φωτός του εργαστηρίου - μέρος 1: γενική καθοδήγηση

ISO 4892-3:2006, Πλαστικά μέθοδοι έκθεσης σε πηγές φωτός του εργαστηρίου - μέρος 3: λαμπτήρες φθορισμού UV

ISO 5725-2:1994, Ακρίβεια (αξιοπιστία και ακρίβεια) των μεθόδων μέτρησης και των αποτελεσμάτων. Μέρος 2: βασικές μέθοδοι για τον καθορισμό της επαναληψιμότητας και της ικανότητας αναπαραγωγής της πρότυπης μεθόδου μέτρησης.

ISO 6145-7:2001: Ανάλυση αερίων- προετοιμασία των αερίων μιγμάτων για βαθμονόμηση χρησιμοποιώντας δυναμικές ογκομετρικές μεθόδους - μέρος 7:

ISO 7996:1985: Αέρας περιβάλλοντος - καθορισμός της συγκέντρωσης μάζας των οξειδίων του αζώτου - μέθοδος χημειοφωταύγειας.

ISO 10304-1: Ποιότητα νερού - καθορισμός των διαλυμένων ανιόντων μέσω υγρής χρωματογραφίας ιόντων - μέρος 1 καθορισμός βρωμιούχου άλατος, νιτρικού άλατος, νιτρώδη και νιτρικά, το φωσφορικό και νιτρικό άλας.

ISO 10523:1994, Ποιότητα νερού - καθορισμός του pH.

ISO/IEC 17025:2005, Γενικές απαιτήσεις για την ικανότητα ελέγχου και βαθμονόμησης των εργαστηρίων.

2.3.1. Αποσαφήνιση όρων

φωτοκαταλύτης - photocatalyst: Ουσία η οποία εμφανίζει μία ή περισσότερες λειτουργίες οξειδωσης ή αναγωγής όταν φωτοβολείται, περιλαμβάνοντας την αποδόμηση και την απομάκρυνση ρύπων από τον αέρα και το νερό, την απομάκρυνση οσμών, την αντιβακτηριδιακή δράση, την αντιθαμβωτική δράση καθώς και τον αυτοκαθαρισμό επιφανειών.

φωτοκαταλυτικό υλικό - photocatalytic materials: υλικό μέσα στο οποίο ή πάνω του έχει τοποθετηθεί ο φωτοκαταλύτης μέσω επίστρωσης, ανάμιξης, διαποτισμού κ.α.. Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή κτιρίων, δρόμων προκειμένου να επιτευχθούν οι παραπάνω λειτουργίες.

καθαρός αέρας - zero-calibration gas: αέρας ο οποίος δεν περιέχει ρύπους δηλαδή η συγκέντρωσή τους να είναι μικρότερη από $10^{-8} L/L$. Ο αέρας αυτός μπορεί να προκύψει από τον καθαρισμό του αέρα του χώρου χρησιμοποιώντας κατάλληλη εργαστηριακή διάταξη για τον καθαρισμό του ή να γίνει προμήθεια του σε φιάλες.

πρότυπο αέριο - standard gas: διαλυμένα αέρια με γνωστές συγκεντρώσεις που είναι πιστοποιημένα και παρέχονται σε φιάλες.

μίγμα με τον αέριο ρύπο - test gas: μίγμα του αέρα και των ρύπων με γνωστή συγκέντρωση από το πρότυπο αέριο και τον καθαρό αέρα για να χρησιμοποιηθεί για την εκτέλεση του ελέγχου των φωτοκαταλυτικών υλικών.

purified water - αποσταγμένο/ απιονισμένο νερό: το νερό που χρησιμοποιείται για την έκπλυση των δοκιμών με αγωγιμότητα μικρότερη από $1 \mu S/m^2$ και έχει προκύψει από απόσταξη ή από επεξεργασία με ρητίνες ανταλλαγής ιόντων.

2.3.2. Σύμβολα

Τα σύμβολα που χρησιμοποιούνται στο συγκεκριμένο πρότυπο είναι:

f : ροή αέρα σε κανονικές συνθήκες (0°C, 101,3kPa, ξηρός αέρας) σε l/min

φ_{NO} : κλάσμα όγκου του μονοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του αντιδραστήρα σε μl/l

φ_{NO_i} : κλάσμα όγκου του μονοξειδίου του αζώτου στην είσοδο του φωτοαντιδραστήρα σε μl/l

φ_{NO_2} : κλάσμα όγκου του διοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του αντιδραστήρα σε μl/l

φ_{NO_x} : κλάσμα όγκου των οξειδίων του αζώτου ($\varphi_{NO} + \varphi_{NO_2}$) στην έξοδο του αντιδραστήρα σε μl/l

ρ_{NO_2-} : συγκέντρωση νιτρωδών ιόντων από την έκπλυση του δοκιμίου μετά το τέλος της δοκιμής σε mg/l

ρ_{NO_3-} : συγκέντρωση νιτρικών ιόντων από την έκπλυση του δοκιμίου μετά το τέλος της δοκιμής σε mg/l

t : χρόνος προσρόφησης, απομάκρυνσης ή εκρόφησης σε min

n_{ads} : το ποσό του NO_x που προσροφάται από το δοκίμιο σε μmol

n_{des} : το ποσό του NO_x που εκροφάται από το δοκίμιο σε μmol

n_{NO} : το ποσό του NO που απομακρύνεται από το δοκίμιο σε μmol

n_{NO_2} : το ποσό του NO_2 που απομακρύνεται από το δοκίμιο σε μmol

n_{NO_x} : το ποσό των NO_x που απομακρύνεται από το δοκίμιο σε μmol

n_w : το ποσό του αζώτου που έχει εκπλυθεί από το δοκίμιο σε μmol (w_1, w_2 , είναι τα ποσά της πρώτης και δεύτερης έκπλυσης).

V_w : ο όγκος του συλλεγμένου ξεπλύματος σε ml (w_1, w_2 , είναι τα ποσά της πρώτης και δεύτερης έκπλυσης).

η_w : το κλάσμα ανάκτησης του αζώτου.

2.3.3. Η Βασική αρχή

Το πρώτο μέρος του προτύπου ISO 22197 αφορά στην ανάπτυξη, την σύγκριση, τον ποσοτικό προσδιορισμό, το χαρακτηρισμό, την αξιοπιστία και τη συλλογή δεδομένων για τα φωτοκαταλυτικά υλικά. Η μέθοδος που περιγράφεται χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί και να αναλυθεί η απόδοση φωτοκαταλυτικών υλικών, όπως του διοξειδίου του τιτανίου ή άλλων κεραμικών υλικών για τον καθαρισμό του αέρα. Με αποτέλεσμα να εξάγονται συγκρίσιμα αποτελέσματα που θα προκύπτουν από τις δοκιμές μέσω της έκθεσης του φωτοκαταλυτικού υλικού σε ρύπο όταν αυτό θα ακτινοβολείται από υπεριώδεις φως. Το μονοξείδιο του αζώτου έχει επιλεγεί ως ένας τυπικός ρύπος, ο οποίος δίνει μη πτητικές ενώσεις πάνω στο φωτοκαταλύτη. Το δοκίμιο με το φωτοκαταλύτη τοποθετείται σε ένα φωτοαντιδραστήρα ροής, η φωτοκαταλυτική επιφάνεια ενεργοποιείται με την ακτινοβολία του από πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας UVA, προσροφά και οξειδώνει το μονοξείδιο του αζώτου NO προκειμένου να σχηματιστεί νιτρικό οξύ ή νιτρικό άλας στην επιφάνεια του. Ένα μέρος του ρύπου μετατρέπεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂) πάνω στο φωτοκαταλύτη. Η απόδοση της αποδόμησης του ρύπου κατά τη διεργασία της φωτοκατάλυσης καθορίζεται υπολογίζοντας το καθαρό ποσό των οξειδίων του αζώτου που απομακρύνεται

$$(NO_x) = (NO \text{ που απομακρύνεται}) - (NO_2 \text{ που σχηματίστηκε}).$$

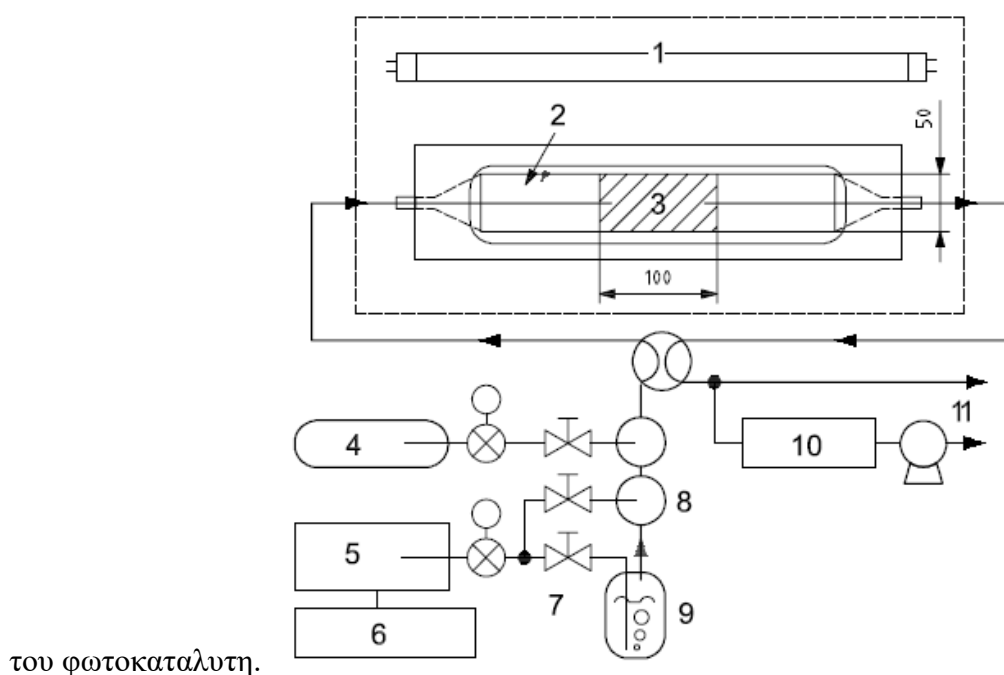
Η απλή προσρόφηση και εκρόφηση του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από τη φωτοκαταλυτική επίστρωση η οποία δεν οφείλεται στη διεργασία της φωτοκατάλυσης αξιολογείται από έλεγχο, ο οποίος γίνεται χωρίς την ακτινοβολία του δοκιμίου. Αν και η φωτοκαταλυτική απόδοση του φωτοκαταλύτη μειώνεται από τη συσσώρευση των προϊόντων των αντιδράσεων στην επιφάνεια του, αυτή αποκαθίσταται με τη διαδικασία της αναγέννησης. Το τεστ της έκπλυσης παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα της αναγέννησης της φωτοκαταλυτικής επίστρωσης.

2.3.4. Η συσκευή

Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η διάταξη του φωτοαντιδραστήρα και προδιαγράφεται όλος ο απαραίτητος εξοπλισμός για την εκτέλεση της δοκιμής.

2.3.4.1. Ο εξοπλισμός ελέγχου

Η διάταξη που χρησιμοποιείται επιτρέπει να εξεταστεί η ικανότητα διαφόρων φωτοκαταλυτικών υλικών στην αποδόμηση ρύπων μέσω της συνεχούς ροής του φέροντος αερίου, παρέχοντας ταυτόχρονα φώτο-ακτινοβολή για την ενεργοποίηση



του φωτοκαταλυτη.

Οι διαστάσεις είναι σε χιλιοστά,

- | | | | |
|--------------------------------|--------------------|------------------------|-------------------|
| 1. φωτεινή πηγή | 2. οπτικό παράθυρο | 3. το δοκίμιο | 4. ο αέριος ρύπος |
| 5. σύστημα καθαρισμού του αέρα | 6. συμπιεστής αέρα | 7. ελεγκτές ροής μάζας | 8. μίκτες αερίων |
| 9. υγραντήρας | 10. αναλυτής | 11. έξοδος αερίων | |

Εικόνα 24: Η πειραματική διάταξη και ο απαραίτητος εξοπλισμός ελέγχου

Η διάταξη αποτελείται από την παροχή του φέροντος αερίου ελέγχου, το φωτοαντιδραστήρα, μια πηγή φωτός και τον εξοπλισμό μέτρησης της συγκέντρωσης των ρύπων. Επειδή πρόκειται να ελεγχθούν και να μετρηθούν μικρές συγκεντρώσεις ρύπων, η διάταξη πρέπει να κατασκευαστεί από υλικά που προσροφούν πολύ λίγο τους ρύπους, καθώς και να αντέχουν στην έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Παράδειγμα τέτοιων υλικών είναι η ακρυλική ρητίνη, ο ανοξειδωτος χάλυβας, το γυαλί και πλαστικά όπως π.χ. το τεφλόν. Η διάταξη που αποτελεί παράδειγμα ενός τέτοιου συστήματος ελέγχου διακρίνεται στην εικόνα 24.

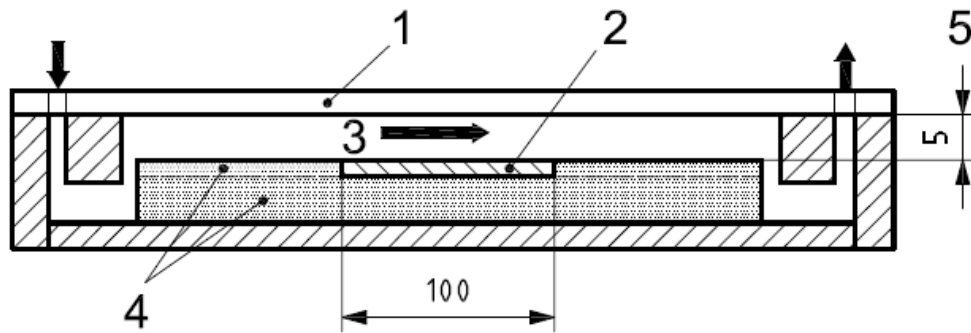
2.3.4.2. Η παροχή του μίγματος αερίων με τον ρύπο

Το μίγμα με το φέρον αέριο παρέχει αέρα στον οποίο έχουν διαλυθεί ρύποι σε καθορισμένη συγκέντρωση, θερμοκρασία και σχετική υγρασία, το οποίο παρέχεται αδιάλειπτα προς το φωτοαντιδραστήρα. Περιλαμβάνει τους ρυθμιστές ροής, έναν υγραντήρα, μείκτες αερίων κ.λπ.. Στην ονομαστική παροχή κάθε αερίου επιτρέπεται απόκλιση της τάξης του 5%, η οποία επιτυγχάνεται εύκολα χρησιμοποιώντας θερμικούς ελεγκτές ροής μάζας. Η απόκλιση αυτή επιτυγχάνεται γνωρίζοντας την παροχή του αερίου και τη θερμοκρασία του σύμφωνα με το πρότυπο ISO 6145-7. Τυπικές ονομαστικές ικανότητες των ελεγκτών ροής μάζας του ρύπου, ξηρού αέρα και υγρού αέρα πρέπει να είναι: 0,1 L/min, 2,0 L/min, 2,0 L/min αντίστοιχα. Το NO συνήθως αναμιγνύεται στη φιάλη με άζωτο και το κλάσμα όγκου του στη φιάλη είναι $30 - 100 \cdot 10^{-6} L/L$ γιατί όταν αυτό αναμιχθεί με καθαρό αέρα η οξειδωση του σε NO₂ είναι σημαντική αν βρίσκεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

2.3.4.3. Ο Φωτοαντιδραστήρας

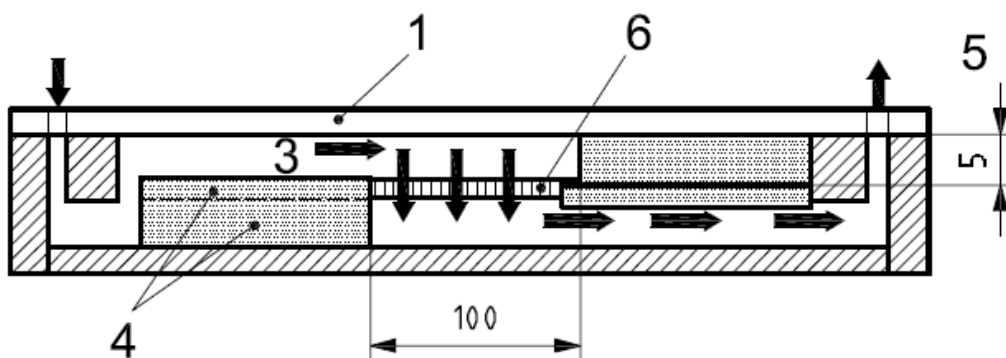
Ο φωτοαντιδραστήρας υποδέχεται ένα επίπεδο δοκίμιο μήκους 100 mm και πλάτους 50mm, του οποίου η επιφάνεια είναι παράλληλη σε ένα οπτικό παράθυρο για την ακτινοβόληση του φωτοκαταλύτη από τη φωτεινή πηγή. Το δοκίμιο με τον φωτοκαταλύτη μπορεί να έχει δύο μορφές: η μία είναι επίπεδη (σχήμα 2α) και η άλλη της μορφής φίλτρου (honeycomb) (σχήμα 2β της εικόνας 25). Για κάθε ένα τύπο δοκιμίου χρησιμοποιείται και ο αντίστοιχος φωτοαντιδραστήρας.

Ανάμεσα στην επιφάνεια του δοκιμίου με το φωτοκαταλύτη και το οπτικό παράθυρο πρέπει να υπάρχει στρώμα αέρα πάχους 5 mm με απόκλιση μισό χιλιοστό. Μέσα από αυτό το κενό των 5 mm μεταξύ του οπτικού παραθύρου και του φωτοκαταλύτη, το οποίο θα ρυθμίζεται με ακρίβεια, θα πρέπει να περνά το αέριο ελέγχου. Το οπτικό παράθυρο πρέπει να είναι κατασκευασμένο από γυαλί borosilicate ή Quartz, τα οποία απορροφούν το ελάχιστο δυνατόν σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300 ($\lambda \geq 300-400\text{nm}$).



a) For flat test pieces

α) Η διάταξη για επίπεδα δοκίμια



b) For honeycomb filters

β) Η διάταξη για δοκίμια τύπου φίλτρου

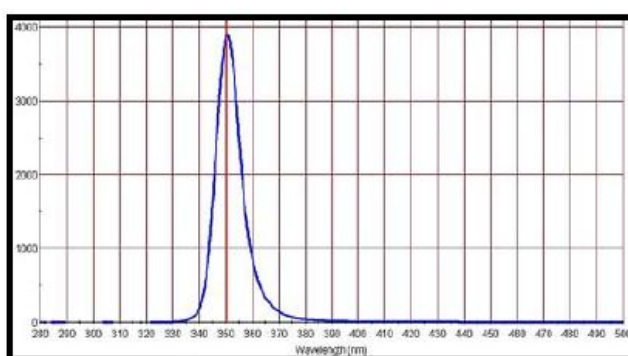
1. οπτικό παράθυρο	2. επίπεδο δοκίμιο	3. το αέριο με το ρύπο
4. σύστημα ρύθμισης του ύψους	5. το πάχος του στρώματος αέρα	6. δοκίμιο τύπου φίλτρου

Εικόνα 25: Η διάταξη του φωτοαντιδραστήρα σε τομή, α) για επίπεδα δοκίμια και β) για δοκίμια μορφής φίλτρου.

2.3.4.4. Η φωτεινή πηγή

Η φωτεινή πηγή πρέπει να ακτινοβολεί στο κοντινό υπεριώδες UV-A στην περιοχή μήκους κύματος 300nm έως 400nm. Κατάλληλοι είναι οι λαμπτήρες φθορισμού black light (BL) και οι black light blue (BLB) με μέγιστη κορυφή στο φάσμα εκπομπής τους στα 351nm όπως καθορίζεται στο ISO4892-3 (εικόνα 26), καθώς και λαμπτήρες xenon οι οποίοι όμως πρέπει να είναι εφοδιασμένοι με οπτικό φίλτρο το οποίο δεν

επιτρέπει την εκπομπή ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από 300nm και πάνω από 400nm. Επίσης το δοκίμιο θα πρέπει να ακτινοβολείται ομοιόμορφα μέσα από το οπτικό παράθυρο. Στην περίπτωση χρησιμοποίησης του δοκιμίου μορφής φίλτρου (honeycomb), αυτό θα πρέπει να ακτινοβολείται μόνο από τη μία πλευρά του. Όταν η φωτεινή πηγή είναι απαραίτητο να ζεσταθεί αρχικά μέχρι να σταθεροποιηθεί η τιμή της έντασης της και πρέπει να συνοδεύεται από ένα διάφραγμα με τη χρήση του οποίου ο φωτοκαταλύτης θα παραμένει στο σκοτάδι έως ότου να ζεσταθεί ο λαμπτήρας και να σταθεροποιηθεί η τιμή της έντασης της ακτινοβολίας του.



Εικόνα 26: Το απαιτούμενο φάσμα εκπομπής της φωτεινής πηγής σύμφωνα με το πρότυπο.

Η απόσταση ανάμεσα στη φωτεινή πηγή και τον αντιδραστήρα θα πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε η ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη στην περιοχή μήκους κύματος από 300nm έως 400nm να είναι 10W/m^2 και να μην υπάρχει απόκλιση στην τιμή της πάνω στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια μεγαλύτερη του 5%. Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV-A) πρέπει να μετρηθεί με ένα όργανο το οποίο να συμμορφώνεται με το πρότυπο ISO4892-1. Εάν είναι απαραίτητο ο αντιδραστήρας θα πρέπει να προστατεύεται από το εξωτερικό φώς.

2.3.4.5. Αναλυτής ρύπων

Για τον ακριβή καθορισμό της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου NO_x πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας αναλυτής χημειοφωταύγειας όπως καθορίζεται από το ISO 7996 ή άλλο ισοδύναμο. Ο αναλυτής πρέπει να έχει βαθμονομηθεί, οι διαδικασίες της βαθμονόμησης γίνονται σε τακτά χρονικά διαστήματα, μετά τη συντήρηση ή την επισκευή του και βασίζεται στη διαβίβαση μέσω του οργάνου αερίου με γνωστή συγκέντρωση του μετρούμενου ρύπου, αντίστοιχη με την περιοχή τιμών που πρόκειται να μετρηθούν. Ένας ιοντικός χρωματογράφος όπως προδιαγράφεται στο

ISO 10304-1 ή ισοδύναμος θα πρέπει να χρησιμοποιείται για την ανάλυση των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων στα δείγματα του νερού έκπλυσης.

2.3.5. Δοκίμιο ελέγχου

Το δοκίμιο με την φωτοκαταλυτική επίστρωση θα πρέπει να είναι επίπεδο και να έχει διαστάσεις πλάτους $49,5 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ και μήκους $99,5 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$. Μπορεί να κοπεί σε αυτές τις διαστάσεις από ένα μεγαλύτερο κομμάτι ή να έχει κοπεί ένα υπόστρωμα σε αυτές τις διαστάσεις και στη συνέχεια να γίνει η φωτοκαταλυτική επίστρωση. Το ιδανικό πάχος του δοκιμίου θα πρέπει να είναι 5 mm προκειμένου να περιοριστεί η φωτοκαταλυτική συνεισφορά από τις πλαϊνές του πλευρές. Αν το πάχος του δοκιμίου που πρόκειται να ελεγχθεί είναι μεγαλύτερο τότε οι πλαϊνές πλευρές θα πρέπει να μονωθούν με ένα αδρανές υλικό πριν τον έλεγχο. Αντίστοιχες είναι οι απαιτήσεις για τα δοκίμια της μορφής φίλτρου (honeycomb).

2.3.6. Η διαδικασία ελέγχου της φωτοκαταλυτικής απόδοσης

Για την εκτέλεση της δοκιμής θα πρέπει να ακολουθηθούν τα παρακάτω διαδοχικά στάδια τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια:

- Η προετοιμασία του δοκιμίου.
- Η διαδικασία της δοκιμής αποδόμησης του ρύπου.
- Η διαδικασία έκπλυσης του δοκιμίου.
- Η επεξεργασία των δεδομένων και οι απαραίτητοι υπολογισμοί.
- Η σύνταξη της αναφοράς της δοκιμής.

2.3.6.1. Η προετοιμασία του δοκιμίου

Η διαδικασία της προετοιμασίας του δοκιμίου περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Στο πρώτο γίνεται η αφαίρεση των οργανικών υλικών που παραμένουν στην επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολώντας το.
- Στη συνέχεια αυτό ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και
- Τέλος στεγνώνεται θερμαίνοντας το μέχρι τους 110°C .

Αμέσως μετά μπορεί να πραγματοποιηθεί η δοκιμή.

2.3.6.2. Απομάκρυνση του οργανικού υλικού

Προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα οργανικού υλικού από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, το δοκίμιο ακτινοβολείται τουλάχιστον για 5 ώρες με τη λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας. Για να αποδομηθεί το υπολειμματικό οργανικό

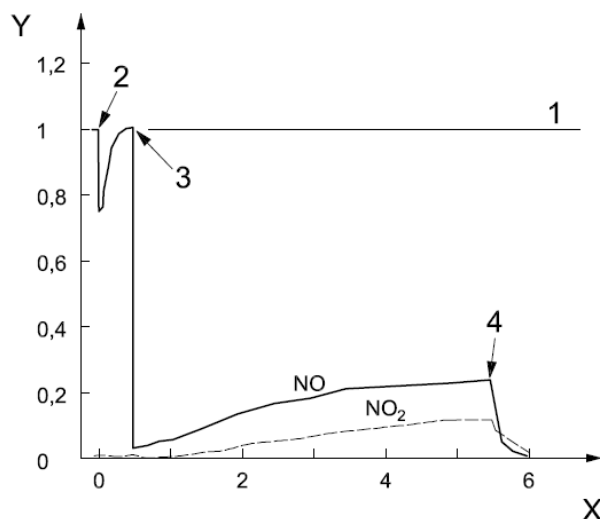
υλικό από την επιφάνεια του δοκιμίου, η ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια του δείγματος πρέπει να είναι αρκετά υψηλή έτσι ώστε να επιτευχθεί η πλήρης αποδόμηση του οργανικού υλικού. Η τιμή της έντασης της ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια του ρύπου θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 10W/m^2 .

2.3.6.3. Ξέπλυμα με νερό

Στη συνέχεια ακολουθεί το ξέπλυμα του δοκιμίου. Το δοκίμιο πρέπει να βυθιστεί μέσα σε απιονισμένο νερό για 2 ώρες ή περισσότερο ενώ στη συνέχεια απομακρύνεται για να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια μπορεί να ζεσταθεί για να στεγνώσει, όμως η θερμοκρασία του δεν θα πρέπει να υπερβεί τους 110°C προκειμένου να μην υπάρξουν φυσικές ή χημικές αλλαγές στο δοκίμιο. Το δοκίμιο θα έχει στεγνώσει όταν η τιμή της μάζας του έχει αποκτήσει σταθερή τιμή. Η μέθοδος στεγνώματος και οποιεσδήποτε παρατηρήσεις όπως η παρουσία ιζήματος στο νερό του ξεπλύματος πρέπει να καταγράφεται. Το pH και οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και νιτρικών ιόντων μετρούνται σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται σε επόμενη ενότητα. Αν το δοκίμιο δεν πρόκειται να ελεγχθεί αμέσως μετά την προετοιμασία, τότε πρέπει να διατηρηθεί μέσα σε ένα αεροστεγές δοχείο.

2.3.6.4. Η διαδικασία της δοκιμής αποδόμησης του ρύπου

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής χρησιμοποιείται η διαδικασία που περιγράφεται στη συνέχεια. Από την επεξεργασία των δεδομένων κάθε δοκιμής υπολογίζεται το ποσό των οξειδίων του αζώτου (NO_x) που απομακρύνονται από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια του δοκιμίου υπολογίζοντας αρχικά το ποσό του ρύπου που προσροφάται από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια όταν αυτή έρχεται σε επαφή με το φέρων αέριο πριν αρχίσει η φωτοβόληση της. Στη συνέχεια το ποσό του ρύπου (NO) που αποδομείται από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια όταν αυτή φωτοβολείται από την φωτεινή πηγή, τα προϊόντα των αντιδράσεων που εκροφούνται παρασυρόμενα από το ρεύμα του αέρα και αποβάλλονται από το φωτοαντιδραστήρα μετά το τέλος της φωτοβόλησης της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας και τέλος το ποσό του αζώτου που έχει εκπλυθεί από το δοκίμιο. Στην εικόνα 27 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα των μεταβολών του κλάσματος όγκου των οξειδίων του αζώτου (NO_x) κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της δοκιμής με άξονα x τον χρόνο ενώ στον άξονα των y το κλάσμα όγκου των οξειδίων του αζώτου για κάθε μια χρονική στιγμή.



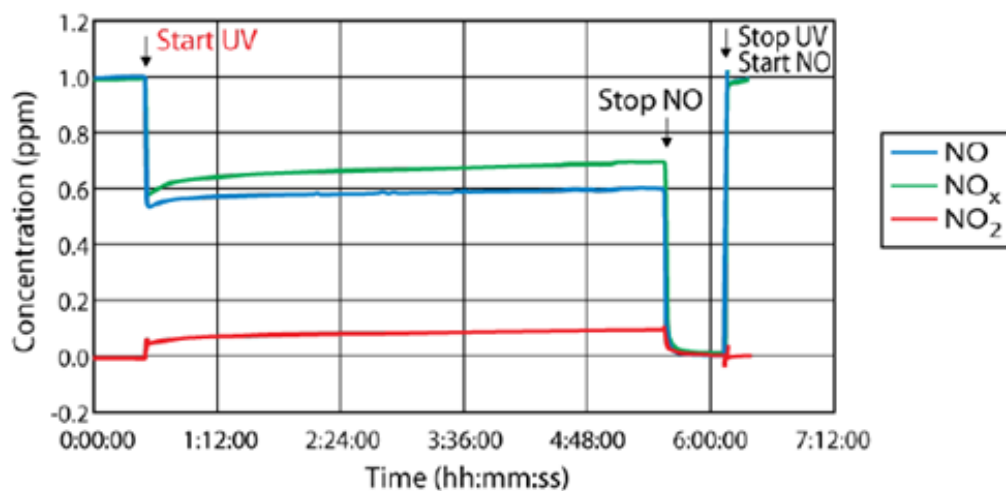
Εικόνα 27: Τυπικό διάγραμμα του κλάσματος των NOx κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Για την εκτέλεση της δοκιμής αρχικά πρέπει να ρυθμιστεί η παροχή του αερίου ελέγχου, έτσι ώστε να έχει σταθερή παροχή και η συγκέντρωση του ρύπου -NO- να είναι της τάξης του ενός ppm με απόκλιση 5% και με σχετική υγρασία 50% στους 25°C. Η μέτρηση της σχετικής υγρασίας πρέπει να γίνει σύμφωνα με την διαδικασία που προδιαγράφεται στο πρότυπο ISO 4677-1. Ταυτόχρονα μετράται και καταγράφεται η ένταση της ακτινοβολίας της φωτεινής πηγής. Κατά τη διάρκεια αυτής της προετοιμασίας προθερμαίνεται και ρυθμίζεται ο αναλυτής των ρύπων.

Στη συνέχεια τοποθετείται το δοκίμιο στο φωτοαντιδραστήρα, ρυθμίζεται η απόσταση των 5 mm \pm 0,5mm ανάμεσα στο δοκίμιο και το οπτικό παράθυρο και στερεώνεται το τζάμι. Ελέγχεται ότι ο αντιδραστήρας είναι μονωμένος μέσω οπτικού ελέγχου των υλικών στεγάνωσης, όπως το o-ring ανάμεσα στο οπτικό παράθυρο και τη βάση του αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια επιτρέπεται στο αέριο ελέγχου να ρέει μέσα από το φωτοαντιδραστήρα χωρίς ακτινοβολία της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας. Η παροχή του θα πρέπει να είναι 3,0 L/min \pm 0.15 L/min, η οποία αντιστοιχεί σε μια ταχύτητα της τάξης των 0,2m/sec πάνω από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Η ροή του αερίου ελέγχου συνεχίζεται για 30 λεπτά και καταγράφεται η αλλαγή του κλάσματος όγκου του μονοξειδίου του αζώτου (NO) και του διοξειδίου του αζώτου (NO₂). Αν μετά από τα 30 λεπτά το κλάσμα όγκου των οξειδίων του αζώτου (NO_x) είναι μικρότερο από 90% τότε η ροή τους συνεχίζεται χωρίς να ακτινοβολείται το δοκίμιο έως ότου να ξεπεραστεί το όριο των 90%.

Η παροχή του αερίου ελέγχου διατηρείται σταθερή και αμέσως μετά αρχίζει η ακτινοβόληση του δοκιμίου και καταγράφονται τα κλάσματα όγκου του μονοξειδίου του αζώτου NO και του διοξειδίου του αζώτου NO₂ για πέντε ώρες. Μετά τις πέντε ώρες σταματά η ακτινοβόληση και από το φωτοαντιδραστήρα διέρχεται το αέριο ελέγχου χωρίς να έχει αναμιχθεί με το ρύπο -NO- και καταγράφονται τα κλάσματα όγκου των NO_x για 30 λεπτά ακόμα. Στη συνέχεια διακόπτεται η παροχή του αερίου προς τον φωτοαντιδραστήρα και απομακρύνεται το δοκίμιο. Από την επεξεργασία των δεδομένων προκύπτει ένα διάγραμμα αντίστοιχο με αυτό της εικόνας 28.



Εικόνα 28: Τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων κατά την λειτουργία της πειραματικής διάταξης σύμφωνα με το πρότυπο ISO 22197-1:2007(E).

2.3.7. Η διαδικασία έκπλυσης του δοκιμίου

Κατά τη διαδικασία έκπλυσης του δοκιμίου αυτό αρχικά βυθίζεται σε μια ποσότητα, περίπου 50ml, καθαρού απιονισμένου ή αποσταγμένου νερού για μία ώρα. Στη συνέχεια το δοκίμιο απομακρύνεται και καταγράφεται ο όγκος του νερού (ξέπλυμα 1). Έπειτα το δοκίμιο βυθίζεται πάλι σε μια δεύτερη γνωστή ποσότητα απιονισμένου ή αποσταγμένου νερού (purified) νερού για μία ώρα. Στη συνέχεια το δοκίμιο απομακρύνεται και καταγράφεται ο όγκος του νερού (ξέπλυμα 2). Καταγράφονται επίσης παρατηρήσεις όπως ο αποχρωματισμός των ξεπλυμάτων ή η παρουσία ιζήματος.

Παράλληλα μετράται και καταγράφεται το pH των ξεπλυμάτων 1 και 2 σύμφωνα με το ISO 10523 καθώς και οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων σύμφωνα με το ISO 10304-1.

Σημείωση 1: Όταν το δοκίμιο προσροφά νερό τότε πρέπει να συμπληρώνεται η κατάλληλη ποσότητα.

Σημείωση 2: Για τα δοκίμια τα οποία παρουσιάζουν δυσκολίες με την έκλυση εξαιτίας π.χ. της προσρόφησης του νερού, πρέπει να επαναλαμβάνεται η δοκιμή παραλείποντας το ξέπλυμα του δοκιμίου στην αρχή της δοκιμής προκειμένου να δειχθεί ότι η ικανότητα αποδόμησης του ρύπου είναι σταθερή για επαναλαμβανόμενες δοκιμές.

2.3.8. Υπολογισμοί

Μετά την εκτέλεση της δοκιμής και την καταγραφή των δεδομένων αυτά επεξεργάζονται σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Οι υπολογισμένες τιμές συνήθως στρογγυλοποιούνται στο πρώτο δεκαδικό ψηφίο σύμφωνα με το ISO31-0. Το κλάσμα ανάκτησης του αζώτου ωστόσο στρογγυλοποιείται στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο.

2.3.8.1. Ποσό των NO_x που προσροφάται από το δοκίμιο

Το ποσό του αερίου που προσροφήθηκε από το δοκίμιο υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση.

$$n_{ads} = \left(\frac{f}{22,4}\right) * \left\{ \int (\varphi_{NO_i} - \varphi_{NO})dt - \int (\varphi_{NO_2})dt \right\}$$

όπου:

n_{ads} είναι το ποσό των NO_x που προσροφήθηκαν από το δοκίμιο σε μmol ,

f είναι η παροχή του ρεύματος του καθαρού αέρα (zero air) και του ρύπου σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης σε L/min,

φ_{NO_i} είναι η συγκέντρωση του μονοξειδίου του αζώτου NO στην είσοδο της διάταξης σε $\mu\text{l/l}$

φ_{NO} είναι η συγκέντρωση του μονοξειδίου του αζώτου NO στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα σε $\mu\text{l/l}$

φ_{NO_2} είναι η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου NO₂ στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα σε $\mu\text{l/l}$

Οι ολοκληρώσεις γίνονται για το χρονικό διάστημα της προσρόφησης σε λεπτά από την έναρξη της επαφής του ρύπου με το δοκίμιο μέχρι τη στιγμή που ανάβει ο λαμπτήρας και φωτοβολείται το δοκίμιο.

2.3.8.2. Το ποσό του NO που απομακρύνεται από το δοκίμιο

Το ποσό του οξειδίου του αζώτου NO που απομακρύνεται από το δοκίμιο υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$n_{NO} = \left(\frac{f}{22,4}\right) * \left\{ \int (\varphi_{NO_i} - \varphi_{NO}) dt \right\}$$

όπου:

n_{NO} είναι το ποσό του μονοξειδίου του αζώτου NO που απομακρύνθηκε από το δοκίμιο σε μmol .

Η ολοκλήρωση γίνεται για το χρονικό διάστημα σε λεπτά, κατά την διάρκεια ακτινοβόλησης του δοκιμίου μέχρι και τη στιγμή που σβήνει ο λαμπτήρας.

2.3.8.3. Ποσό του NO₂ που σχηματίζεται από το δοκίμιο

Το ποσό του NO₂ που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$n_{NO_2} = \left(\frac{f}{22,4}\right) * \left\{ \int (\varphi_{NO_2}) dt \right\}$$

όπου:

n_{NO_2} είναι το ποσό του NO₂ που σχηματίστηκε από το δοκίμιο σε μmol .

Η ολοκλήρωση γίνεται για το χρονικό διάστημα σε λεπτά, όπου το δοκίμιο ακτινοβολείται από τη στιγμή που ανάβει ο λαμπτήρας μέχρι τη στιγμή που σβήνει.

2.3.8.4. Ποσό των NO_x που εκροφάται από το δοκίμιο

Το ποσό των οξειδίων του αζώτου (NO_x) που εκροφάται από το δοκίμιο υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση.

$$n_{des} = \left(\frac{f}{22,4}\right) * \left\{ \int (\varphi_{NO})dt + \int (\varphi_{NO_2})dt \right\}$$

όπου:

n_{des} είναι το ποσό των NO_x που εκροφούνται από το δοκίμιο σε μmol.

Η ολοκλήρωση γίνεται για το χρονικό διάστημα, σε λεπτά, από τη στιγμή που σβήνει ο λαμπτήρας μέχρι το τέλος της δοκιμής.

2.3.8.5. Καθαρό ποσό των NO_x που απομακρύνονται από το δοκίμιο

Το καθαρό ποσό των οξειδίων του αζώτου (NO_x) που απομακρύνεται από το δοκίμιο κατά τη διάρκεια της δοκιμής υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$n_{NO_x} = n_{ads} + n_{NO} + n_{NO_2} - n_{des}$$

όπου:

n_{NO_x} είναι το ποσό των οξειδίων του αζώτου (NO_x) που απομακρύνονται από το δοκίμιο σε μmol.

2.3.8.6. Άζωτο που έχει εκπλυθεί από το δοκίμιο

Το άζωτο που έχει εκπλυθεί από το δοκίμιο υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$n = n_{w1} + n_{w2} = V_{w1}((\rho_{NO_3^-,w1})/62 + (\rho_{NO_2^-,w1})/46) + V_{w2}((\rho_{NO_3^-,w2})/62 + (\rho_{NO_2^-,w2})/46)$$

όπου:

n είναι το ποσό του αζώτου που εκπλύθηκε από το δοκίμιο σε μmol ,

V είναι ο όγκος των συλλεγμένων ξεπλυμάτων σε ml ,

$\rho_{NO_3^-}$ είναι οι συγκεντρώσεις των νιτρικών από το ξέπλυμα του δοκιμίου σε mg/l ,

$\rho_{NO_2^-}$ είναι οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών από το ξέπλυμα του δοκιμίου σε mg/l ,

w_1, w_2 είναι αντίστοιχα οι δείκτες του πρώτου και του δεύτερου ξεπλύματος του δοκιμίου.

2.3.8.7. Ανάκτηση του αζώτου από το ξέπλυμα με το νερό

Το κλάσμα ανάκτησης του αζώτου υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση και η τιμή του στρογγυλοποιείται στα δύο δεκαδικά ψηφία:

$$n_w = (n_{w1} + n_{w2})/n_{NOx}$$

όπου: n_w είναι το κλάσμα ανάκτησης του αζώτου.

2.3.9. Η Αναφορά της Δοκιμής

Η αναφορά της δοκιμής πρέπει να είναι σύμφωνη με τις διατάξεις του ISO/IEC 17025 και πρέπει να περιλαμβάνει τις ακόλουθες πληροφορίες.

- a) Το όνομα και η διεύθυνση της εγκατάστασης πραγματοποίησης των μετρήσεων.
- b) Η ημερομηνία πραγματοποίησης της δοκιμής, η μοναδική ταυτότητα της αναφοράς σε κάθε σελίδα, το όνομα του πελάτη και η διεύθυνση του, ο υπογράφων την αναφορά.
- c) Μια αναφορά σε αυτό το μέρος του ISO 22197 π.χ. προσδιορισμένο σύμφωνα με το ISO 22197-1:2007(E).
- d) Η ημερομηνία του ελέγχου, η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία κ.λπ..
- e) Η περιγραφή του δοκιμίου (υλικό, μέγεθος, σχήμα κ.λπ.).
- f) Η περιγραφή του εργαστηριακού εξοπλισμού (προδιαγραφές κ.λπ.).
- g) Οι συνθήκες ελέγχου (είδος ρύπου, συγκέντρωση ρύπου, συγκέντρωση νερού, παροχή φέροντος αερίου, είδος φωτεινής πηγής, ακτινοβολία, αναλυτής και μετρητής ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν).
- h) Τα ποσά των NO_x που απομακρύνθηκαν, του NO_2 που σχηματίστηκε και απομακρύνθηκε, των NO_x που προσροφήθηκαν, των NO_x που εκροφήθηκαν από το δοκίμιο και το κλάσμα της ανάκτησης των ξεπλυμάτων από το νερό.
- i) Κάθε άλλο σημαντικό θέμα όπως π.χ. κάθε αλλαγή που παρατηρήθηκε στο δοκίμιο κατά την διάρκεια της δοκιμής.

Τα g, h θα πρέπει να αναφέρονται για κάθε μία δοκιμή που πραγματοποιείται.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1.Υλικά & Μέθοδοι

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται τα υλικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του φωτοαντιδραστήρα, των δοκιμίων με τις φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις την περιγραφή της πειραματικής διάταξης για την πραγματοποίηση της δοκιμής και στη συνέχεια ακολουθεί η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν.

Για την μελέτη και σχεδίαση του φωτοαντιδραστήρα μελετήθηκαν οι απαιτήσεις του συγκεκριμένου προτύπου. Για την κατασκευή του χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτη λαμαρίνα, ανοξείδωτη λάμα οι οποίες συγκολλήθηκαν με αυτογενή συγκόλληση και ανοξείδωτες βίδες. Για οπτικό παράθυρο χρησιμοποιήθηκε τζάμι borosilicate και για τη στεγάνωση των λυόμενων συνδέσεων κατασκευάστηκαν φλάντζες από κατάλληλο υλικό. Για τον μηχανισμό ανύψωσης του υποδοχέα χρησιμοποιήθηκε χαλύβδινος σωλήνας, χαλύβδινη λάμα και ένα βάκτρο το οποίο στεγάνωσε με ένα στεγανό αέρα με ξύστρα και μια βίδα στερεώθηκε στο άκρο του βάκτρου για χειρολαβή για να μπορεί να περιστρέφεται. Για τον μηχανισμό ρύθμισης της απόστασης του λαμπτήρα από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ανοξείδωτα περτσίνια M6 στα οποία βιδώνει ανοξείδωτος ατέρμονας κοχλίας. Για την είσοδο και την έξοδο του φέροντος αερίου χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτη σωλήνα 6mm η οποία διαμορφώθηκε κατάλληλα και συγκολλήθηκε.

Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η εμπορική μορφή του διοξειδίου του τιτανίου, Degussa P25 της εταιρείας Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Ταυτόχρονα κατασκευάστηκαν δύο ομάδες δοκιμίων. Στην πρώτη τα δοκίμια προέκυψαν από την ανάμιξη μίγματος γκρι τσιμέντου, της Σταγάκης Α.Ε., με περιεκτικότητες του φωτοκαταλύτη από 0%κ.β. έως 10%κ.β.. Στη συνέχεια το μίγμα αυτό αναμίχθηκε με νερό σε σταθερή αναλογία κατά βάρος και το μίγμα τοποθετήθηκε στη συνέχεια σε ξύλινο καλούπι προκειμένου να στερεοποιηθεί. Στο δοκίμιο που εμφάνισε την μέγιστη φωτοκαταλυτική απόδοση μελετήθηκε επιπλέον η επίδραση ρητίνης, της Σταγάκης Α.Ε., η οποία αντικατέστησε μέρος της ποσότητας του νερού σε δύο διαφορετικές αναλογίες.

Στη δεύτερη ομάδα δοκιμών στην επιφάνεια κεραμικού υποστρώματος ψεκάστηκε με αερογράφο υδαρές μίγμα από νερό και φωτοκαταλύτη σε διάφορες αναλογίες.

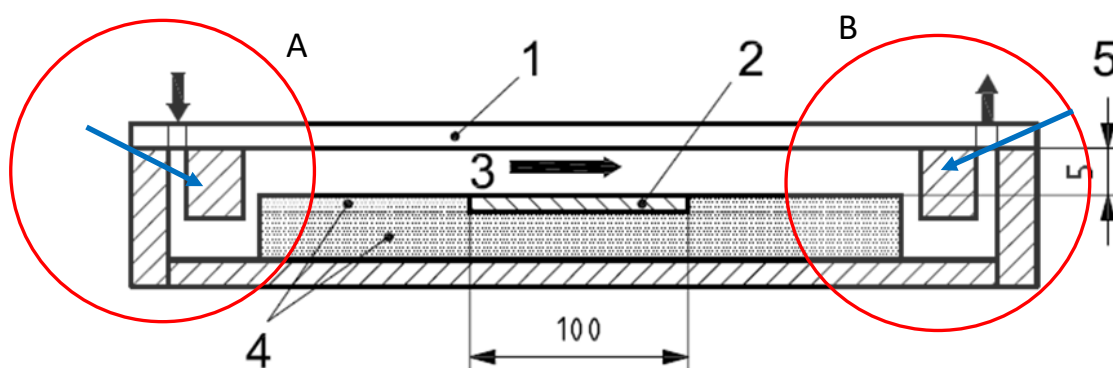
Η πειραματική διάταξη του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των δοκιμών αποτελείται από την συσκευή thermo model 111 στην οποία προσέρχονταν ο αέρας του εργαστηρίου με την βοήθεια ενός συμπιεστή προκειμένου να αφυγρανθεί και στη συνέχεια να καθαριστεί. Στη συνέχεια ο καθαρός αυτός αέρας (zero air) προσάχθηκε στη συσκευή thermo model 146 όπου γίνεται η ανάμιξη του ρύπου με τον καθαρό αέρα ρυθμίζοντας την παροχή του μίγματος καθώς και την ακριβή συγκέντρωση του ρύπου σε αυτό. Το μίγμα που προκύπτει εισάγεται στον φωτοαντιδραστήρα και στην έξοδο του τα προϊόντα των αντιδράσεων οδηγούνται στη συσκευή της χημειοφωταύγειας thermo model 42i TL για την μέτρηση των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου (NO_x , NO, NO_2). Τέλος το μίγμα των αερίων με την χρήση ενός συμπιεστή οδηγείται στο εξωτερικό περιβάλλον.

Στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε η δοκιμή της φωτοκαταλυτικής απόδοσής τους, χρησιμοποιώντας τον φωτοαντιδραστήρα που κατασκευάστηκε και την πειραματική διάταξη του εργαστηρίου, σύμφωνα με την διαδικασία που προδιαγράφεται στο πρότυπο. Στη συνέχεια μετά από επεξεργασία των δεδομένων που συλλέχθηκαν έγιναν οι απαραίτητοι υπολογισμοί και τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αυτά αντίστοιχων δημοσιευμένων μελετών.

3.2. Η κατασκευή του θαλάμου του φωτοαντιδραστήρα

Για την σχεδίαση του φωτοαντιδραστήρα μελετήθηκαν οι απαιτήσεις του συγκεκριμένου προτύπου. Ειδικότερα το πρότυπο προδιαγράφει δύο διαφορετικούς φωτοαντιδραστήρες από τους οποίους στην εργασία αυτή επιλέχθηκε να κατασκευαστεί αυτός ο οποίος θα δέχεται επίπεδα δοκίμια και ο αέρας θα διέρχεται πάνω από τη μία επιφάνεια του δοκιμίου η οποία και θα ακτινοβολείται. Στο συγκεκριμένο φωτοαντιδραστήρα καθορίζονται μόνο τρεις από τις διαστάσεις του. Η μία είναι το μήκος του δοκιμίου που ορίζεται στα 100 mm, το πλάτος του δοκιμίου το οποίο ορίζεται στα 50 mm. Η τρίτη διάσταση που καθορίζεται είναι η απόσταση από τη φωτοκαταλυτική επιφάνεια του δοκιμίου έως και το οπτικό παράθυρο η οποία είναι 5mm. Οι διαστάσεις αυτές καθορίζουν το πλάτος του αγωγού από τον οποίο θα

διέρχεται το ρεύμα του φέροντος αερίου έτσι ώστε, όλη η ποσότητα του να διέρχεται μέσα από ένα εσωτερικό αγωγό του φωτοαντιδραστήρα διαστάσεων 50X5mm (εικόνα 29).



Εικόνα 29: Η τομή του φωτοαντιδραστήρα όπως ορίζεται στο πρότυπο.

Για την μείωση των στροβιλισμών του ρεύματος των αερίων κατά την είσοδο και την έξοδο τους από τον φωτοαντιδραστήρα συνεισφέρουν τα δύο τακάκια στην είσοδο και την έξοδο του φωτοαντιδραστήρα τα οποία διακρίνονται στην εικόνα 29 μέσα στους κόκκινους κύκλους με τα μπλε βέλη. Προβλέπεται επίσης μια απόσταση πριν και μετά το δοκίμιο χωρίς αλλαγές στην διατομή και τη διεύθυνση του αγωγού με σκοπό να επιτευχθεί στρωτή ροή του ρεύματος του αέρα στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το μήκος αυτό εξαρτάται από την διαμόρφωση του αγωγού που διέρχεται το ρεύμα του αέρα καθώς και τη μέγιστη ταχύτητα που προβλέπεται να έχει μέσα στον αγωγό.

Για την κατασκευή του θαλάμου του φωτοαντιδραστήρα έγιναν δύο προσεγγίσεις. Η διαφορά των δύο προσεγγίσεων εστιάζεται στο μέγεθος του οπτικού παράθυρου καθώς και στον τρόπο που αυτό στερεώνεται στην βάση του φωτοαντιδραστήρα. Στην πρώτη προσέγγιση δημιουργήθηκε ένα μεγάλο οπτικό παράθυρο με διαστάσεις 340mmX50mm με συνολικό εμβαδόν ανοίγματος 170 cm² (εικόνα 31). Όταν όμως μετά την κατασκευή έγινε η δοκιμή στεγανότητας παρατηρήθηκε ότι σε πιέσεις λίγο μεγαλύτερες από 2bar το οπτικό παράθυρο δεν άντεχε και έσπαζε αν και για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποιότητες και πάχος γυαλιών. Αυτό συνέβη διότι σε πίεση 2bar οι δυνάμεις που είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες στην επιφάνεια του οπτικού παράθυρου είναι της τάξης 20 Nt/cm² τιμή όμως που αντιστοιχεί με μια δύναμη της τάξης των 3500Nt για την επιφάνεια μόνο των 340mmX50mm του

οπτικού παραθύρου. Για την σύνδεση της βάσης του φωτοαντιδραστήρα και του καπακιού πάνω στο οποίο είναι στερεωμένο το οπτικό παράθυρο χρησιμοποιήθηκαν πολλές βίδες μικρής διαμέτρου. Αυτό συνέβη διότι το πάχος της λαμαρίνας με την οποία κατασκευάστηκε η βάση του φωτοαντιδραστήρα είναι μικρό και προκειμένου να επιτευχθεί στεγανότητα ήταν απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν πολλές βίδες μικρής διαμέτρου. Σε κάθε εναλλαγή των δοκιμών όμως θα ήταν απαραίτητο να ξεβιδώνονται όλες και μετά να ξαναβιδώνονται διαδικασία η οποία θα δυσκόλευε τον χρήστη. Για να γίνεται εύκολα η εναλλαγή των δοκιμών κατασκευάστηκε ένα πλαίσιο το οποίο στερεώθηκε με οκτώ βίδες M8 πάνω στη βάση του φωτοαντιδραστήρα το οποίο στεγανώνει και στερεώνει το οπτικό παράθυρο. Σε κάθε εναλλαγή του δοκιμίου μόνο αυτές οι οκτώ βίδες βιδώνονται και ξεβιδώνονται κάθε φορά (εικόνα 31).



Εικόνα 30: Η πίεση του φέροντος αερίου στον φωτοαντιδραστήρα.

Προκειμένου η διάταξη να μπορεί να χρησιμοποιείται και για υψηλές πιέσεις με ασφάλεια επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ένα μικρότερο οπτικό παράθυρο και η στερέωση του να γίνεται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε, η αναπτυσσόμενη δύναμη να είναι μικρή καθώς και να εξασφαλίζεται η καλή στεγανότητα του (εικόνα 32). Στην προσέγγιση αυτή κατασκευάστηκαν δύο καπάκια, ένα μεγάλο και ένα μικρότερο, από λαμαρίνα με πάχος 8mm και στη μέση του καθενός κατασκευάστηκε μια ορθογώνια παραλληλόγραμμη οπή.

Το μεγάλο καπάκι παραμένει μόνιμα βιδωμένο πάνω στη βάση του φωτοαντιδραστήρα με πολλές μικρής διαμέτρου βίδες ενώ το μικρότερο στερεώνεται με λιγότερες βίδες μεγαλύτερης όμως διαμέτρου πάνω στο μεγαλύτερο καπάκι.

Η εκτέλεση των δοκιμών στην εργασία αυτή έγινε χρησιμοποιώντας τη διάταξη με το μικρό οπτικό παράθυρο (εικόνα 32).



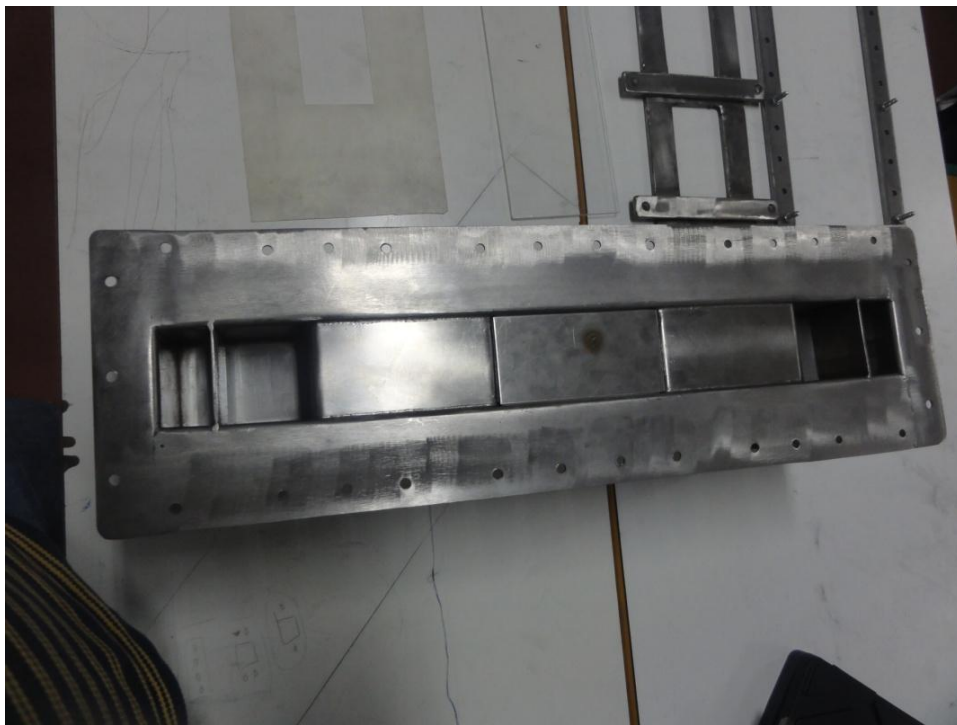
Εικόνα 31: Η διάταξη του φωτοαντιδραστήρα σύμφωνα με την πρώτη προσέγγιση με το μεγάλο οπτικό παράθυρο (340mmX50mm).



Εικόνα 32: Η διάταξη του φωτοαντιδραστήρα σύμφωνα με την δεύτερη προσέγγιση με το μικρό οπτικό παράθυρο(102mmX52mm).

Για όλη την κατασκευή του φωτοαντιδραστήρα επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν ανοξείδωτα υλικά, κυρίως ανοξείδωτη λαμαρίνα και ανοξείδωτες λάμες γιατί ήταν εύκολη η προμήθεια τους και ευκολότερη η κατεργασία τους σε σχέση π.χ. με το γυαλί, την ακρυλική ρητίνη ή το τεφλόν. Ειδικότερα για την κατασκευή της βάσης

χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτη λαμαρίνα ANSI-316 πάχους 1.5mm με κατάλληλη διαμόρφωση για να αυξηθεί η ακαμψία της κατασκευής και να έχει όσο το δυνατό μικρότερο βάρος. Όλη η βάση αποτελείται από επτά τεμάχια κομμένα σε ψαλίδι με κατάλληλες διαστάσεις και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η διαμόρφωση τους με κάμψη στη στράντζα, (τα σχέδια τους φαίνονται στο παράρτημα Ε). Στη συνέχεια τα τεμάχια της λαμαρίνας συγκολλήθηκαν μεταξύ τους με αυτογενή συγκόλληση με κόλληση TIG και προστατευτικό αέριο Argon. Στα σημεία όπου ήταν απαραίτητο προστέθηκε πρόσθετο συγκολλητικό υλικό (εικόνες 31, 32, 33). Στην εικόνα 33 διακρίνεται το εσωτερικό του φωτοαντιδραστήρα.



Εικόνα 33: Η εσωτερική διαμόρφωση του φωτοαντιδραστήρα.



Εικόνα 34: Οι συνδέσεις εισόδου και εξόδου του φέροντος αερίου στον φωτοαντιδραστήρα.

Για την είσοδο και την έξοδο από τον φωτοαντιδραστήρα του φέροντος αερίου χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτος σωλήνας με εξωτερική διάμετρο 6mm με κατάλληλη διαμόρφωση στα άκρα του (εικόνα 34) προκειμένου να περιοριστεί το φαινόμενο των στροβιλισμών του αερίου κατά την έξοδο του από το σωλήνα και για να εξασφαλιστεί η στρωτή ροή του αερίου κατά τη διέλευση του πάνω από το δοκίμιο. Ο σωλήνας αυτός κάμφθηκε έτσι ώστε να μην εμποδίζει όταν καλύπτεται ο φωτοαντιδραστήρας με το καπάκι του.

Η βάση του φωτοαντιδραστήρα καλύπτεται από ένα μεγάλο καπάκι με διαστάσεις 497mmX147mm και πάχος 8mm το οποίο στερεώνεται με πολλές βίδες πάνω στη βάση του φωτοαντιδραστήρα. Στο μέσο του έχει ανοιχθεί μια ορθογωνική οπή με διαστάσεις 165mmX85mm έτσι ώστε όταν στο εσωτερικό του στερεωθεί το τζάμι να υπάρχει περιμετρικά το περιθώριο για να αντιμετωπιστούν οι συστολές και οι διαστολές από τις πιθανές μεταβολές της θερμοκρασίας του κατά τη λειτουργία του φωτοαντιδραστήρα. Πάνω σε αυτό το καπάκι στερεώνεται με βίδες ένα μικρότερο με διαστάσεις 252mmX147mm, στο μέσο του οποίου έχει ανοιχθεί μια ορθογωνική οπή με διαστάσεις 52mmX102mm. Στην οπή αυτή από το εσωτερικό μέρος στερεώθηκε το οπτικό παράθυρο από τζάμι borosilicate με πάχος 4mm και με διαστάσεις 160mmX80mm με κατάλληλη κόλλα, η οποία αντέχει σε θερμοκρασίες μέχρι 300°C και στην έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία UV-A. Το μικρό αυτό καπάκι

απομακρύνεται και στη συνέχεια επανατοποθετείται κάθε φορά που γίνεται εναλλαγή δοκιμίου στον φωτοαντιδραστήρα.

Το μεγάλο πάχος στα καπάκια επιλέχθηκε προκειμένου να ενισχυθεί η ακαμψία όλης της κατασκευής λόγω των μεγάλων σχετικά διαστάσεων της γιατί έχει μήκος 500mm με ύψος 248mm και πλάτος 147mm και για να περιοριστούν οι παραμορφώσεις από πιθανή αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό του φωτοαντιδραστήρα. Στο πάνω μέρος του μικρού καπακιού κολλήθηκαν δύο ανοξείδωτες βίδες M5X25 στις οποίες στερεώθηκαν δύο αλουμινένια χερούλια για την εύκολη μετακίνηση και την τοποθέτηση από τον χρήστη πάνω στη βάση του φωτοαντιδραστήρα (εικόνα 32).

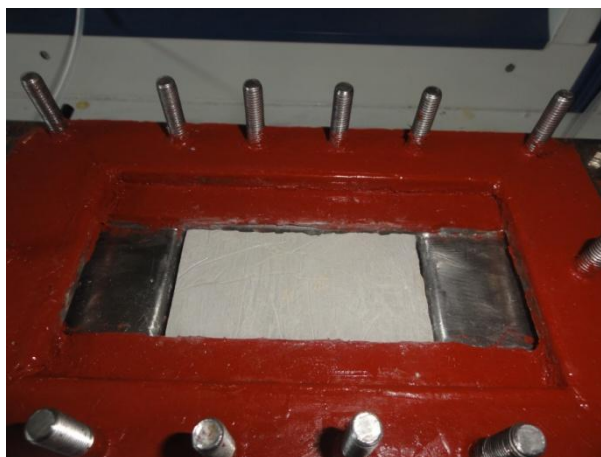
Με τη φλάντζα που δημιουργήθηκε περιμετρικά από το τζάμι επιτεύχθηκε η αποτροπή παράκαμψης του ρεύματος του αερίου από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Ανάμεσα στη βάση του φωτοαντιδραστήρα και τα καπάκια παρεμβάλλεται μια λεπτή ανοξείδωτη λαμαρίνα με διαστάσεις 497mmX 147mm και πάχους 1,5mm. Στην εσωτερική της επιφάνεια έχει ανοιχθεί μια ορθογωνική οπή διαστάσεων 340mmX50mm με σκοπό να καθορίζει το πλάτος των 50mm του αγωγού μέσα από τον οποίο θα διέρχεται ο αέρας πάνω από το φωτοκαταλυτικό δοκίμιο. Το μεγάλο μήκος της οπής 340mm επιλέχθηκε έτσι ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί ένα μεγάλο οπτικό παράθυρο πάνω σε μια επίπεδη επιφάνεια της λαμαρίνας όπου με κατάλληλη στήριξη από βίδες να μπορεί να βγαίνει και να αντικαθίσταται και να εναλλάσσεται το φωτοκαταλυτικό δοκίμιο.

Στα καπάκια με λαμαρίνα πάχους 8mm, στην λεπτή με πάχος 1,5mm λαμαρίνα καθώς και στη βάση του φωτοαντιδραστήρα ανοίχθηκαν περιμετρικά σε ίσες αποστάσεις διαμπερείς οπές με διάμετρο 5mm με σκοπό να περάσουν οι βίδες για να στερεωθούν τα εξαρτήματα μεταξύ τους. Στο μεγάλο καπάκι όμως με πάχος 8mm ανοίχθηκαν στα σημεία με τα οποία πρόκειται να συνδεθεί με το μικρό καπάκι περιμετρικά σε ίσες αποστάσεις διαμπερείς οπές στις οποίες κατασκευάστηκε κανονικό σπείρωμα M8 με σκοπό να λειτουργήσει ως περικόχλιο για τη σύσφιξη του πάνω στην βάση του φωτοαντιδραστήρα. Οι βίδες αυτές επιλέχθηκε να είναι M8X45 γιατί θα προεξέχουν αρκετά πάνω από το καπάκι και στη συνέχεια θα πρέπει να ταιριάξουν οι τρύπες από το μικρό καπάκι. Στο υπόλοιπο μέρος του κοιλία που προεξέχει τοποθετείται το μικρό καπάκι με το οπτικό παράθυρο το οποίο στερεώνεται με τη χρήση περικοχλίων τύπου πεταλούδας. Όταν αυτές οι βίδες είναι M8 τότε το

μέγεθος του περικοχλίου τύπου πεταλούδας είναι αρκετά μεγάλο και μπορεί εύκολα κάποιος να τις βιδώσει χωρίς ειδικά εργαλεία για να επιτευχθεί η μεταξύ τους στεγάνωση. Οι υπόλοιπες βίδες που στερεώνουν το μεγάλο καπάκι με την βάση του φωτοαντιδραστήρα είναι M5 x25 και στερεώνονται με κανονικό περικόχλιο.

Χρησιμοποιήθηκε επίσης ανοξείδωτη λάμα 20x3mm στην κάτω πλευρά της βάσης του φωτοαντιδραστήρα αντί για ροδέλες προκειμένου να εξασφαλιστεί η καλή σύσφιξη και συνεπώς η στεγανότητα ανάμεσα στη βάση και το μεγάλο καπάκι. Αυτό έγινε επειδή οι ροδέλες έχουν περιορισμένη επιφάνεια ενώ η λάμα έχει επαφή σε όλη την επιφάνεια με αποτέλεσμα να εξασφαλιστεί η καλή σύσφιξη των μεταλλικών μερών και κυρίως η στεγανότητα ενισχύοντας και την ακαμψία της κατασκευής. Οι βίδες που χρησιμοποιήθηκαν είναι ανοξείδωτες βίδες M5x30, M5x25, M8x45 και M8x30 με κανονικό μετρικό σπείρωμα καθώς και δύο αλουμινένια χερούλια ως χειρολαβή για να μετακινείται εύκολα το μικρό καπάκι με το οπτικό παράθυρο που έχει στερεωθεί πάνω του. Στις λυόμενες συνδέσεις για την εξασφάλιση της στεγανότητας χρησιμοποιήθηκαν φλάντζες κατασκευασμένες επί τόπου από φλαντζόκολλα η οποία σύμφωνα με τις προδιαγραφές της αντέχει σε θερμοκρασία 300°C και στην έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία UV-A και δεν προσροφά τους πιθανούς ρύπους για τους οποίους προορίζεται να χρησιμοποιηθεί ο φωτοαντιδραστήρας (εικόνα 35).

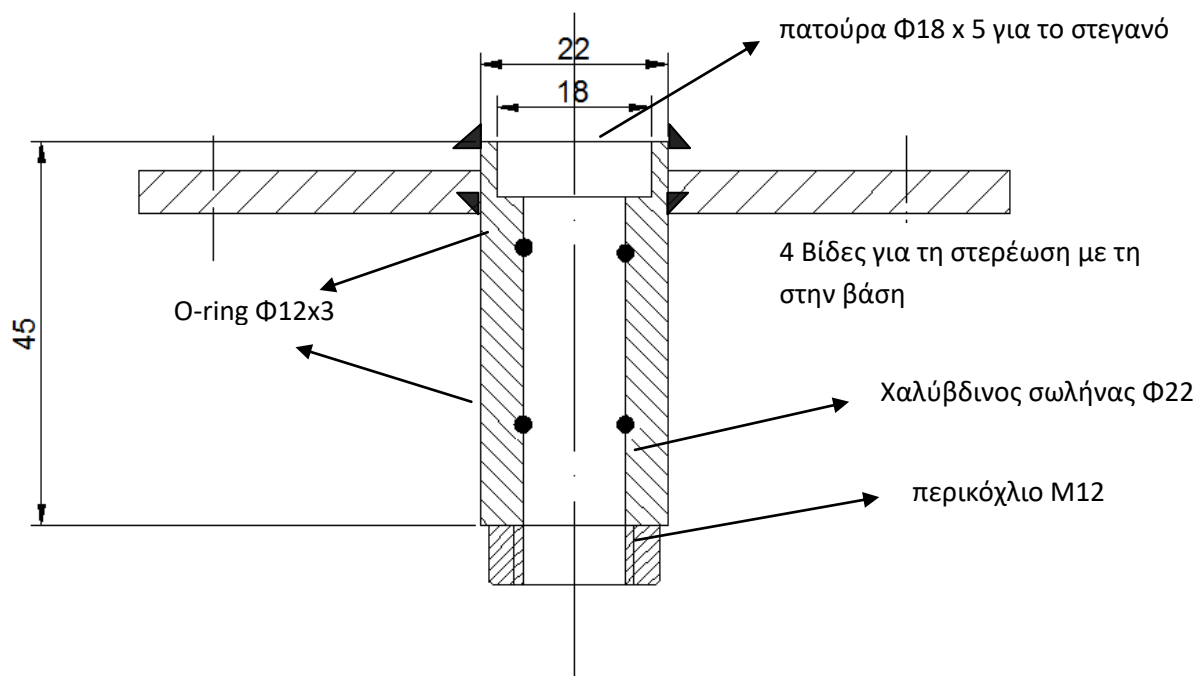
Σε όλα τα σημεία στα οποία υπάρχει λυόμενη σύνδεση ανάμεσα στα διαφορετικά εξαρτήματα δημιουργήθηκε μια φλάντζα από κατάλληλο υλικό έτσι ώστε να αντέχει στην ακτινοβολία, να είναι ελαστική, να μην φθείρεται εύκολα και κυρίως η σύνδεση να είναι στεγανή.



Εικόνα 35: Ο φωτοαντιδραστήρας πάνω στον πάγκο του εργαστηρίου στον οποίο έχει τοποθετηθεί το δοκίμιο.

Για να μπορεί να τοποθετηθεί μεγαλύτερο πάχος δοκιμίου χωρίς τις αρνητικές συνέπειες της παράκαμψης της ροής του φέροντος αερίου από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη δημιουργήθηκε μια διάταξη η οποία επιτρέπει την ανύψωση και τον έλεγχο της απόστασης της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη από το οπτικό παράθυρο, με ακρίβεια. Για την ανύψωση του υποδοχέα πάνω στον οποίο τοποθετείται το δοκίμιο, αρχικά σχεδιάστηκε και στη συνέχεια κατασκευάστηκε ένας μηχανισμός, ο οποίος επιτρέπει την εύκολη μεταβολή του ύψους της εσοχής που δημιουργείται μέσα στη βάση του φωτοαντιδραστήρα έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν διαφορετικού πάχους δοκίμια. Η λειτουργία του στηρίζεται στο γεγονός ότι περιστρέφοντας ένα βάκτρο, στο ένα άκρο του οποίου έχει ανοιχθεί σπείρωμα στον τόρνο, με την ειδική χειρολαβή που έχει στο εξωτερικό του άκρο αυτό αυξάνει ή μειώνει το ύψος της εσοχής στην οποία θα τοποθετηθεί το δοκίμιο με ακρίβεια γιατί μία πλήρης περιστροφή της χειρολαβής αντιστοιχεί σε μετατόπιση του βάκτρου κατά 1,25mm.

Ο μηχανισμός αυτός αποτελείται από τη βάση του μηχανισμού στήριξης, τον υποδοχέα στήριξης του δοκιμίου και το βάκτρο για την ανύψωσή του (εικόνα 36).

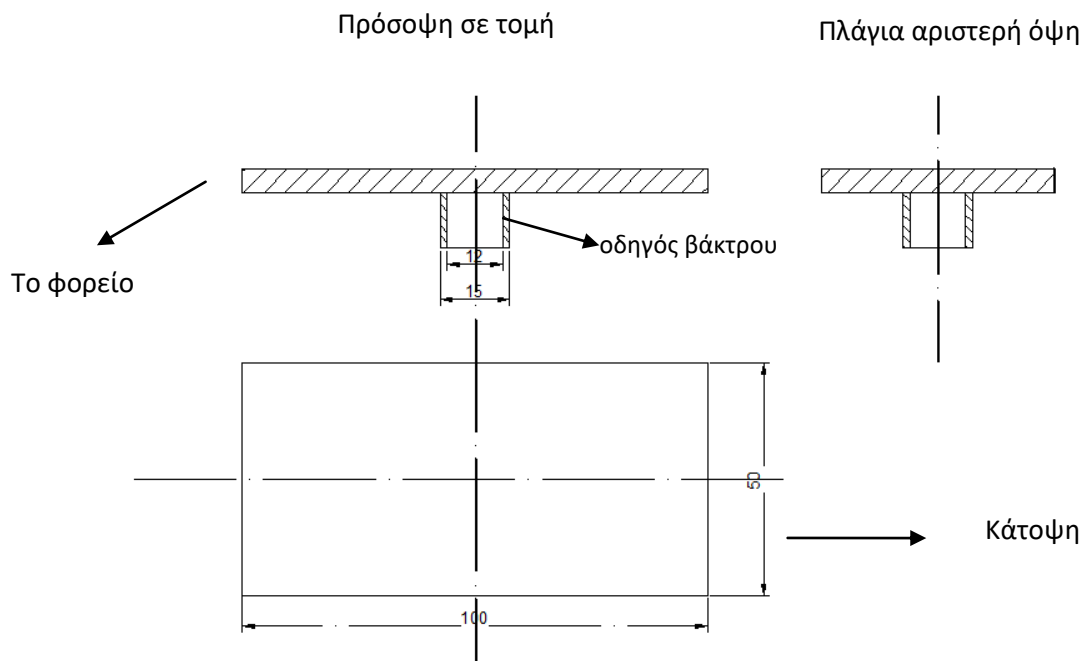


Εικόνα 36: Η βάση του μηχανισμού ανύψωσης του υποδοχέα.

Η βάση του μηχανισμού ανύψωσης του υποδοχέα αποτελείται από ένα χαλύβδινο σωλήνα διαμέτρου 22mm και μήκους 45mm, στο ένα άκρο του οποίου έχει

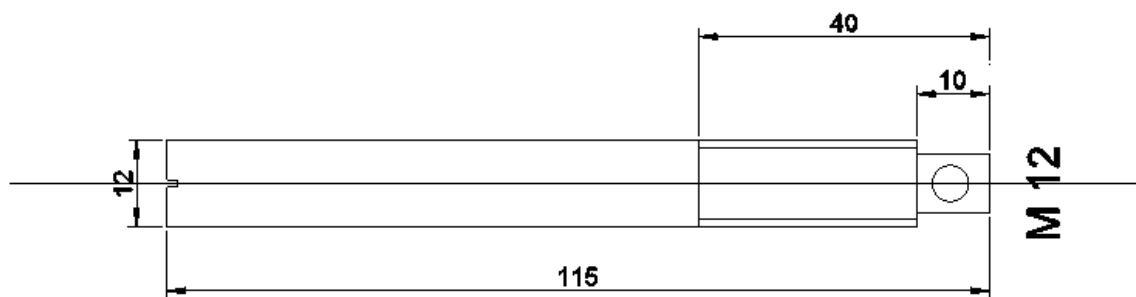
δημιουργηθεί στον τόρνο μια πατούρα για να τοποθετηθεί ένα στεγανό αέρα με ξύστρα διαστάσεων 12x18x3,5/4,5mm το οποίο θα στεγανώνει στο σημείο της εισόδου του βάκτρου προς το εσωτερικό τμήμα του φωτοαντιδραστήρα. Η ονομαστική τιμή της διαφοράς πίεσης η οποία μπορεί να επικρατεί στα δύο άκρα του είναι της τάξης των 30bar. Στο άλλο άκρο του έχει κολληθεί με οξυγονοκόλληση σε κατάλληλη θέση ένα περικόχλιο M12 με κανονικό σπείρωμα. Το βάκτρο στηρίζεται με ασφάλεια από το σπείρωμα που έχει ανοιχθεί στον τόρνο. Κατά τη διαδικασία κοπής του σπειρώματος ρυθμίζονται οι ανοχές του σπειρώματος του βάκτρου, με το ήδη έτοιμο περικόχλιο γιατί λόγω της αναμενόμενης φόρτισης του βάκτρου δεν αντιμετωπίζει εγκάρσια φορτία. Το άλλο άκρο του χαλύβδινου σωλήνα στερεώνεται με συγκόλληση σε επίπεδο πλακάκι διαστάσεων 102mmX50mmX5mm στο κέντρο του οποίου ανοίχθηκε με ποτηροτρύπανο μια διαμπερής οπή διαμέτρου 22mm. Στο πλακίδιο αυτό ανοίχθηκαν περιμετρικά τέσσερις οπές με διάμετρο 5mm προκειμένου να μπορεί να στερεωθεί στη βάση του φωτοαντιδραστήρα. Αντίστοιχες οπές ανοίχθηκαν στη βάση του φωτοαντιδραστήρα στις οποίες στερεώθηκε περτσίνια-περικόχλια τα οποία συγκολλήθηκαν με οξυγονοκόλληση. Στο σπείρωμα των βιδών με τις οποίες στερεώθηκε η βάση του μηχανισμού ανύψωσης του υποδοχέα με τα περτσίνια-περικόχλια στο τελικό στάδιο της συναρμολόγησης τοποθετήθηκε κόλλα σπειρωμάτων για να εξασφαλιστεί η στεγανότητα. Για την εξασφάλιση της στεγανότητας του μηχανισμού με τη βάση του φωτοαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον 5 o-ring με πάχος 3mm που τοποθετήθηκαν ανάμεσα στη βάση του μηχανισμού ανύψωσης και τη βάση του φωτοαντιδραστήρα.

Ο υποδοχέας για την ανύψωση του δοκιμίου αποτελείται από ένα χαλύβδινο πλακίδιο διαστάσεων 100mmX50mm και πάχους 5mm. Στη μια επίπεδη πλευρά του, στο κέντρο, συγκολλιέται ένας σωλήνας με εσωτερική διάμετρο 12mm και εξωτερική 15mm Μέσα σε αυτή την εσοχή τοποθετείται το ένα άκρο του βάκτρου για την ανύψωση του μέσα στη διάταξη της βάσης του φωτοαντιδραστήρα (εικόνα 37).

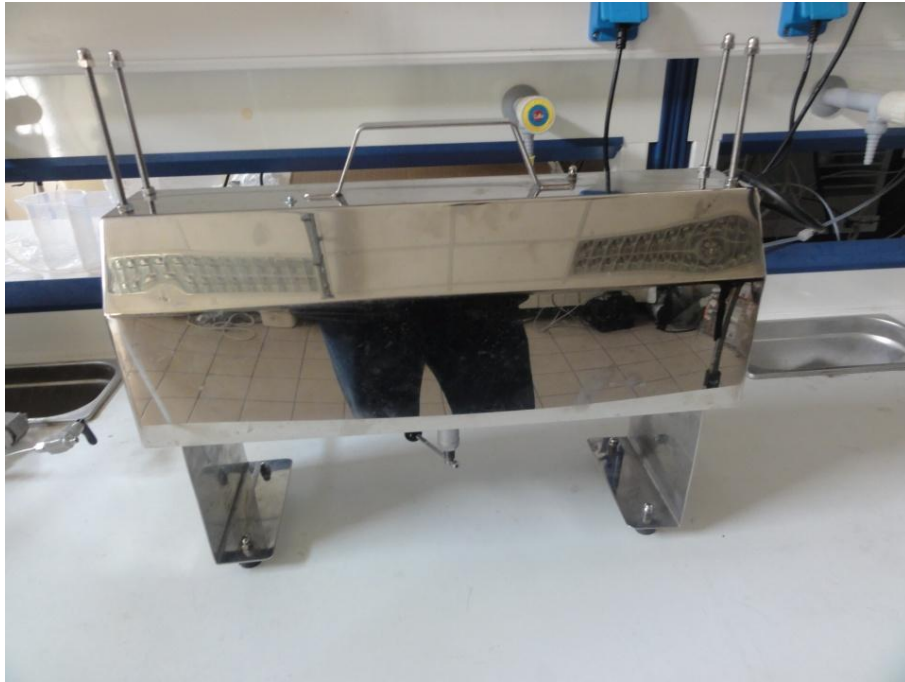


Εικόνα 37: Ο υποδοχέας ανύψωσης του δοκιμίου.

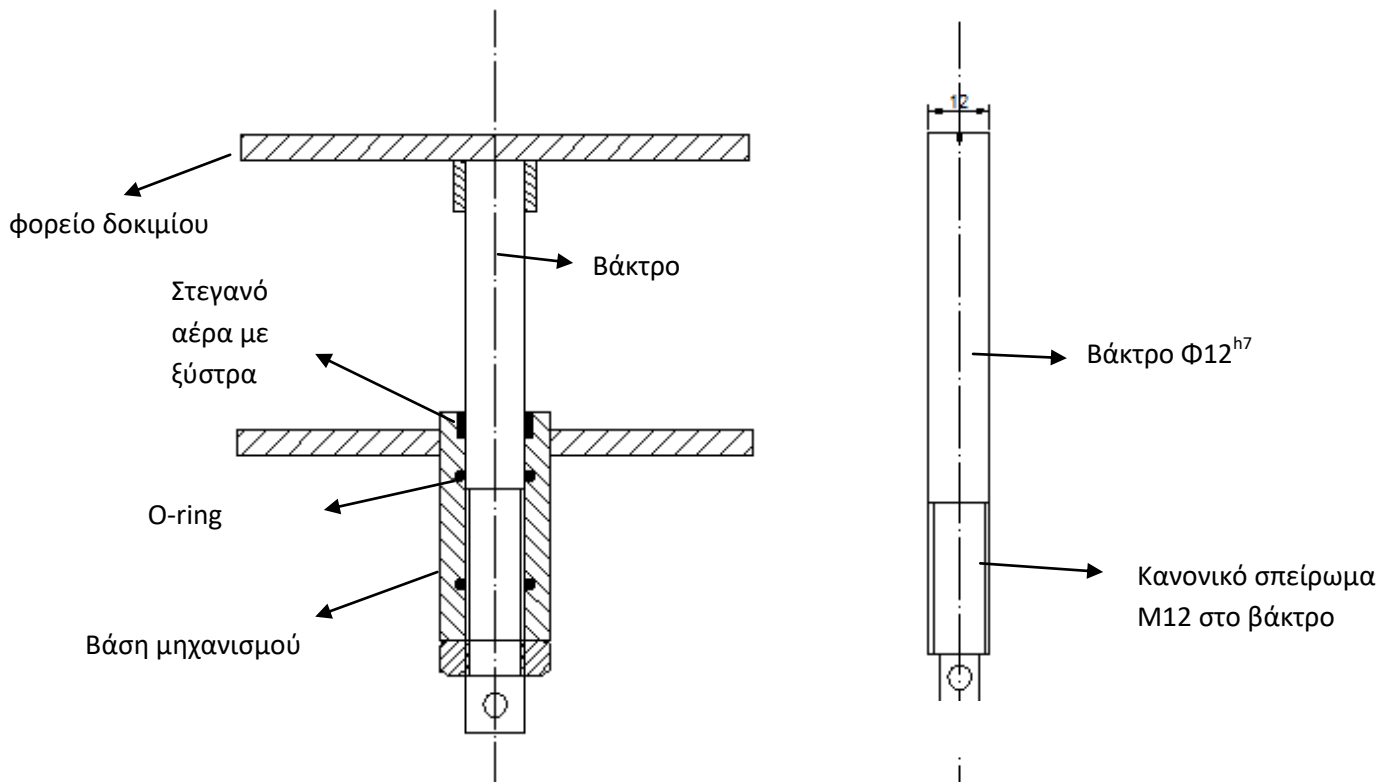
Το βάκτρο που χρησιμοποιήθηκε στο μηχανισμό ανύψωσης του υποδοχέα έχει διάμετρο 12 mm, ανοχές $\Phi 12^{h7}$ και μήκος 115 mm. Για μήκος 10mm από το ένα άκρο έχει μειωθεί η διάμετρος του στα 8mm στη μέση αυτής της απόστασης ανοίχθηκε μια διαμερή οπή 5mm προκειμένου να στερεωθεί η χειρολαβή για την περιστροφή του βάρου. Στη συνέχεια έχει δημιουργηθεί κανονικό σπείρωμα M12 σε μήκος 40mm από το άκρο του (συνολικό μήκος σπειρώματος 30mm). Στο άλλο άκρο του βάρου έχει δημιουργηθεί μια μικρή εγκοπή προκειμένου να είναι ευκολότερη η συναρμολόγηση και η αποσυναρμολόγηση του μηχανισμού χρησιμοποιώντας ένα ίσιο κατσαβίδι (εικόνα 38).



Εικόνα 38: Το σχέδιο του βάρου όπου στο ένα άκρο του διακρίνεται η εγκοπή και στο άλλο το σπείρωμα, η πατούρα και η διαμετρής οπή.

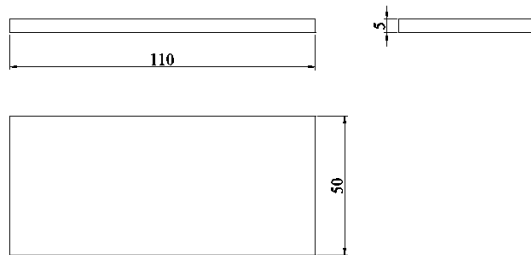


Εικόνα 39: Ο φωτοαντιδραστήρας σκεπασμένος με το προστατευτικό του καπάκι.



Εικόνα 40: Σχέδιο του μηχανισμού ανύψωσης του υποδοχέα συναρμολογημένος και του βάκτρου.

Στην εικόνα 40 φαίνεται η βάση του μηχανισμού ανύψωσης του υποδοχέα στην οποία έχουν συναρμολογηθεί η βάση του μηχανισμού, το βάκτρο και ο υποδοχέας ανύψωσης του δοκιμίου.



Εικόνα 41: Το πλακάκι για την ρύθμιση του ύψους του διακένου ανάμεσα στο οπτικό παράθυρο και την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Κατασκευάστηκε ακόμα ένα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο διαστάσεων 110mmX50mmX5mm από αλουμίνιο για να μην οξειδώνεται και να είναι ελαφρύ. Αυτό το πλακάκι χρησιμοποιείται ως οδηγός για να ανυψώνεται ο υποδοχέας πάνω στον οποίο στηρίζεται το δοκίμιο, έτσι ώστε η απόσταση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας του δοκιμίου από το οπτικό παράθυρο να είναι ακριβώς 5mm (εικόνα 41).

Επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ένα καπάκι το οποίο θα καλύπτει το φωτοαντιδραστήρα για να εμποδίζεται η διάχυση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο περιβάλλον που έχει τοποθετηθεί ο φωτοαντιδραστήρας όταν ανάβει ο λαμπτήρας καθώς και για να εξαιρεθεί η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας από τον υπάρχον φωτισμό του περιβάλλοντος στην διεργασία της φωτοκατάλυσης (εικόνα 39, 42). Το καπάκι του φωτοαντιδραστήρα κατασκευάστηκε από ανοξείδωτη λαμαρίνα με πάχος 1.5mm, της οποίας η εσωτερική πλευρά είναι γυαλισμένη σαν καθρέπτης προκειμένου να ανακλάται η ακτινοβολία. Ακόμα το καπάκι αυτό χρησιμοποιήθηκε και ως βάση στήριξης των λαμπτήρων καθώς και των βοηθητικών εξαρτημάτων τα οποία είναι απαραίτητα για τη λειτουργία τους, π.χ. τσοκ, στάρτερ, ηλεκτρικοί διακόπτες, στήριξη καλωδίων κ.ά. καθώς και του μηχανισμού ρύθμισης της απόστασης του λαμπτήρα από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.



Εικόνα 42: Το πλακάκι του φωτοαντιδραστήρα.

Στο καπάκι έχει δημιουργηθεί η υποδομή για να στηριχθούν δύο διαφορετικές βάσεις κάθε μία για ένα διαφορετικό είδος λαμπτήρα, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιούνται εναλλακτικά. Η μία βάση στηρίζει ένα λαμπτήρα black light SYLVANIA 368/15W και είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των δοκιμών (εικόνα 43). Στην άλλη βάση μπορούν να στηρίζονται δύο λαμπτήρες UV 9W/240V με τα βοηθητικά τους εξαρτήματα (εικόνα 44). Αν και είναι αρκετή η λειτουργία της διάταξης μόνο με τον ένα λαμπτήρα, όπως έδειξαν οι μετρήσεις της έντασης της ακτινοβολίας για κάθε λαμπτήρα εντούτοις χρησιμοποιήθηκαν δύο λόγω ύπαρξης διαθέσιμου χώρου για να υπάρχει εφεδρεία σε περίπτωση που ο ένας λαμπτήρας σταματήσει να λειτουργεί καθώς και για να είναι δυνατόν να μπορεί να επιτευχθούν μεγαλύτερες τιμές στην ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Η λειτουργία των λαμπτήρων και στις δύο διατάξεις ελέγχεται από ένα ηλεκτρικό διακόπτη ο οποίος έχει στερεωθεί στο πλάι του καπακιού. Η συνδεσμολογία των λαμπτήρων αυτών φαίνεται στα ηλεκτρικά σχέδια στο παράρτημα Γ. Στο εσωτερικό μέρος του καπακιού όλα τα πλαστικά μέρη καθώς και τα καλώδια επενδύθηκαν με αυτοκόλλητη ταινία αλουμινίου για την προστασία τους από την υπεριώδη ακτινοβολία.



Εικόνα 43: Το καπάκι του φωτοαντιδραστήρα στο οποίο έχει στερεωθεί η λάμπα της Sylvania.



Εικόνα 44: Το καπάκι του φωτοαντιδραστήρα με τη βάση πάνω στην οποία στηρίζονται οι δύο λάμπες 2U των 9W.



Εικόνα 45: Η ένταση της ακτινοβολίας του λαμπτήρα στο $1\text{mw}/\text{cm}^2=10\text{w}/\text{m}^2$

Προσαρμόστηκε στο πάνω μέρος του καπακιού μια χειρολαβή για να τοποθετείται εύκολα πάνω στον φωτοαντιδραστήρα (εικόνα 42).

Στις τέσσερις γωνίες του καπακιού τοποθετήθηκε από ένα ανοξείδωτο περτσίνι-περικόχλιο με σπείρωμα M6 για να μπορεί εύκολα να ελέγχεται η απόσταση του λαμπτήρα από το δοκίμιο με μεγάλη σχετικά ακρίβεια. Άλλα δύο περτσίνια-περικόχλια με σπείρωμα M5 χρησιμοποιήθηκαν δίπλα στη χειρολαβή που βρίσκεται στην κορυφή του καπακιού για να στηρίζουν στο εσωτερικό μέρος του καπακιού τις βάσεις στήριξης των ηλεκτρικών λαμπτήρων (εικόνα 42).



Εικόνα 46: "Η ένταση της ακτινοβολίας του λαμπτήρα στο $1,01\text{mw}/\text{cm}^2=10,1\text{w}/\text{m}^2$

3.3.Επιλογή Υλικού για το Οπτικό Παράθυρο του Φωτοαντιδραστήρα

Το υλικό κατασκευής του οπτικού παραθύρου σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου ISO 22197 -1:2007(E) πρέπει να είναι γυαλί Quartz ή Borosilicate με βασικό χαρακτηριστικό να απορροφά το λιγότερο δυνατό στην περιοχή μήκους κύματος πάνω από 300nm.

Στόχο αποτέλεσε η προσπίπτουσα ακτινοβολία UV-A από τη φωτεινή πηγή να έχει τη μέγιστη διαπερατότητα από το γυαλί στην περιοχή που ενδιαφέρει τον κάθε φωτοκαταλύτη, έτσι ώστε να μπορέσει να ενεργοποιηθεί.

Πραγματοποιήθηκε μελέτη διαπερατότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού-κοντινού υπέρυθρου (300nm έως 1000nm) για πέντε διαφορετικά γυαλιά που κυκλοφορούν στο εμπόριο και είναι συμβατά με τις απαιτήσεις του προτύπου έτσι όπως τουλάχιστον αναφέρουν οι κατασκευαστές τους.

Για τη μελέτη της διαπερατότητας των γυαλιών χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-2401PC UV-VIS εικόνα 47.



Εικόνα 47: Η εξωτερική και μέρος του εσωτερικού τμήματος του φασματοφωτόμετρου.

Τα φάσματα οπτικής διαπερατότητας της ακτινοβολίας παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β (Η διαπερατότητα των γυαλιών UV)

Τα κύρια σημεία των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 7, όπου συγκρίνεται η διαπερατότητα του κάθε γυαλιού για τρία χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Το 365nm αναφέρεται στην τοπική κορυφή του φάσματος που παρουσιάζουν οι λαμπτήρες που έχουν επιλεγεί να χρησιμοποιηθούν με φάσμα εκπομπής κυρίως στην περιοχή των 300nm έως 400nm, τα 400nm αναφέρονται στην

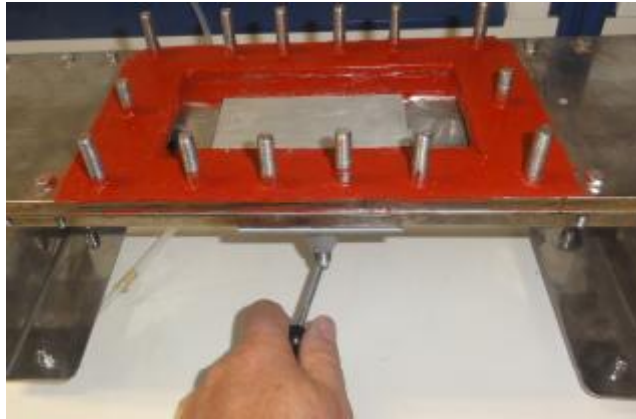
άνω περιοχή του φάσματος που μπορεί να απορροφήσει ο φωτοκαταλύτης και τα 315nm αντιστοιχούν στο κάτω όριο του φάσματος που εκπέμπουν οι λαμπτήρες.

Πίνακας 7: Διαπερατότητα Ακτινοβολίας UV (%) για κάθε είδος γυαλιού που μελετήθηκε.

A/A	Είδος Γυαλιού	Διαπερατότητα Ακτινοβολίας UV (%)		
		315nm	365nm	400nm
1	Borosilicate glass (4mm)	50%	90%	90%
2	Extra Clear glass (5mm)	50%	89%	91%
3	Thermo glass (3 mm)	14%	87%	89%
3	Energy glass (4mm)	2%	60%	70%
5	ITO glass (4mm)	5%	50%	77%

Από τα δεδομένα του πίνακα 7 παρατηρείται ότι, σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 365nm, τα γυαλιά 1, 2 και 3, προσεγγίζουν ένα ποσοστό διαπερατότητας της ακτινοβολίας στο επίπεδο περίπου 90%. Στα μικρότερα μήκη κύματος ($\leq 365\text{nm}$) μόνο τα γυαλιά 1 και 2 έχουν ποσοστό μεγαλύτερο του 50%. Από τη μελέτη της διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκε επιλέχθηκε τελικά να χρησιμοποιηθεί το Borosilicate glass ως οπτικό παράθυρο στο φωτοαντιδραστήρα γιατί σύμφωνα με την εικόνα 91 του παραρτήματος Β έχει λίγο μεγαλύτερη διαπερατότητα στην περιοχή του φάσματος με μήκη κύματος από 320 έως 380nm. Ακόμα το γυαλί αυτό ήταν δυνατό να το προμηθευτούμε σχετικά εύκολα στις συγκεκριμένες διαστάσεις και πάχος.

Επίσης η τεχνική κατασκευής του Borosilicate glass έχει ως αποτέλεσμα να έχει μεγάλη σχετικά διαπερατότητα στην περιοχή των 300nm έως 400nm, που αποτελεί την περιοχή του φάσματος απορρόφησης του φωτοκαταλύτη, κάνοντας το ταυτόχρονα ανθεκτικότερο σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 600°C, προσδίδοντας του παράλληλα και ένα χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής. Ο χαμηλός αυτός συντελεστής θερμικής διαστολής είναι σημαντικός γιατί το οπτικό παράθυρο αναμένεται να φωτοβολείται τουλάχιστον για πέντε ώρες σε κάθε δοκιμή, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του οπτικού παραθύρου να αυξάνεται γιατί οι λαμπτήρες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν εκπέμπουν ένα μικρό μέρος της ισχύος τους σε μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο ορατό και το υπέρυθρο. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας αναμένεται να προκαλέσει συστολές και διαστολές. Κατά τη σχεδίαση του φωτοαντιδραστήρα έχει προβλεφθεί ο απαιτούμενος χώρος περιμετρικά από το οπτικό παράθυρο για την απορρόφηση των διαστολών και συστολών που προκύπτουν από τη λειτουργία της διάταξης.



Εικόνα 48: Η φλάντζα για τη στεγάνωση των τεμαχίων και την απορρόφηση των διαστολών και συστολών του γυαλιού. Η χειρολαβή με την οποία γίνεται ρύθμιση της απόστασης της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας του δοκίμιου από το οπτικό παράθυρο.

3.4. Πηγές ακτινοβολίας

Η απόσταση ανάμεσα στη φωτεινή πηγή και το δοκίμιο πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε η ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη στην περιοχή μήκους κύματος από 300nm έως 400nm να είναι $10\text{W}/\text{m}^2$ με απόκλιση 5% λαμβάνοντας υπόψη την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το οπτικό παράθυρο το οποίο παρεμβάλλεται ανάμεσα στη φωτεινή πηγή και την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν 6 είδη λαμπτήρων, τα χαρακτηριστικά των οποίων προσεγγίζουν στις απαιτήσεις του προτύπου σύμφωνα με τις τεχνικές προδιαγραφές όπως αναφέρονται από τον κατασκευαστή τους και ταυτόχρονα ήταν διαθέσιμοι στην αγορά.

Ουσιαστικά δεν ήταν δυνατή η προμήθεια λαμπτήρα BL ή BLB με κορυφή στα 351nm γιατί οι λαμπτήρες που ήταν διαθέσιμοι στην αγορά είχαν κορυφή στην περιοχή των 364nm έως 368nm. Το φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων που προμηθευτήκαμε μελετήθηκε χρησιμοποιώντας δύο εργαστηριακά συστήματα τα οποία ήταν διαθέσιμα στο Εργαστήριο καθώς και έλεγχος στο φωτοαντιδραστήρα με φορητό σύστημα. Οι εργαστηριακές διατάξεις ήταν:

- α) Το Ocean Optics High Resolution Spectrometer HR-2000+ και το
- β) LI-COR Portable Spectroradiometer Model: LI-1800

Για κάθε λαμπτήρα έγιναν 2 μετρήσεις. Μία αρχικά για να προσδιοριστεί το φάσμα εκπομπής του λαμπτήρα και σε επόμενο στάδιο έγινε η μέτρηση και καταγραφή της έντασης της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας για κάθε μήκος κύματος στην περιοχή των 300nm έως 1100nm σε συγκεκριμένη κάθε φορά απόσταση.

Στο παράρτημα Α (Η μελέτη των φασμάτων εκπομπής των λαμπτήρων UV-A) παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής της ακτινοβολίας του κάθε λαμπτήρα, ενώ η επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τις μετρήσεις έγινε με τη χρήση του Matlab 2013a.

Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των δεδομένων, όπου για κάθε λάμπα εντοπίζεται αρχικά το σημείο στο οποίο εμφανίζεται η κορυφή στην περιοχή του φάσματος των 300nm έως 400nm καθώς και η μέγιστη ισχύς της. Στη συνέχεια από την επεξεργασία των δεδομένων υπολογίζεται η συνολική εκπεμπόμενη ισχύς για όλο το φάσμα εκπομπής του λαμπτήρα, από τα 300nm έως τα 1100nm. Υπολογίστηκε επίσης η εκπεμπόμενη ισχύς στην περιοχή των 300nm έως τα 400nm, καταγράφοντας και την απόσταση από την πηγή ακτινοβολίας στην οποία έχει γίνει η μέτρηση.

Παρατηρείται αρχικά ότι οι λαμπτήρες που εκπέμπουν ακτινοβολία γύρω από τα 365nm είναι οι λαμπτήρες: 1, 2, 3, 4 και 5-

Πίνακας 8: Τα βασικά χαρακτηριστικά των λαμπτήρων που μελετήθηκαν.

A/A	Είδος Λαμπτήρα	Κορυφή nm	Μέγιστη ισχύς Ακτινοβολίας (W/m ² .nm)	Ισχύς/Επιφάνεια Όλο το φάσμα W/m ²	Ισχύς/Επιφάνεια W/m ² 300-400nm	Απόσταση cm
1	lamp 1U 9W/240V - G23	365	0,1105	5,2905	3,0717	30
2	Black light lamp 25W/240V-B27	365	0,1467	3,2828	3,1001	30
3	Black light lamp 20W/240V-E27	365	0,04564	1,5941	1,4557	30
4	Black light lamp 15W/240V-E27	364	0,01938	0,8717	0,6567	30
5	Sylvania Black light 368 F15W/T8/BL368	368	0,22110	5,4257	4,8516	30

Στη συνέχεια γίνεται επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τις μετρήσεις του φάσματος εκπομπής των λαμπτήρων έτσι ώστε να βρεθεί η ισχύς σε

όλο το φάσμα στην περιοχή από 300 έως 1100nm, καθώς και στην περιοχή ενδιαφέροντος των 300 έως 400nm

Στον πίνακα 9 για κάθε λαμπτήρα έχει υπολογιστεί ποια είναι η ένταση της ακτινοβολίας, ανά μονάδα επιφάνειας, χωρίς τζάμι καθώς και μετά το τζάμι, πιο συγκεκριμένα τα Borosilicate και Extra Clear γυαλιά που είναι πιο κοντινά στις προδιαγραφές που θέτει το πρότυπο και ήταν δυνατή η προμήθειά τους.

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικά στοιχεία έντασης της ακτινοβολίας (W/m²) μετά από την επεξεργασία των δεδομένων.

Λαμπτήρες	Ακτινοβολία μετά από το γυαλί (300-400nm) σε W/m ² σε απόσταση 30cm.			Ποσοστό απορρόφησης της ακτινοβολίας από το τζάμι σε (%)	
	Χωρίς τζάμι	Borosilicate	Extra Clear	Borosilicate	Extra Clear
1. lamp 1U 9W/240V - G23	3,0717	2,6959	2,6861	12,2%	12,6%
2. Black light lamp 25W/240V-B27	3,1001	2,7457	2,7479	11,4%	11,4%
3. Black light lamp 20W/240V-E27	1,4557	1,2693	1,2599	12,8%	13,5%
4. Black light lamp 15W/240V-E27	0,6567	0,5673	0,5614	13,5%	13,6%
5. Sylvania Black light 368 F15W/T8/BL368	4,8516	4,2897	4,2898	11,6%	11,6%

Για τον υπολογισμό αυτό λήφθηκαν υπόψη οι τιμές της έντασης της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας που εκπέμπει ο κάθε λαμπτήρας στην περιοχή των 300-400nm. Λήφθηκε επίσης υπόψη ότι αυτή η εκπεμπόμενη ακτινοβολία θα περάσει μέσα από το γυαλί, το Borosilicate glass ή το Extra Clear. Για να υπολογιστεί η ισχύς που περνά μέσα από το τζάμι και κατευθύνεται προς το φωτοκαταλύτη πολλαπλασιάστηκε η ισχύς ανά μήκος κύματος με την αντίστοιχη διαπερατότητα που εμφανίζεται στο σημείο αυτό για το κάθε τζάμι. Από την επεξεργασία των δεδομένων προκύπτει η τιμή της έντασης της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το κάθε γυαλί στην περιοχή των 300-400nm καθώς και το ποσοστό απορρόφησης της ακτινοβολίας από το κάθε τζάμι. Οι τιμές της ισχύος παρουσιάζονται στον πίνακα 9 με τη φωτεινή πηγή να έχει τοποθετηθεί σε απόσταση 30cm από τον λαμπτήρα. Διαπιστώνεται από τις τιμές του πίνακα 9 ότι το ποσοστό απορρόφησης της ακτινοβολίας από το κάθε τζάμι είναι διαφορετικό για κάθε ένα λαμπτήρα γιατί οι συντελεστές απορρόφησης του τζαμιού για κάθε μήκος κύματος παραμένουν οι ίδιοι αλλάζει όμως η ένταση της

ακτινοβολίας του λαμπτήρα για κάθε μήκος κύματος στην περιοχή των 300-400nm. Διαπιστώνεται επίσης ότι η μείωση της ακτινοβολίας για τα Borosilicate και Extra Clear τζάμια είναι τάξης μεγέθους 11,4% έως 13,6%. Ειδικότερα το Borosilicate όταν ακτινοβολείται από την Sylvania BL 368 το ποσοστό απορρόφησης της ακτινοβολίας είναι 11,6% για την περιοχή των 300-400nm του φάσματος εκπομπής του λαμπτήρα.

Ο συνηθέστερος τρόπος για τη μέτρηση της φωτεινής έντασης I μιας φωτεινής πηγής στηρίζεται στο απλό και γενικευμένο φωτομετρικό νόμο των αποστάσεων Εξισώσεις 2, 3 [53]:

$$E = I/d^2 \quad \text{Εξίσωση 2}$$

$$E = \frac{I}{d^2} = \frac{I_1}{d_1^2} = \frac{I_2}{d_2^2} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

Όπου: E είναι η φωτεινή ροή σε Lux και I η ένταση της φωτεινής πηγής σε Cd σε απόσταση d από αυτή σε m. Η παραπάνω σχέση αναφέρεται στην περίπτωση που η φωτεινή πηγή είναι σημειακή. Επειδή όμως ο λαμπτήρας που χρησιμοποιείται δεν είναι σημειακή πηγή αναμένεται να υπάρξει μια απόκλιση από τις υπολογισμένες τιμές σε σχέση με αυτές που μετρούνται, αποκλίσεις όμως που από μια επιπλέον μέτρηση της έντασης ακτινοβολίας που έγινε με το φορητό όργανο φωτόμετρο UV340B Digital Light Meter UVA & UVB Detector και διαπιστώθηκε ότι οι αποκλίσεις είναι εντός των επιτρεπτών ορίων. Όταν ένας λαμπτήρας εκπέμπει στο υπεριώδες και έχει την μορφή σωλήνα και μια επιφάνεια είναι τοποθετημένη κάθετα σε απόσταση μικρότερη από το μισό του μήκους της λάμπας τότε σύμφωνα με την Ashrae [54] η ένταση της φωτεινής πηγής είναι ανάλογη της απόστασης αυτής. Η ισχύς της ακτινοβολίας μετρήθηκε σε 23 αποστάσεις από το μέσο της λάμπας. Το μήκος της λάμπας είναι 44cm και το μισό της είναι 22cm. Οι μετρήσεις έγιναν σε αποστάσεις από το 1 έως τα 22cm, επιπλέον έγινε άλλη μια μέτρηση στα 30cm η οποία αντιστοιχεί στις μετρήσεις που έγιναν με τα άλλα δύο όργανα του εργαστηρίου. Για κάθε μια απόσταση πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις μία με κρύα λάμπα που γινόταν 5min μετά το άναμμα της λάμπας και η δεύτερη με ζεστή λάμπα που γινόταν 45min λεπτά αργότερα. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 15 και στο διάγραμμα 7 του παραρτήματος Α οι αντίστοιχες καμπύλες .

Στις απαιτήσεις του προτύπου αναφέρεται ότι η ένταση της ακτινοβολίας από τη φωτεινή πηγή πρέπει να είναι ίση με 10W/m^2 στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Η

απόσταση στην οποία πρέπει να τοποθετηθεί ο λαμπτήρας, για να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις του προτύπου υπολογίζεται με την Εξίσωση 3 και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στον πίνακα 10 για κάθε είδος λαμπτήρα, λαμβάνοντας υπόψη την ακτινοβολία που θα περάσει μέσα από το οπτικό παράθυρο για διάφορες αποστάσεις.

Από τους διαθέσιμους λαμπτήρες επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν στη διάταξη οι λαμπτήρες lamp 1U 9W/240V-G23 (1) και ο Sylvania Black light 368 F15W/T8/BL368 (5) δημιουργώντας στο καπάκι της διάταξης τις κατάλληλες βάσεις για τη στήριξη τόσο των λαμπτήρων όσο και των αντίστοιχων βοηθητικών εξαρτημάτων για τη λειτουργία τους.

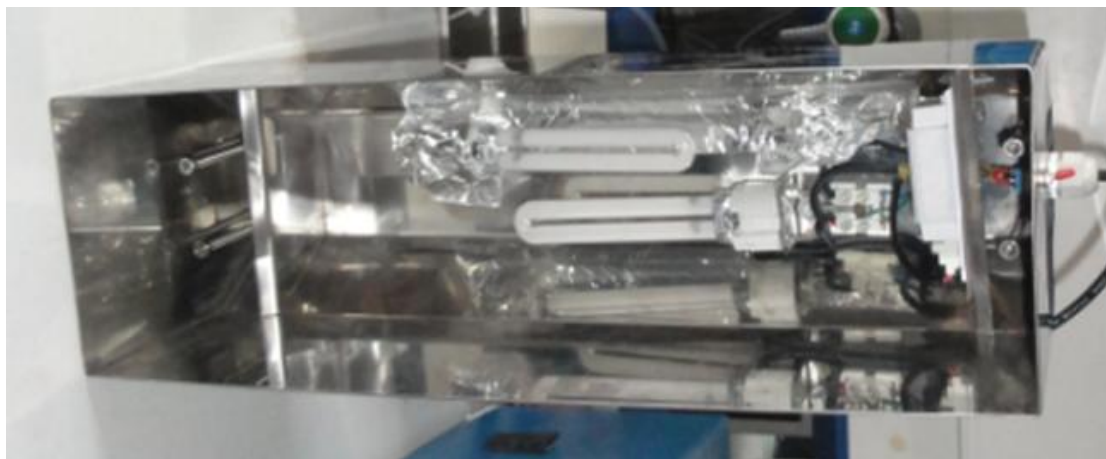
Πίνακας 10: Ένταση της ακτινοβολίας (W/m^2) μετά το γυαλί (Borosilicate) σε διάφορες αποστάσεις

A/A	Είδος Λαμπτήρα (Περιοχή μήκους κύματος 300-400nm)	Ακτινοβολία $10 W/m^2$ χωρίς γυαλί στην Απόσταση των....cm	Ακτινοβολία $10 W/m^2$ μετά από το γυαλί (Borosilicate) στην Απόσταση των....cm
1	lamp 1U 9W/240V - G23	16,6	15,6
2	Black light lamp 25W/240V-B27	16,7	15,7
3	Black light lamp 20W/240V-E27	11,4	10,7
4	Black light lamp 15W/240V-E27	7,7	7,1
5	Sylvania Black light 368 F15W/T8/BL368	13,9	13,1

Στη βάση για τον πρώτο λαμπτήρα μπορούν να στερεωθούν δύο λαμπτήρες και ο χρήστης μπορεί να επιλέγει αν θα χρησιμοποιηθούν και οι δύο μαζί ή ο κάθε ένας χωριστά, επιλογή που γίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρικού διακόπτη. Στη βάση για τον δεύτερο λαμπτήρα στερεώνεται και χρησιμοποιείται μόνο ένας λαμπτήρας κάθε φορά. Από το συνδυασμό των λαμπτήρων που επιλέγεται να εφαρμοστούν κάθε φορά καθώς και τη ρύθμιση της απόστασής τους από την επιφάνεια της φωτοκαταλυτικής επίστρωσης επιτυγχάνεται μια ομαλή κλιμάκωση της ισχύος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται στην επιφάνεια του. Από τους δύο λαμπτήρες που επιλέχθηκαν για να εγκατασταθούν στην διάταξη για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ο λαμπτήρας της Sylvania. Γιατί όπως διακρίνεται στο διάγραμμα 6 του παραρτήματος Α συγκρίνοντας τα φάσματα εκπομπής των δύο λαμπτήρων διαπιστώνεται ότι έχουν όμοια διαγράμματα και εμφανίζουν κορυφές σε αντίστοιχα μήκη κύματος. Ωστόσο ο λαμπτήρας της Sylvania εμφανίζει μεγαλύτερη ένταση

εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στην περιοχή του φάσματος με μήκη κύματος 300 έως 400nm. Ο λαμπτήρας 9W/240V-G23 εκτιμάται ότι θα προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας τόσο στο δοκίμιο αλλά και όλη την πειραματική διάταξη γιατί αν και έχει αντίστοιχη ισχύ σε όλο το φάσμα εκπομπής της σε σχέση με τον Sylvania εμφανίζει μεγαλύτερες εκπομπές στο ορατό και το υπέρθερμο. Στην εικόνα 49 διακρίνεται η βάση στήριξης των δύο λαμπτήρων 1U 9W/240V καθώς και τα βοηθητικά εξαρτήματα για τη λειτουργία τους. Στην εικόνα 50 διακρίνεται η στήριξη του λαμπτήρα Sylvania Black light 368 F15W/T8/BL368 καθώς και των βοηθητικών της εξαρτημάτων.

Στις εικόνες 49 και 50 διακρίνονται οι δύο βάσεις που μπορούν να τοποθετούνται στο καπάκι του φωτοαντιδραστήρα για να στερεώνονται οι δύο διαφορετικοί λαμπτήρες.



Εικόνα 49: Οι δύο λαμπτήρες 1U 9W/240V-G23 στερεωμένοι στο εσωτερικό μέρος του καπακιού του φωτοαντιδραστήρα.



Εικόνα 50: Ο λαμπτήρας Sylvania Black light 368 F15W/T8/BL368 στερεωμένος στο εσωτερικό μέρος του καπακιού του φωτοαντιδραστήρα.

3.5. Χαρακτηρισμός με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM

Ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο επιτρέπει τη μεγεθυμένη απεικόνιση ενός δείγματος με διακριτική ικανότητα τάξης νανόμετρου, μέσω της αλληλεπίδρασής του με μία δέσμη ηλεκτρονίων [55, 56]. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο και εκείνων που σκεδάζονται από αυτό, γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών. Υπάρχουν διαφόρων ειδών ηλεκτρονικά μικροσκόπια, όπως τα Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια α) Σάρωσης, β) Διέλευσης, γ) Ανάκλασης, δ) Υψηλής Τάσης κ.λπ.. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL CM630 LV. Στην εικόνα 53 παρουσιάζεται το μικροσκόπιο ενώ στην εικόνα 54 τη συνολική διάταξη η οποία περιλαμβάνει και τον υπολογιστή ελέγχου και απεικόνισης. Αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των νανοδομημένων υλικών, λαμβάνοντας πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος και την μορφή των νανοκρυστάλλων που υπάρχουν στην επιφάνεια του.

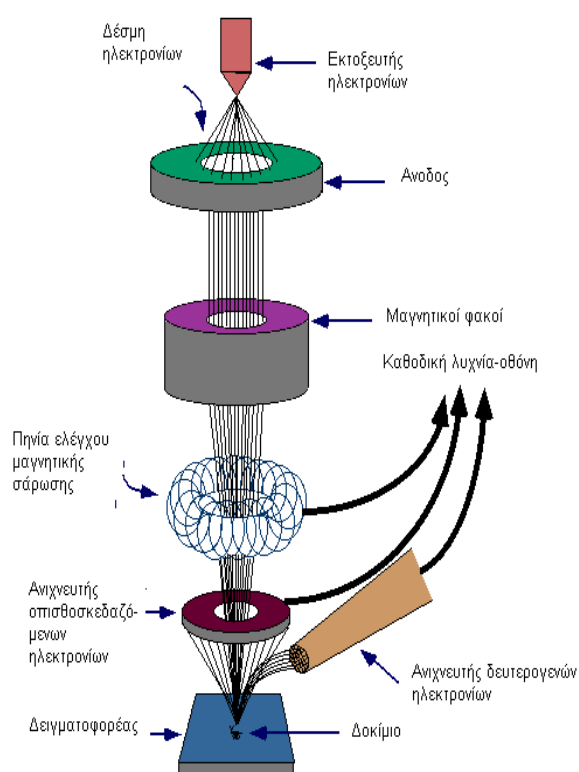
Η αρχή λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM = Scanning Electron Microscopy) στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Οι βασικές διατάξεις που περιλαμβάνει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι το σύστημα παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων (εικόνα 51), το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα ανίχνευσης των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων και τέλος το σύστημα κενού (εικόνα 52).



Εικόνα 51: Το νήμα που αποτελεί την πηγή των ηλεκτρονίων του μικροσκοπίου.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος (εικόνες 51, 52). Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα και καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό τάξης μεγέθους 0.1-30 KV. Η άνοδος, είναι θετική και δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να τα κατευθύνει και να τα επιταχύνει, ελέγχοντας την ενέργειά τους. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής. Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος και του ανοίγματος που υπάρχει στο διάφραγμα. Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης. Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.



Εικόνα 52: Η αρχή λειτουργίας της διάταξης ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Αλλιώς τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλίας κενού.



Εικόνα 53: Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL CM630 LV



Εικόνα 54: Η διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου S.E.M στο εργαστήριο.

Το σύστημα ανίχνευσης περιλαμβάνει διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων.

3.6.Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

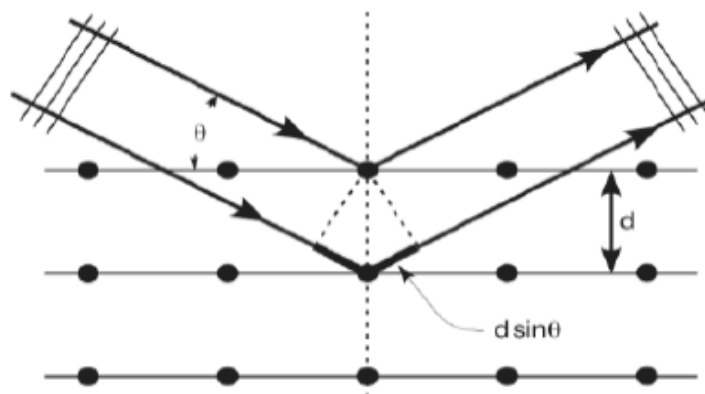
Η τεχνική Χαρακτηρισμού με περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται για τη μελέτη διαφόρων παραμέτρων όπως της κρυσταλλικής δομής ενός νανοδομημένου υλικού, τις αποστάσεις των ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, το μέγεθος των κόκκων, ο προσανατολισμός των μονοκρυστάλλων, τις πιθανές ατέλειες στην κρυσταλλική δομή, να γίνει ταυτοποίηση ενός υλικού κ.λπ..

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της κρυσταλλικότητας αποτελείται από μια πηγή ακτίνων X, με ακτινοβολία η οποία συνήθως προέρχεται από μια λυχνία Cu ή Mo, ένα δειγματοφορέα και έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι μέσω επιτάχυνσης ηλεκτρονίων από δυναμικό τάξης μεγέθους των δεκάδων χιλιάδων βολτ και πρόσπτωσή τους σε στόχο, ο οποίος αποτελείται από μεταλλικό υλικό σχετικά μεγάλου ατομικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργειά τους, εφόσον υφίστανται επιβράδυνση από τα άτομα του υλικού του στόχου. Η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει και ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση αυτών των στοιβάδων με ηλεκτρόνια από υψηλότερη στάθμη και έτσι παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες X.

Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιλαμβάνει την κονιοποίηση του δείγματος με στόχο τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών του δείγματος προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι διασφαλίζεται η ανάκλαση κατά Bragg της δέσμης από μεγάλο αριθμό μικροκρυσταλλιτών. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικούς δειγματοφορείς από μη κρυσταλλικό υλικό, ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση, μέσα σε έναν ειδικό θάλαμο και αρχίζει να περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιομέτρου με σταθερό ρυθμό τάξης μεγέθους $0,02^\circ/\text{min}$. Κατά την περιστροφή του δείγματος, δημιουργείται συνεχώς καινούρια γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X.

Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται, δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στην οθόνη. Από τα φάσματα περίθλασης, εξάγεται η κρυσταλλική μορφή του στερεού υλικού. Όσο πιο οξείες είναι οι κορυφές, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση, τόσο μεγαλύτεροι είναι και οι κρύσταλλοι του υλικού (εικόνα 55).



Εικόνα 55: Η απαραίτητη συνθήκη για την εμφάνιση του φαινομένου της περίθλασης εκφράστηκε από τον Bragg.

Η απαραίτητη συνθήκη για την εμφάνιση του φαινομένου της περίθλασης εκφράστηκε από τον Bragg και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την παρακάτω σχέση, γνωστή και ως νόμος του Bragg εξίσωση 4:

$$2 * d * \sin\theta = n * \lambda \quad \text{Εξίσωση 4}$$

όπου:

n είναι ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,

λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

d η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και

θ η γωνία πρόσπτωσης.

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών **l** στις διάφορες κρυσταλλικές μορφές μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Scherrer εξίσωση 5:

όπου:

λ είναι το μήκος κύματος των ακτινών X,

B το πλάτος μιας κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης στο μέσο του ύψους της,

θ η γωνία περίθλασης στην οποία εμφανίζεται η κορυφή και

k μια σταθερά, η οποία έχει συνήθως την τιμή 0.9.

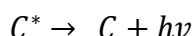
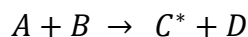
$$l = \frac{k * \lambda}{B * \cos\theta} \quad \text{Εξίσωση 5}$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης. Η ακρίβειά της, είναι καλή όταν οι κρυσταλλίτες είναι μεγαλύτεροι από 40Å και το ποσοστό της μελετώμενης φάσης στο σύνολο του υλικού είναι πάνω από 1%.

3.7. Χημειοφωταύγεια

3.7.1. Τί είναι η χημειοφωταύγεια

Η χημειοφωταύγεια παράγεται όταν μια χημική αντίδραση παράγει ένα ηλεκτρονικά διεγερμένο σωματίδιο το οποίο εκπέμπει φως κατά την επιστροφή του στην βασική του κατάσταση. Αντιδράσεις φωταύγειας συναντώνται σε μεγάλο αριθμό βιολογικών συστημάτων, όπου το φαινόμενο ονομάζεται βιοφωταύγεια. Αν και αντιδράσεις χημειοφωταύγειας συναντώνται σε μεγάλο αριθμό βιολογικών συστημάτων όπως είναι οι πυρολαμπίδες, ο θαλάσσιος πανσές, ορισμένες μέδουσες, βακτήρια ή οστρακόδερμα μόλις πριν από ένα αιώνα ανακαλύφθηκε, ότι αρκετές απλές οργανικές ενώσεις μπορεί να παρουσιάζουν χημειοφωταύγεια. Ένας απλός τύπος αντίδρασης των ενώσεων που παράγουν χημειοφωταύγεια είναι ο παρακάτω:



όπου με C^* συμβολίζεται η διεγερμένη κατάσταση του σωματιδίου C .

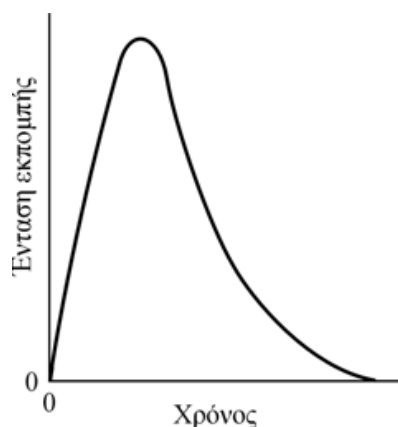
Η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, δηλαδή τα εκπεμπόμενα φωτόνια στην μονάδα του χρόνου, εξαρτώνται από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης και την κβαντική απόδοση της χημειοφωταύγειας, τα εκπεμπόμενα δηλαδή φωτόνια ανά αντιδρών μόριο.

Η χημειοφωταύγεια στηρίζεται στην μέτρηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από ένα διεγερμένο σωματίδιο το οποίο παράγεται από μια χημική αντίδραση. Σε ορισμένες περιπτώσεις το διεγερμένο σωματίδιο είναι προϊόν μιας αντίδρασης με ένα κατάλληλο αντιδραστήριο π.χ. ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο όπως είναι το όζον ή το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η μέτρηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό ορισμένων ουσιών τόσο οργανικών όσο και ανόργανων σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ppb. Ο αριθμός των ενώσεων που παράγουν χημειοφωταύγεια είναι σχετικά μικρός κατά συνέπεια και η τεχνική περιορίζεται μόνο σε αυτές. Παραδείγματα τέτοιων ουσιών σε αέρια κατάσταση αποτελούν τα οξείδια του αζώτου, το όζον και ενώσεις του θείου και σε υγρή η λουμινόλη καθώς και πολλές οργανικές ενώσεις [57, 58, 59, 60, 61, 62].

3.7.2. Η μέτρηση της χημειοφωταύγειας

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της χημειοφωταύγειας αποτελούνται από ένα κατάλληλο δοχείο αντίδρασης και ένα φωτοπολλαπλασιαστή. Επειδή η μόνη πηγή ακτινοβολίας είναι η ακτινοβολία από την αποδιέγερση του προϊόντος της χημικής αντίδρασης δεν απαιτείται κανένα σύστημα επιλογής μήκους κύματος. Αρκετοί κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν φωτόμετρα για τη μέτρηση της χημειοφωταύγειας, τα λουμινόμετρα.

Τυπικό αναλυτικό σήμα ενός πειράματος χημειοφωταύγειας συνάρτηση του χρόνου μετά την ανάμιξη των αντιδραστηρίων φαίνεται στην εικόνα 56. Στο σχήμα αυτό διακρίνεται μια ταχύτατη αύξηση του σήματος της έντασης που εκπέμπεται το οποίο φτάνει σε ένα μέγιστο και στη συνέχεια ακολουθεί μια εκθετική απόσβεση του. Προκειμένου να εξαχθούν ποσοτικές αναλύσεις από τα δεδομένα το σήμα ολοκληρώνεται ανάμεσα σε ορισμένα χρονικά όρια και στη συνέχεια συγκρίνεται με αυτά που λαμβάνονται από πρότυπα που υφίστανται αντίστοιχη επεξεργασία. Άλλο τρόπο για να εξαχθούν ποσοτικές αναλύσεις από τα δεδομένα αποτελεί η μέτρηση του ύψους της κορυφής από το διάγραμμα που λαμβάνεται. Έχει παρατηρηθεί γραμμική σχέση μεταξύ του σήματος και της συγκέντρωσης για περιοχή μερικών τάξεων μεγέθους.

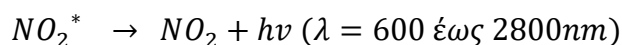
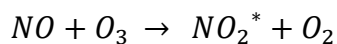


Εικόνα 56: τυπικό διάγραμμα της έντασης εκπομπής χημειοφωταύγειας ως συνάρτηση του χρόνου μετά την ανάμιξη των αντιδραστηρίων.

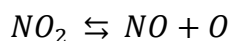
Σε πρακτικές εφαρμογές τα όρια ανίχνευσης της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ουσιών είναι μικρότερα της τάξης των $\mu\text{g/l}$ έως και ppm . Η επαναληψιμότητα των ποσοτικών μετρήσεων ποικίλει και εξαρτάται από τα όργανα που χρησιμοποιούνται και την προσοχή με την οποία εκτελούνται οι διαδικασίες των μετρήσεων.

3.7.3. Προσδιορισμοί αερίων- οργανικών και ανόργανων ενώσεων-Εφαρμογές

Η ανάγκη ανάπτυξης μεθόδων για τον προσδιορισμό ατμοσφαιρικών ρύπων όπως το όζον, τα οξειδία του αζώτου και τις ενώσεις του θείου οδήγησε στην ανάπτυξη των μεθόδων της χημειοφωταύγειας. Παράδειγμα αποτελεί ο προσδιορισμός του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σύμφωνα με την αντίδραση:

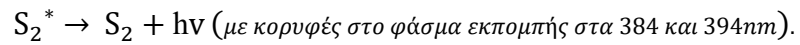
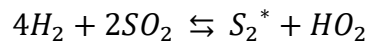


Η γραμμικότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας χημειοφωταύγειας για την παραπάνω αντίδραση παρουσιάζεται για συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του αζώτου από 1ppb έως 10.000ppm. Η παραπάνω μέθοδος αποτελεί τη σημαντικότερη τεχνική για τον έλεγχο της συγκέντρωσης του όζοντος από το επίπεδο της επιφάνειας της γης έως το υψόμετρο των 20Km. Η παραπάνω αντίδραση του NO με το όζον χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό και άλλων οξειδίων του αζώτου όπως π.χ. το NO₂ που αποτελεί ένα συστατικό των καυσαερίων των αυτοκινήτων. Σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση το διοξείδιο του αζώτου πυρολύεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου στους 700°C σε κατάλληλες συνθήκες μέσα σε χαλύβδινο σωλήνα με αποτέλεσμα το διοξείδιο του αζώτου να μετατρέπεται σε μονοξείδιο η συγκέντρωση του οποίου μετριέται χρησιμοποιώντας την παραπάνω μέθοδο.



Άλλη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού όζοντος αποτελεί η αντίδραση του αναλυτή -όζον με την προσροφημένη στην επιφάνεια ενεργής πηκτής πυριτίας με ροδαμίνη-B. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει γραμμικότητα στην συγκέντρωση του όζοντος της τάξης του 1ppb έως 400 ppb. Η συγκέντρωση του όζοντος μπορεί επίσης να μετρηθεί κατά την αντίδραση του και με το αιθυλένιο.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης θειούχων ενώσεων όπως το διοξείδιο του θείου, το υδρόθειο και οι μερκαπτάνες μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της χημειοφωταύγειας. Με τη μέθοδο αυτή το δείγμα καίγεται σε φλόγα υδρογόνου και δίνει διμερές θείο το οποίο στη συνέχεια αποσυντίθεται με ταυτόχρονη εκπομπή φωτός. Οι αντιδράσεις για την περίπτωση του διοξειδίου του θείου είναι:



Ανάλογα ισχύουν και για τις φωσφορούχες ενώσεις η καύση των οποίων με φλόγα υδρογόνου δίνει εκπομπή στα 526nm η οποία οφείλεται στη ρίζα HPO*.

Έχουν επίσης αναπτυχθεί αντίστοιχες μέθοδοι για τον προσδιορισμό τόσο ανόργανων ουσιών στην υγρή φάση όσο και οργανικών ουσιών.

3.8. Παρασκευή των δοκιμών με τις φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας κατασκευάστηκαν επίπεδα δοκίμια με φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις χρησιμοποιώντας διαφορετικά υποστρώματα, διαφορετικούς φωτοκαταλύτες, με διαφορετικές τεχνικές επίστρωσης του λεπτού υμενίου, με διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικό χρόνο παραμονής τους στο φούρνο, καθώς και δοκίμια που προήλθαν από ανάμιξη γκρι τσιμέντο με διοξείδιο του τιτανίου, σε διάφορες αναλογίες με απιονισμένο νερό καθώς και ρητίνη.

Κατασκευάστηκαν δύο κατηγορίες δοκιμών. Η πρώτη κατηγορία δοκιμών προέκυψε από την ανάμιξη του διοξειδίου του τιτανίου, deggusa P25, με το γκρι τσιμέντο, το νερό και τη ρητίνη σε διαφορετικές αναλογίες από 0%κ.β έως 10%κ.β. Στη δεύτερη κατηγορία έγινε επίστρωση από το φωτοκαταλύτη πάνω σε διάφορα υποστρώματα όπως γυαλιά, κεραμικά υλικά και λαμαρίνες με τη μέθοδο ψεκασμού (spray).

3.8.1. Τα δοκίμια με βάση το τσιμέντο

Για την παρασκευή των δοκιμών με βάση το τσιμέντο αρχικά δημιουργήθηκε ένα ξύλινο καλούπι με εννέα θέσεις διαστάσεων 100mmX50mmX20mm (εικόνες 57, 58). Σε κάθε μια θέση του καλουπιού τοποθετήθηκε το μίγμα από την ανάμιξη των υλικών σε διαφορετικές κάθε φορά αναλογίες προκειμένου να στερεοποιηθεί.

Για την παρασκευή κάθε δοκιμίου αναμίχθηκε αρχικά ορισμένη ποσότητα γκρι τσιμέντου με το διοξείδιο του τιτανίου τα οποία ζυγίστηκαν με ακρίβεια έτσι ώστε, το μίγμα τους να έχει συνολικό βάρος 100gr. Η συγκέντρωση του διοξειδίου του τιτανίου στο μίγμα για κάθε ένα που δημιουργήθηκε ήταν 0%κ.β., 1%κ.β., 2%κ.β., 3%κ.β., 4%κ.β., 5%κ.β, 10%κ.β.. Το δοκίμιο με περιεκτικότητα 3%κ.β κατασκευάστηκε σε τρία δοκίμια. Στα δύο από αυτά αντικαταστάθηκε μέρος του νερού με ρητίνη. Στο ένα δείγμα αντικαταστάθηκαν 5ml και στο άλλο 10ml στο 8^ο και στο 9^ο δοκίμιο του πίνακα 11 (εικόνες 57, 58). Η περιεκτικότητα του διοξειδίου του τιτανίου υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση 6.

$$TiO_2(\%) = \frac{m_{TiO_2}}{m_{TiO_2} + m_{cement}} \times 100 \quad \text{Εξίσωση 6}$$

Για την ανάμιξη των υλικών χρησιμοποιήθηκε μηχανικός αναμικτήρας έτσι ώστε, να γίνει πολύ καλή ανάμιξη αρχικά στο τσιμέντο με το φωτοκαταλύτη για χρονικό

διάστημα τουλάχιστον δύο λεπτών. Στη συνέχεια το μίγμα αυτό αναμίχθηκε με 40ml απιονισμένου νερού και ακολούθησε πάλι καλή ανάμιξη χρησιμοποιώντας τον μηχανικό αναμικτήρα για χρονικό διάστημα τουλάχιστον δύο λεπτών. Στα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκε και ρητίνη αντικαταστάθηκε μέρος του νερού με ρητίνη, το μίγμα τους αναμίχθηκε με μηχανικά μέσα πολύ καλά. Σε αυτή την περίπτωση ο συνολικός όγκος του νερού και της ρητίνης ήταν 40ml και στη συνέχεια αναμίχθηκε με το μίγμα του τσιμέντου και του φωτοκαταλύτη με τη χρήση αναμικτήρα για χρονικό διάστημα τουλάχιστον δύο λεπτών,. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν καθώς και οι αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε ένα παρουσιάζονται στον πίνακα 11. Μετά το τέλος της ανάμιξης το κάθε μίγμα τοποθετήθηκε στην αντίστοιχη θέση του κάθε καλούπιού φροντίζοντας με την συμπύκνωση που ακολούθησε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα και η περίσσεια νερού από το μίγμα καθώς και η τελική επιφάνεια να είναι επίπεδη.

Στη συνέχεια το καλούπι μεταφέρθηκε και τοποθετήθηκε σε εσωτερικό και σκιερό μέρος με σταθερή θερμοκρασία και σχετική υγρασία πάνω από 90% για μια περίοδο περίπου τριών μηνών μέχρι την πραγματοποίηση των δοκιμών.

5% TiO ₂	10% TiO ₂	3% TiO ₂ +5ml ρητίνη	3% TiO ₂ +10ml ρητίνη	
4% TiO ₂	3% TiO ₂	2% TiO ₂	1% TiO ₂	0% TiO ₂

Εικόνα 57: Η μορφή του καλούπιού και η σχετική τοποθέτηση των διαφόρων δοκιμών σε αυτό.



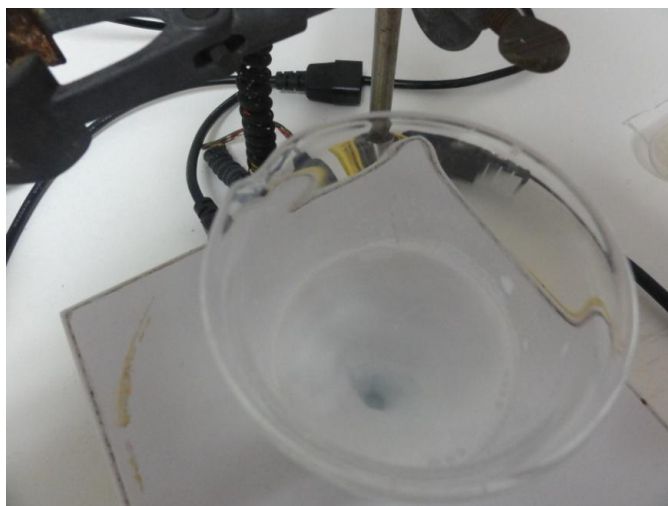
Εικόνα 58: Αριστερά το ξύλινο καλούπι και δεξιά έχοντας τοποθετηθεί το μίγμα για κάθε ένα δοκίμιο στο εσωτερικό του.

Πίνακας 11: Οι αναλογίες τσιμέντου, οξειδίου του τιτανίου, νερού και ρητίνης για κάθε ένα δοκίμιο.

α/α Δοκιμίου	Τσιμέντο (gr)	TiO ₂ (gr)	Νερό ml)	Ρητίνη ml)
1	100	0	40	-
2	99	1	40	-
3	98	2	40	-
4	97	3	40	-
5	96	4	40	-
6	95	5	40	-
7	90	10	40	-
8	97	3	35	5
9	97	3	30	10

3.8.2. Ψεκασμός με αερογράφο - spray

Τα δοκίμια που η επίστρωση τους δημιουργήθηκε με ψεκασμό με τη χρήση αερογράφου έγιναν σε δύο διαφορετικές ομάδες. Αρχικά στην πρώτη ομάδα δοκιμών που δημιουργήθηκε με την μέθοδο του ψεκασμού spray, η σκόνη του οξειδίου του τιτανίου (Degussa P25) αναμίχθηκε με απιονισμένο νερό σε ένα μπολ για 20min με αναλογία 2,5gr TiO₂ με 20ml νερού (εικόνα 59). Αμέσως μετά τα υποστρώματα καθαρίστηκαν διαδοχικά με αιθανόλη και ακετόνη.



Εικόνα 59: Η ανάμιξη του οξειδίου του τιτανίου (Degussa P25) με το νερό στη συσκευή του εργαστηρίου

Στη συνέχεια τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν το ένα δίπλα στο άλλο και το υδαρές αυτό μίγμα του οξειδίου του τιτανίου ψεκάστηκε με ένα αερογράφο από απόσταση περίπου 30cm με παράλληλες οριζόντιες κινήσεις του αερογράφου και με πίεση του αέρα στα 4bar. Τα δείγματα στέγνωσαν σε θερμοκρασία δωματίου για τρεις ημέρες και την επόμενη τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασία από 450°C έως 650°C για 4 ώρες και στη συνέχεια αφέθηκαν να κρυώσουν σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C.

Για τη δεύτερη ομάδα δοκιμών η σκόνη του οξειδίου του τιτανίου (Degussa P25) αναμίχθηκε με νερό από την βρύση σε ένα μπολ για 2min με αναλογία 3gr TiO₂ με 30ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν το ένα δίπλα στο άλλο και το υδαρές αυτό μίγμα του οξειδίου του τιτανίου ψεκάστηκε με ένα αερογράφο από απόσταση περίπου 30cm με παράλληλες οριζόντιες κινήσεις του αερογράφου και με πίεση του αέρα στα 2bar. Τα δείγματα στέγνωσαν σε θερμοκρασία δωματίου για δύο ημέρες και την επόμενη τοποθετήθηκαν στο φούρνο

σε θερμοκρασία από 450°C έως 650°C για 4 ώρες και στη συνέχεια αφέθηκαν να κρυώσουν σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C.

.

3.9.Η Περιγραφή του πειράματος (το διάγραμμα ροής)

Στις επόμενες ενότητες περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο καθώς και η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκτέλεση των δοκιμών.

3.9.1. Η περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Η εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή περιλαμβάνει συνολικά πέντε στάδια. Το κάθε ένα από αυτά να περιλαμβάνει ορισμένες διαδικασίες οι οποίες πρέπει να γίνονται διαδοχικά ή μια μετά την άλλη (εικόνες 74, 82). Τα στάδια αυτά είναι:

- η αναρρόφηση και την συμπίεση του αέρα του εργαστηρίου
- ο καθαρισμός και η επεξεργασία του αέρα - για τη δημιουργία του καθαρού "zero air"
- η ανάμιξη του καθαρού αέρα με τον ρύπο στην επιθυμητή συγκέντρωση και παροχή
- η διεργασία της φωτοκατάλυσης στον φωτοαντιδραστήρα
- η συσκευή χημειοφωταύγειας για την μέτρηση των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου (NO, NO₂, NO_x).
- η εξαγωγή και οδήγηση των αερίων στο εξωτερικό περιβάλλον

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αναρρόφηση του αέρα του εργαστηρίου και τη συμπίεση του μέχρι την πίεση των 80-90psi (εικόνα 63). Ο αέρας του εργαστηρίου διατηρείται από το σύστημα κλιματισμού, κατά την διάρκεια εκτέλεσης των πειραματικών μετρήσεων, σε σταθερές συνθήκες tdb=20°C ±1°C και φ=35%± 3% (εικόνα 60). Η έξοδος του συμπιεστή έχει ένα ενσωματωμένο φίλτρο και ένα ρυθμιστή πίεσης όπου η πίεση του αέρα μειώνεται στα 70psig προκειμένου να έχουμε στρωτή ροή και περιορισμό των ταλαντώσεων στο δίκτυο του αέρα (εικόνα 63). Στη συνέχεια ο αέρας οδηγείται με πλαστικό σωλήνα διαμέτρου 6mm σε ένα φυσίγγιο το οποίο περιέχει, ως αφυγραντικό υλικό, κόκκους σίλικα για την αφύγρανση του (εικόνα 63). Αμέσως μετά ο αέρας οδηγείται στη διάταξη του Thermo Model 111 όπου καθαρίζεται έτσι ώστε στην έξοδο του να παρέχεται καθαρός αέρας "zero air". Η διάταξη αυτή έχει σχεδιαστεί για να απομακρύνει τους ρύπους του αέρα όπως τα

NO, NO_x, O₃, SO₂, CO και υδρογονάνθρακες με ονομαστικές παροχές του ρεύματος αέρα έως τα 20 L/min και πίεσης τα 30psi.



Εικόνα 60: Η μέτρηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στο χώρο του εργαστηρίου.

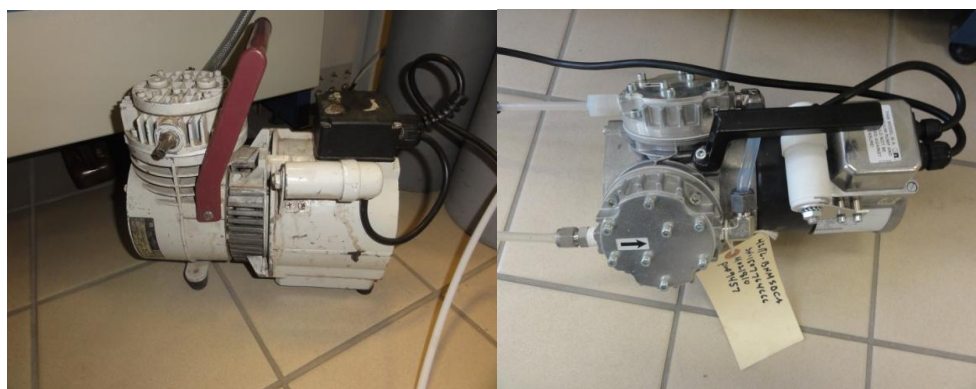
Εσωτερικά στη διάταξη "Thermo Model 111" η πίεση του συμπιεσμένου αέρα μειώνεται περισσότερο στην τελική επιθυμητή πίεση των 10-30psi. Στη συνέχεια ο αέρας διέρχεται μέσα από αντιδραστήρα, όπου είναι ζεστός σε θερμοκρασία 415°C, πάνω από μια καταλυτική επιφάνεια όπου το CO που περιέχεται στον αέρα μετατρέπεται σε CO₂ και οι υδρογονάνθρακες, περιλαμβάνοντας και το μεθάνιο, σε νερό και CO₂. Στη συνέχεια ο αέρας διέρχεται μέσα από δύο φύσιγγες που περιέχουν το Purafil (Potassium permanganate on alumina) το οποίο οξειδώνει το NO σε NO₂ (εικόνα 67). Τέλος ο αέρας διέρχεται μέσα από στήλη που περιέχει ενεργό άνθρακα ο οποίος απομακρύνει τα NO₂, SO₂, O₂ και τους υδρογονάνθρακες με αποτέλεσμα να εξέρχεται από τη συσκευή καθαρός αέρας χωρίς ρύπους ο "zero air". Εναλλακτικά τον καθαρό αέρα το εργαστήριο μπορούσε να τον προμηθευτεί έτοιμο σε φιάλες 5 και 10L (εικόνα 62).



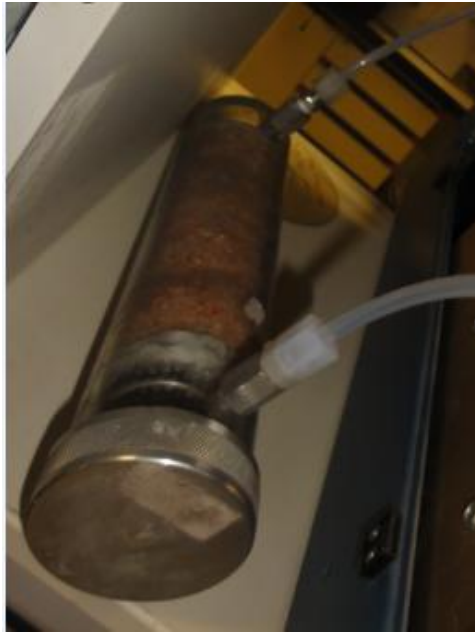
Εικόνα 61: Η φιάλη με το NO συνδεδεμένη με τον μανοεκτονωτή της ρυθμισμένο στα 5bar.



Εικόνα 62: Αριστερά οι φιάλες με τον καθαρό αέρα και δεξιά οι φιάλες με τους ρύπους.



Εικόνα 63: Αριστερά η αντλία που συμπιέζει τον αέρα προκειμένου να προωθηθεί στην εργαστηριακή διάταξη και δεξιά η αντλία που προωθεί τα αέρια μετά την πειραματική διάταξη στο εξωτερικό περιβάλλον.



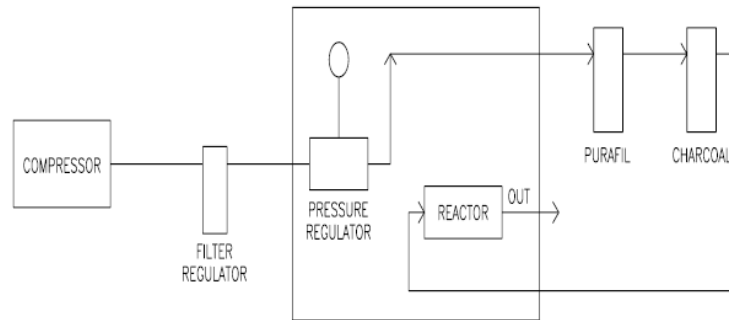
Εικόνα 65: Το φυσίγιο με το σίλικα.



Εικόνα 66: Ο συμπιεστής ο οποίος αναρροφά τον αέρα του εργαστηρίου για να καθαριστεί.

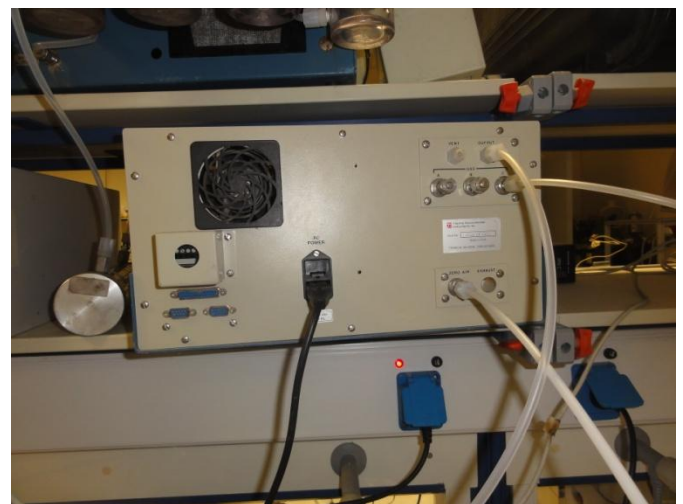
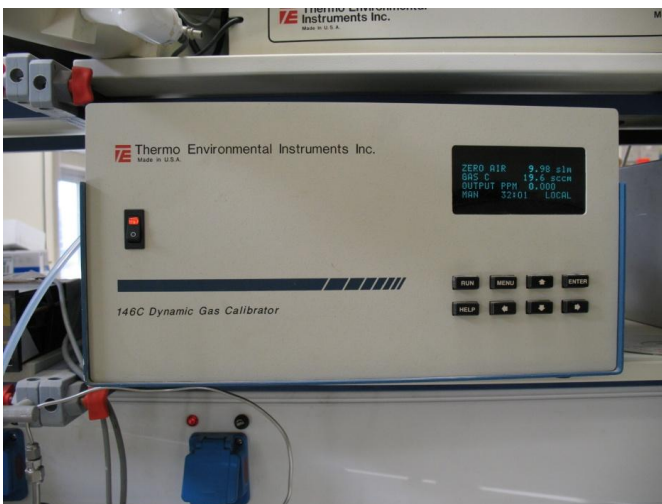


Εικόνα 67: Η πρόσοψη και το πίσω μέρος της συσκευής Thermo Model 111.

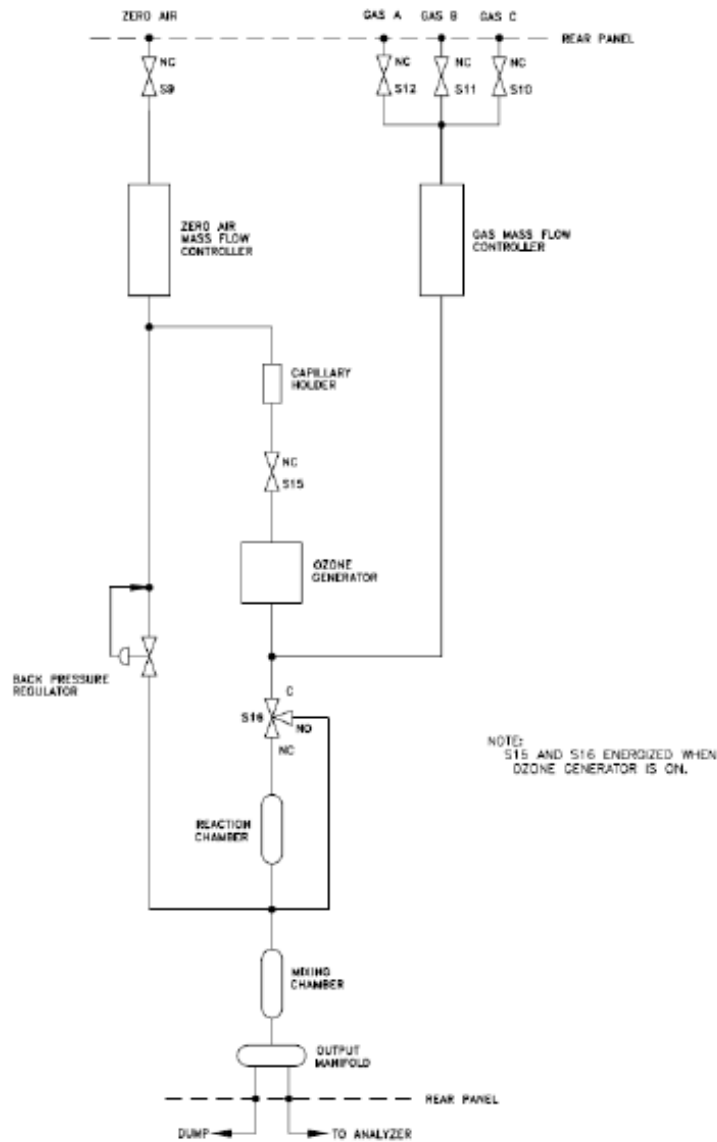


Εικόνα 68: Ο συμπιεστής και η εσωτερική διάταξη της συσκευής Thermo Model 111.

Ο καθαρός αέρας στη συνέχεια οδηγείται στη διάταξη Thermo Model 146c (εικόνα 69) όπου γίνεται ανάμιξη με το μίγμα του ρύπου (NO) ο οποίος περιέχεται στην φιάλη σε πίεση 200bar όπου με τον μανοεκτονωτή καθορίζεται η πίεση λειτουργίας στα 5bar (εικόνα 61). Η συγκέντρωση του ρύπου στην φιάλη είναι της τάξης των 500ppm.



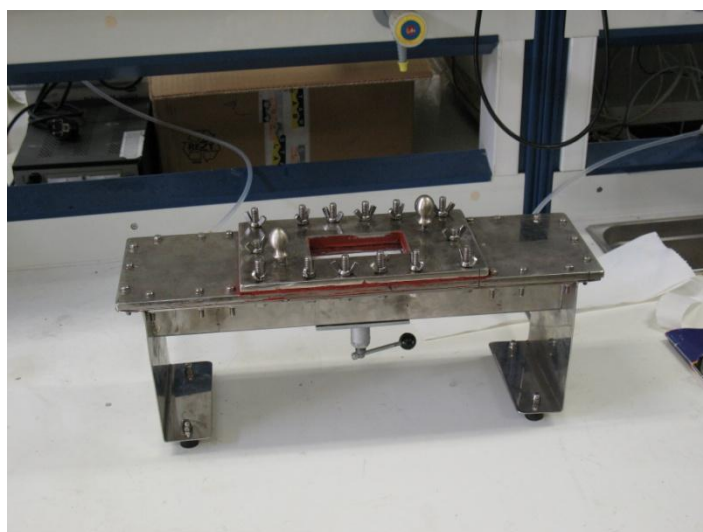
Εικόνα 69: Αριστερά το μπροστινό μέρος της συσκευής Thermo Model 146c και δεξιά το πίσω μέρος της.



Εικόνα 70: Η εσωτερική διάταξη της standard έκδοσης της συσκευής Thermo Model 146c.

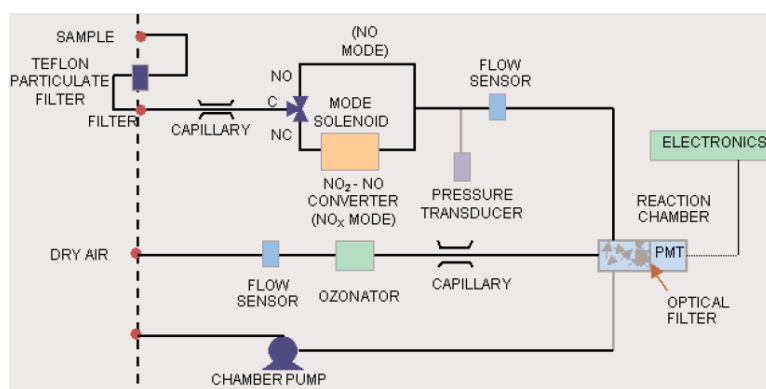
Στη βασική έκδοση της η συσκευή, Thermo Model 146c, περιλαμβάνει μόνο τη διάταξη της ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Η ανάμιξη του ρύπου επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας δύο ελεγχτές ροής μάζας. Χρησιμοποιείται ένας θάλαμο μίξης από τεφλόν για την πλήρη ανάμιξη των αερίων μιγμάτων. Στην διάταξη υπάρχουν τέσσερις εισοδοί των αερίων μία για τον αέρα και τρεις ανεξάρτητες για διαφορετικούς ρύπους. Η κάθε εισόδος ελέγχεται από μια μαγνητική βαλβίδα όπου κάθε φορά μόνο μία μπορεί να ανοίγει. Όλη η διάταξη ελέγχεται από μικροεπεξεργαστή και με ένα πληκτρολόγιο γίνεται η επικοινωνία με τον χρήστη ο οποίος μπορεί να ρυθμίζει με ακρίβεια την συγκέντρωση του ρύπου στο μίγμα που

προκύπτει. Η υπερβάλλουσα ποσότητα του καθαρού αέρα αποβάλλεται στο περιβάλλον από τον εξαερισμό (εικόνες 69, 70).



Εικόνα 71: Ο φωτοαντιδραστήρας συνδεδεμένος στην πειραματική διάταξη.

Στη συνέχεια το μίγμα του αέρα με τον ρύπο οδηγείται στο φωτοαντιδραστήρα (εικόνα 71) και αμέσως μετά τα προϊόντα της φωτοκατάλυσης οδηγούνται με πλαστικό σωληνάκι στη διάταξη της συσκευής της χημειοφωταύγειας, τη συσκευή Model 42C, για την μέτρηση των συγκεντρώσεων των NO_x, NO, και NO₂, οι τιμές των οποίων καταγράφονται (εικόνα 73). Η αρχή λειτουργίας της διάταξης στηρίζεται στην παραγωγή χημειοφωταύγειας κατά την αντίδραση του NO με το όζον O₃ με ένταση γραμμικά ανάλογη με την συγκέντρωση του NO. Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από τα διεγερμένα μόρια του NO₂ κατά την αποδιέγερση τους σύμφωνα με την αντίδραση ($NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + h\nu$). Για να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση πρέπει πρώτα το NO₂ να μετατραπεί σε NO μέσω ενός μετατροπέα με καταλύτη μολυβδαινίου σε θερμοκρασία 325°C (εικόνα 72).



Εικόνα 72: Η εσωτερική διάταξη της Standard έκδοσης της συσκευής Model 42C.

Το δείγμα οδηγείται μέσω της εισόδου "SAMPLE" όπως φαίνεται στην εικόνα 72, με ονομαστική παροχή 0.6 L/min, ρέει μέσω του φίλτρου, στη συνέχεια του τριχοειδή σωλήνα και μετά στην τρίοδη μαγνητική βαλβίδα που καθορίζει την κατάσταση λειτουργίας της συσκευής. Η μαγνητική αυτή οδηγεί το δείγμα είτε ευθεία στο θάλαμο αντιδράσεων (κατάσταση NO) ή μέσω του μετατροπέα NO₂-σε-NO και στη συνέχεια στο θάλαμο αντιδράσεων. Ένας αισθητήρας ροής πριν τον θάλαμο μετρά και ελέγχει την παροχή του.



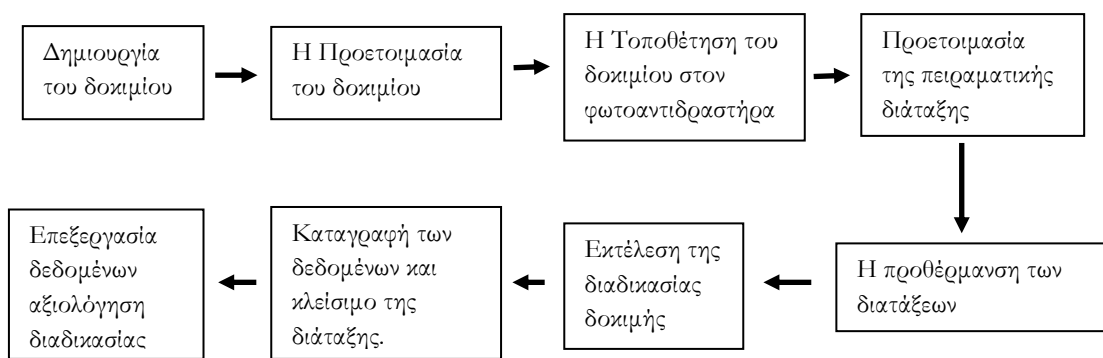
Εικόνα 73: Η πρόσοψη και το πίσω μέρος της συσκευής της χημειοφωταύγειας.

Ξηρός αέρας οδηγείται μέσω της εισόδου " DRY AIR" όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα 73 μέσω αισθητήρα ροής. Το δείγμα ρέει μέσω του φίλτρου και μετά μέσω της γεννήτριας όζοντος παράγεται η απαιτούμενη συγκέντρωση του για την αντίδραση της χημειοφωταύγειας. Το όζον αντιδρά με το NO του δείγματος παράγοντας διεγερμένα μόρια NO₂. Ένας φωτοπολλαπλασιαστής ανιχνεύει το NO₂ οι συγκεντρώσεις του NO και NO_x υπολογίζονται ανά ορισμένα χρονικά διαστήματα στις καταστάσεις "NO" και "NO_x" και αποθηκεύονται στην μνήμη. Η διαφορά των συγκεντρώσεων τους χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του NO₂. Στην οθόνη της συσκευής εμφανίζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των NO, NO₂, και NO_x. Τα αέρια από την έξοδο της συσκευής οδηγούνται με αντλία αέρα στο εξωτερικό περιβάλλον (εικόνα 63).

3.9.2. Η περιγραφή της διαδικασίας της δοκιμής

Η πραγματοποίηση κάθε μιας δοκιμής περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (εικόνα 74):

- την δημιουργία του δοκιμίου
- την προετοιμασία του δοκιμίου
- την τοποθέτηση του δοκιμίου στον φωτοαντιδραστήρα
- την προετοιμασία της πειραματικής διάταξης
- την πραγματοποίηση της δοκιμής
- την καταγραφή των δεδομένων
- το κλείσιμο της διάταξης



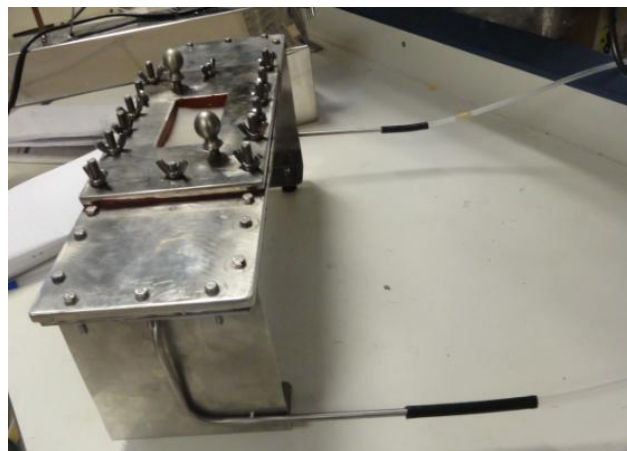
Εικόνα 74: Συνοπτικά το διάγραμμα ροής με τα κύρια βήματα της διαδικασίας δοκιμής ενός δοκιμίου.

Στην εικόνα 82 παρουσιάζεται αναλυτικά το διάγραμμα ροής της διαδικασίας δοκιμής ενός δοκιμίου αναφέροντας αναλυτικά τα βήματα που περιλαμβάνονται σε κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια.

Μετά την δημιουργία του λεπτού υμενίου στην επιφάνεια του υποστρώματος, το στέγνωμα και την θερμική κατεργασία του στο φούρνο γίνεται η προετοιμασία του δοκιμίου η οποία περιλαμβάνει σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου την φωτοβόληση του για πέντε τουλάχιστον ώρες με κατάλληλης ένταση φωτεινή πηγή, στη συνέχεια το ξέπλυμα και στέγνωμα του δοκιμίου και τέλος την αποθήκευση του σε αεροστεγές δοχείο.

Για να πραγματοποιηθεί κάθε μία δοκιμή είναι απαραίτητο να τοποθετηθεί μέσα στον φωτοαντιδραστήρα το δοκίμιο, να ρυθμιστεί το διάκενο των 5 mm ανάμεσα στην επιφάνεια του και το οπτικό παράθυρο, στη συνέχεια να τοποθετηθεί και να στεγανώσει το μικρό καπάκι προκειμένου να στεγανώσει το εσωτερικό του

φωτοαντιδραστήρα από το εξωτερικό του περιβάλλον και να συνδεθεί ο φωτοαντιδραστήρας με την υπόλοιπη πειραματική διάταξη (εικόνα 75).



Εικόνα 75: Τα καπάκια του φωτοαντιδραστήρα και η σύνδεση του στην πειραματική διάταξη.

Η προετοιμασία της πειραματικής διάταξης περιλαμβάνει αρχικά την εκκίνηση των αντλιών αέρα όπου η μία αναρροφά τον αέρα του εργαστηρίου και τον συμπιέζει προς την μονάδα επεξεργασίας του προκειμένου να καθαριστεί, και η άλλη αναρροφά μετά την συσκευή της χημειοφωταύγειας η οποία συμπιέζει και οδηγεί μέσω πλαστικού σωλήνα τα αέρια στο εξωτερικό περιβάλλον. Αμέσως μετά ανοίγονται οι διακόπτες που τροφοδοτούν με ηλεκτρικό ρεύμα τις τρεις συσκευές και τροφοδοτούνται με το ρεύμα του ρύπου ελέγχοντας ότι η πίεση εργασίας στον μανοεκτονωτή της φιάλης αποθήκευσης του είναι στα 5bar. Στην συσκευή Thermo Model 111 αρχικά ρυθμίζεται η θερμοκρασία στον θάλαμο της στους 415°C και της πίεσης του ρύπου στο εσωτερικό της στα 10psi εικόνα 76.



Εικόνα 76: Η ρύθμιση της θερμοκρασίας στον θάλαμο της συσκευής Thermo Model 111 στους 415°C αριστερά και της πίεσης του αέρα στα 10psi δεξιά.



Εικόνα 78: Οι ρυθμίσεις της συσκευής "Model 111 zero air supply"

Στη συγκεκριμένη συσκευή "Model 146C Dynamic Gas Calibrator" ρυθμίζεται η παροχή του φέροντος αερίου στα 1,5 L/min επίσης ρυθμίζονται οι παροχές του ρύπου στα 20sccm και του καθαρού αέρα στα 10slm προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση φέροντος αερίου. Με τις παραπάνω τιμές επιτυγχάνεται συγκέντρωση του ρύπου της τάξης του 1ppm=1000ppb. Όταν στη συνέχεια σταθεροποιηθεί η τιμή της θερμοκρασίας στην συσκευή της χημειοφωταύγειας στους 325°C, εικόνα 80, καθώς και οι ενδείξεις της συγκέντρωσης του NO στην τιμή 1ppm=1000ppb τότε η διάταξη είναι έτοιμη για να ξεκινήσει η διαδικασία της δοκιμής. Το δοκίμιο παραμένει προστατευμένο, δεν ακτινοβολείται από τον λαμπτήρα ο οποίος ανάβει χωρίς να φωτοβολείται το δοκίμιο για να προθερμανθεί και στη συνέχεια ελέγχεται και ρυθμίζεται η απόσταση του από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη στην οποία εμφανίζεται η απαιτούμενη ισχύς των 10W/m² με το κατάλληλο όργανο



Εικόνα 77: Οι ρυθμίσεις της συσκευής "Model 146C Dynamic Gas Calibrator" οι τιμές των παροχών

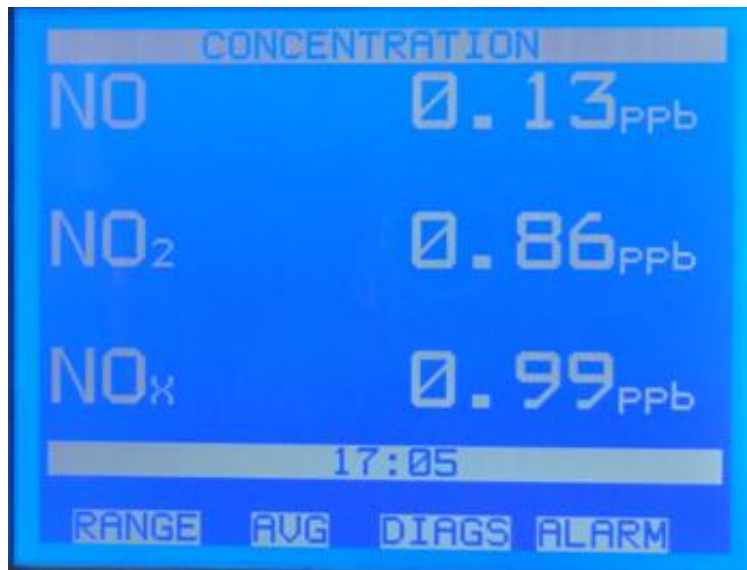


Εικόνα 79: Το όργανο για την μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. 1w/cm²=10w/m²



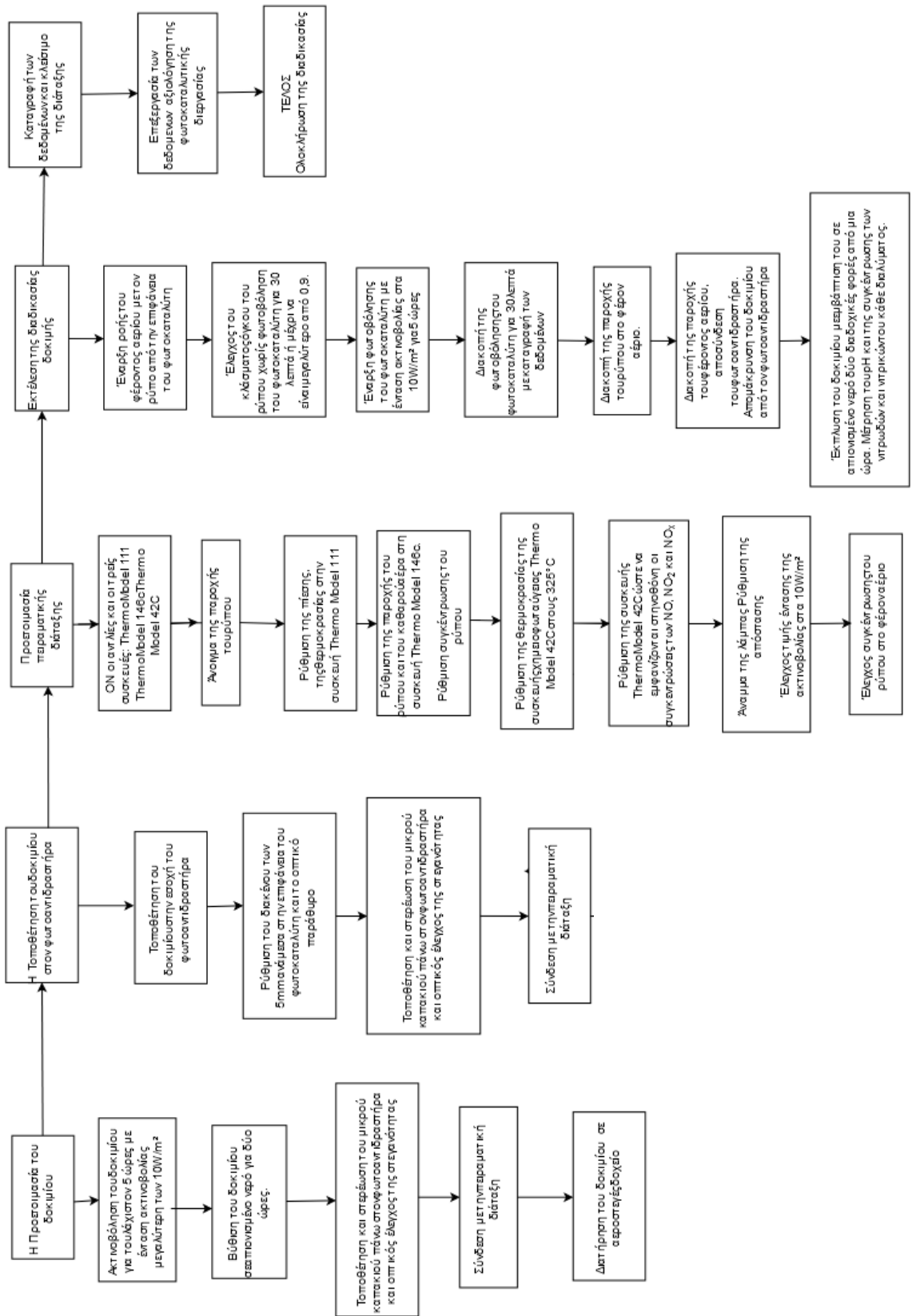
Εικόνα 80: Αριστερά η οθόνη της συσκευής φωτοαύγειας μόλις ολοκληρώθηκε η προθέρμανση της και δεξιά η συγκέντρωση του ρύπου NO της τάξης μεγέθους 900ppb.

Για να πραγματοποιηθεί η δοκιμή θα πρέπει το φέρον αέριο να ρέει με ταχύτητα 0,2m/sec πάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη η ταχύτητα αυτή αντιστοιχεί σε 3,0 L/min, για τουλάχιστον μισή ώρα μέσα από τον φωτοαντιδραστήρα ή για περισσότερο χρονικό διάστημα αν το κλάσμα όγκου του ρύπου NO είναι μικρότερο από 0,9. Αμέσως μετά και για 5 ώρες φωτοβολείται το δοκίμιο και τέλος μετά το σβήσιμο του λαμπτήρα για μισή ώρα ρέει το ρεύμα του φέροντος αερίου χωρίς καθόλου ρύπο χωρίς να φωτοβολείται το δοκίμιο. Στη συνέχεια γίνεται η έκπλυση του δοκιμίου και πραγματοποιούνται οι μετρήσεις του pH και της συγκέντρωσης των νιτρικών και νιτρωδών ιόντων του διαλύματος. Τα δεδομένα αποθηκεύονται για να ακολουθήσει στη συνέχεια η επεξεργασία τους. Μετά την αποθήκευση των δεδομένων ακολουθεί η αντίθετη διαδικασία όπου κλείνεται αρχικά η παροχή του ρύπου και αναμένεται έως ότου η διάταξη της χημειοφωταύγειας να δείξει σχεδόν μηδενική συγκέντρωση ρύπων (εικόνα 81). Αμέσως κλείνονται διαδοχικά οι τρεις συσκευές της διάταξης και οι αντλίες.



Εικόνα 81: Οι ενδείξεις των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου στην οθόνη της συσκευής με σχεδόν μηδενικές ενδείξεις μετά το τέλος της διαδικασίας των μετρήσεων.

Αναλυτικότερα η εκτέλεση της δοκιμής ελέγχου και αξιολόγησης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του δοκιμίου παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα ροής της διαδικασίας δοκιμής όπου αναφέρονται αναλυτικά τα βήματα που περιλαμβάνονται σε κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια (εικόνα 82).



Εικόνα 82: Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας δοκιμής.

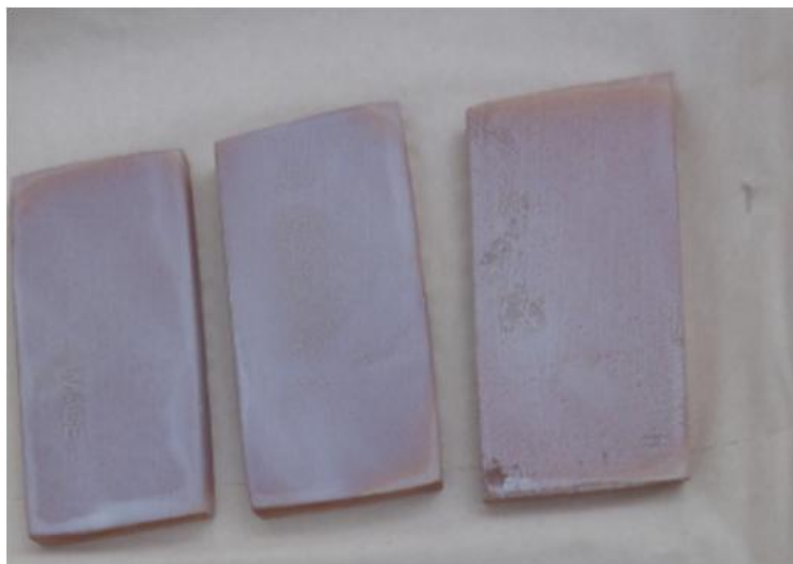
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Μορφολογία και δομή των φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των δοκιμίων καθώς και η ποσότητα του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια τους αποτελούν σημαντικές παραμέτρους της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του μονοξειδίου του αζώτου NO.



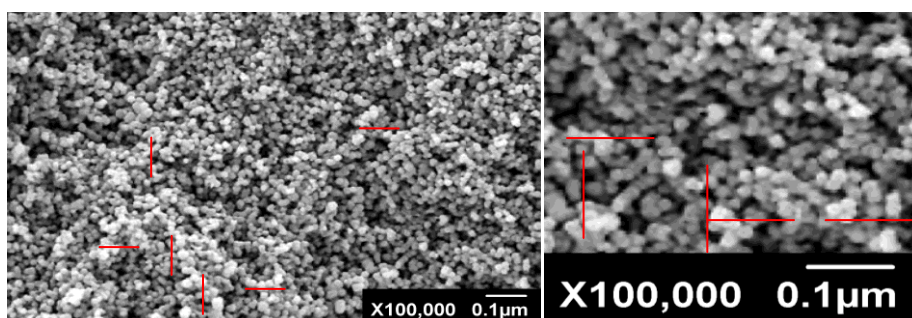
Εικόνα 83: Τα δοκίμια με την πάστα τσιμέντου όταν παρασκευάστηκαν και λίγο πριν την προετοιμασία τους για την πραγματοποίηση της δοκιμής.



Εικόνα 84: Τα δοκίμια με το ψεκασμό αιωρήματος TiO_2 στην επιφάνεια του κεραμικού υποστρώματος με τον αερογράφο.

Η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (S.E.M.) είναι πολύ σημαντική στη μελέτη των επιφανειών των φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων καθώς παρέχει υψηλή διακριτική ικανότητα τάξης νανομέτρου και σχετικά μεγάλες μεγεθύνσεις για την με ακρίβεια αποτύπωση της δομής των φωτοκαταλυτικών επιφανειών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της τεχνικής αποτελεί η εικόνα 85. Οι φωτογραφίες αυτές λήφθηκαν, από την επιφάνεια της φωτοκαταλυτικής επίστρωσης του δοκιμίου που παρασκευάστηκε με ψεκασμό αιωρήματος Degussa P25 πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα, χρησιμοποιώντας τη διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM του εργαστηρίου. Στην εικόνα αυτή διακρίνεται σε μεγέθυνση η δομή της επιφάνειας των φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων.

Σε γενικές γραμμές η επιφάνεια των φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων των δοκιμίων έχει ομοιόμορφη πορώδη δομή, αποτελείται από κόκκους των οποίων το μέγεθος μετρήθηκε οπτικά, χρησιμοποιώντας το λογισμικό του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και βρέθηκα να κυμαίνεται μεταξύ 20και 80nm σε τμήμα της επιφάνειας του δοκιμίου.



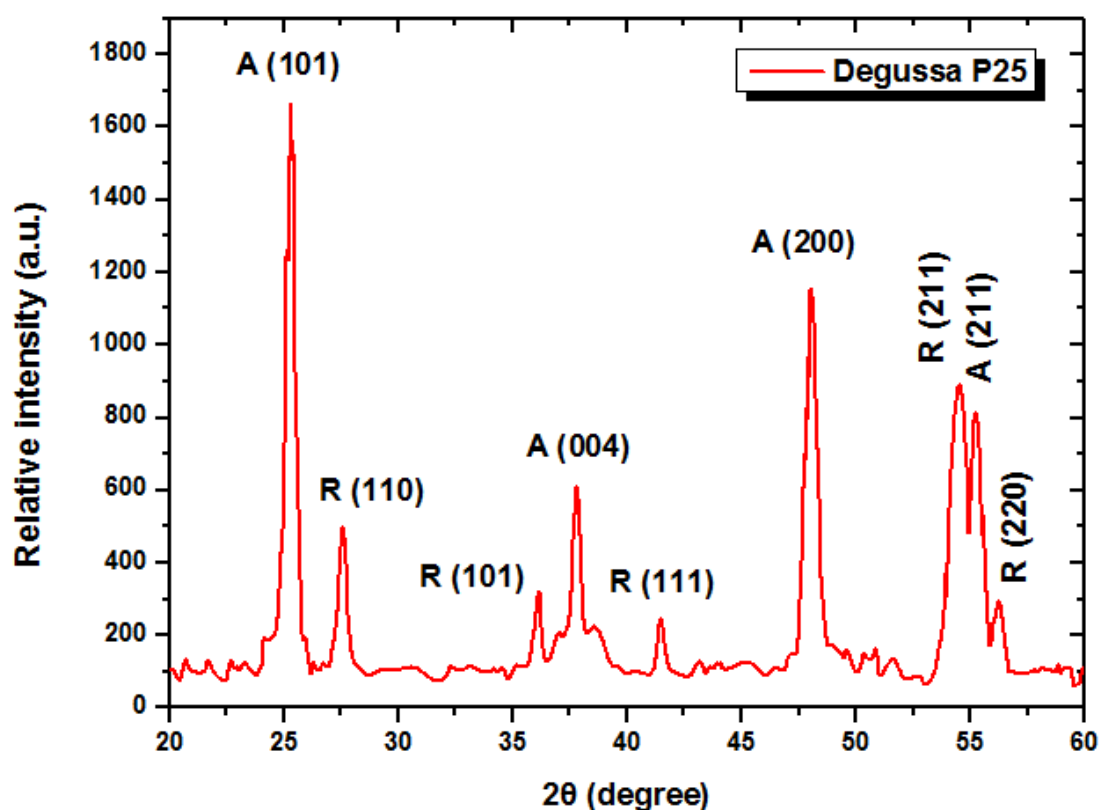
Εικόνα 85: Φωτογραφία SEM επικάλυψης Degussa P25 πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα.

Από την ανάλυση των διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) διαπιστώθηκε ότι οι κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν στις μορφές του ανατασίου και του ρουτιλίου του TiO_2 , ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως φωτοκαταλύτης.

Διαπιστώθηκε επίσης ότι σε όλα τα δοκίμια επικρατούσε η κρυσταλλική μορφή του ανατασίου. Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί το δοκίμιο στο οποίο δημιουργήθηκε η φωτοκαταλυτική επιφάνεια με ψεκασμό αιωρήματος TiO_2 στην

επιφάνεια κεραμικού υποστρώματος με τον αερογράφο το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X του οποίου παρουσιάζεται στην εικόνα 86.

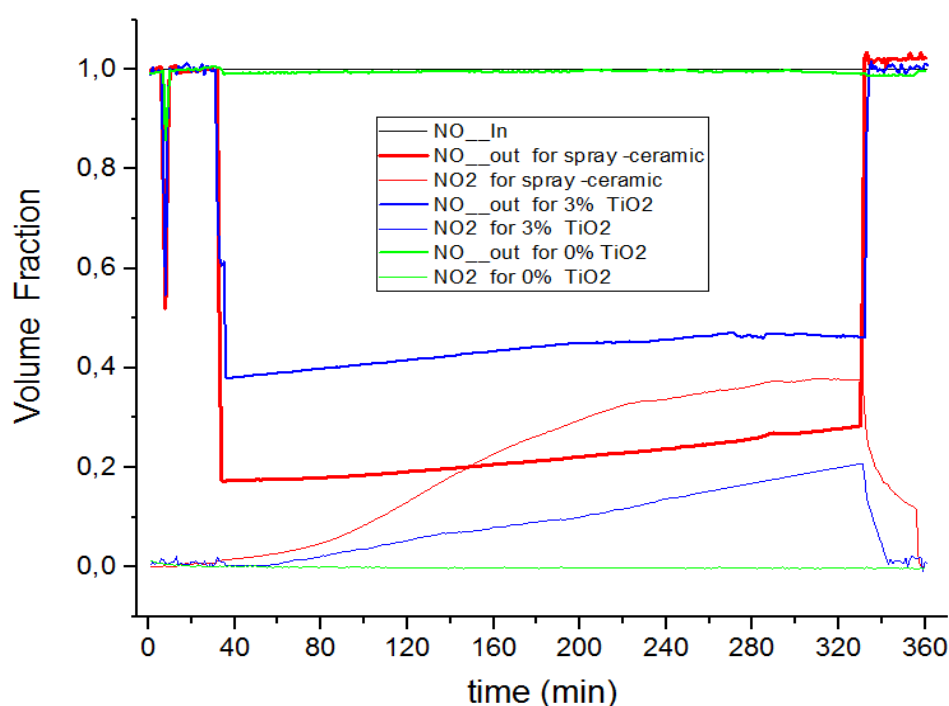
Οι κορυφές του ανατασίου στο διάγραμμα υποδεικνύονται με A, ενώ οι κορυφές του ρουτιλίου υποδεικνύονται με R. Από την ανάλυση του διαγράμματος XRD καταγράφηκαν, για το ανατάσιο, οι ακόλουθες κορυφές και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα: $25,34^\circ(101)$, $37,84^\circ(103)$, $48,18^\circ(200)$, $54,02^\circ(105)$ και $55,12^\circ(211)$ (εικόνα 89).



Εικόνα 86: Τυπικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X για δείγματα που παρασκευάστηκαν με ψεκασμό πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα με χρήση πρόδρομου αιωρήματος Degussa P25.

4.2. Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης NOx

Η αναμενόμενη μορφή των διαγραμμάτων που προκύπτουν από την επεξεργασία των δεδομένων των δοκιμών σύμφωνα το πρότυπο είναι αυτή που διακρίνεται στην εικόνα 27. Από την επεξεργασία των δεδομένων των μετρήσεων που προέκυψαν από τις δοκιμές εξάγονται τα διαγράμματα των οποίων η μορφή είναι αντίστοιχη της αναμενόμενης σύμφωνα με το πρότυπο και παρουσιάζονται στη συνέχεια.



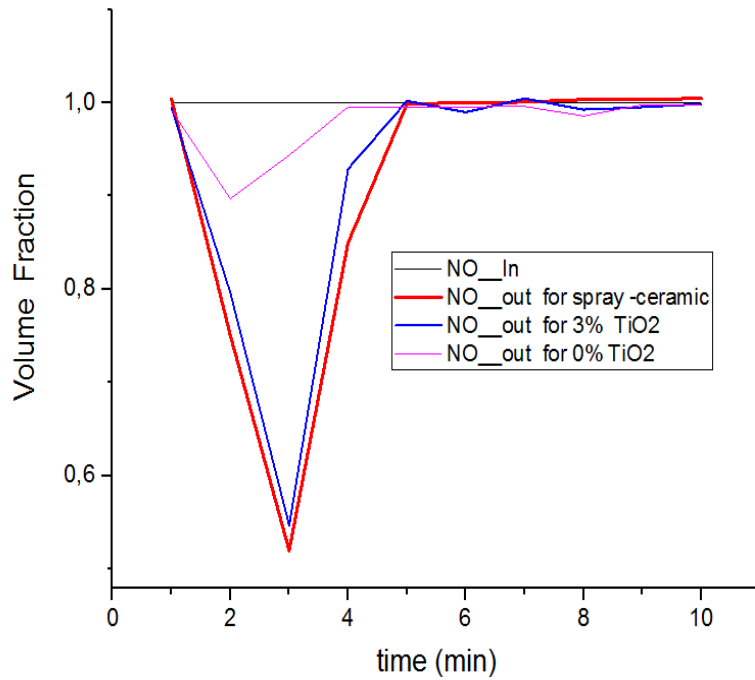
Εικόνα 87: Τα διαγράμματα από τη δοκιμή των δοκιμών με 0%κ.β., 3%κ.β. φωτοκαταλύτη και με ψεκασμό του φωτοκαταλύτη πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα.

Στην εικόνα 87 παρουσιάζονται ορισμένα από τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις δοκιμές στο πλαίσιο της εργασίας αυτής. Παρόμοιες καμπύλες εμφανίζουν και τα υπόλοιπα δοκίμια. Βασικά σημεία για κάθε δοκιμή αποτελεί η χρονική στιγμή μηδέν $t=0$ όπου ξεκινά η παροχή του ρεύματος του φέροντος αερίου από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Η χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ μετά την έναρξη της δοκιμής που αρχίζει να ακτινοβολείται η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και το σβήσιμο του λαμπτήρα και η διακοπή παροχής του ρύπου τη χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ και τέλος η χρονική στιγμή $t=360\text{min}$ που τελειώνει η δοκιμή.

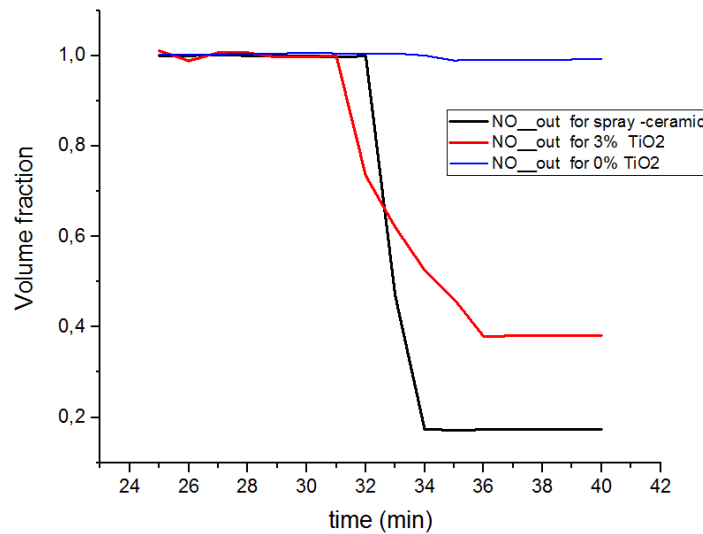
Τη χρονική στιγμή που το ρεύμα του φέροντος αερίου έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη παρατηρείται μια μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου

σε όλα τα δείγματα ακόμα και σε εκείνο που στην επιφάνεια του δεν έχει επιστρωθεί καθόλου φωτοκαταλύτης. Στη μείωση της συγκέντρωσης αυτής συμβάλλουν δύο φαινόμενα που συμβαίνουν σχεδόν ταυτόχρονα. Το πρώτο είναι ότι στον χώρο του φωτοαντιδραστήρα υπάρχει καθαρός αέρας χωρίς ρύπους. Με την είσοδο όμως του ρεύματος του ρύπου στο φωτοαντιδραστήρα από ένα σωληνάκι με διάμετρο 6mm σε ένα σχετικά μεγάλο θάλαμο είναι αναμενόμενο να υπάρχει λόγω διάχυσης μια μείωση της συγκέντρωσης του μέχρι αυτή να σταθεροποιηθεί, η οποία θεωρείται ότι παραμένει σταθερή σε όλη την διάρκεια εκτέλεσης της δοκιμής. Το ρεύμα του φέροντος αερίου εισέρχεται στον φωτοαντιδραστήρα σε ένα θάλαμο με διαστάσεις 50x60x100mm ο οποίος επικοινωνεί στη συνέχεια με έναν αγωγό 50x5x300mm με έναν άλλο χώρο διαστάσεων 50x60x100mm και αμέσως μετά ακολουθεί η έξοδος του ρεύματος προς τη συσκευή μέτρησης της χημειοφωταύγειας. Από τη στιγμή της εισόδου του στο φωτοαντιδραστήρα μέχρι την έξοδο του από αυτόν, το ρεύμα του φέροντος αερίου, χρειάζεται λίγο παραπάνω από πέντε δευτερόλεπτα λαμβάνοντας υπόψη την παροχή του καθώς και τις διατομές από όπου διέρχεται μέσα από αυτόν. Αντίστοιχα απαιτούνται λίγο παραπάνω από ένα δευτερόλεπτο από τη στιγμή που θα βγει το αέριο από το φωτοαντιδραστήρα μέχρι να οδηγηθεί στον ανιχνευτή χημειοφωταύγειας. Η απουσία στροβιλισμών του φέροντος αερίου κατά τη ροή του στο εσωτερικό του φωτοαντιδραστήρα λόγω της γεωμετρίας του αγωγού μέσα από τον οποίο διέρχεται το φέρον αέριο, επιβραδύνει την αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου στα αρχικά του επίπεδα.

Το δεύτερο φαινόμενο αναφέρεται στην προσρόφηση του ρύπου, του μονοξειδίου του αζώτου NO, από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη με τελικό αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσής του. Αυτή η προσρόφηση είναι ιδιαίτερα έντονη, διαρκεί όμως λίγα λεπτά. Το συνολικό αποτέλεσμα των παραπάνω επιδράσεων παρατηρείται στην εικόνα 88, για τα αντίστοιχα δοκίμια με αυτά της εικόνας 87.



Εικόνα 88: Το αποτέλεσμα της μείωσης της συγκέντρωσης αμέσως μόλις έρθει σε επαφή ο ρύπος με την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη των δοκιμίων .

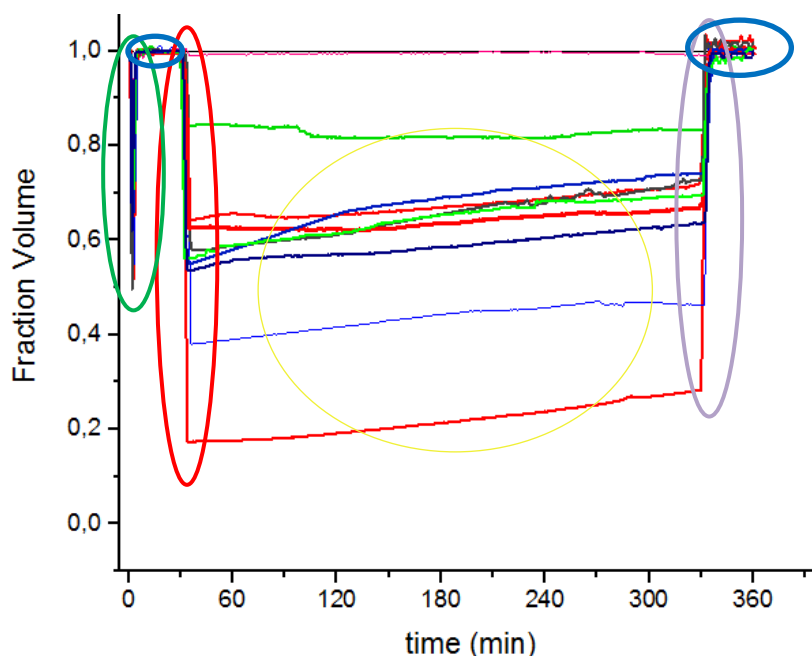


Εικόνα 89: Η άμεση μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου αμέσως μετά την ακτινοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας των δοκιμίων.

Στην εικόνα 89 διακρίνεται η άμεση μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου αμέσως μετά την ακτινοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας η οποία συμβαίνει τη χρονική στιγμή $t=30\text{min}$. Από τις παραπάνω καμπύλες ξεχωρίζουν αυτή του δοκιμίου με κεραμικό υπόστρωμα στο οποίο παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου της τάξης του 83%. Καθώς και του τσιμεντένιου δοκιμίου με περιεκτικότητα 3%κ.β TiO_2 όπου παρατηρείται

μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου κατά 60%. Ωστόσο αυτή η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου είναι διαφορετική για κάθε δοκίμιο έχοντας ταυτόχρονα και μια μικρή διαφοροποίηση στη χρονική στιγμή έναρξης της μείωσης αυτής. Οι συνθήκες της δοκιμής παραμένουν ίδιες για όλα τα δοκίμια, αυτό που αλλάζει είναι η μάζα του φωτοκαταλύτη και η μέθοδος της επίστρωσης που έχει εφαρμοστεί στο κάθε ένα.

Ήταν αναμενόμενο κατά την εκτέλεση των δοκιμών να υπάρχει μια μικρή μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου πριν τη φωτοβόληση του δοκιμίου λόγω της διάχυσης του ρύπου και της προσρόφησης του από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Ήταν επίσης αναμενόμενο αμέσως μετά την ακτινοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας να παρατηρείται μια άμεση και έντονη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου. Αμέσως μετά το σβήσιμο της λάμπας να παρατηρείται σε όλα τα δοκίμια μια άμεση και έντονη αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου στα αρχικά της επίπεδα. Κατά την διάρκεια της φωτοβόλησης του δοκιμίου παρατηρείται επίσης μια μικρή σταδιακή μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης του ρύπου σύμφωνα με το πρότυπο εικόνα 27.



Εικόνα 90: Το κλάσμα όγκου του μονοξειδίου του αζώτου για τα δοκίμια για τα οποία πραγματοποιήθηκε η δοκιμή.

Στην εικόνα 90 διακρίνονται όλες οι καμπύλες όπου κάθε μία αντιστοιχεί σε διαφορετική δοκιμή. Σε κάθε καμπύλη του διαγράμματος της εικόνας 90

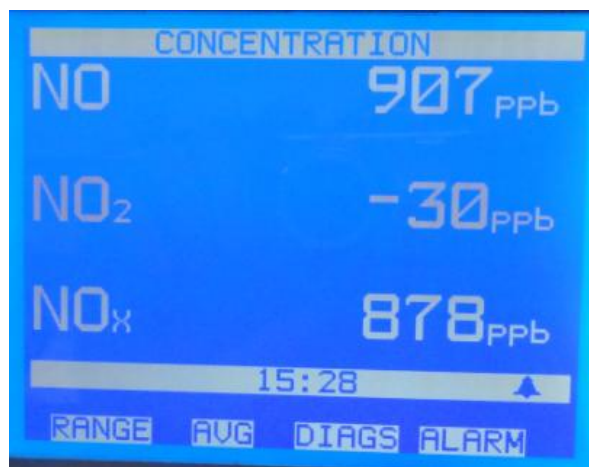
παρατηρείται αρχικά η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου κατά την είσοδό του φέροντος αερίου στο φωτοαντιδραστήρα, ως αποτέλεσμα της διάχυσης του ρύπου και της προσρόφησης του από τη φωτοκαταλυτική επιφάνεια, με την πράσινη έλλειψη. Στη συνέχεια παρατηρείται μια έντονη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου τη χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ που αντιστοιχεί στην έναρξη της φωτοβόλησης της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας, κόκκινη έλλειψη, στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα. Παρατηρείται η άμεση και απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου κατά τη χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ που σβήνει ο λαμπτήρας, με την μωβ έλλειψη. Στη συνέχεια παρατηρείται η σταθεροποίηση της στην αρχική τιμή συγκέντρωσης του ρύπου, μπλε έλλειψη,.

Στην εικόνα 90 στην καμπύλη που αντιστοιχεί στο δοκίμιο χωρίς φωτοκαταλύτη στη μάζα του παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του ρύπου, καθ όλη τη διάρκεια εκτέλεσης της δοκιμής στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα, παραμένει περίπου η ίδια με την αρχική της συγκέντρωση. Επιβεβαιώνοντας την αναγκαιότητα ύπαρξης του φωτοκαταλύτη στην επίστρωση των δοκιμίων.

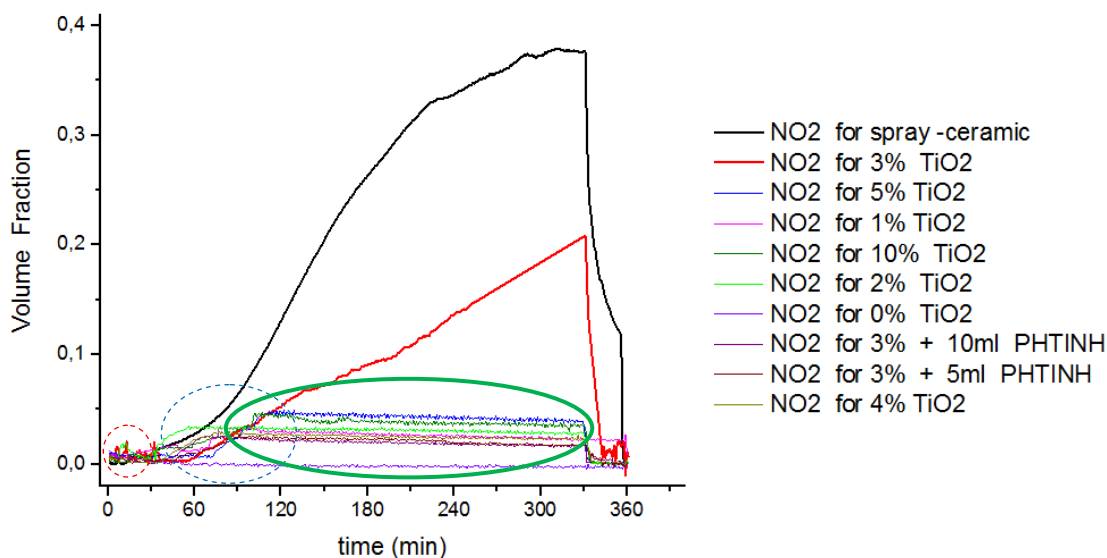
Στην ίδια εικόνα επιβεβαιώνεται και η σπουδαιότητα της φωτοβόλησης του δοκιμίου, όπου παρατηρείται η άμεση φωτοκαταλυτική οξείδωση του ρύπου σε όλα τα δοκίμια με εξαίρεση αυτό το δοκίμιο στο οποίο δεν υπάρχει καθόλου φωτοκαταλύτης, κόκκινη έλλειψη. Ανάμεσα στη χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ και $t=330\text{min}$ που διαρκεί η ακτινοβόληση του δοκιμίου διαπιστώνεται μια σταδιακή μείωση της αποδόμησης του ρύπου NO , με την κίτρινη έλλειψη. Η μείωση αυτή μπορεί να εξηγηθεί λόγω της μειωμένης προσρόφησης των αντιδρώντων στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια λόγω του ανταγωνισμού που παρατηρείται με τα προϊόντα των αντιδράσεων που παρατηρούνται σε αυτή [5, 29].

Στην εικόνα 91 διακρίνεται η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου να είναι αρνητική, γεγονός το οποίο όμως δεν μπορεί να συμβαίνει. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την ακρίβεια του οργάνου μέτρησης, όπου στις προδιαγραφές του αναφέρεται μια απόκλιση της τάξης των 0 έως 50ppb. Από το γεγονός αυτό δικαιολογούνται οι αρνητικές τιμές που παρουσιάζονται στην εικόνα αυτή, για τη συγκέντρωση του NO_2 καθώς και οι έντονες διακυμάνσεις που παρατηρούνται στις συγκεντρώσεις στα διαγράμματα της εικόνας 92. Ιδιαίτερα οι αντίστοιχες αποκλίσεις πριν από το άναμμα και μετά το σβήσιμο της λάμπας έως και το τέλος της δοκιμής οι οποίες τονίζονται με

τις μπλε ελλείψεις, στις χρονικές περιόδους $t=0\div 30\text{min}$ καθώς και $t=330\div 360\text{min}$ στο τέλος της δοκιμής.



Εικόνα 91: Η αρνητική τιμή της συγκέντρωσης του NO₂ κατά την εκτέλεση της δοκιμής.



Εικόνα 92: Το ποσό του διοξειδίου του αζώτου που σχηματίζεται ως προϊόν της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για όλα τα δοκίμια που ελέγχθησαν.

Είναι αναμενόμενο σύμφωνα με το πρότυπο η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου που παράγεται από την φωτοκαταλυτική διεργασία να παραμένει σχεδόν μηδενική, για περίπου μία ώρα μετά την έναρξη της φωτοβόλησης του δοκιμίου. Στη συνέχεια αυτή να αυξάνεται συνεχώς μέχρι μια μέγιστη τιμή η οποία παρατηρείται τη στιγμή που σταματά η ακτινοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας και ακολουθεί

μια έντονη συνεχής μείωση της μέχρι το τέλος της δοκιμής όπου και μηδενίζεται εικόνα 27 [12, 29].

Σύμφωνα με τον μηχανισμό που προτείνεται από τον Davashadin [29] είναι αναμενόμενος ένας σχετικά πολύ μικρός ρυθμός σχηματισμού του διοξειδίου του αζώτου κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα. Διότι στη αρχή τουλάχιστον το σχετικά μικρό σχηματιζόμενο ποσό του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) μετατρέπεται κυρίως σε νιτρώδη και νιτρικά ιόντα μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία στις αμφίδρομες αντιδράσεις που συμβαίνουν στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια, 3 και 6 ώρες μετά την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Σύμφωνα με τον μηχανισμό που προτείνεται από τον Wang [30] αναμένεται άμεσα με την ακτινοβολία της φωτοκαταλυτικής επιφάνεια να σχηματίζεται διοξείδιο του αζώτου από την άμεση αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου από το οξυγόνο.

Επειδή όμως η τσιμεντένια επιφάνεια των δοκιμίων αναμένεται να είναι έντονα πορώδη και αλκαλική αυτό έχει ως αποτέλεσμα να γίνεται εξουδετέρωση των νιτρωδών και νιτρικών ιόντων από το αλκαλικό περιβάλλον που επικρατεί στην επιφάνεια του δοκιμίου με αποτέλεσμα να είναι σταθερά μειωμένη η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε όλη την διάρκεια εκτέλεσης της δοκιμής.

Είναι ακόμα αναμενόμενος ένας σχετικά μικρός ρυθμός σχηματισμού του διοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα διότι παρά την αναμενόμενη σχετικά μικρή συγκέντρωση του λόγω μικρού ρυθμού της δημιουργίας του μέσω της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ταυτόχρονα συμβαίνει και μια έντονη προσρόφηση των μορίων του διοξειδίου του αζώτου στην πορώδη τσιμεντένια επιφάνεια του δοκιμίου η οποία μπορεί να διαρκεί για μεγάλους σχετικά χρόνους έκθεσης της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας στο διοξείδιο του αζώτου NO_2 εικόνα 93 [63]. Η προσρόφηση αυτή γίνεται ακόμα πιο έντονη λόγω της μικρής σχετικής υγρασίας του φέροντος αερίου.

Στην εικόνα 92 παρουσιάζεται το ποσό του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) που σχηματίζεται ως προϊόν της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε σχέση με το χρόνο. Η συγκέντρωση του σχηματισμένου

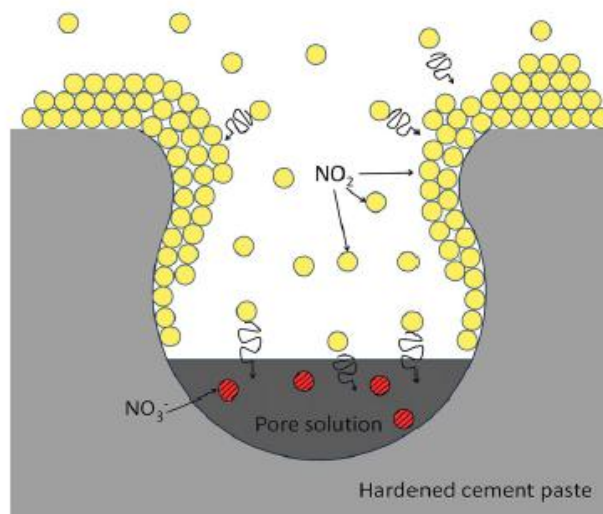
διοξειδίου του αζώτου μετράται στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα από τον ανιχνευτή χημειοφωταύγειας.

Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι η παραγωγή του διοξειδίου του αζώτου NO_2 ήταν σχεδόν μηδενική στο δοκίμιο το οποίο δεν περιείχε καθόλου φωτοκαταλύτη στη μάζα του εικόνα 92. Στην ίδια εικόνα παρατηρείται επίσης ότι την πρώτη ώρα της δοκιμής παράγεται μια πολύ μικρή ποσότητα NO_2 για κάθε ένα από τα υπόλοιπα δοκίμια, γεγονός το οποίο δεν ήταν αναμενόμενο και τονίζεται από τον κόκκινο κύκλο στην εικόνα 92. Ιδιαίτερα για χρόνους μικρότερους από την έναρξη της φωτοβόλησης της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη γρήγορη εξάντληση των ριζών υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$ οι οποίες σχηματίστηκαν αμέσως μετά την ακτινοβόληση του δοκιμίου. Οι ρίζες αυτές σχηματίστηκαν λόγω της υγρασίας η οποία παρέμεινε στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια και την μάζα του τσιμέντου ή του υποστρώματος των πλακιδίων. Κυρίως κατά τη διαδικασία προετοιμασίας και φύλαξης του κάθε δοκιμίου σε συνδυασμό με την επίδραση της μικρής ποσότητας υγρασίας που πιθανόν να παραμένει στο ρεύμα του φέροντος αερίου. Η ακτινοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας πιθανόν να έγινε από το φωτισμό του εργαστηρίου τόσο τεχνικό όσο και φυσικό τη στιγμή που το δοκίμιο τοποθετήθηκε μέσα στο φωτοαντιδραστήρα. Αμέσως μετά την φωτοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας και για σύντομο χρονικό διάστημα από 0,5min έως 3min παρατηρείται μια έντονη αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου σύμφωνα με τον Devahasdin [29]

Είναι ρεαλιστικό να θεωρηθεί ότι η σχετική υγρασία του φέροντος αερίου προσεγγίζει την μηδενική τιμή. Συνεπώς αναμένεται ένας σχετικά μικρότερος ρυθμός αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου (NO) καθώς και ένας μικρός ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του NO_2 σε σχέση με περιβάλλοντα στα οποία επικρατεί υψηλότερη σχετική υγρασία, όπου η παρουσία της παρέχει ρίζες υδροξυλίου για την οξειδωση του ρύπου [15, 18].

Στη συνέχεια για όλα τα δοκίμια παρατηρείται μια έντονη αύξηση του παραγόμενου διοξειδίου του αζώτου το οποίο τονίζεται από τον μπλε κύκλο στην εικόνα 98. Η αύξηση αυτή όμως είναι διαφορετική για κάθε ένα δοκίμιο. Ξεχωρίζει το δοκίμιο του κεραμικού υποστρώματος όπου παρατηρείται μια συνεχόμενη και έντονη αύξηση της συγκέντρωσης του NO_2 , από τη χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ και καθ'

όλη την διάρκεια εκτέλεσης της δοκιμής, αντίστοιχη με την αναμενόμενη σύμφωνα με το πρότυπο, του τσιμεντένιου δοκιμίου με συγκέντρωση 3% κ.β. TiO_2 . Στα υπόλοιπα δοκίμια παρατηρείται μια έντονη αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) και στη συνέχεια παρατηρείται μια συνεχής ομοιόμορφη μείωση της συγκέντρωσης του NO_2 εικόνα 98 με την πράσινη έλλειψη.



Εικόνα 93: Η ρόφηση των μορίων του διοξειδίου του αζώτου (κίτρινα σφαιρίδια) πάνω στη πορώδη τσιμεντένια επιφάνεια του δοκιμίου (γκρι επιφάνεια) [50].

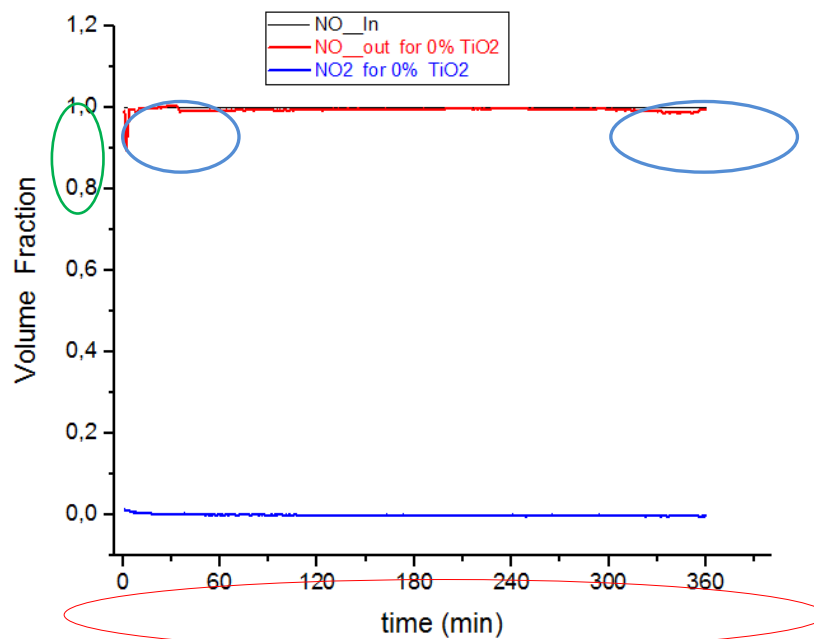
Αυτό που επίσης παρατηρείται στο διάγραμμα της εικόνας 92 είναι ότι όλα τα υπόλοιπα δοκίμια εμφανίζουν μια παρόμοια συμπεριφορά. Όπου οι καμπύλες είναι μεταξύ τους παράλληλες αλλά με μια ομοιόμορφη σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου μετά από ένα μέγιστο το οποίο παρατηρείται σε ορισμένα δοκίμια μια και σε άλλα μιάμιση ώρα μετά το ξεκίνημα της δοκιμής, αντί της αναμενόμενης συνεχόμενης αύξησης της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου μέχρι το τέλος της φωτοβόλησης του δοκιμίου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι σύμφωνα με το μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου ως προϊόντα των αντιδράσεων σχηματίζονται νιτρικό και νιτρώδες οξύ πάνω στο αλκαλικό περιβάλλον της τσιμεντένιας επιφάνειας τα οποία στη συνέχεια σχηματίζουν άλατα. Ο σχηματισμός όμως αυτών των αλάτων μειώνει την συγκέντρωση των οξέων συνεπώς μειώνεται ο σχηματισμός και συνεπώς η συγκέντρωση διοξειδίου του αζώτου στην μεταβατική κατάσταση και στην κατάσταση ισορροπίας, σε συνδυασμό με την έντονη προσρόφηση του διοξειδίου του αζώτου που αναμένεται στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά την διάρκεια εκτέλεσης της δοκιμής (εικόνα 93) [50].

Η θερμοκρασία στην επιφάνεια του δοκιμίου μετά το τέλος της δοκιμής μετρήθηκε 30°C. Η τιμή αυτή είναι μικρή σε σχέση με την τιμή των 80°C στην οποία εμφανίζεται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης των ρύπων. Η πίεση επίσης του φέροντος αερίου στο φωτοαντιδραστήρα παραμένει στα 10psi≈0.7bar (εικόνα 94).



Εικόνα 94: Η θερμοκρασία του δοκιμίου μετά το τέλος της δοκιμής στους 30°C και η πίεση του φέροντος αερίου στα 10psi.

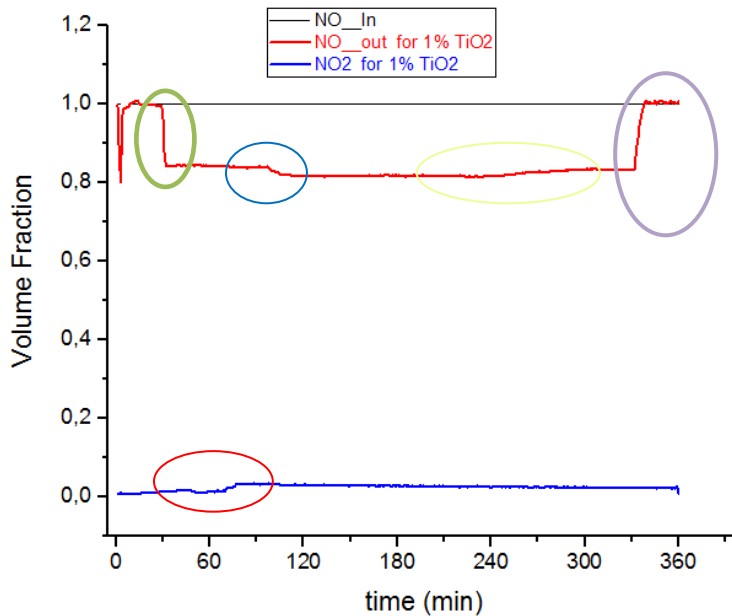
Στις επόμενες εικόνες διακρίνονται τα διαγράμματα από ορισμένα δοκίμια όπως προέκυψαν από την επεξεργασία των δεδομένων μετά την πραγματοποίηση των δοκιμών.



Εικόνα 95: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο χωρίς καθόλου φωτοκαταλύτη στην μάζα του.

Στην εικόνα 95 διακρίνεται το διάγραμμα από τη δοκιμή που προέκυψε από το τσιμεντένιο δοκίμιο χωρίς καθόλου φωτοκαταλύτη στη μάζα και την επιφάνεια του. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρείται σχεδόν μηδενική μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου καθώς και μηδενικός σχηματισμός του διοξειδίου του αζώτου κατά την διέλευση του φέροντος αερίου από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Το γεγονός επιβεβαιώνει την ανάγκη ύπαρξης του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου στην αρχή της δοκιμής, μόλις έρχεται σε επαφή ο ρύπος με τη φωτοκαταλυτική επιφάνεια, μπορεί να αποδοθεί εξολοκλήρου στη αρχική διάχυση του ρύπου στο φωτοαντιδραστήρα, πράσινη έλλειψη στο διάγραμμα.

Οι μικρές αποκλίσεις οι οποίες διακρίνονται με τις μπλε ελλείψεις στην εικόνα 95 ανάμεσα στη συγκέντρωση του ρύπου στην είσοδο και την έξοδο από το φωτοαντιδραστήρα μπορούν να αποδοθούν στην ακρίβεια του ανιχνευτή μέτρησης της χημειοφωταύγειας. Μπορούν να αποδοθούν επίσης και στο γεγονός ότι δεν μετριέται ταυτόχρονα η συγκέντρωση του ρύπου στην είσοδο και την έξοδο του φωτοαντιδραστήρα, αλλά στην αρχή της δοκιμής μετρήθηκε η συγκέντρωση του ρύπου στην είσοδο του φωτοαντιδραστήρα, η οποία στη συνέχεια θεωρείται ότι παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια εκτέλεσης της δοκιμής. Ο ανιχνευτής μέτρησης της χημειοφωταύγειας χρησιμοποιείται για την μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου και παραγόμενων προϊόντων των αντιδράσεων στην έξοδο της διάταξης του φωτοαντιδραστήρα.



Εικόνα 96: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με 1%w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα του.

Στην εικόνα 96 διακρίνεται το διάγραμμα από τη δοκιμή που προέκυψε από το τσιμεντένιο δοκίμιο με περιεκτικότητα 1%κ.β. φωτοκαταλύτη στην μάζα του τσιμέντου. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι αντίστοιχη θα είναι και η αναλογία του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια του τσιμεντένιου δοκιμίου διότι κατά την διαδικασία παρασκευής του δοκιμίου προηγήθηκε πολύ καλή μηχανική ανάμιξη των υλικών αρχικά του τσιμέντου με το φωτοκαταλύτη και στη συνέχεια το μίγμα αναμίχτηκε με την ανάλογη ποσότητα του νερού.

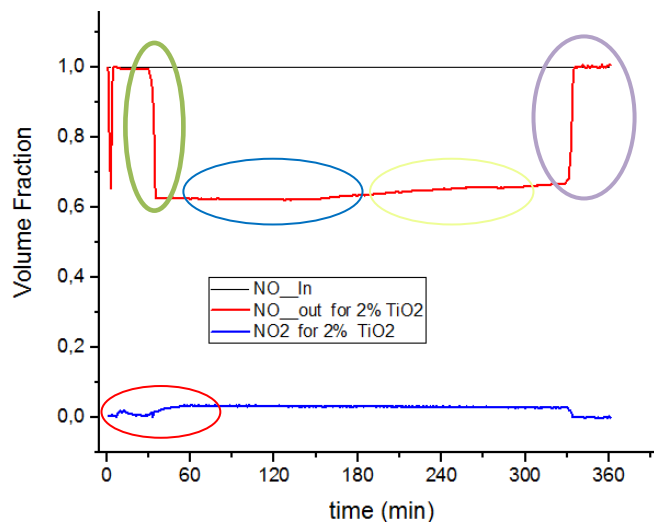
Την χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ που αρχίζει η ακτινοβολήση του δοκιμίου παρατηρείται μια άμεση και έντονη μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου η οποία είναι αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του κατά τη διέλευση του πάνω από τη φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Στην εικόνα η μείωση αυτή διακρίνεται με την πράσινη έλλειψη.

Αντί την αναμενόμενη συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου σε όλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μετά την έναρξη της φωτοβολήσης του δοκιμίου παρατηρήθηκε ότι για μεγάλο χρονικό διάστημα αυτή παράμενε σταθερή. Σε όλη τη διάρκεια εκτέλεσης της δοκιμής παρατηρείται ένα σχετικά σταθερό κλάσμα όγκου του ρύπου το οποίο αντιστοιχεί σε μια μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου της τάξης του 16%. Στη συνέχεια δύο

ώρες περίπου μετά την έναρξη της δοκιμής η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου αυξάνει λίγο από 16% σε 18,3%. Η μείωση αυτή πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι στην επιφάνεια του δοκιμίου παρά την προετοιμασία που προηγήθηκε πιθανόν να είχαν παραμείνει υπολείμματα οργανικού υλικού τα οποία δεν είχαν απομακρυνθεί και πιθανόν κάλυπταν μέρος της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας εμποδίζοντας την εξέλιξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Όταν τα υπολείμματα αυτά στη συνέχεια αποδομήθηκαν αυξήθηκε η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Στη συνέχεια για δύο ακόμα ώρες σταθεροποιείται ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου, κίτρινη έλλειψη στην εικόνα 96, και στη συνέχεια μειώνεται ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου μέχρι το τέλος της δοκιμής. Με την μωβ έλλειψη διακρίνεται η απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου στην αρχική της τιμή, μετά τη χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ η οποία αντιστοιχεί στη στιγμή που σταματά η ακτινοβολία του δοκιμίου μέχρι την χρονική στιγμή $t=360\text{min}$ που σταματά η δοκιμή.

Με την μπλε γραμμή του διαγράμματος της εικόνας 96 αναπαρίσταται το κλάσμα όγκου του διοξειδίου του αζώτου όπου παρατηρείται άμεσα, με την φωτοβολήση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας του δοκιμίου, ένας μικρός μεν αλλά αισθητός σχηματισμός διοξειδίου του αζώτου. Η παρουσία του πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και αμέσως μετά που αυτές εξαντλούνται μειώνεται αισθητά η συγκέντρωση του.

Η παραγωγή του διοξειδίου του αζώτου για την πρώτη ώρα της δοκιμής παραμένει πολύ μικρή τάξης μεγέθους 10-20ppb στα όρια της ακρίβειας του ανιχνευτή της χημειοφωταύγειας. Στη συνέχεια δέκα λεπτά αργότερα παρατηρείται μια έντονη αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου τάξης μεγέθους 30ppb ακολουθούμενη από μια συνεχή σταδιακή μείωση της μέχρι το τέλος της δοκιμής, αντί για τη συνεχόμενη αύξηση της μέχρι το τέλος της δοκιμής, κόκκινη έλλειψη στο διάγραμμα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το μειωμένο ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου και συνεπώς το μειωμένο σχηματισμό διοξειδίου του αζώτου. Επιπλέον στη μείωση αυτή να επιδρά το αλκαλικό περιβάλλον της τσιμεντένιας επιφάνειας του δοκιμίου καθώς και το πορώδες της όπου προσροφάται μέρος από το παραγόμενο διοξείδιο του αζώτου.



Εικόνα 97: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με 2% φωτοκαταλύτη στην μάζα και αντίστοιχα στην επιφάνεια του.

Στην εικόνα 97 διακρίνεται το διάγραμμα από τη δοκιμή που προέκυψε από το τσιμεντένιο δοκίμιο με 2% κ.β. φωτοκαταλύτη στην μάζα του τσιμέντου. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι αντίστοιχη θα είναι και η αναλογία του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια του τσιμεντένιου δοκιμίου διότι κατά την διαδικασία παρασκευής του δοκιμίου προηγήθηκε πολύ καλή μηχανική ανάμιξη των υλικών αρχικά του τσιμέντου με το φωτοκαταλύτη και στη συνέχεια το μίγμα αναμίχτηκε με την ανάλογη ποσότητα του νερού.

Την χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ που αρχίζει η ακτινοβολία του δοκιμίου παρατηρείται μια άμεση και έντονη μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου η οποία είναι αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσίας του κατά τη διέλευση του πάνω από την ακτινοβολούμενη φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Στην εικόνα η μείωση αυτή διακρίνεται με την πράσινη έλλειψη. Αντί να ακολουθήσει η αναμενόμενη συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου σε όλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μετά την έναρξη της φωτοβολήσης του δοκιμίου παρατηρήθηκε ότι για περίπου τρεις ώρες αυτή παρέμενε σχεδόν αμετάβλητη. Στο πρώτο μισό της διάρκειας της δοκιμής παρατηρείται ένα σχετικά σταθερό κλάσμα όγκου του ρύπου το οποίο αντιστοιχεί σε μια μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου της τάξης του 38%. Στη συνέχεια τρεις ώρες περίπου μετά την έναρξη της δοκιμής η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου αυξάνει λίγο από 38% σε 45%. Η μείωση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι στην επιφάνεια του δοκιμίου παρά την προετοιμασία που

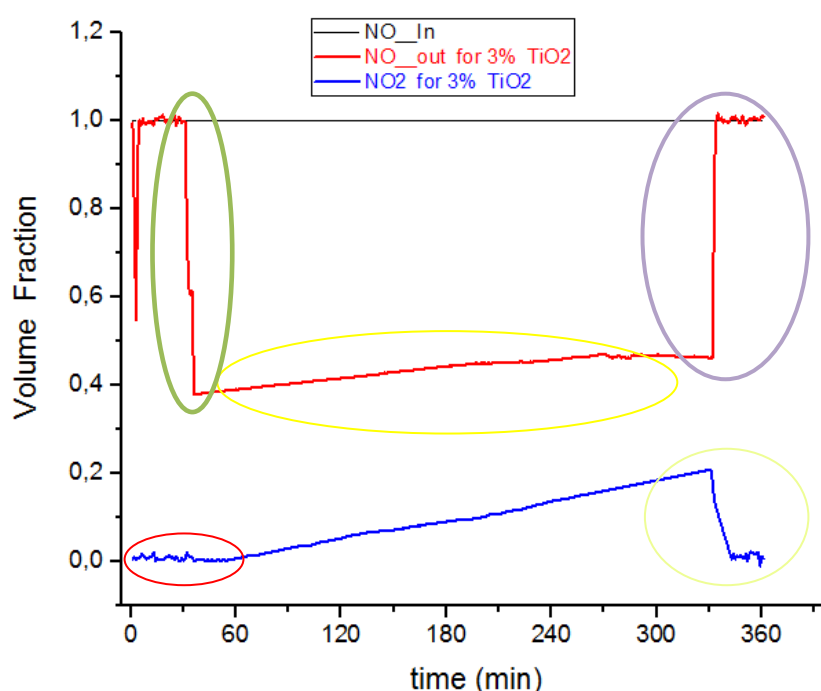
προηγήθηκε πιθανόν να είχαν παραμείνει υπολείμματα οργανικού υλικού τα οποία δεν είχαν απομακρυνθεί και πιθανόν να κάλυπταν μέρος της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας εμποδίζοντας την εξέλιξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Όταν τα υπολείμματα αυτά στη συνέχεια αποδομήθηκαν αυξήθηκε η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Σύμφωνα με τον Devahasdin [29] τρεις ώρες περίπου απαιτούνται μετά την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ώστε το ποσό των νιτρωδών ιόντων να βρεθεί σε ισορροπία με το σχηματιζόμενο νιτρώδες οξύ το οποίο μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει με ρίζες υδροξυλίου σχηματίζοντας διοξείδιο του αζώτου. Τα παραπάνω γεγονότα μπορεί να εξηγούν την αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα.

Στη συνέχεια παρατηρείται να μειώνεται σταδιακά ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου μέχρι το τέλος της δοκιμής το οποίο διακρίνεται με την κίτρινη έλλειψη. Με την μωβ έλλειψη διακρίνεται η απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου στην αρχική της τιμή, μετά τη χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ η οποία αντιστοιχεί στη στιγμή που σταματά η ακτινοβολία του δοκιμίου μέχρι την χρονική στιγμή $t=360\text{min}$ που σταματά η δοκιμή επιβεβαιώνοντας την ανάγκη της παρουσίας μια φωτεινής πηγής με φάσμα εκπομπής ανάλογο με αυτό που μπορεί να απορροφήσει ο φωτοκαταλύτης προκειμένου να μπορέσει να συνεχιστεί φωτοκαταλυτική διεργασία.

Με την μπλε γραμμή του διαγράμματος της εικόνας 97 αναπαρίσταται το κλάσμα όγκου του διοξειδίου του αζώτου όπου παρατηρείται άμεσα, με την φωτοβολήση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας του δοκιμίου, ένας μικρός μεν αλλά αισθητός σχηματισμός διοξειδίου του αζώτου. Η παρουσία του πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και αμέσως μετά που αυτές εξαντλούνται μειώνεται αισθητά η συγκέντρωση του καθώς και της επίδρασης του οξυγόνου.

Η παραγωγή του διοξειδίου του αζώτου για την πρώτη ώρα της δοκιμής παραμένει πολύ μικρή, τάξης μεγέθους 10ppb στα όρια της ακρίβειας του ανιχνευτή της χημειοφωταύγειας. Στη συνέχεια λίγα λεπτά αργότερα παρατηρείται μια έντονη αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου αμέσως μετά τη φωτοβολήση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας τάξης μεγέθους 45ppb η οποία στη συνέχεια λίγα λεπτά αργότερα μειώνεται στα 30ppb. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την επίδραση

παραμενουσών ριζών υδροξυλίου πάνω στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια καθώς και στην επίδραση του οξυγόνου. Στη συνέχεια της δοκιμής η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι το τέλος της δοκιμής, αντί για τη συνεχόμενη αύξηση της μέχρι το τέλος της δοκιμής, κόκκινη έλλειψη στο διάγραμμα. Αυτό πιθανόν να εξηγείται από την επίδραση του αλκαλικού περιβάλλοντος της τσιμεντένιας επιφάνειας του δοκιμίου καθώς και το πορώδες της όπου προσροφάται μέρος από το παραγόμενο διοξείδιο του αζώτου.



Εικόνα 98: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με 3%κ.β. φωτοκαταλύτη στην μάζα και αντίστοιχα στην επιφάνεια του.

Στην εικόνα 98 διακρίνεται το διάγραμμα από τη δοκιμή που προέκυψε από το τσιμεντένιο δοκίμιο με περιεκτικότητα 3%κ.β. φωτοκαταλύτη στην μάζα του τσιμέντου. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι αντίστοιχη θα είναι και η αναλογία του φωτοκαταλύτη στην επιφάνεια του τσιμεντένιου δοκιμίου διότι κατά την διαδικασία παρασκευής του δοκιμίου προηγήθηκε πολύ καλή μηχανική ανάμιξη των υλικών αρχικά του τσιμέντου με το φωτοκαταλύτη και στη συνέχεια το μίγμα αναμίχτηκε με την ανάλογη ποσότητα του νερού.

Την χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ που αρχίζει η ακτινοβολήση του δοκιμίου παρατηρείται μια άμεση και έντονη μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου η οποία είναι αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσής του κατά τη

διέλευση του πάνω από την ακτινοβολούμενη φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Στην εικόνα 98 η μείωση αυτή διακρίνεται με την πράσινη έλλειψη. Ακολουθεί η αναμενόμενη συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου σε όλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μετά την έναρξη της φωτοβόλησης του δοκιμίου. Αμέσως μετά την έναρξη της φωτοβόλησης του δοκιμίου παρατηρείται ένα σχετικά σταθερό μικρό κλάσμα όγκου του ρύπου το οποίο αντιστοιχεί σε μια μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου της τάξης του 40%. Στη συνέχεια παρατηρείται μια μικρή σταδιακή αύξηση της μείωσης της συγκέντρωσης μονοξειδίου του αζώτου μέχρι το 60%.

Στη συνέχεια παρατηρείται να μειώνεται σταδιακά ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου μέχρι το τέλος της δοκιμής το οποίο διακρίνεται με την κίτρινη έλλειψη. Με την μωβ έλλειψη διακρίνεται η απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου στην αρχική της τιμή, μετά τη χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ η οποία αντιστοιχεί στη στιγμή που σταματά η ακτινοβόληση του δοκιμίου μέχρι την χρονική στιγμή $t=360\text{min}$ που σταματά η δοκιμή. Επιβεβαιώνοντας έτσι την ανάγκη της παρουσίας μια φωτεινής πηγής με φάσμα εκπομπής ανάλογο με αυτό που μπορεί να απορροφήσει ο φωτοκαταλύτης προκειμένου να μπορέσει να συνεχιστεί φωτοκαταλυτική διεργασία.

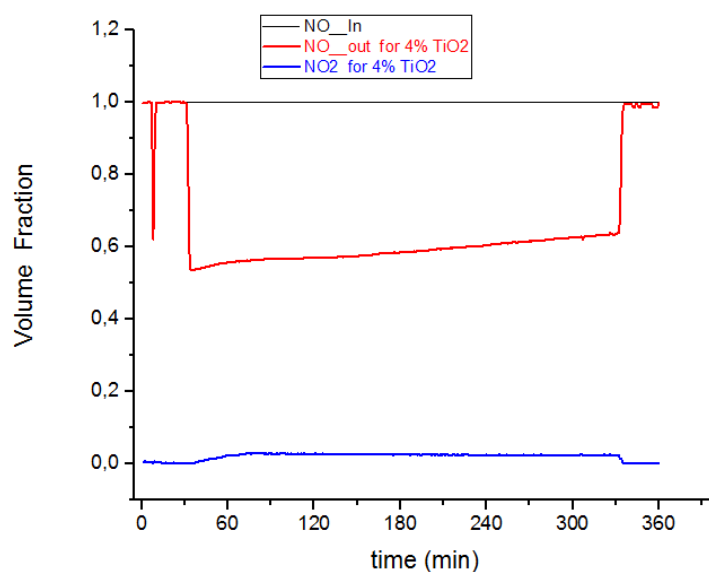
Με την μπλε γραμμή του διαγράμματος της εικόνας 98 αναπαρίσταται η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου όπου παρατηρείται άμεσα, όχι μόνο με την φωτοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας του δοκιμίου αλλά και με την είσοδο του ρύπου στο φωτοαντιδραστήρα, ένας μικρός μεν αλλά αισθητός σχηματισμός διοξειδίου του αζώτου. Η παρουσία του μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και αμέσως μετά που αυτές εξαντλούνται μειώνεται αισθητά η συγκέντρωσή του, καθώς και την επίδραση του οξυγόνου. Ο σχηματισμός και η παρουσία των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μπορεί να εξηγηθεί από την ακτινοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας του δοκιμίου λίγο πριν αυτή να τοποθετηθεί μέσα στον φωτοαντιδραστήρα λόγω του φωτισμού του εργαστηρίου τόσο του φυσικού όσο και του τεχνητού.

Η παραγωγή του διοξειδίου του αζώτου για την πρώτη ώρα της δοκιμής παραμένει πολύ μικρή τάξης μεγέθους 20ppb στην αρχή της δοκιμής και παριστάνεται με τη

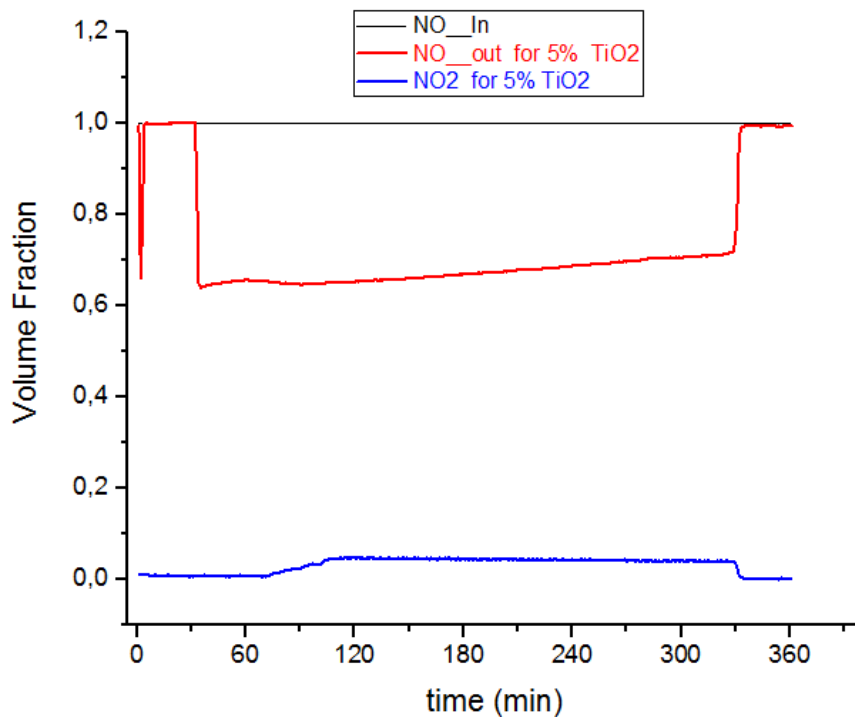
κόκκινη έλλειψη στο διάγραμμα, η οποία στη συνέχεια αυξάνεται συνεχώς μέχρι την τιμή των 200ppb στο τέλος της δοκιμής και την χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ που σταματά πλέον η φωτοβόληση του δοκιμίου αρχίζει να μειώνεται η συγκέντρωση της, κίτρινος κύκλος.

Η συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου μπορεί να εξηγηθεί αρχικά από τον υψηλό ρυθμό παραγωγής του λόγω της έντονης μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου σε συνδυασμό με ένα πιθανόν μικρότερο ρυθμό προσρόφησης του από την τσιμεντένια φωτοκαταλυτική επιφάνεια

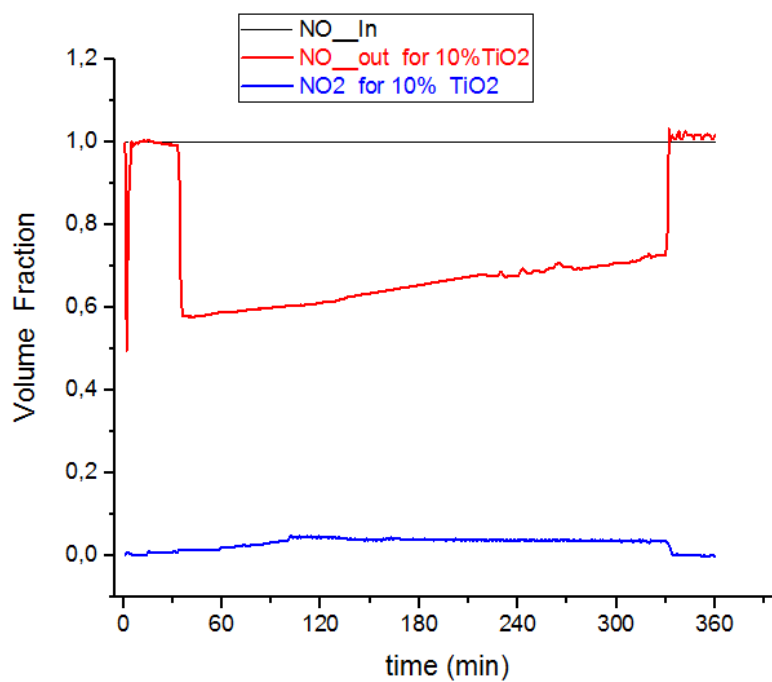
Στις παρακάτω εικόνες 99, 100, 101 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα από τις δοκιμές των δοκιμίων με περιεκτικότητα 4%κ.β, 5%κ.β. και 10%κ.β. φωτοκαταλύτη, το διοξείδιο του τιτανίου. Παρατηρείται ότι και τα τρία δοκίμια εμφανίζουν αντίστοιχες αποδόσεις με μικρές διαφοροποιήσεις αντίστοιχες με την συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη στη μάζα του δοκιμίου.



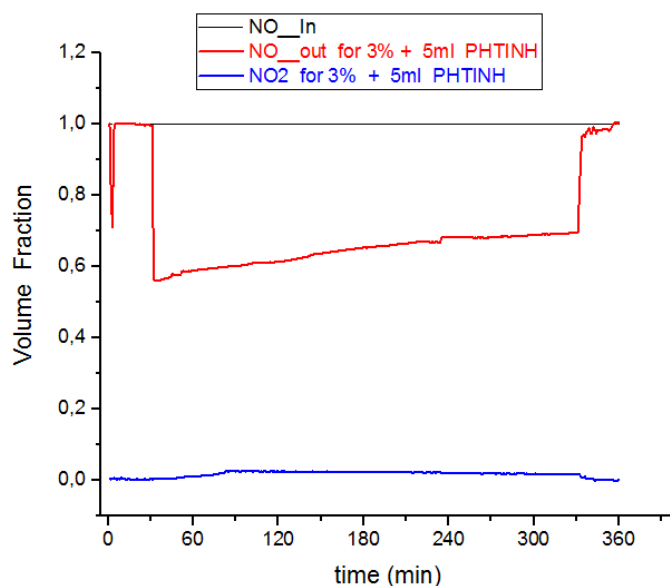
Εικόνα 99: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με 4%w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα του.



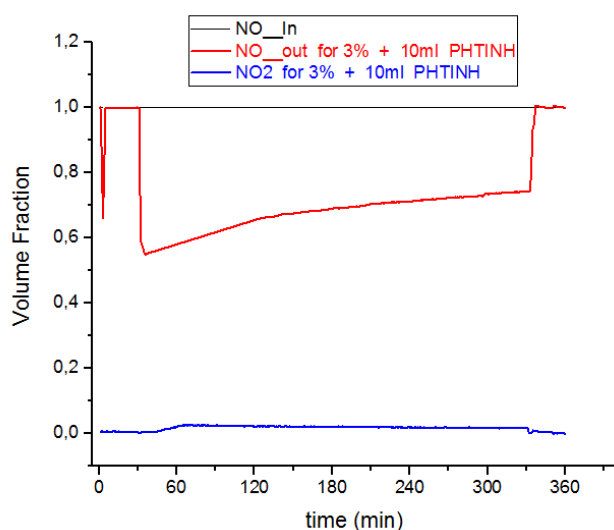
Εικόνα 100: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με 5%w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα του.



Εικόνα 101: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με 10%w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα του.



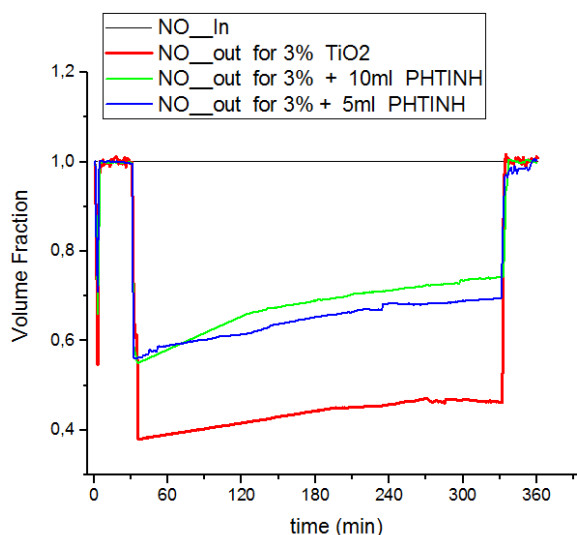
Εικόνα 102: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με 3%w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα και αντίστοιχα στην επιφάνεια του έχοντας αναμιχθεί και 5ml ρητίνη στο νερό.



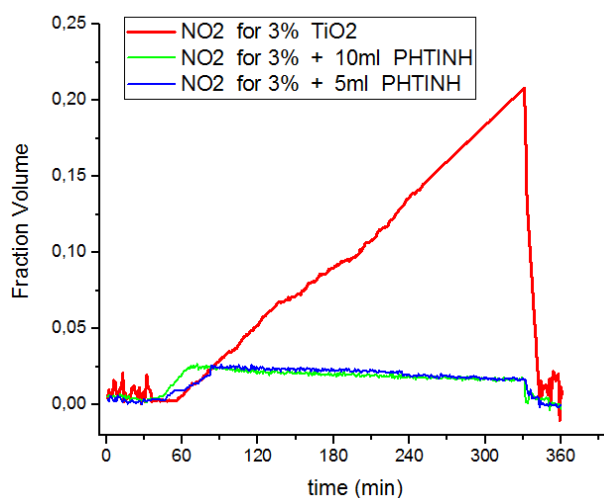
Εικόνα 103: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με 3%w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα και αντίστοιχα στην επιφάνεια του έχοντας αναμιχθεί και 10ml ρητίνη στο νερό.

Το δοκίμιο με περιεκτικότητα του φωτοκαταλύτη 3%κ.β., εμφάνισε την μεγαλύτερη, από τα τσιμεντένια δοκίμια, μείωση στη συγκέντρωση του ρύπου για το λόγο αυτό εξετάζεται στη συνέχεια η επίδραση της ρητίνης όταν μέρος του νερού που προστίθεται στο μίγμα αντικαθίσταται από ρητίνη. Κατασκευάζονται δύο νέα δοκίμια με την ίδια διαδικασία έχοντας προσθέσει ρητίνη με όγκο 5 και 10 ml αντίστοιχα αντικαθιστώντας αντίστοιχη ποσότητα νερού.

Στις εικόνες 102 και 103 διακρίνεται η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου που προκαλείται κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία καθώς ο σχηματισμός του διοξειδίου του αζώτου.



Εικόνα 104: Σύγκριση των διαγραμμάτων από την δοκιμή που προέκυψε για το δοκίμιο με 3%w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα και αντίστοιχα στην επιφάνεια του καθώς και αυτών με την ίδια ποσότητα φωτοκαταλύτη και επιπλέον 5 και 10ml ρητίνης στη μάζα του νερού που αναμίχθηκε το τσιμέντο. Η οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου.

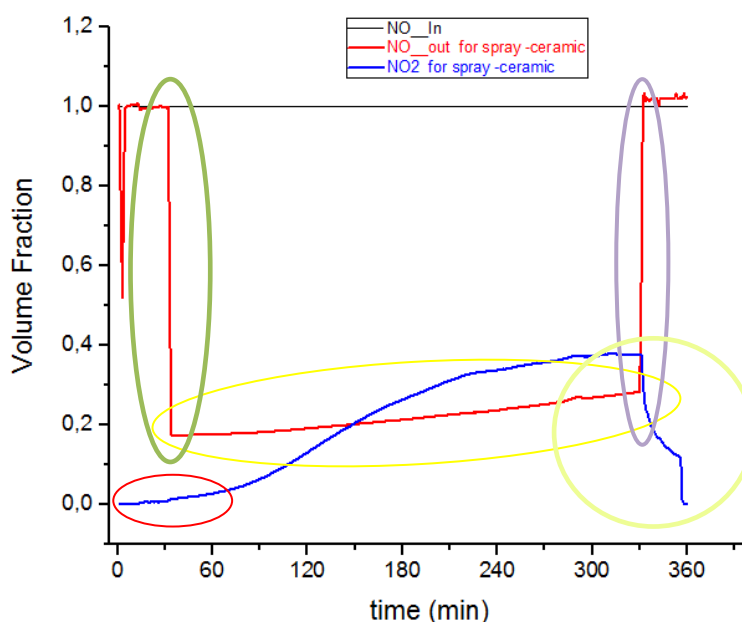


Εικόνα 105: Σύγκριση των διαγραμμάτων από την δοκιμή που προέκυψε για το δοκίμιο με 3%w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα και αντίστοιχα στην επιφάνεια του καθώς και αυτών με την ίδια ποσότητα φωτοκαταλύτη και επιπλέον 5 και 10ml ρητίνης στη μάζα του νερού που αναμίχθηκε το τσιμέντο. Ο σχηματισμός του διοξειδίου του αζώτου.

Στις εικόνες 104 και 105 παρουσιάζεται η σύγκριση τόσο του κλάσματος όγκου του μονοξειδίου του αζώτου όσο και του σχηματιζόμενου διοξειδίου του αζώτου για τις δοκιμές των δοκιμίων με περιεκτικότητα του φωτοκαταλύτη 3%κ.β., το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 . Από τα διαγράμματα που έχουν προκύψει μετά την επεξεργασία των δεδομένων (εικόνες 104, 105) προκύπτει μια έντονη μείωση του ρυθμού

αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου των δοκιμίων που περιέχουν τη ρητίνη σε σχέση με αυτό που δεν περιέχει, καθώς και μια έντονη μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την αναμενόμενη επίδραση του μηχανισμού της ρητίνης στο δοκίμιο. Η ρητίνη πιθανόν να εισέρχεται ανάμεσα στους κόκκους του τσιμέντου περιορίζοντας το πορώδες της επιφάνειας του και συνεπώς περιορίζοντας τα ενεργά σημεία πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η παρουσία της ρητίνης πιθανόν να επηρεάζει αρνητικά και το μηχανισμό με τον οποίο ο φωτοκαταλύτης θα βρίσκεται στην ήδη μειωμένη εξωτερική επιφάνεια του δοκιμίου εξαιτίας του μειωμένου πορώδους της.

Παράλληλα παρατηρείται μια αντίστοιχη πολύ έντονη μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα στα δοκίμια που περιέχουν τη ρητίνη σε σχέση με αυτό που δεν περιέχει ρητίνη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός του μειωμένου ρυθμού παραγωγής του κατά την διάρκεια της δοκιμής καθώς και από την πιθανή αυξημένη προσρόφηση του από την τσιμεντένια επιφάνεια του δοκιμίου.



Εικόνα 106: Το διάγραμμα από την δοκιμή που προέκυψε από το δοκίμιο με κεραμικό υπόστρωμα και ψεκασμό με αερογράφο στα 4bar μιας στρώσης οξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του.

Στην εικόνα 106 διακρίνεται το διάγραμμα από τη δοκιμή που αντιστοιχεί στο δοκίμιο με κεραμικό υπόστρωμα και ψεκασμό με αερογράφο στην επιφάνεια του με

πίεση 4 bar μιας στρώσης αιωρήματος διοξειδίου του τιτανίου. Το δοκίμιο αυτό εμφανίζει τη μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι σε όλη την επιφάνεια του κεραμικού υποστρώματος έχει επιστρωθεί ομοιόμορφα φωτοκαταλύτης σε σχέση με τα άλλα δοκίμια που μόνο σε ένα μικρό σχετικά ποσοστό της επιφάνειάς τους υπήρχε φωτοκαταλύτης.

Ειδικότερα τη χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ που αρχίζει η ακτινοβολήση του δοκιμίου παρατηρείται μια άμεση και έντονη μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου η οποία είναι αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του κατά τη διέλευση του πάνω από την ακτινοβόλουμένη φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Στην εικόνα 106 η μείωση αυτή διακρίνεται με την πράσινη έλλειψη. Ακολουθεί η αναμενόμενη συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου σε όλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μετά την έναρξη της φωτοβολήσης του δοκιμίου. Αμέσως μετά την έναρξη της φωτοβολήσης του δοκιμίου παρατηρείται ένα σχετικά σταθερό μικρό κλάσμα όγκου του ρύπου το οποίο αντιστοιχεί σε μια μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου της τάξης του 83% η οποία είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη. Στη συνέχεια παρατηρείται μια μικρή σταδιακή αύξηση της μείωσης που προκαλείται στη συγκέντρωση μονοξειδίου του αζώτου μέχρι στο έλος της δοκιμής.

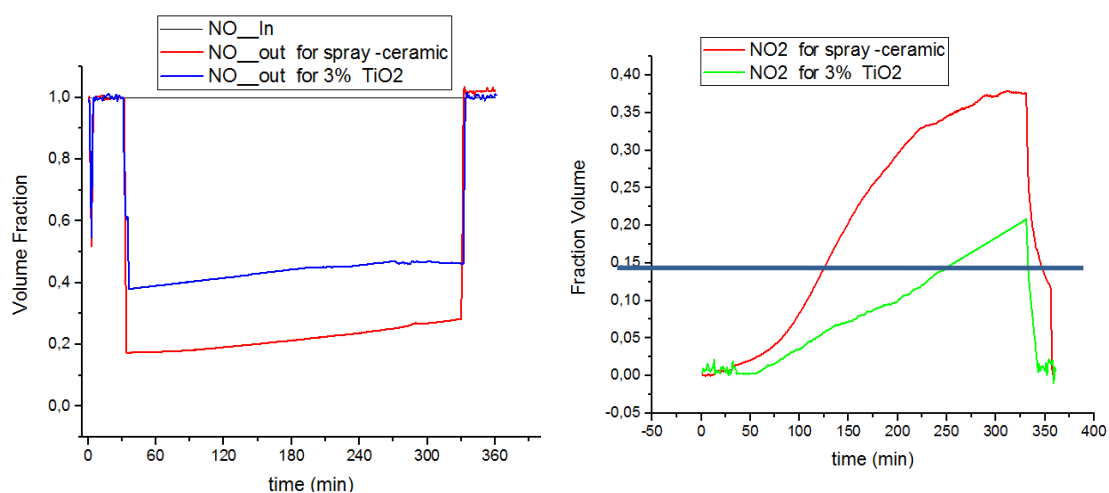
Στη συνέχεια παρατηρείται να μειώνεται σταδιακά ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου μέχρι το τέλος της δοκιμής μέχρι το 75%, το οποίο διακρίνεται με την κίτρινη έλλειψη. Με την μωβ έλλειψη διακρίνεται η απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου στην αρχική της τιμή, μετά τη χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ η οποία αντιστοιχεί στη στιγμή που σταματά η ακτινοβολήση του δοκιμίου μέχρι την χρονική στιγμή $t=360\text{min}$ που σταματά η δοκιμή. Επιβεβαιώνοντας έτσι την ανάγκη της παρουσίας μια φωτεινής πηγής με φάσμα εκπομπής ανάλογο με αυτό που μπορεί να απορροφήσει ο φωτοκαταλύτης προκειμένου να μπορέσει να συνεχιστεί φωτοκαταλυτική διεργασία.

Με την μπλε γραμμή του διαγράμματος της εικόνας 106 αναπαρίσταται η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου όπου παρατηρείται άμεσα, όχι μόνο με την φωτοβολήση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας του δοκιμίου αλλά και με την είσοδο του ρύπου στο φωτοαντιδραστήρα, ένας μικρός μεν αλλά αισθητός σχηματισμός διοξειδίου του αζώτου. Η παρουσία του μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία ριζών

υδροξυλίου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και αμέσως μετά που αυτές εξαντλούνται μειώνεται αισθητά η συγκέντρωση του, καθώς και την επίδραση του οξυγόνου [29]. Ο σχηματισμός και η παρουσία των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μπορεί να εξηγηθεί από την ακτινοβόληση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας του δοκιμίου λίγο πριν αυτή να τοποθετηθεί μέσα στον φωτοαντιδραστήρα λόγω του φωτισμού του εργαστηρίου τόσο του φυσικού όσο και του τεχνητού.

Η παραγωγή του διοξειδίου του αζώτου για την πρώτη ώρα της δοκιμής παραμένει πολύ μικρή τάξης μεγέθους 20ppb στην αρχή της δοκιμής και παριστάνεται με τη κόκκινη έλλειψη στο διάγραμμα, η οποία στη συνέχεια αυξάνεται συνεχώς μέχρι την τιμή των 550ppb στο τέλος της δοκιμής και την χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ που σταματά πλέον η φωτοβόληση του δοκιμίου με αποτέλεσμα να αρχίζει να μειώνεται η συγκέντρωση της, κίτρινος κύκλος.

Η συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου μπορεί να εξηγηθεί αρχικά από τον υψηλό ρυθμό παραγωγής του λόγω της έντονης μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου σε συνδυασμό με ένα πιθανόν μικρότερο ρυθμό προσρόφησης του από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια.



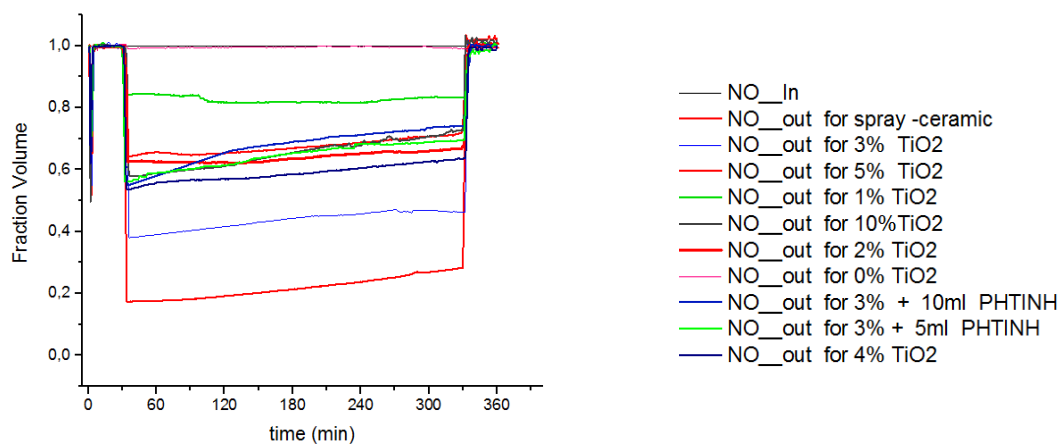
Εικόνα 107: Σύγκριση των διαγραμμάτων από την δοκιμή που προέκυψε για το δοκίμιο με 3% w/w φωτοκαταλύτη στην μάζα και αντίστοιχα στην επιφάνεια του με το δοκίμιο με κεραμικό υπόστρωμα και ψεκασμό με αερογράφο στα 4bar μιας στρώσης οξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του.

Στην εικόνα 107 γίνεται σύγκριση των διαγραμμάτων από τις δοκιμές των δοκιμίων που αντιστοιχούν στο δοκίμιο με περιεκτικότητα 3% κ.β. φωτοκαταλύτη

στην μάζα του με το δοκίμιο όπου η φωτοκαταλυτική επίστρωση πραγματοποιήθηκε πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα και ψεκασμό διαλύματος διοξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του χρησιμοποιώντας αερογράφο με πίεση αέρα στα 4bar. Από την σύγκριση αυτή διαπιστώνεται η μεγαλύτερη αποδοτικότητα του δοκιμίου με τον ψεκασμό του διαλύματος στην επιφάνεια του κεραμικού υποστρώματος καθώς και ο υψηλότερος ρυθμός παραγωγής του διοξειδίου του αζώτου, διότι σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος έχει επιστρωθεί ομοιόμορφα ο φωτοκαταλύτης σε μία μόνο στρώση σε σχέση με το άλλο δοκίμιο που μόνο ένα μόνο ποσοστό 3%κ.β μάζας του και συνεπώς της επιφάνειας του είναι καλυμμένη με τον φωτοκαταλύτη. Διαπιστώνεται ότι στο δοκίμιο με το κεραμικό υπόστρωμα η συγκέντρωση του μονοξειδίου του αζώτου μειώνεται περίπου 83% κατά την διάρκεια της δοκιμής ενώ στο δοκίμιο με το τσιμέντο το εμφάνισε την μεγαλύτερη απόδοση μειώνεται κατά 60%. Αντίστοιχα στο διάγραμμα της εικόνας 107 που παρουσιάζεται το κλάσμα όγκου του διοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα παρατηρείται ότι την πρώτη ώρα της δοκιμής υπάρχει μια μικρή διαφορά ανάμεσα στα δύο δοκίμια ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια έντονα αυξανόμενη διαφορά. Η αύξηση της διαφοράς αυτής εξηγείται αρχικά από τον αυξανόμενο ρυθμό αποδόμησης του μονοξειδίου του αζώτου και συνεπώς από την αναμενόμενη αύξηση του ρυθμού παραγωγής του διοξειδίου του αζώτου καθώς και από την μειωμένη προσρόφηση του από την κεραμική επιφάνεια του δοκιμίου. Στην εικόνα 108 διακρίνονται οι καμπύλες που αντιστοιχούν στη μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου από όλες τις δοκιμές των δοκιμίων.

Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται συνοπτικά τα ποσοστά μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα σε διάφορες χρονικές στιγμές εξέλιξης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για όλα τα δοκίμια που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη. Διαπιστώνεται ότι το δοκίμιο χωρίς φωτοκαταλύτη στη μάζα του εμφανίζει σχεδόν μηδενική μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου εκτός από τη χρονική στιγμή $t=8\text{min}$ που εμφανίζεται μια μείωση της τάξης του 15% η οποία οφείλεται κυρίως στη διάχυση του ρύπου μέσα στο φωτοαντιδραστήρα. Από τα δοκίμια με την πάστα τσιμέντου την μέγιστη μείωση επιτυγχάνει αυτό με περιεκτικότητα 3%κ.β. σε φωτοκαταλύτη και στη συνέχεια παρατηρείται μια μειωμένη απόδοση στα δοκίμια με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φωτοκαταλύτη. Η προσθήκη της ρητίνης έχει αρνητική επίδραση στην αποδόμηση

του ρύπου. Η μεγαλύτερη μείωση επιτυγχάνεται από το δοκίμιο με ψεκασμό αιωρήματος του φωτοκαταλύτη πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα.



Εικόνα 108: Σύγκριση όλων των κλασμάτων όγκου του μονοξειδίου του αζώτου για όλα τα δοκίμια στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα.

Πίνακας 12: Το ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου, μονοξειδίου του αζώτου NO, για διάφορες χρονικές στιγμές εξέλιξης της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Περιεκτικότητα δοκιμίων w/w TiO ₂	Ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου (NO) σε διάφορες χρονικές στιγμές								
	t=0 min	t=8 min	t=30 min	t=35 min	t=100 min	t=200 min	t=300 min	t=330 min	t=360 min
0%	0,2	14,3	0,6	1,1	0,6	0,2	0,4	0,3	0,3
1%	0,1	19,9	2,2	15,8	17,0	18,3	16,6	16,6	0,1
2%	0,1	34,8	3,7	37,5	37,7	36,0	34,0	32,3	0,1
3%	0,1	45,3	0,2	38,7	60,0	55,0	53,2	53,3	0,1
4%	0,3	38,0	0,2	46,4	43,4	41,0	37,4	36,5	0,1
5%	0,1	34,8	0,2	36,0	35,2	32,6	29,4	25,3	0,5
10%	0,3	50,5	0,6	37,6	39,6	33,2	29,3	27,2	0,0
Κεραμικό υπόστρωμα	0,0	48,0	0,4	82,8	81,6	78,0	73,2	71,7	0,2
3%+5ml	0,2	29,0	0,4	43,9	39,3	34,0	31,1	30,5	0,5
3%+10ml	0,7	34,0	0,2	44,8	37,0	30,4	26,5	25,8	0,1

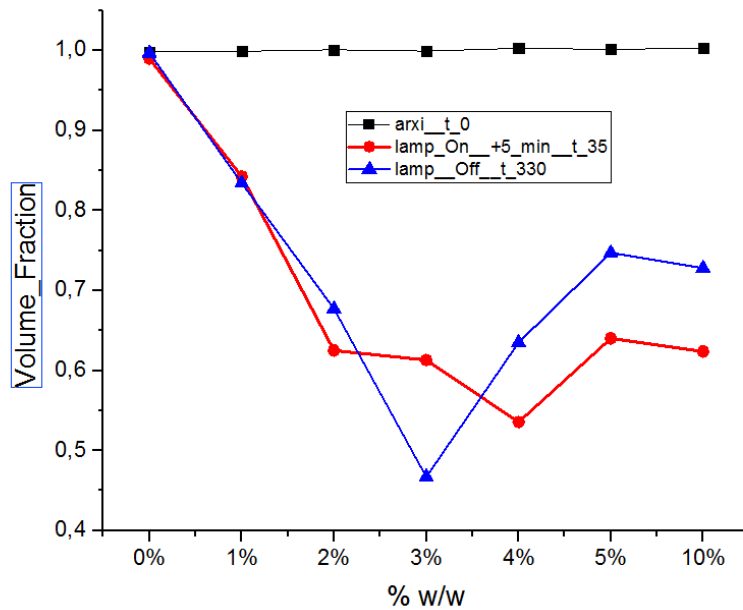
Διαπιστώνεται ότι σε όλα τα δοκίμια, τη χρονική στιγμή $t=8\text{min}$, εμφανίζεται μια μείωση της τάξης συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου από 15% έως 50% η οποία οφείλεται κυρίως στη διάχυση του ρύπου μέσα στο φωτοαντιδραστήρα σε συνδυασμό με την προσρόφηση του από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια του δοκιμίου.

Τη χρονική στιγμή $t=0\text{min}$ που αντιστοιχεί στην έναρξη της δοκιμής καθώς και στο τέλος της που αντιστοιχεί την χρονική στιγμή $t=360\text{min}$, το ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου είναι σχεδόν μηδενικό. Αντίστοιχα σχεδόν μηδενικό είναι το ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου τη χρονική στιγμή $t=30\text{min}$ που αντιπροσωπεύει τη στιγμή που ανάβει ο λαμπτήρας. Τα πολύ μικρά ποσοστά μείωσης του ρύπου μπορούν να εξηγηθούν από την προσρόφηση του ρύπου από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια.

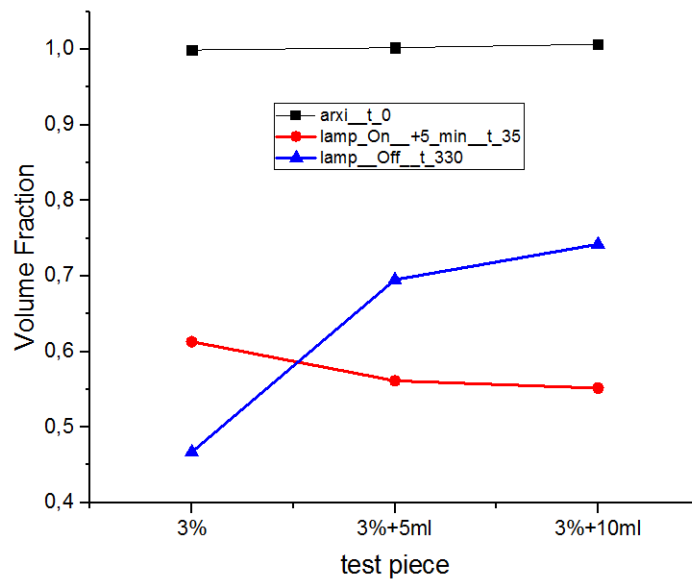
Στη συνέχεια μελετάται ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου (NO) για κάθε ένα δοκίμιο για τρεις χρονικές στιγμές της δοκιμής. Η πρώτη αναφέρεται στη χρονική στιγμή $t=0\text{min}$ όπου το φέρον αέριο με το ρύπο έρχεται σε επαφή με τη φωτοκαταλυτική επιφάνεια. Η δεύτερη τη χρονική στιγμή αναφέρεται πέντε λεπτά μετά τη χρονική στιγμή που ανάβει ο λαμπτήρας. Η χρονική στιγμή $t=35\text{min}$ μετά το ξεκίνημα της δοκιμής είναι η στιγμή όπου αμέσως μετά το άναμμα του λαμπτήρα παρατηρείται μια άμεση και έντονη πτώση της συγκέντρωσης του ρύπου. Η πτώση της συγκέντρωσης του ρύπου είναι διαφορετική για κάθε ένα δοκίμιο και απαιτείται ένα μικρό χρονικό διάστημα μέχρι πέντε λεπτά για να σταθεροποιηθεί η τιμή της. Στην εξέλιξη της δοκιμής σε όλα τα δοκίμια παρατηρείται μια συνεχή και σταθερή μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου, μια συνεχή δηλαδή αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα, μέχρι και τη χρονική στιγμή $t=330\text{min}$ όπου σβήνει ο λαμπτήρας, η δοκιμή συνεχίζεται για τριάντα ακόμα λεπτά μέχρι την χρονική στιγμή $t=360\text{min}$ που τελειώνει η δοκιμή.

Στην εικόνα 109 διακρίνεται η μεταβολή στο κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης του ρύπου, για τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν από πάστα τσιμέντου, για διαφορετικές αναλογίες του φωτοκαταλύτη. Με την μπλε καμπύλη παριστάνεται η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου τη χρονική στιγμή που σβήνει ο λαμπτήρας. Διαπιστώνεται ότι στο δοκίμιο με περιεκτικότητα 0%κ.β. φωτοκαταλύτη στη μάζα του η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου είναι μηδενική. Είναι επίσης ευδιάκριτο ότι το δοκίμιο με περιεκτικότητα 3%κ.β. σε φωτοκαταλύτη εμφανίζει μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια η οποία είναι της τάξης του 60%. Παρατηρείται επίσης ότι η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη μέχρι την τιμή της περιεκτικότητας σε 3%κ.β., στη συνέχεια για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του φωτοκαταλύτη ακολουθεί μια μείωση στο ρυθμό απομάκρυνσης του ρύπου. Στην εικόνα 110 διακρίνεται η μεταβολή στο κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης του ρύπου, για τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν από πάστα τσιμέντου με περιεκτικότητα 3%κ.β. φωτοκαταλύτη. Το δοκίμιο αυτό εμφάνισε την μεγαλύτερη μείωση στη συγκέντρωση του ρύπου και στη συνέχεια εξετάστηκε η συμπεριφορά του δοκιμίου αν μέρος της ποσότητας του νερού αντικατασταθεί με ρητίνη. Με την μπλε καμπύλη αναπαριστάνεται η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου τη

χρονική στιγμή που σβήνει ο λαμπτήρας. Διαπιστώνεται ότι με την αντικατάσταση μέρους της ποσότητας του νερού με τη ρητίνη αντίστοιχα μειώνεται και η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου. Η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου για το δοκίμιο με 3%κ.β. φωτοκαταλύτη είναι της τάξης του 60% τιμή η οποία μειώνεται στο 39% όταν αντικαθίστανται 5ml νερό με αντίστοιχη ποσότητα ρητίνης και σε 37% όταν αντικαθίστανται 10ml με αντίστοιχη ποσότητα ρητίνης.

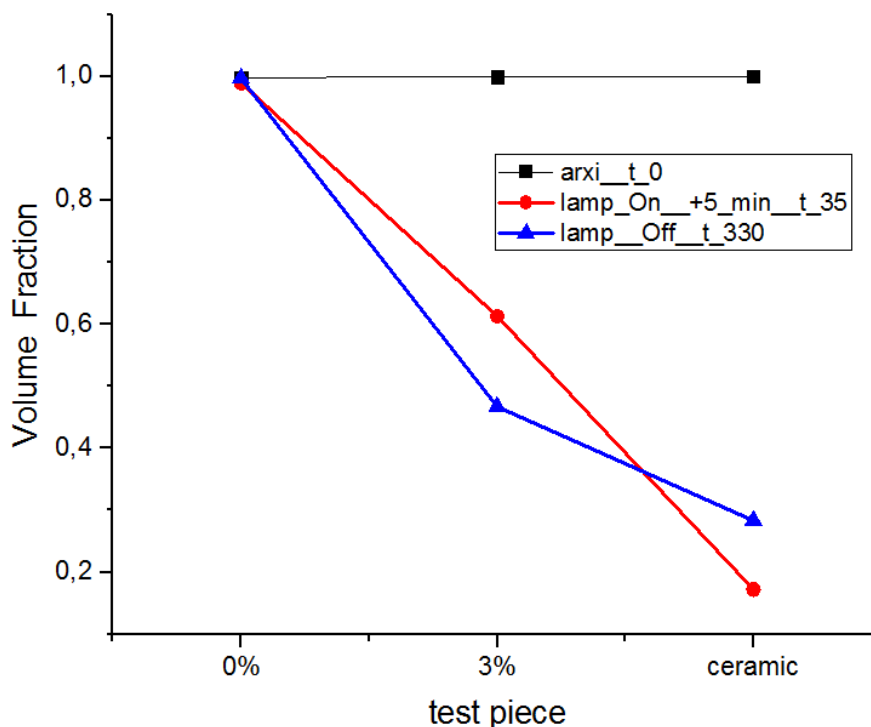


Εικόνα 109: Τα κλάσματα όγκου για τα δοκίμια κατασκευασμένα από πάστα τσιμέντου για τρεις χρονικές στιγμές της δοκιμής.



Εικόνα 110: Τα κλάσματα όγκου του ρύπου για τα δοκίμια κατασκευασμένα από πάστα τσιμέντου με περιεκτικότητα 3% κ.β. φωτοκαταλύτη για τρεις χρονικές στιγμές της δοκιμής.

Στην εικόνα 111 διακρίνονται τα κλάσματα όγκου του ρύπου για τα δοκίμια που είναι κατασκευασμένα από πάστα τσιμέντου με περιεκτικότητα 0%κ.β και 3%κ.β. φωτοκαταλύτη καθώς και το δοκίμιο όπου ψεκάστηκε αιώρημα διοξειδίου του τιτανίου πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα, για τρεις χρονικές στιγμές της δοκιμής. Με την μπλε καμπύλη αναπαριστάνεται η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου τη χρονική στιγμή που σβήνει ο λαμπτήρας. Διαπιστώνεται ότι στο δοκίμιο με περιεκτικότητα 0%κ.β. σε φωτοκαταλύτη στη μάζα του η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου είναι σχεδόν μηδενική. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του φωτοκαταλύτη στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια του δοκιμίου τόσο αυξάνει και η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου. Η μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου επιτυγχάνεται στο δοκίμιο με την επίστρωση πάνω στο κεραμικό υπόστρωμα. Η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου για το δοκίμιο αυτό είναι της τάξης του 83% τιμή η οποία μειώνεται στο 60% για το δοκίμιο με περιεκτικότητα 3%κ.β. φωτοκαταλύτη στη μάζα του, διότι στο πρώτο δοκίμιο έχει ψεκαστεί ομοιόμορφα σε όλη του την επιφάνεια φωτοκαταλύτης, ενώ στο δεύτερο σε ένα μικρό μόνο μέρος της επιφάνειας υπάρχει φωτοκαταλύτης.

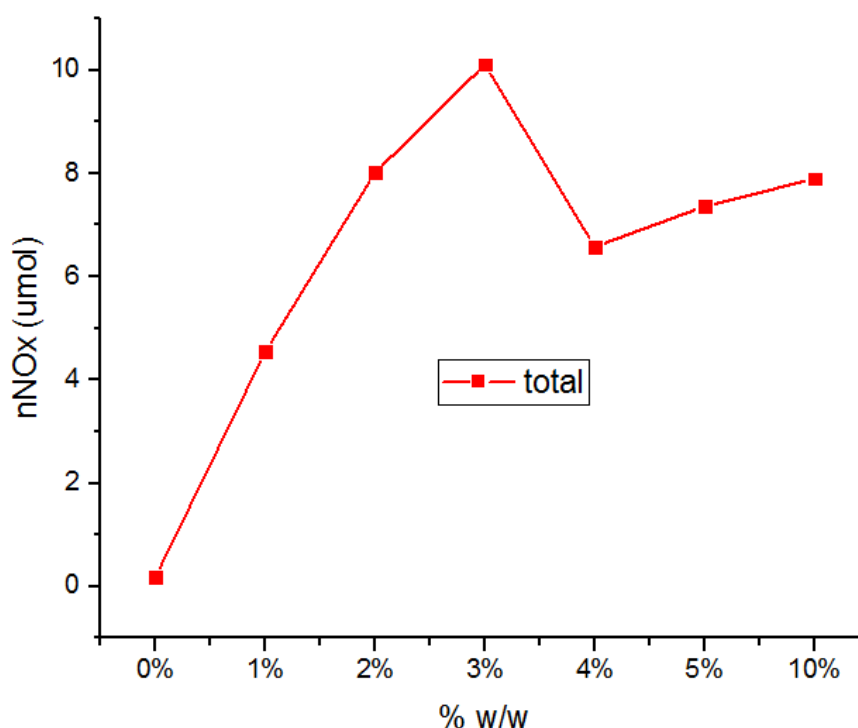


Εικόνα 111: Τα κλάσματα όγκου του ρύπου για τα δοκίμια που είναι κατασκευασμένα από πάστα τσιμέντου με αναλογία 0%κ.β και 3% κ.β. φωτοκαταλύτη καθώς και το δοκίμιο που ψεκάστηκε αιώρημα διοξειδίου του τιτανίου πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα, για τρεις χρονικές στιγμές της δοκιμής.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική απόδοση του κάθε δοκιμίου θα πρέπει σύμφωνα με το πρότυπο ISO 22197-1: 2007 κατά τη διαδικασία επεξεργασίας των δεδομένων να υπολογιστούν:

- Το ποσό των οξειδίων του αζώτου NO_x που προσροφώνται από την φωτοκαταλυτική επιφάνεια κατά την έναρξη της δοκιμής σε μmol (n_{ads}).
- Το ποσό του NO που απομακρύνεται σε μmol κατά την διεργασία της φωτοκατάλυσης την περίοδο που ανάβει η λάμπα (n_{NO}).
- Το ποσό του NO₂ που σχηματίζεται σε μmol κατά την διεργασία της φωτοκατάλυσης την περίοδο που είναι αναμμένη η λάμπα (n_{NO2}).
- Το ποσό των οξειδίων του αζώτου NO_x που εκροφούνται σε μmol μετά το σβήσιμο της λάμπας για μισή ώρα ακόμα (n_{des}).
- Στη συνέχεια υπολογίζεται το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NO_x σε μmol που απομακρύνεται από το δοκίμιο (nNO_x).
- Τέλος υπολογίζεται το ποσό του αζώτου που έχει εκπλυθεί από το δοκίμιο σε μmol μετά το τέλος της κάθε δοκιμής (n).

Οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς σύμφωνα με το πρότυπο περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο §2.2.10.



Εικόνα 112: Το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NO_x σε μmol που απομακρύνεται από τα δοκίμια με βάση το τσιμέντο για διάφορες αναλογίες φωτοκαταλύτη στη μάζα τους.

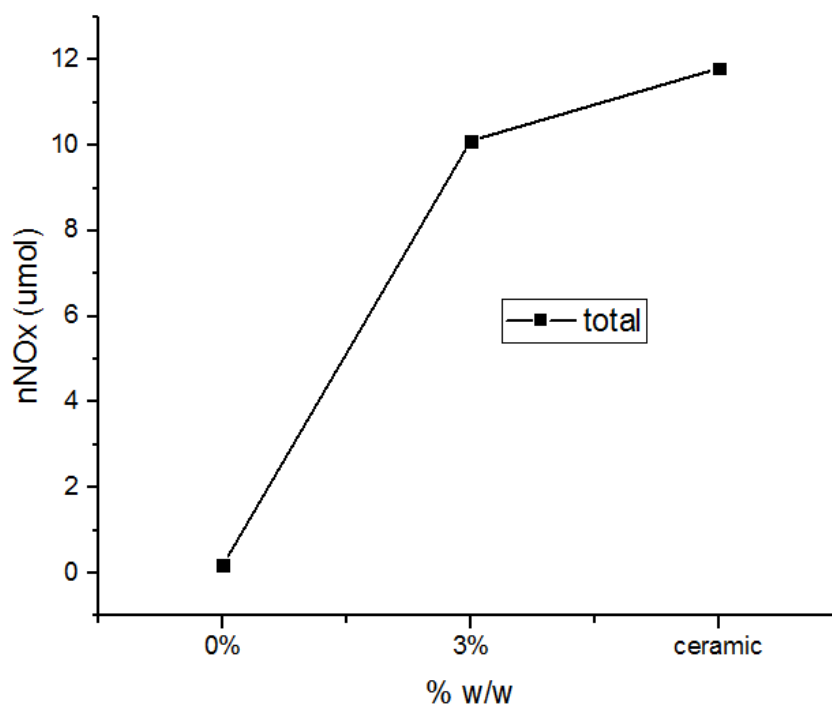
Στην εικόνα 112 διακρίνεται το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NO_x σε μmol που απομακρύνεται από τα δοκίμια με βάση το τσιμέντο, για διάφορες

περιεκτικότητες φωτοκαταλύτη στη μάζα τους. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στο ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου σε μmol που απομακρύνεται από το δοκίμιο (κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Από το διάγραμμα αυτό γίνεται φανερό ότι το δοκίμιο με περιεκτικότητα 3% κ.β. σε διοξείδιο του τιτανίου στη μάζα του τσιμέντου απομακρύνει το μεγαλύτερο ποσό οξειδίων του αζώτου σε μmol κατά τη διάρκεια φωτοβόλησης του δοκιμίου..

Οι υψηλότερες τιμές που εμφανίζει αντιστοιχούν σε περίπου 25% μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με αυτά τα δοκίμια που έπονται τα οποία είναι αυτό με αναλογία 2% σε οξείδιο του τιτανίου και αυτά με περιεκτικότητα 3% στα οποία επιπρόσθετα προστέθηκαν 5 και 10 ml ρητίνης στο νερό (εικόνα 114). Τα δοκίμια με την ρητίνη εμφανίζουν μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση σε σχέση με αυτό χωρίς ρητίνη αλλά με την ίδια συγκέντρωση οξειδίου του τιτανίου στη μάζα του. Στα δοκίμια αυτά εκτός από την αλλαγή του χρώματος παρατηρείται και μια πιο σκληρή επιφάνεια σε σχέση με τα άλλα δοκίμια στα οποία δεν έχει προστεθεί καθόλου ρητίνη.

Στην εικόνα 113 διακρίνεται το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NO_x σε μmol που απομακρύνεται από τα δοκίμια με βάση το τσιμέντο, για διάφορες αναλογίες φωτοκαταλύτη στη μάζα τους. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στο ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NO_x σε μmol που απομακρύνεται από το δοκίμιο ($n\text{NO}_x$) κατά τη διάρκεια της δοκιμής

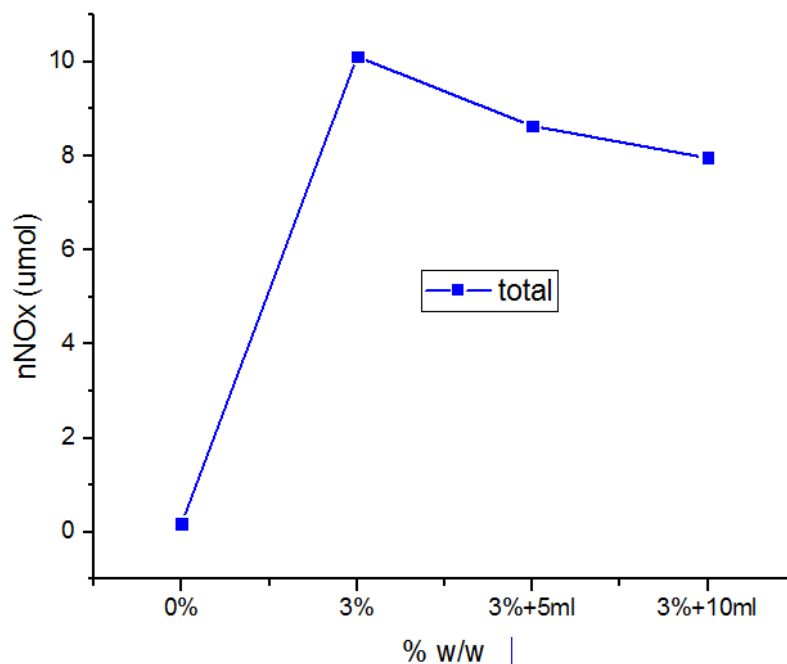
Διακρίνεται η σχεδόν μηδενική απομάκρυνση του ρύπου στην περίπτωση του δοκιμίου χωρίς φωτοκαταλύτη στη μάζα του. Ξεχωρίζει επίσης η υψηλότερη σχετικά απόδοση του δοκιμίου με φωτοκαταλυτική επίστρωση διοξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια κεραμικού πλακιδίου τάξης μεγέθους 20% υψηλότερη από το τσιμεντένιο δοκίμιο που εμφανίζει την μέγιστη απόδοση. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι στην επιφάνεια του πλακιδίου έχει επιστρωθεί ομοιόμορφα ένα λεπτό στρώμα φωτοκαταλύτη σε σχέση με το τσιμεντένιο στο οποίο σε ένα μικρό σχετικά ποσοστό της επιφάνειας του δοκιμίου να υπάρχουν σωματίδια του φωτοκαταλύτη.



Εικόνα 113: Το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NOx σε μmol που απομακρύνεται από τα δοκίμια με 0%κ.β., με 3%κ.β. φωτοκαταλύτη στην μάζα και το δοκίμιο με κεραμικό υπόστρωμα και ψεκάσμο οξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του.

Στην εικόνα 113 διακρίνεται το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NOx σε μmol που απομακρύνεται από τα δοκίμια. Η μπλε καμπύλη αντιστοιχεί στο ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NOx σε μmol που απομακρύνεται από το δοκίμιο κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Τα δοκίμια είναι κατασκευασμένα από πάστα τσιμέντου με αναλογία 0%κ.β και 3%κ.β. φωτοκαταλύτη καθώς και δύο δοκίμια στα οποία η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη παραμένει 3%κ.β. και ένα μέρος του νερού έχει αντικατασταθεί με ρητίνη. Διαπιστώνεται η σχεδόν μηδενική απομάκρυνση του ρύπου στην περίπτωση του δοκιμίου χωρίς φωτοκαταλύτη στη μάζα του.

Διαπιστώνεται επίσης ότι με την αντικατάσταση μέρους της ποσότητας του νερού με τη ρητίνη μειώνεται και το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου nNOx σε μmol που απομακρύνεται από το δοκίμιο κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NOx σε μmol που απομακρύνεται από το δοκίμιο κατά τη διάρκεια της δοκιμής με 3%κ.β. φωτοκαταλύτη είναι της τάξης των 10,107μmol τιμή η οποία μειώνεται στις 8,632μmol όταν αντικαθίστανται 5ml νερού με αντίστοιχη ποσότητα ρητίνης και σε 7,953μmol όταν αντικαθίστανται 10ml νερού με αντίστοιχη ποσότητα ρητίνης πίνακας 13.



Εικόνα 114: Το ολικό ποσό των οξειδίων του αζώτου NOx σε μmol (nNOx) που απομακρύνεται από τα δοκίμια με βάση το τσιμέντο με αναλογία 0%κ.β., 3% κ.β. φωτοκαταλύτη καθώς και με 3%κ.β. φωτοκαταλύτη και επιπλέον 5 και 10ml ρητίνης η οποία αντικατέστησε αντίστοιχη ποσότητα του νερού που αναμίχθηκε με το τσιμέντο.

Στις επόμενες εικόνες απεικονίζονται τα διαγράμματα της ειδικής φωτοενεργότητας του δοκιμίου σε $\text{mgh}^{-1}\text{m}^2$. Το μέγεθος αυτό εκφράζει τον αριθμό των χιλιοστών του γραμμαρίου του ρύπου που αποδομείται από το φωτοκαταλύτη για κάθε μια ώρα φωτοβόλησής του από μια επιφάνεια με εμβαδόν ενός τετραγωνικού μέτρου. Η τιμή του υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση 7 και αποτελεί ένα μέγεθος που εκφράζει τον μέσο ρυθμό αποδόμησης του ρύπου κατά τη χρονική διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος της δοκιμής. Αποτελεί ένα μέτρο σύγκρισης της διεργασίας της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του ρύπου στις περιπτώσεις που έχουμε δοκίμια με διαφορετικούς φωτοκαταλύτες, τεχνικές επίστρωσης, διαφορετικών διαστάσεων δοκίμια, διαφορετικές συγκεντρώσεις και συνθήκες δοκιμών καθώς και διαφορετική χρονική διάρκεια της φωτοβόλησης.

$$\theta = \frac{Q_{\text{NO}}(\text{mol}) * MW_{\text{NO}} * 1000}{\text{Διάρκεια φωτοβόλησης (h)} * \text{εμβαδόν του δοκιμίου (m}^2\text{)}} \quad \text{Εξίσωση 7}$$

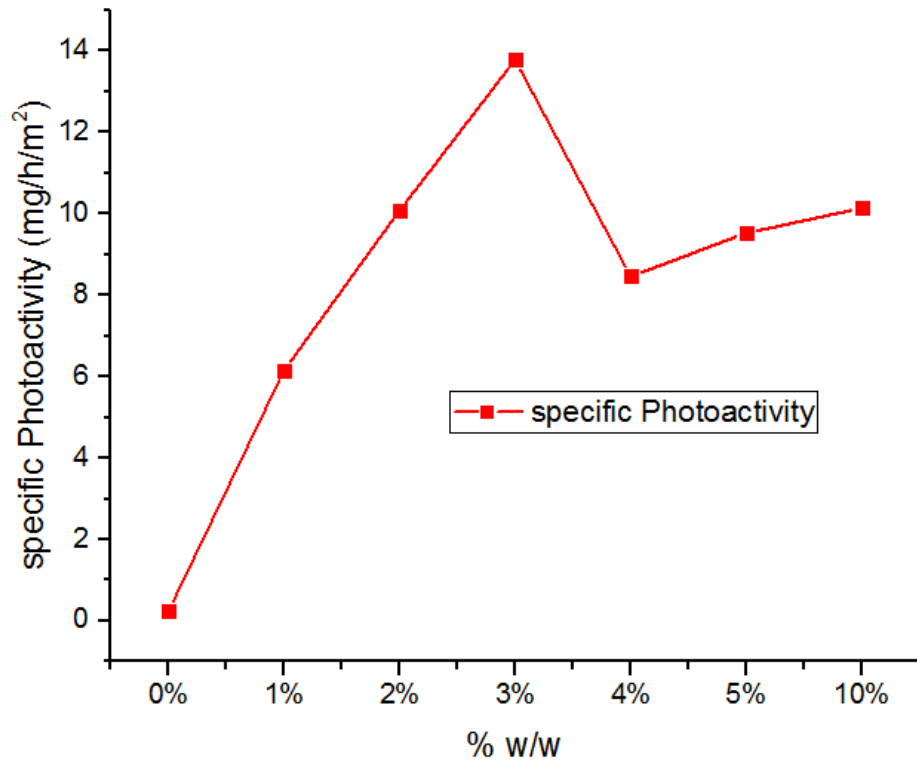
όπου:

θ : η ειδική φωτοενεργότητα (specific Photoactivity) (σε $\text{mgh}^{-1}\text{m}^{-2}$)

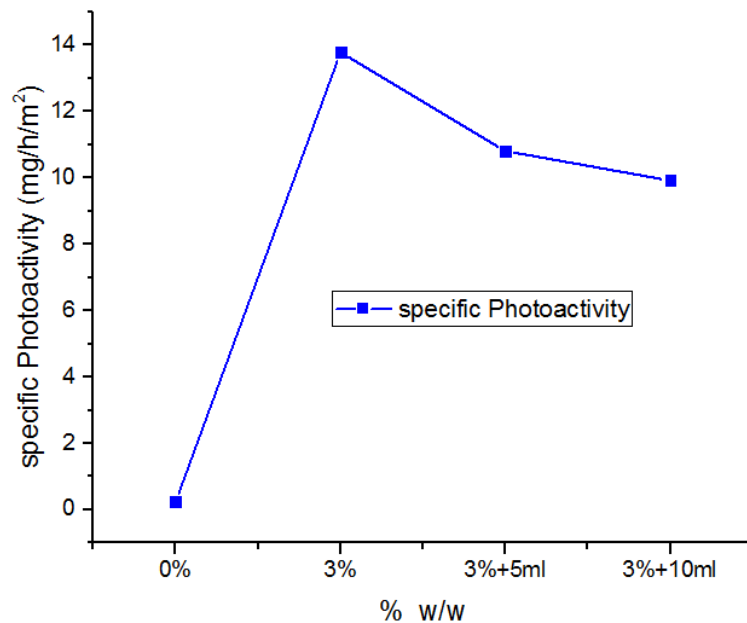
Q_{NO} : Το ποσό του μονοξειδίου του αζώτου που απομακρύνθηκε από το δοκίμιο κατά τη διάρκεια της φωτοβόλησής του (σε mol).

MW_{NO} : Το μοριακό βάρος του μονοξειδίου του αζώτου.

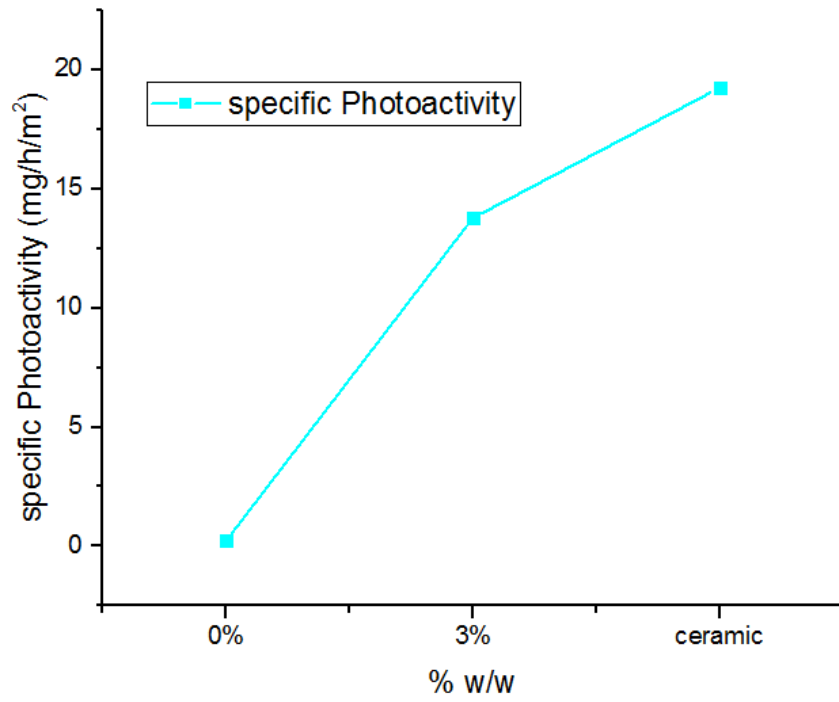
Στη συγκεκριμένη εργασία τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν όλα τις ίδιες διαστάσεις και οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμεναν σταθερές. Το ποσό του μονοξειδίου του αζώτου που απομακρύνθηκε από το κάθε δοκίμιο ήταν διαφορετικό γεγονός που εξηγεί την διαφορετική φωτοενεργότητα που υπολογίστηκε για το κάθε δοκίμιο. Από την επεξεργασία των δεδομένων προκύπτουν τα διαγράμματα των εικόνων 115, 116 και 117 στα οποία παρατηρούμε την άμεση ομοιότητα με αυτά των προηγούμενων ενοτήτων που αντιστοιχούν στο κλάσμα όγκου του ρύπου καθώς και στο ποσό σε μmol των ενώσεων που σχηματίζονται ή αποδομούνται κατά την διεργασία της φωτοκατάλυσης. Συνοπτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 13.



Εικόνα 115: Η ειδική φωτοενεργότητα για τα δοκίμια που είναι κατασκευασμένα από πάστα τσιμέντου για διαφορετικές αναλογίες φωτοκαταλύτη στη μάζα τους.



Εικόνα 116: Η ειδική φωτοενεργότητα για τα τσιμεντένια δοκίμια με βάση το τσιμέντο με αναλογία 0%κ.β., 3% κ.β. φωτοκαταλύτη καθώς και με 3%κ.β. φωτοκαταλύτη και επιπλέον 5 και 10ml ρητίνης η οποία αντικατέστησε αντίστοιχη ποσότητα του νερού που αναμίχθηκε με το τσιμέντο.



Εικόνα 117: Η ειδική φωτοενεργότητα για τα τσιμεντένια δοκίμια με 0%κ.β., με 3%κ.β. φωτοκαταλύτη στην μάζα και το δοκίμιο με κεραμικό υπόστρωμα και ψεκασμό οξειδίου του τιτανίου στην επιφάνεια του

Πίνακας 13: Τα ποσά σε μmol των ενώσεων που σχηματίζονται για κάθε περίοδο της δοκιμής καθώς και η ειδική φωτοενεργότητα των δοκιμίων της παρούσης εργασίας.

Περιεκτικότητα δοκιμίων w/w TiO_2	Ποσά σε μmol των ενώσεων που σχηματίζονται για κάθε περίοδο της δοκιμής.					Ειδική φωτοενεργότητα
	nads μmol	nNO μmol	nNO ₂ μmol	ndes μmol	nNOx μmol	specific Photoactivity mg/h/m^2
0%	0,01	0,2	0	0,02	0,18	0,234
1%	0,1	5,13	0,53	0,16	4,54	6,1596
2%	0,18	8,4	0,51	0,06	8,01	10,0848
3%	0,09	11,49	1,27	0,21	10,11	13,7832
4%	0,01	7,05	0,43	0,06	6,58	8,4636
5%	0,36	7,94	0,83	0,11	7,36	9,5244
10%	0,29	8,45	0,7	0,15	7,9	10,1436
Κεραμικό υπόστρωμα	0,33	16,04	4,1	0,47	11,8	19,2444
3%+5ml	0,26	9,01	0,38	0,26	8,63	10,8132
3%+10ml	0,22	8,27	0,39	0,14	7,95	9,9192

4.3. Σύγκριση με άλλες αντίστοιχες δημοσιευμένες μελέτες.

Για να μπορεί να γίνει σύγκριση της εργασίας αυτής με άλλες αντίστοιχες δημοσιευμένες μελέτες θα πρέπει αυτές να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις για να μπορούν να συγκρίνονται αντίστοιχα δοκίμια. Αυτές σχετίζεται με το πρότυπο στο οποίο στηρίζεται όλη η διαδικασία στην οποία περιλαμβάνονται:

- η πειραματική διάταξη καθώς και η γεωμετρία του φωτοαντιδραστήρα,
- οι διαστάσεις του δοκιμίου,
- ο φωτοκαταλύτης που έχει χρησιμοποιηθεί,
- η μέθοδος παρασκευής τους,
- η μέθοδος και τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για την επίστρωση,
- το πάχος της επίστρωσης,
- το πορώδες της επιφάνειας για την περίπτωση των δοκιμίων κατασκευασμένων με τσιμέντο,
- η παροχή του φέροντος αερίου,
- η αρχική συγκέντρωση του ρύπου,
- η ταχύτητα του φέροντος αερίου πάνω από τη φωτοκαταλυτική επιφάνεια,
- η φωτεινή πηγή φωτοβόλησης και η ένταση της ακτινοβολίας της φωτεινής πηγής πάνω στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια,
- οι συνθήκες της δοκιμής όπως η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία φέροντος αερίου,
- η διάρκεια της δοκιμής και
- οι διαδικασίες επεξεργασίας των δεδομένων και ο υπολογισμός των δεικτών που περιγράφουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση των δοκιμίων.

Αν και έχουν περάσει πάνω από 16 χρόνια από τότε που έγινε η διαπίστωση από την Ashrae [12] ότι είναι απαραίτητο να υπάρξει μια μεθοδολογία για τη διαδικασία την οποία θα ακολουθούν οι σχετικές μελέτες, 12, 9 και 6 χρόνια από τότε που δημοσιεύτηκαν το Ιαπωνικό πρότυπο JIS R1701-1, το διεθνές πρότυπο ISO 22197-1 και το Ιταλικό πρότυπο UNI 11247 αντίστοιχα, ακόμα και σήμερα υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στους φωτοαντιδραστήρες, στις παραμέτρους των δοκιμών, καθώς και τις διαδικασίες που ακολουθούνται [52, 64, 65, 66, 67, 68, 69] για την πραγματοποίηση των δοκιμών και την επεξεργασία των δεδομένων.

Τα βασικά χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητα να πληρούνται από αντίστοιχες μελέτες προκειμένου τα αποτελέσματά τους να είναι συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας είναι:

- Η γεωμετρία και οι βασικές διαστάσεις του φωτοαντιδραστήρα όπως περιγράφονται στο διεθνές πρότυπο ISO 22197-1 καθώς και οι παράμετροι όπως ορίζονται σε αυτό.
- Η επεξεργασία των δεδομένων και οι υπολογισμοί όπως περιγράφονται στο διεθνές πρότυπο ISO 22197-1.
- Η μόνη απόκλιση στις παραμέτρους της δοκιμής σε σχέση με το ISO 22197-1 αντιστοιχεί στη μειωμένη παροχή του φέροντος αερίου η οποία ήταν 1,5L/Min αντί για τα 3L/Min που προβλέπονται στη διαδικασία του προτύπου λόγω των χαρακτηριστικών της πειραματικής διάταξης.
- Ο ρύπος που πρόκειται να αποδομηθεί να είναι το μονοξείδιο του αζώτου με συγκέντρωση της τάξης του 1ppm=1000ppb.
- Τα δοκίμια από τσιμέντο είναι κατασκευασμένα με τη χρήση γκρι τσιμέντου με διάφορες αναλογίες TiO_2 (0%κ.β., 1%κ.β., 2%κ.β., 3%κ.β., 4%κ.β., 5%κ.β., 10%κ.β.) και 3%κ.β. + ρητίνη 10ml και 5ml και λόγο νερού προς το τσιμέντο ίσο με $\frac{w}{c} = \frac{40}{100} = 0.4$.
- Τα δοκίμια κατασκευασμένα με ψεκασμό υδαρούς μείγματος διοξειδίου του τιτανίου με διαφορετικές αναλογίες χρησιμοποιώντας αερογράφο πάνω στην επιφάνεια διάφορων υποστρωμάτων.
- Για κάθε ένα δοκίμιο η διάρκεια της δοκιμής να είναι συνολικά έξι ώρες.

Από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε διαπιστώθηκε ότι οι έρευνες [66, 67, 68, 69] αν και παρουσιάζουν ορισμένες αποκλίσεις στο σύνολό τους, μπορούν ωστόσο να χρησιμοποιηθούν για να γίνουν συγκρίσεις με την παρούσα εργασία.

Πίνακας 14: Τα βασικά χαρακτηριστικά των συναφών προς σύγκριση μελετών.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΜΕΛΕΤΕΣ				
	Μελέτη [66]	Μελέτη [67]	Μελέτη [68]	Μελέτη [69]	Παρούσα μελέτη
Πρότυπο	JIS R1701-1	ISO 22197-1	ISO 22197-1	UNI 11247 ISO 679	ISO 22197-1
Υλικό δοκιμίου	Τσιμεντοκονία με Τσιμέντο + διαφανές και έγχρωμα γυαλιά	Τσιμεντοκονία Τσιμέντο προς άμμο 1:6 φωτοκαταλύτης.	Λευκό τσιμέντο, απιονισμένο νερό, φωτοκαταλύτη, +Dispersion agent (ρητίνες???)	Λευκό τσιμέντο, απιονισμένο νερό, φωτοκαταλύτης.	Γκρι τσιμέντο, απιονισμένο νερό, φωτοκαταλύτης, κεραμικό υπόστρωμα
Διαστάσεις δοκιμίου	200x100x50mm	40x40x160mm	100x10x50mm	Φ90x10mm	50x 50x12mm
Ο φωτοκαταλύτης	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη	2%	1%	0, 0,5, 1, 3, 5%	3,5%	0, 1, 2, 3, 4, 5, 10% με λόγο w/c=0,4
Μέθοδος παρασκευής του δοκιμίου	Τσιμέντο 1, Γυαλί-3, φωτοκαταλύτης 2%, νερό/τσιμέντο 0,3 Συμπίεση της επιφάνειας με 500KN και 600KN Την επόμενη ξεκαλουπώθηκαν και τυλίχθηκαν με πλαστική μεμβράνη.	Τσιμεντοκονία 85%, φωτοκαταλύτης 1%, νερό/τσιμεντοκονία 1,3 cellulose ether 5%, Hydrophobing agent 15%	(Μηχανική ανάμιξη-φωτοκαταλύτη-+Dispersion agent +απιονισμένου νερού) χειροκίνητη ανάμιξη με το τσιμέντο με λόγο Υδάτινο διάλυμα /τσιμέντο=0,5	(Μηχανική ανάμιξη-φωτοκαταλύτη-+Dispersion agent +απιονισμένου νερού) χειροκίνητη ανάμιξη νερού με το τσιμέντο με λόγο w/c=0,4	Μηχανική ανάμιξη-φωτοκαταλύτη + απιονισμένου νερού για 1min). Μηχανική ανάμιξη του διαλύματος με το τσιμέντο για 1min με μικρή
Διάρκεια διατήρησης	28 ημέρες	28 και 90 ημέρες	65h και 28 ημέρες	7 + 7 ημέρες	80 ημέρες
Συνθήκες διατήρησης δοκιμίου t, φ, (cure-cured, curing)	Βάρος 2850γραμμ πάνω στο δοκίμιο Έλεγχος φωτοκαταλυτικής απόδοσης μετά από γυαλοχάρτισμα της επιφάνειας 20, 40, 80, 200, 500 φορές.	20°C 65±5%	Για τις πρώτες 24 h σε20°C 90%. Τις υπόλοιπες μέρες σε συνθήκες εργαστηρίου.	Σε μονωμένες σακούλες για επτά ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου και άλλες επτά ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου με φ=60%	Για όλη την περίοδο σε 23±2°C και σχεδόν 100%. Παραμονή στο φούρνο στους 30°C για 24h.
Λαμπτήρας Φασμα εκπομπής Κορυφή φάσματος	2 Τεμ. TL 8W/08 BLB PHILIPS 300-400nm 365nm	Halogen lamp (Osram Vitalux, 300W)	Halogen lamp (Osram Vitalux, 300W)	Halogen lamp (Osram Vitalux, 300W) UV-A 365nm	1 x 15W UV λάμπες φθορισμού BL (Sylvania) Με κορυφή στα 368nm
Ένταση ακτινοβολίας δοκιμής	10W/m ²	10W/m ²	10W/m ²	20W/m ²	10W/m ²
Συνθήκες δοκιμής t, φ	25±3°C 50±5%	25±2°C 50±10%	50±10%	θερμοκρασία δωματίου	θερμοκρασία δωματίου και ≈0%
Συγκέντρωση ρύπου	1ppm=1000ppb	1ppm=1000ppb	1ppm=1000ppb	0,6ppm=600ppb	1ppm=1000ppb
Παροχή φέροντος αερίου	3L/min	3L/min	3L/min	3L/min, 2L/min, 1,5L/min	1,5L/min
Παράκαμψη του ρύπου από το δοκίμιο	OXI	OXI	OXI	OXI	OXI
Διάρκεια δοκιμής	1h	0.5h	0,5h	80min	6h
Αριθμός δοκιμών στον φωτοαντιδραστήρα ανά δοκιμή	1	1	1	1	1
Αριθμός δοκιμών για το αποτέλεσμα	3→MO	1	1	1	1

Τα μεγέθη από τη μελέτη [66] τα οποία μπορούν να συγκριθούν με την εργασία είναι η φωτοκαταλυτική απόδοση (φωτοενεργότητα) για το δοκίμιο το οποίο κατασκευάστηκε με γκρι τσιμέντο και περιεκτικότητα 2%κ.β. φωτοκαταλύτη TiO_2 ως προς το βάρος του τσιμέντου το οποίο αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 0,25%κ.β. TiO_2 στη συνολική μάζα του υπολογίζοντας και τη μάζα των κόκκων του γυαλιού. Το δοκίμιο παρασκευάστηκε με λόγο νερού προς τσιμέντο $w/c=0.3$. Η μέγιστη φωτοενεργότητα της μελέτης [66] παρουσιάζεται στο δοκίμιο όπου το τσιμέντο αναμιγνύεται με κόκκους από διαφανή τζάμια η οποία είναι $\theta_{0,25_δφ_γυαλί}=5,7\text{mgm}^{-2}\text{h}^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη σε σχέση με τη φωτοενεργότητα η οποία παρουσιάζεται στα δοκίμια της παρούσας εργασίας με συγκέντρωση 1%κ.β. TiO_2 $\theta_1=6,16\text{mgm}^{-2}\text{h}^{-1}$, 2%κ.β. TiO_2 $\theta_2=10,1\text{mgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ και μεγαλύτερη από αυτή με 0% TiO_2 σε $\theta_0=0,234\text{mgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ των δοκιμίων της εργασίας αυτής. Παρατηρείται επίσης ότι για το δοκίμιο χωρίς οξείδιο του τιτανίου τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα για την μελέτη [66] και την παρούσα εργασία $\theta_0 \approx 0,2\text{mgm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

Η διαφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι με τα διαφανή τζάμια που χρησιμοποιήθηκαν ως αδρανή, η ακτινοβολία μπορεί και μεταφέρεται προς το εσωτερικό της μάζας του δοκιμίου και ενεργοποιεί κόκκους του φωτοκαταλύτη και στο εσωτερικό του δοκιμίου.

Τα μεγέθη από την μελέτη [67] τα οποία μπορούν να συγκριθούν με τη συγκεκριμένη εργασία είναι το κλάσμα όγκου του μονοξειδίου του αζώτου από την φωτοκαταλυτική διεργασία, το οποίο είναι της τάξης μεγέθους 0,75 προκαλείται δηλαδή μια μέση μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου κατά 25% και για τα έξι δοκίμια της μελέτης. Παρατηρείται ακόμα μια μικρή μείωση της απόδοσης για τα δοκίμια που διατηρήθηκαν για 3 μήνες αντί για 28 ημέρες πριν τη δοκιμή. Οι τιμές είναι αντίστοιχες με αυτές της παρούσης εργασίας με περιεκτικότητα 1%κ.β. φωτοκαταλύτη (πίνακας 15). Στο δοκίμιο αυτό το κλάσμα όγκου του μονοξειδίου του αζώτου από τη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι 0,73 δηλαδή παρατηρείται μια μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου λίγο μεγαλύτερη της τάξης του 27%. Παρατηρείται ακόμα ότι η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα είναι για όλα τα δοκίμια της μελέτης [67] μεγαλύτερη από 60ppb, ενώ στην παρούσα εργασία είναι περίπου 20-30ppb. Παρατηρείται λοιπόν το παράδοξο ότι ενώ ο ρυθμός αποδόμησης του

μονοξειδίου του αζώτου είναι λίγο μεγαλύτερος η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου να είναι περίπου η μισή έως το ένα τρίτο.

Πίνακας 15: Η ειδική φωτοενεργότητα των αντίστοιχων δοκιμών της μελέτης [68] με τα δοκίμια της παρούσης εργασίας

Δοκίμια		Μείωση της συγκέντρωσης του NO (%)	Σχηματισμός NO ₂ στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα.
Μελέτη [67]	Δοκίμια με περιεκτικότητα 1% σε TiO ₂ στο σύνολο των αδρανών και w/c=1.3	25%	Περίπου 60ppb
Παρούσα εργασία	Δοκίμια με περιεκτικότητα 1% σε TiO ₂ και w/c=1.3	27%	Περίπου 20 - 30ppb

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από γεγονός ότι ενώ αναμένεται ένας έντονος ρυθμός παραγωγής διοξειδίου του αζώτου, αυτό δεν εμφανίζεται σε αέρια μορφή να ακολουθεί τα προϊόντα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα. Πιθανόν το NO₂ να προσροφάται στην επιφάνεια του τσιμέντου καθώς και λόγω της εξουδετέρωσης των νιτρικών και νιτρωδών αλάτων που σχηματίζονται από το αλκαλικό περιβάλλον της επιφάνειας του, με αποτέλεσμα τη μειωμένη συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου σε αέρια μορφή στην έξοδο του φωτοαντιδραστήρα.

Τα μεγέθη από τη μελέτη [68] τα οποία μπορούν να συγκριθούν με τη συγκεκριμένη εργασία είναι η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου και η ειδική φωτοενεργότητα για τα δοκίμια τα οποία κατασκευάστηκαν με λευκό τσιμέντο με περιεκτικότητα 0%κ.β., 1%κ.β., 3%κ.β., και 5%κ.β. διοξείδιο του τιτανίου (Aeroxide P25) ως προς το βάρος του τσιμέντου. Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν με λόγο νερού προς τσιμέντο w/c=0,5 λίγο μεγαλύτερο από αυτό της παρούσης εργασίας που ήταν w/c=0,4.

Πίνακας 16: Η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου, μονοξειδίου του αζώτου NO, των δοκιμών της μελέτης [68] με τα αντίστοιχα δοκίμια της παρούσης εργασίας.

ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ		Ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου		
		Μελέτη [68]		Παρούσα εργασία 80 ημέρες
Αρ. Δοκίμιου μελέτης [68]	TiO ₂ %κ.β.	65 ώρες	28 ημέρες	
0	0	0,19	0,03	1,1
5	1	3,78	2,51	15,8
8	3	14,5	3,14	60,0
11	5	17,33	8,85	36,0

Πίνακας 17: Η ειδική φωτοενεργότητα των αντίστοιχων δοκιμών των δοκιμών της μελέτης [68] με τα δοκίμια της παρούσης εργασίας.

ΔΟΚΙΜΙΑ		Ειδική φωτοενεργότητα (mg/h/m ²)			
		Μελέτη [68]		Παρούσα εργασία 80 ημέρες	Λόγος της ειδικής φωτοενεργότητας της παρούσας μελέτης προς την μελέτη [68]
Αρ. Δοκίμιου μελέτης [68]	TiO ₂ %κ.β.	65 ώρες	28 ημέρες		
0	0	0,12	0,15	0,23	153,33%
5	1	1,44	1,14	6,16	540,35%
8	3	5,64	1,08	13,78	1275,93%
11	5	7,62	3,6	9,52	264,44%

Η ειδική φωτοενεργότητα στα δοκίμια της μελέτης [68] είχε υπολογιστεί χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η χρονική διάρκεια της φωτοβόλησης. Για να εξαχθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα πρέπει να μετατραπεί το ποσό των μmol/m² το οποίο υπολογίζεται από τη μελέτη σε μονάδες φωτοενεργότητας σε mg h⁻¹ m⁻², λαμβάνοντας υπόψη τη χρονική διάρκεια της φωτοβόλησης, 30min, της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας καθώς και το μοριακό βάρος του μονοξειδίου του αζώτου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες 16 και 17. Συγκρίνοντας τις παραπάνω τιμές για τα αντίστοιχα δοκίμια παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα για το δοκίμιο με περιεκτικότητα 0%κ.β. έχουν μικρή διαφορά ανάμεσα στις δύο μελέτες. Οι μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται μπορούν να δικαιολογηθούν από το γεγονός ότι στη μελέτη [68] οι τιμές της φωτοενεργότητας λήφθηκαν προσεγγιστικά από τις καμπύλες

των διαγραμμάτων πέντε και έξι της μελέτης και δεν υπολογίστηκαν από δεδομένα με ακρίβεια [68].

Στα υπόλοιπα δοκίμια με συγκεντρώσεις 1%κ.β., 3%κ.β. και 5%κ.β. της μελέτης [68] παρατηρείται ότι τα δοκίμια που παρέμειναν αποθηκευμένα για 28 ημέρες εμφανίζουν αισθητά μικρότερη φωτοενεργότητα σε σχέση με αυτά που παρέμειναν αποθηκευμένα για 65 ώρες διότι υπήρχε λιγότερη διαθέσιμη υγρασία στην επιφάνεια του δοκιμίου καθώς προχωρά η εξέλιξη των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης του τσιμέντου, γεγονός που περιορίζει και τις ρίζες υδροξυλίου όταν η επιφάνεια του ακτινοβοληθεί. Αυτό πιθανόν να περιορίζει και τα ενεργά σημεία στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη με αποτέλεσμα η προσρόφηση των αερίων στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια του δοκιμίου να είναι μειωμένη και συνεπώς να μειώνεται ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου και η ειδική φωτοενεργότητά του. Ωστόσο το δοκίμιο με περιεκτικότητα 1%κ.β. σε φωτοκαταλύτη εμφανίζει σχεδόν πεντέμισι φορές μεγαλύτερη ειδική φωτοενεργότητα, ενώ στο δοκίμιο με περιεκτικότητα 3%κ.β. σε φωτοκαταλύτη παρατηρείται παραπάνω από δωδεκαπλάσια ειδική φωτοενεργότητα. Στο δοκίμιο με περιεκτικότητα 5%κ.β. σε φωτοκαταλύτη παρατηρείται παραπάνω από διπλάσια ειδική φωτοενεργότητα. Η διαφορά των τιμών αυτών είναι ιδιαίτερα υψηλή και δεν μπορεί να δικαιολογηθεί από τα δεδομένα, τις συνθήκες και τη διαδικασία πραγματοποίησης των δοκιμών.

Αντίστοιχες πολύ μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στις δύο μελέτες παρατηρούνται και στο ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου στον πίνακα 16.

Στις τρεις μελέτες [66, 67, 68] τα δοκίμια ακτινοβολούνται με την ίδια ένταση ακτινοβολίας, οι φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις δέχονται την ίδια συγκέντρωση του ρύπου, η παροχή του ρύπου είναι 3Lmin^{-1} και το ρεύμα του φέροντος αερίου έχει σχετική υγρασία 50%. Στην παρούσα εργασία τα δοκίμια ακτινοβολούνται με την ίδια ένταση ακτινοβολίας, οι φωτοκαταλυτικές επιστρώσεις δέχονται την ίδια συγκέντρωση του ρύπου αλλά η παροχή του ρεύματος του φέροντος αερίου είναι η μισή, $1,5\text{Lmin}^{-1}$, και η σχετική υγρασία προσεγγίζει το 0%. Θα ήταν αναμενόμενο η ειδική φωτοενεργότητα, για τα δοκίμια με αντίστοιχη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη να είναι μικρότερη από αυτή των δοκιμών της μελέτης [68] διότι στην παρούσα εργασία η παροχή του φέροντος αερίου είναι η μισή ενώ πολύ

μικρότερη είναι η σχετική υγρασία του. Παρατηρείται ωστόσο ότι η ειδική φωτοενεργότητα είναι πολύ μεγαλύτερη. Για τα δοκίμια που αποθηκεύτηκαν 65 ώρες είναι από 1,3 έως 3,4 φορές μεγαλύτερη. Ενώ για τα δοκίμια αποθηκεύτηκαν 28 ημέρες είναι από 2,55 έως 12,7 φορές μεγαλύτερη. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί εάν μελετηθεί περαιτέρω η δομή στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια και ο μηχανισμός που επιτρέπει στις ενεργές φωτοκαταλυτικές νησίδες να εμφανίζονται στην επιφάνεια του δοκιμίου, ο μηχανισμός των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στη μάζα και την επιφάνεια του. Είναι απαραίτητο να μελετηθούν περαιτέρω οι μηχανισμοί που ενεργοποιούνται από την παρουσία των ρητινών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρασκευής των δοκιμίων.

Τα στοιχεία από τη μελέτη [69] τα οποία μπορούν να συγκριθούν με τη συγκεκριμένη εργασία είναι το κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου σε δοκίμιο με το φωτοκαταλύτη n-TiO₂ και χωρίς αυτόν, για παροχή όγκου του φέροντος αερίου 1,5Lmin⁻¹. Ωστόσο δεν πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι το δοκίμιο της μελέτης [69] είναι παρασκευασμένο από λευκό τσιμέντο και έχει κυκλική φωτοκαταλυτική επιφάνεια 63cm², ενώ τα δοκίμια της παρούσας μελέτης είναι παρασκευασμένα από γκρι τσιμέντο σε ορθογωνικό σχήμα με μέγεθος φωτοκαταλυτικής επιφάνειας 50cm².

Από τις τιμές του πίνακα παρατηρούμε ότι τα δοκίμια και των δύο μελετών έχουν ένα αντίστοιχο κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου της τάξης του 0,95 για τα δοκίμια χωρίς φωτοκαταλύτη στη μάζα τους. Γεγονός που υποδηλώνει ότι ένα ποσοστό της τάξης του 5% από το ρύπο προσροφάται και αποδομείται από την τσιμεντένια επιφάνεια του δοκιμίου.

Συγκρίνοντας το κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου για το δοκίμιο της μελέτης [69] με συγκέντρωση φωτοκαταλύτη 3,5% είναι 0,58 και παρατηρούμε ότι είναι λίγο μικρότερο από το κλάσμα όγκου του δοκιμίου με 4% το οποίο είναι 0,53. Ενώ στο δοκίμιο με συγκέντρωση φωτοκαταλύτη 3% το κλάσμα όγκου είναι του είναι 0,45 γεγονός που υποδηλώνει ένα πολύ μεγαλύτερο ποσοστό του ρύπου αποδομείται.

Πίνακας 18: Το κλάσμα όγκου των αντίστοιχων δοκιμίων της μελέτης [69] και της παρούσης εργασίας.

Το κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου		
Τα δοκίμια	0% σε TiO ₂	3,5% σε TiO ₂
Μελέτη [69]	0.94	0.58
Δοκίμια παρούσης μελέτης	0% σε TiO ₂	4% σε TiO ₂
		0,53
	0,95	3% σε TiO ₂
		0,45

Η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου		
Τα δοκίμια	0% σε TiO ₂	3,5% σε TiO ₂
Μελέτη [69]	6%	42%
Δοκίμια παρούσης μελέτης	0% σε TiO ₂	4% σε TiO ₂
		47%
	5%	3% σε TiO ₂
		55%

Όμως η αρχική συγκέντρωση του ρύπου είναι μικρότερη κατά 40% γεγονός που σημαίνει ότι αναμένεται ένας σχετικά μικρότερος ρυθμός αποδόμησης του. Θα ήταν αναμενόμενο το δοκίμιο της μελέτης [69] να έχει μικρότερο κλάσμα όγκου σε σχέση με την παρούσα εργασία, να είναι δηλαδή πιο αποδοτικό στην αποδόμηση του ρύπου προκαλώντας μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου. Γιατί το δοκίμιο της μελέτης [69] έχει μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική επιφάνεια κατά 26% και η ένταση της ακτινοβολίας της φωτεινής πηγής με ένα αντίστοιχο λαμπτήρα είναι διπλάσια στα 20W/m^2 . Θα ήταν αναμενόμενο να υπήρχε μια διπλάσια τουλάχιστον μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου αντί της μεγαλύτερης κατά 10% περίπου που παρατηρήθηκε.

4.4. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσης εργασίας κατασκευάστηκε φωτοαντιδραστήρας για την απομάκρυνση του μονοξειδίου του αζώτου, ο οποίος λειτουργεί σύμφωνα με το πρότυπο ISO 22197-1:2007(E). Φτιάχτηκαν δύο ομάδες δοκιμίων τα οποία μετά την παρασκευή και την προετοιμασία τους για την δοκιμή φυλάχθηκαν σε αεροστεγές δοχεία.

Η μία ομάδα δοκιμίων αποτελούνταν από δοκίμια πάστας γκρι τσιμέντου με αναλογία νερού προς τσιμέντο $w/c=0.4$ και περιεκτικότητα σε φωτοκαταλύτη από 0%κ.β έως 10%κ.β.. Στην άλλη ομάδα δοκιμίων κατασκευάστηκαν δοκίμια με ψεκασμό πρόδρομου αιωρήματος με φωτοκαταλύτη το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα χρησιμοποιώντας αερογράφο.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η σύνδεση του φωτοαντιδραστήρα με την πειραματική διάταξη, έγιναν οι απαραίτητοι έλεγχοι και ρυθμίσεις και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές σύμφωνα με τις διαδικασίες που προβλέπονται στο πρότυπο. Από τα αποτελέσματα των δοκιμών διαπιστώθηκε ότι τα δοκίμια ήταν αποτελεσματικά στη μείωση του ρύπου. Από την επεξεργασία των δεδομένων προκύπτει η διαπίστωση ότι είναι απαραίτητο να υπάρχει η φωτοκαταλυτική επίστρωση στην επιφάνεια των δοκιμίων καθώς και η ακτινοβολία της με κατάλληλο μήκος κύματος και έντασης ακτινοβολία προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση του ρύπου μέσω της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης.

Διαπιστώθηκε επίσης ότι η μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου επιτεύχθηκε από το δοκίμιο με περιεκτικότητα 3%κ.β σε φωτοκαταλύτη. Η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου ήταν της τάξης του 60%. Ακολουθεί το δοκίμιο με περιεκτικότητα φωτοκαταλύτη 2%κ.β. με μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου της τάξης του 38%.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν δύο ακόμα δοκίμια με την ίδια ακριβώς διαδικασία, με την ίδια περιεκτικότητα σε φωτοκαταλύτη 3%κ.β αντικαθιστώντας όμως μέρος του νερού, 5ml στο ένα και 10ml νερού στο άλλο, με αντίστοιχη ποσότητα ρητίνης. Από την δοκιμή που πραγματοποιήθηκε διαπιστώθηκε ότι τα δοκίμια αυτά εμφάνισαν μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου του μονοξειδίου του αζώτου κατά 39% για το πρώτο και 37% για το δεύτερο. Η μείωση είναι πολύ μεγάλη

σε σχέση με την τιμή του 60% που προκάλεσε το δοκίμιο με την ίδια περιεκτικότητα σε φωτοκαταλύτη και χωρίς να περιέχει ρητίνη. Η ειδική φωτοενεργότητα των δοκιμίων αυτών μειώθηκε κατά 23%.

Το δοκίμιο το οποίο κατασκευάστηκε με ψεκάσμο αιωρήματος με φωτοκαταλύτη το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 πάνω σε κεραμικό υπόστρωμα είχε μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου σε σχέση με τα άλλα δοκίμια σε ποσοστό περίπου 83%. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την κάλυψη μεγαλύτερης επιφάνειας του δοκιμίου με σωματίδια/κόκκους φωτοκαταλύτη σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια που μέρος μόνο της επιφάνειας τους είχε επικαλυφθεί σωματίδια/κόκκους φωτοκαταλύτη.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας με αυτά αντίστοιχων δημοσιευμένων μελετών διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια στο πλαίσιο της παρούσης εργασίας που παρασκευάστηκαν είχαν αντίστοιχα ή και πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Ειδικότερα η ειδική φωτοενεργότητα των αντίστοιχων δοκιμίων της μελέτης [66] είναι αντίστοιχη των δοκιμίων της παρούσης εργασίας. Η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου καθώς και το κλάσμα όγκου του ρύπου των δοκιμίων της μελέτης [67] είναι αντίστοιχο με το κλάσμα όγκου που εμφανίζουν τα δοκίμια της παρούσης μελέτης.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας με τα αντίστοιχα δοκίμια της μελέτης [66], διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια της μελέτης [66] είχαν μεγαλύτερη κατά 10% μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου. Μελετώντας όμως τις παραμέτρους που επηρεάζουν την μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου, λόγω της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του, ήταν αναμενόμενο η μείωση να ήταν πολύ περισσότερο από διπλάσια και όχι μόνο 10% μεγαλύτερη.

Έντονη διαφορά στο ρυθμό οξείδωσης του ρύπου διαπιστώθηκε ανάμεσα στην παρούσα εργασία και τη μελέτη [68]. Διαπιστώθηκε ότι το δοκίμιο που δεν περιείχε καθόλου φωτοκαταλύτη εμφάνιζε λίγο μεγαλύτερη ειδική φωτοενεργότητα σε σχέση με τα δοκίμια της μελέτης [68] της τάξης του 50%. Πολύ μεγάλες αποκλίσεις παρατηρήθηκαν για τα υπόλοιπα δοκίμια. Τα δοκίμια της παρούσης εργασίας εμφάνισαν μεγαλύτερη ειδική φωτοενεργότητα της τάξης του 250% έως 1275%. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να δικαιολογηθούν μόνο από την επίδραση της ρητίνης στο μηχανισμό των αντιδράσεων που συμβαίνουν στη μάζα των τσιμεντένιων δοκιμίων.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A) Βιβλία

[1] Αλμπάνης, Τριαντάφυλλος (2009.). Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος / Τριαντάφυλλος Αλμπάνης. - 1η έκδ. - Θεσσαλονίκη : Τζιόλα.

[2] Αλμπάνης, Τριαντάφυλλος(1996). Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος / Τριαντάφυλλος Αλμπάνης. Ιωάννινα: Εκδ. Πανεπ. Ιωαννίνων

[3] Cooper, C. David (2004), Έλεγχος αέριας ρύπανσης - Σχεδιασμός αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα,

[4] Πελεκάση, Κατερίνα (1992). .Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Ελλάδα, Αθήνα : Παπαζήσης

[10] Kaneko, M., and Okura, I. 2002. Photocatalysis, Science and Technology, Kodansha Ltd., Tokyo, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

[12] ASHRAE Research Project RP-1134 (2001). Evaluation of Photocatalytic Air Cleaning Capability - A Literature Review & Engineering Analysis - Final Report.

[52] ISO 22197-1 standard (2007). Fine ceramics - test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials part 1: Removal of nitric oxide.

[53] Δημόπουλος Φ. Ι. (1990). Φωτοτεχνία - Ηλεκτρικές συσκευές, Δημόπουλος Φ., Αθήνα

[54] Ashrae Handbook (2016). HVAC Systems and Equipment SI edition, Ashrae.

[57] Skoog, Douglas A. K.α (2013). Αρχές ενόργανης ανάλυσης. μετ Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου. Αθήνα :Κωσταράκης.

[58] Skoog, Douglas A κ.α. (2007). Αρχές ενόργανης ανάλυσης. μετ. Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης. Αθήνα :Κωσταράκης.

[59] Skoog, Douglas A κ.α. (2005). Αρχές ενόργανης ανάλυσης. μετ. Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης. Αθήνα :Κωσταράκης.

[60] Skoog, Douglas A κ.α. (2002). Αρχές ενόργανης ανάλυσης. μετ Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης. Αθήνα :Κωσταράκης.

[61] Douglas A. Skoog ... [et al.] (2000). Analytical chemistry :an introduction. South Melbourne, Australia :Brooks/Cole-Thomson Learning.

[62] Douglas A. Skoog ... [et al. (1998). Principles of instrumental analysis . Philadelphia Saunders College Pub.

[64] JIS R1701-1 standard (2004). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - test method for air purification performance of photocatalytic materials, Part 1: Removal of nitric oxide.

[65] UNI 11247 standard (2010). Determinazione dell'indice di abbattimento degli ossidi di azoto in aria de parte di materiali inorganici fotocatalitici: metodo di prova in flusso continuo.

B) Ηλεκτρονικές πηγές

[7] Dimitris I. Kondarides, “Photocatalysis”, Prepared for the “Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)”, UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, U. K. [<http://www.eolss.net>]

[8] Dimitris I. Kontarides, (2010), PHOTOCATALYSIS, in Catalysis, [Ed. Gabriele Centi], in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, UK. [<http://www.eolss.net/outlinecomponents/Catalysis.aspx>]

[13] Πούλιος Ι (α) (2003), Έρευνα, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, <http://www.serresbiz.com/bic/el/events/CD-conf-2003/ENERGY/2/POYLIOS.doc>

[14] Πούλιος Ι. (b), Εισήγηση: Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ. www.serresbiz.com/bic/el/events/CD-conf-2003/ENERGY/2/8-11.htm

[15] Photocatalysis. <http://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm>

[55] Α. Αντωνιάδης κ.α (2004). Εφαρμογή φωτοκαταλυτικών μεθόδων και τεχνιτών υγροτόπων στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση αστικών λυμάτων. http://library.tee.gr/digital/m2045/m2045_antoniadis.pdf

Γ) Δημοσιεύσεις - Papers

[5] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.

[6] Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, 34(1-4), 49-65.

[9] D. Blake, (2001), “Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air”, US National Renewal Energy Laboratory.

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

[14] Wang, S., Ang, H. M., & Tade, M. O. (2007). Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art. *Environment international*, 33(5), 694-705.

[15] Jun Chen, Chi-sun Poon (2009). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment* 44: 1899-1906

[16] Pelizzetti E. etc(1990). Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1559-1565.

[17] Wang K-H. etc(1990). Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(1), 1-8.

[18] Kabra, K., Chaudhary, R., & Sawhney, R. L. (2004). Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(24), 7683-7696.

[19] Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3), 501-551

[20] D. K. Omatoyo et al (2007). "Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82.2 (2007): 121-134

[21] Renz, C. (1921). Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. *Helvetica Chimica Acta*, 4(1), 961-968.

[22] Gravelle, P. C., Juillet, F., Meriaudeau, P., & Teichner, S. J. (1971). Surface reactivity of reduced titanium dioxide. *Discussions of the Faraday Society*, 52, 140-148.

[23] Munuera, G., & Stone, F. S. (1971). Adsorption of water and organic vapours on hydroxylated rutile. *Discussions of the Faraday Society*, 52, 205-214.

[24] Fujishima, A. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238, 37-38.

[25] Tompkins, D. T. (2001). Evaluation of photocatalytic air cleaning capability: a literature review and engineering analysis. ASHARE Research Project RP-1134.

[26] Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.

[27] Zhong, L., & Haghghat, F. (2015). Photocatalytic air cleaners and materials technologies—Abilities and limitations. *Building and Environment*, 91, 191-203.

[28] Demeestere, K., Dewulf, J., & Van Langenhove, H. (2007). Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: state of the art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(6), 489-538.

[29] Devahasdin, S., Fan, C., Li, K., & Chen, D. H. (2003). TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156(1), 161-170.

[30] Wang, H., Wu, Z., Zhao, W., & Guan, B. (2007). Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric. *Chemosphere*, 66(1), 185-190.

[31] Yu, Q. L., Ballari, M. M., & Brouwers, H. J. H. (2010). Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part II: kinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1), 58-65.

[32] Herrmann, J. M. (2001). Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. OH. radicals: related quantum yields. *Helvetica Chimica Acta*, 84(9), 2731-2750.

[33] Beydoun, D., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (1999). Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(4), 439-458.

[34] Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1), 33-177.

[35] Yang, M. C., Yang, T. S., & Wong, M. S. (2004). Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition. *Thin Solid Films*, 469, 1-5.

[36] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.

[37] Wang, Z., Helmersson, U., & Käll, P. O. (2002). Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature. *Thin Solid Films*, 405(1), 50-54.

- [38] Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(1), 102-116.
- [39] Pirkanniemi, K., & Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10), 1047-1060
- [40] Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425.
- [41] K. Hiehata, A. Sasahara and H. Onishi. (2007) Local work function analysis of Pt/TiO₂ photocatalyst by a Kelvin probe force microscope, *Nanotechnology*, 18 1-6
- [42] Ioannides, T., & Verykios, X. E. (1996). Charge transfer in metal catalysts supported on doped TiO₂: a theoretical approach based on metal–semiconductor contact theory. *Journal of Catalysis*, 161(2), 560-569.
- [43] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- [44] Beydoun, D., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (1999). Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(4), 439-458.
- [45] Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425.
- [46] Ashokkumar, M., & Maruthamuthu, P. (1991). Photocatalytic hydrogen production with semiconductor particulate systems: an effort to enhance the efficiency. *International journal of hydrogen energy*, 16(9), 591-595.
- [47] Tristão, J. C., Magalhães, F., Corio, P., & Sansiviero, M. T. C. (2006). Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(2), 152-157.

[48] Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425

[49] Beydoun, D., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (1999). Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(4), 439-458.

[50] Sheldon, R. A., & Van Bekkum, H. (Eds.). (2008). *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons.

[51] Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1), 33-177.

[56] E. Schafler and M. Zehetbauer (2005). «Characterization of nanostructured materials by X-ray line profil analysis», , “Rev.Adv.Mater.Sci.”, Vol. 10, p.p. 28-33,.

[63] B. Yeon Lee et al (2014). Photocatalytic cement exposed to nitrogen oxides: Effect of oxidation and binding. *Cement and Concrete Research*, 60, 30-36.

[66] Ming-Zhi Guo, Chi-Sun Poon (2013). Photocatalytic NO removal of concrete surface layers intermixed with TiO₂. *Building and Environment*, 70, 102-109.

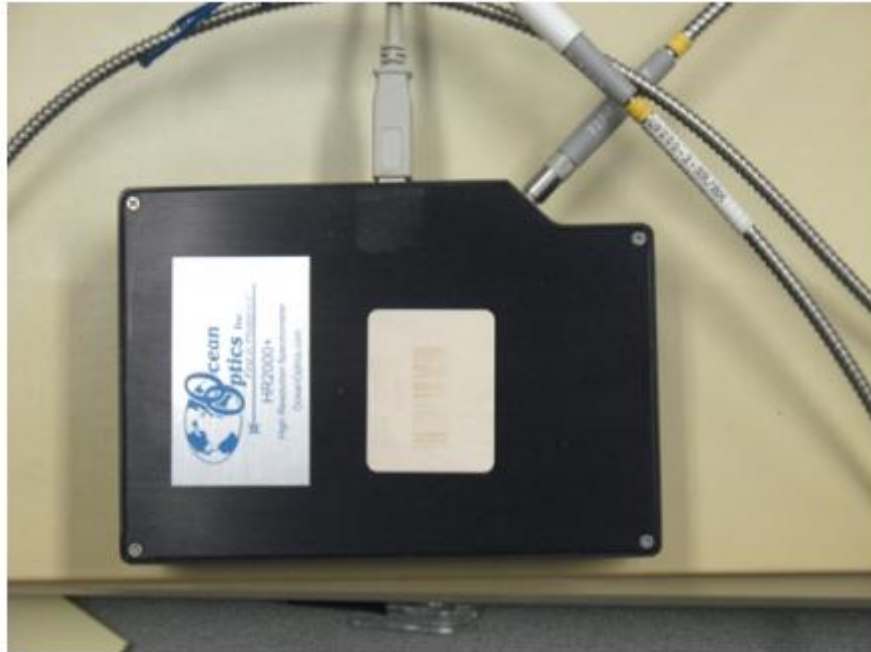
[67] Sugranez et al (2013). Enhanced Photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide. *Building and Environment*, 69, 55-63

[68] Carolina Cardenas et al (2012). Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NO_x by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 36, 820-825.

[69] Folli, A. & Macphee, D. E. (2010). Photocatalytic cement: influence of TiO₂ particle size on photocatalytic performances. In 8th Fib Phd Symposium in Kgs, Lyngby, Denmark

Παράρτημα Α (Η μελέτη των φασμάτων εκπομπής των λαμπτήρων UV-A)

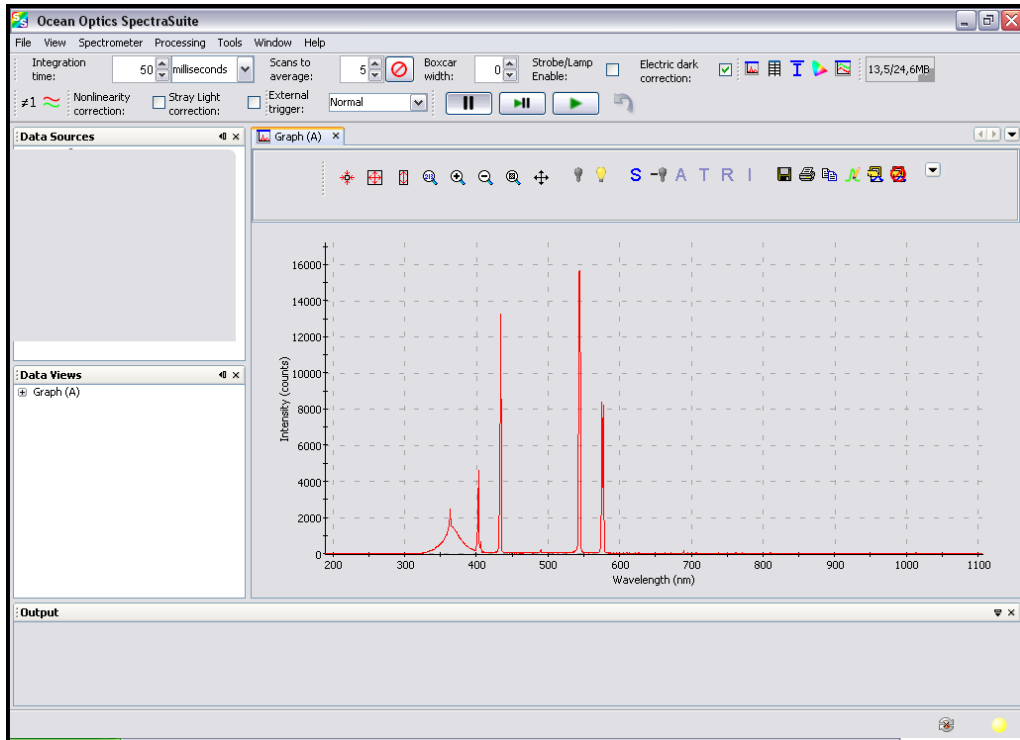
A. Ocean Optics High Resolution Spectrometer HR-2000+



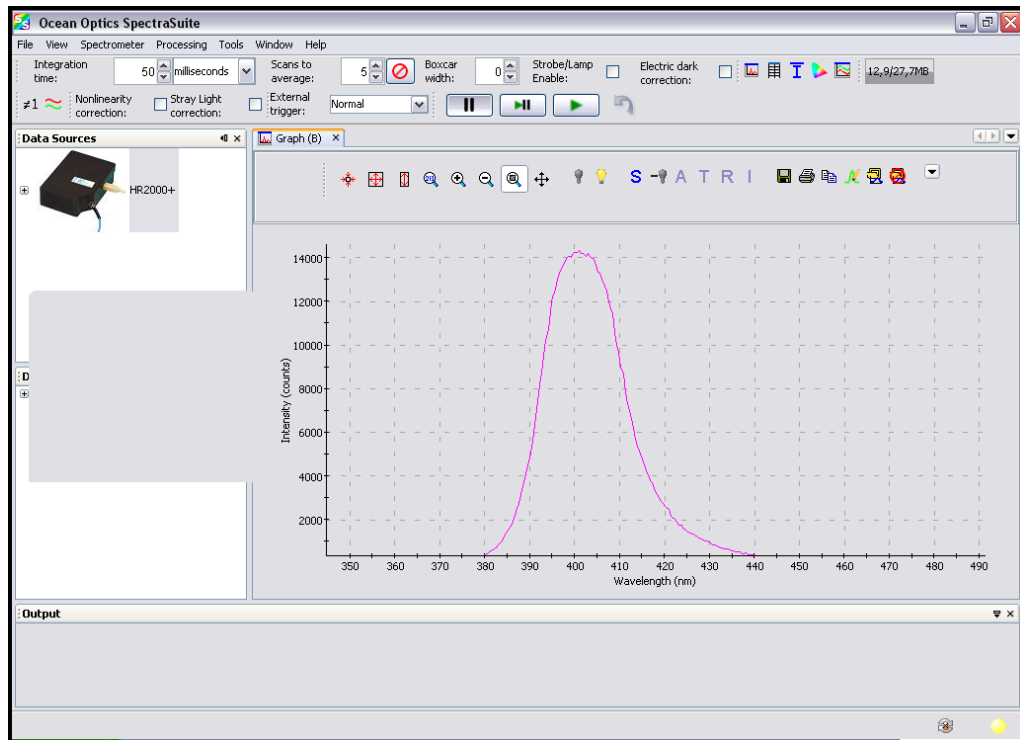
Εικόνα 118: Το Ocean Optics High Resolution Spectrometer HR-2000+



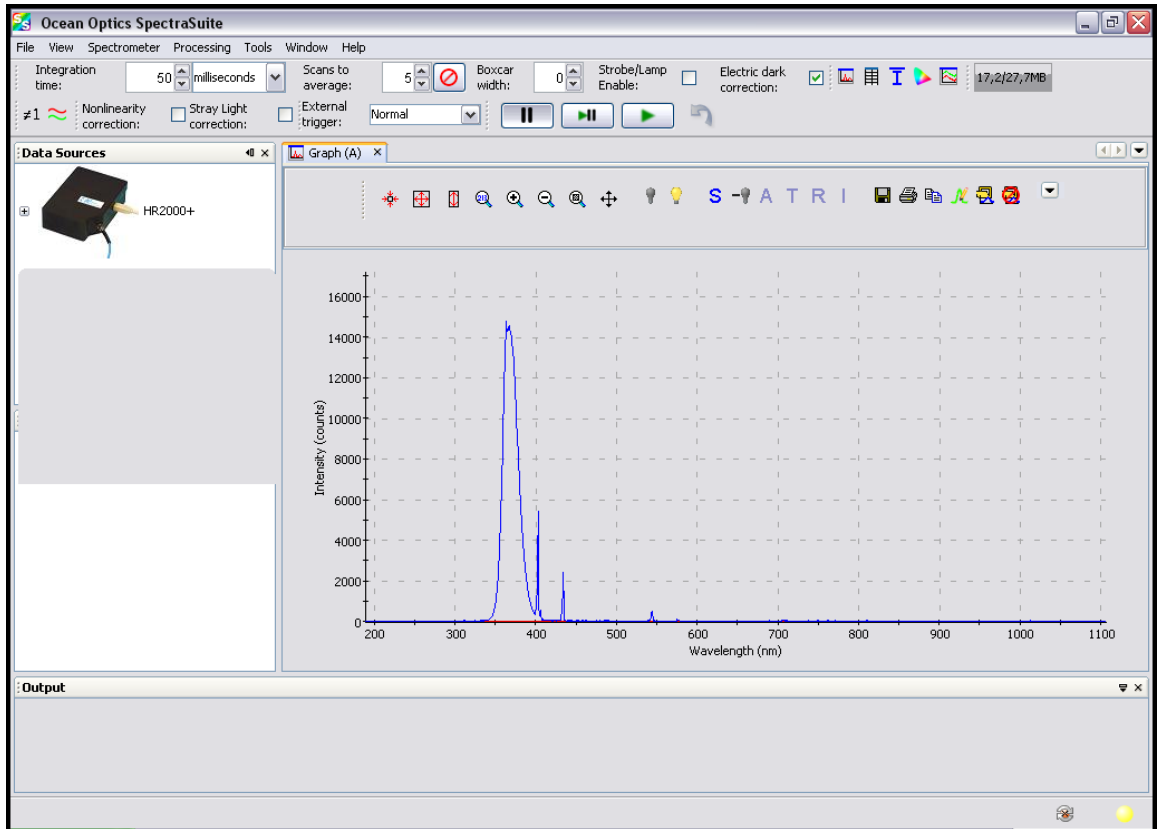
Εικόνα 119: Το αισθητήριο του Ocean Optics High Resolution Spectrometer HR-2000+



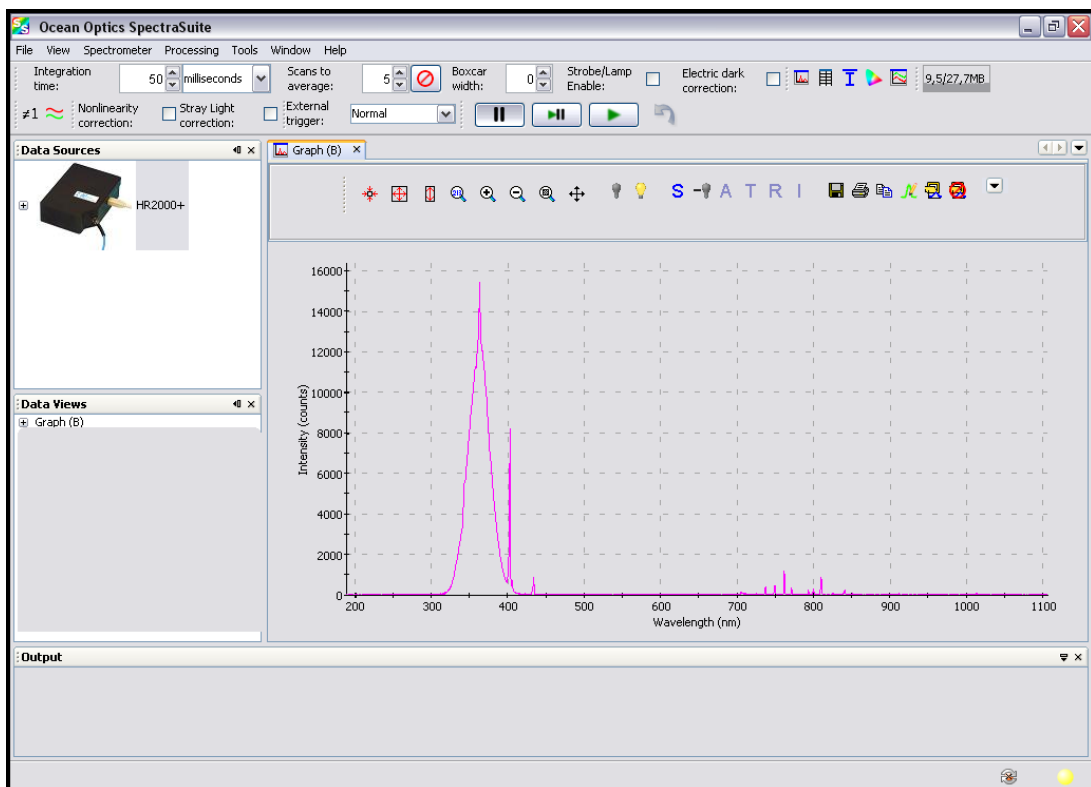
Διάγραμμα 1: Το φάσμα εκπομπής της λάμπας 1 U lamp 9W/240V - G23



Διάγραμμα 2: Το φάσμα της συστοιχίας των 16 Leds UV-A



Διάγραμμα 3: Το φάσμα εκπομπής της λάμπας Blacklight 25W/240V



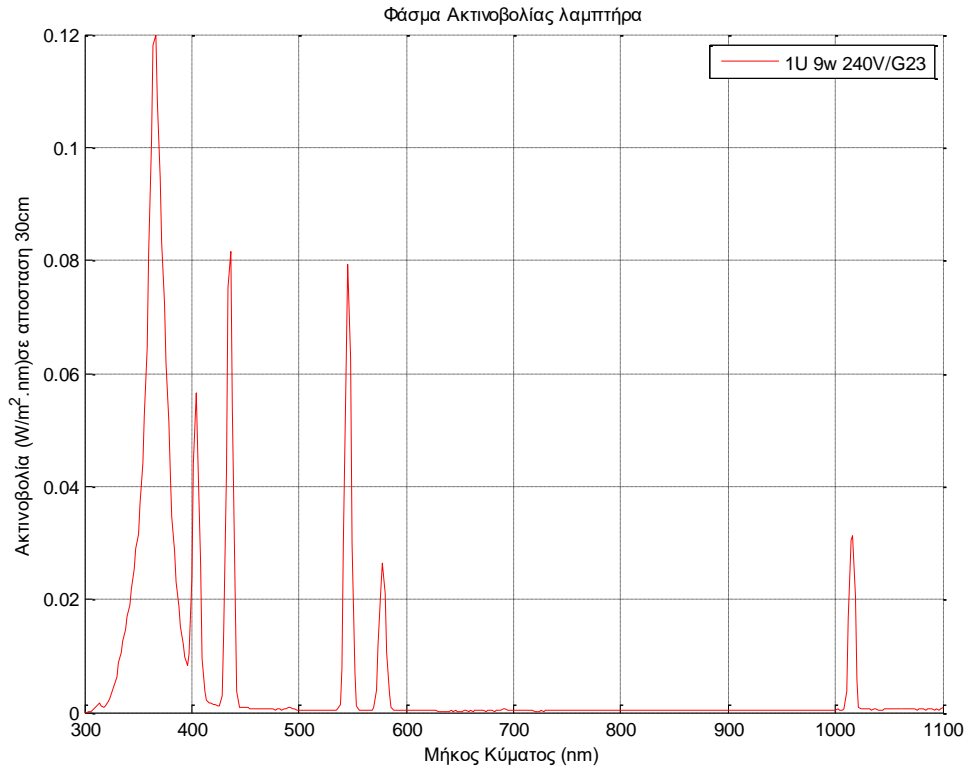
Διάγραμμα 4: Το φάσμα εκπομπής της λάμπας Blacklight 20W/240V

B. LI-COR Portable Spectroradiometer Model: LI-1800

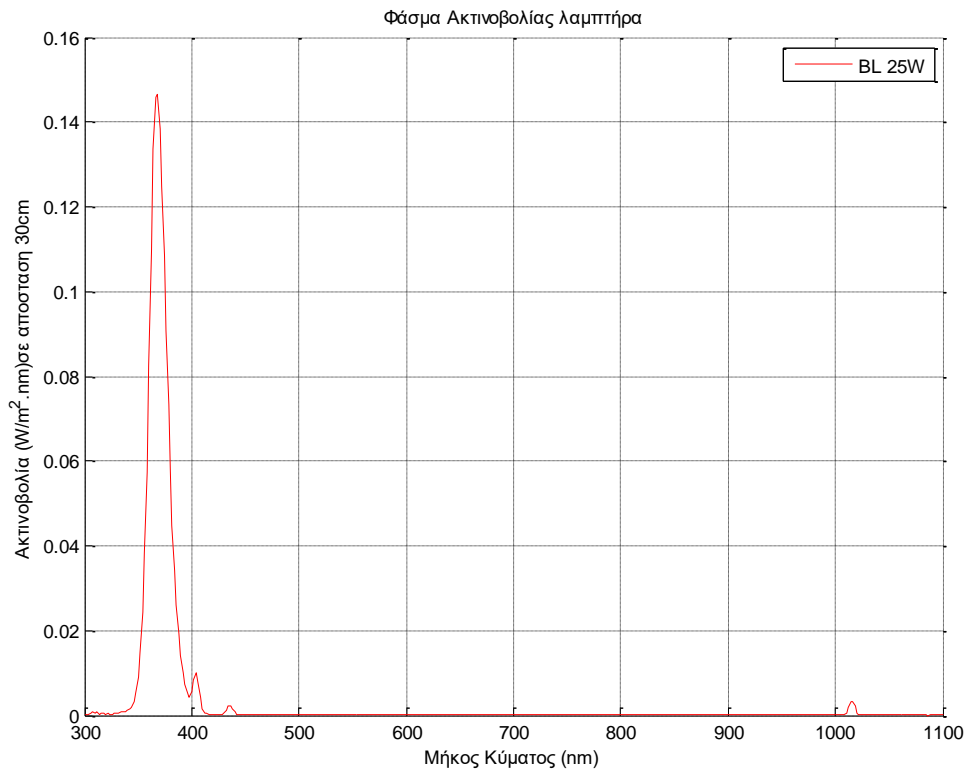


Εικόνα 120: Το LI-COR Portable Spectroradiometer Model: LI-1800

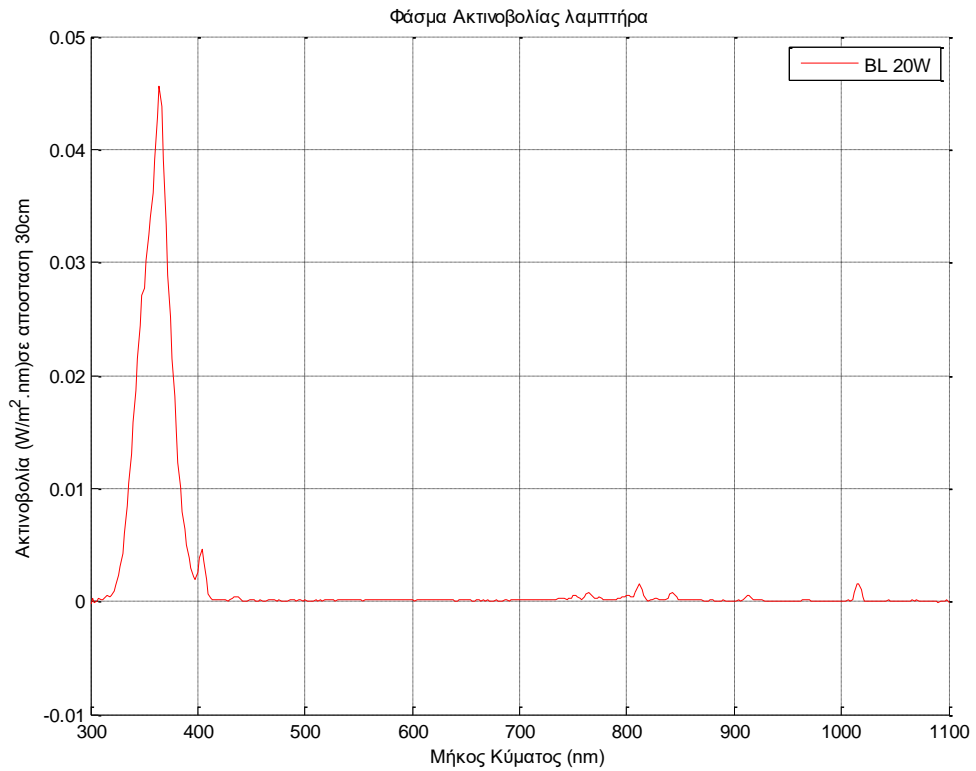
Τα διαγράμματα που ακολουθούν έχουν προκύψει από την επεξεργασία των δεδομένων που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των μετρήσεων για κάθε μία λάμπα χρησιμοποιώντας το LI-COR Portable Spectroradiometer Model: LI-1800. Τα δεδομένα αποθηκεύτηκαν σε ξεχωριστά αρχεία για κάθε μια λάμπα. Η επεξεργασία τους έγινε με τη χρήση του Matlab R2013a.



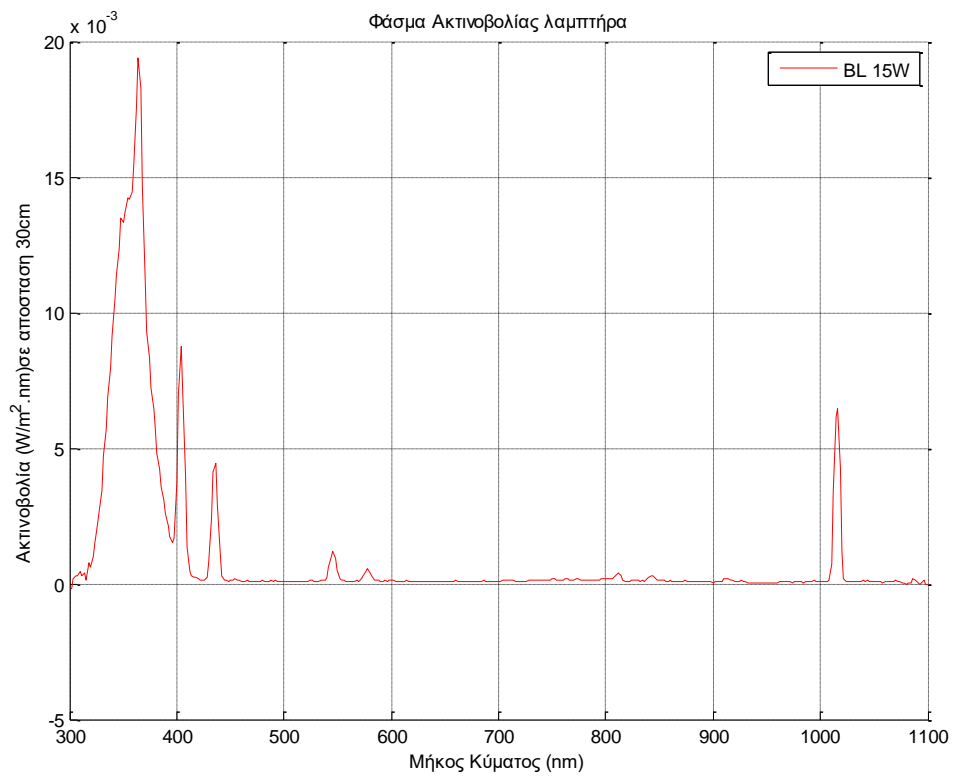
Διάγραμμα 1: Το φάσμα εκπομπής της λάμπας 1 U lamp 9W/240V - G23



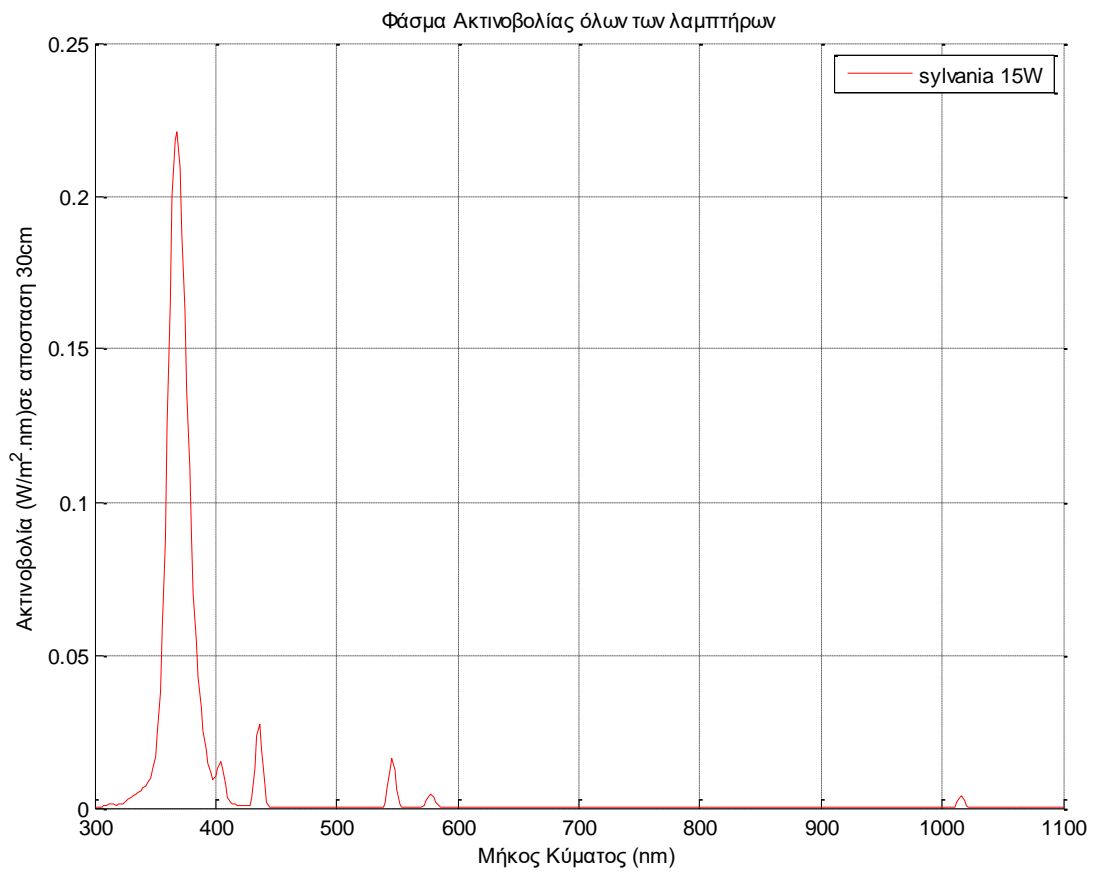
Διάγραμμα 2: Το φάσμα εκπομπής της λάμπας Black light 25W/240V-B27



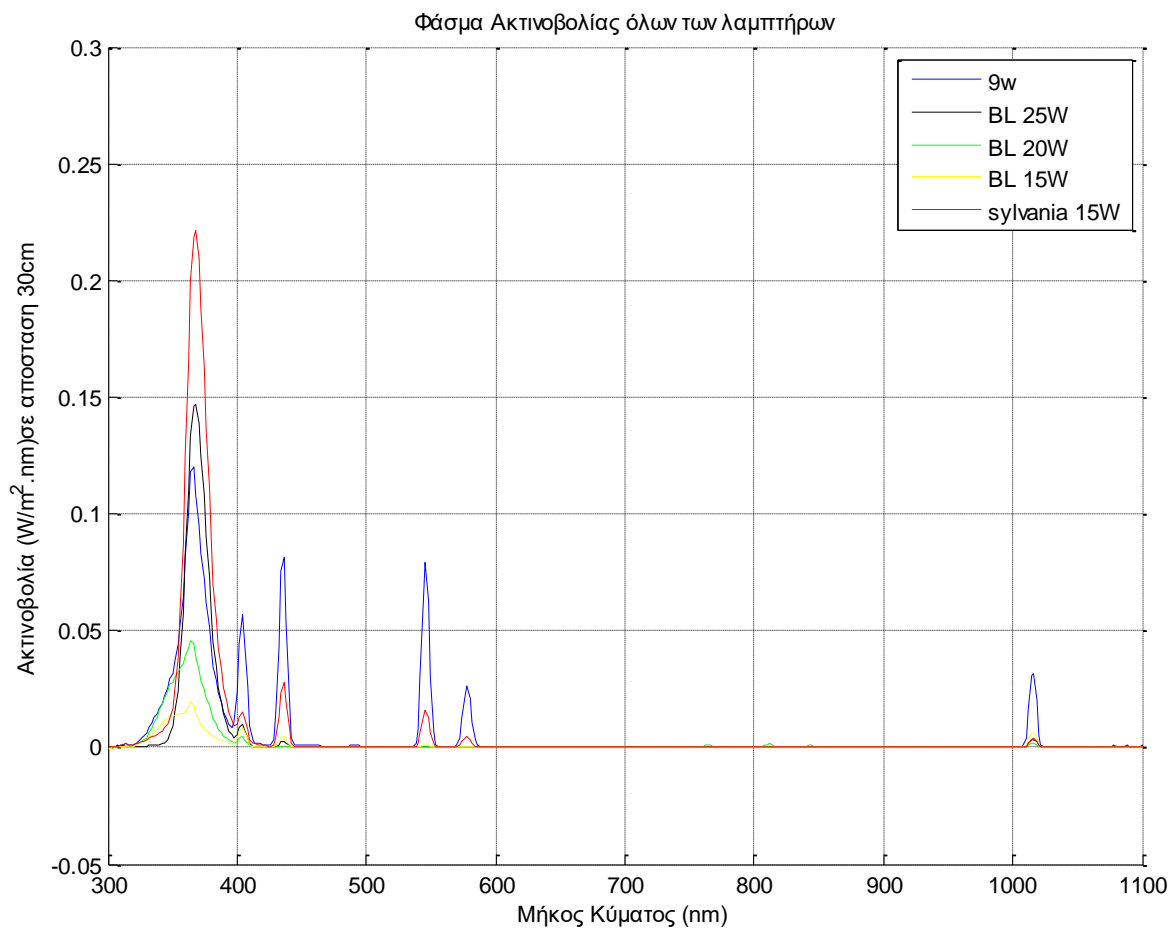
Διάγραμμα 3: Το φάσμα εκπομπής της λάμπας Black light 20W/240V-E27



Διάγραμμα 4: Το φάσμα εκπομπής της λάμπας Black light 15W/240V-E27



Διάγραμμα 5: Το φάσμα εκπομπής της λάμπας Black light 368 F 15W/T8/BL368



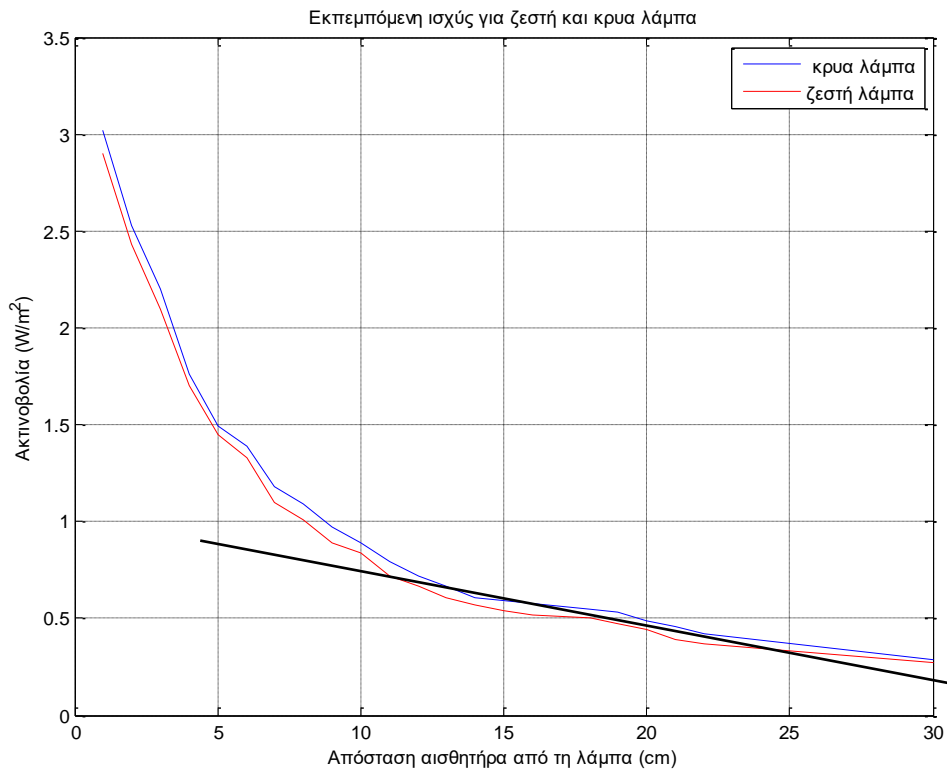
Διάγραμμα 6: Τα φάσματα εκπομπής όλων των λαμπτήρων σε ένα διάγραμμα.



Εικόνα 121: Το φορητό φωτο-φασματόμετρο UV Light meter UV 340B με το οποίο μετρήθηκε η ακτινοβολία των λαμπτήρων στην περιοχή UV-A 300-400nm.

Πίνακας 19: Η ισχύς ακτινοβολίας του λαμπτήρα της Sylvania από τον αισθητήρα σε ορισμένη απόσταση από αυτόν (cm) στην περιοχή του φάσματος των 300-400nm. Οι μετρήσεις έγιναν για αποστάσεις του αισθητήρα από 1 cm έως 22cm όταν ο λαμπτήρας είναι κρύος και ζεστός. Τα 30 cm αντιστοιχούν στην απόσταση που έγιναν οι μετρήσεις από τα άλλα όργανα μέτρησης της ακτινοβολίας τους.

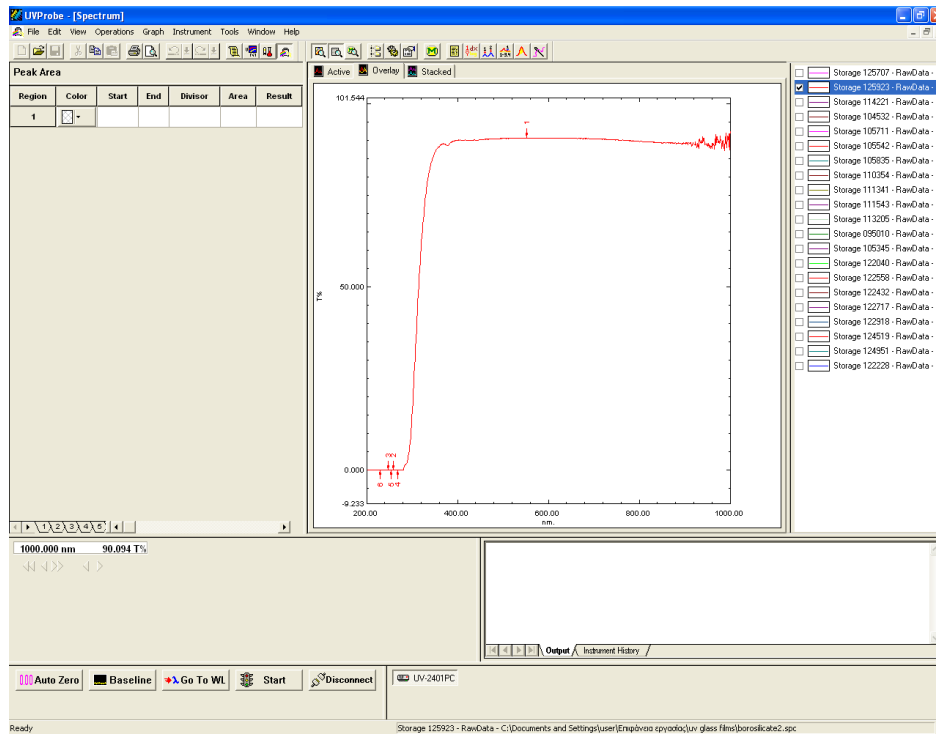
Απόσταση λαμπτήρα από τον αισθητήρα σε (cm)	Ισχύς κρύας λάμπας σε (W/m ²)	Ισχύς Ζεστής λάμπας σε (W/m ²)
30	0,29	0,27
22	0,42	0,37
21	0,46	0,39
20	0,49	0,44
19	0,53	0,47
18	0,55	0,5
17	0,56	0,51
16	0,58	0,52
15	0,59	0,54
14	0,61	0,57
13	0,67	0,61
12	0,72	0,67
11	0,79	0,72
10	0,89	0,84
9	0,97	0,89
8	1,09	1,01
7	1,18	1,1
6	1,39	1,33
5	1,49	1,45
4	1,76	1,7
3	2,2	2,1
2	2,53	2,43
1	3,02	2,9



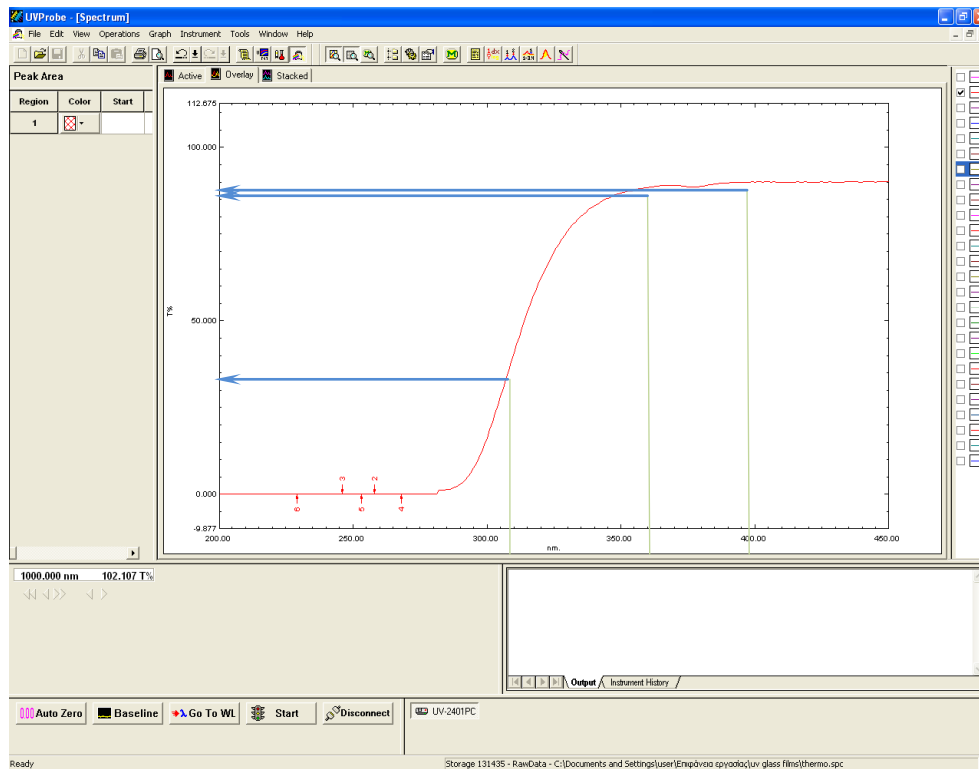
Διάγραμμα 7: Η γραφική παράσταση του φάσματος της έντασης ακτινοβολίας του λαμπτήρα σε σχέση με την απόσταση για κρύα και ζεστή λάμπα. Διαπιστώνεται ότι όταν η λάμπα ζεσταθεί η εκπεμπόμενη ισχύς μειώνεται σε ποσοστό περίπου 10%.

Παράρτημα Β (Η διαπερατότητα των γυαλιών UV)

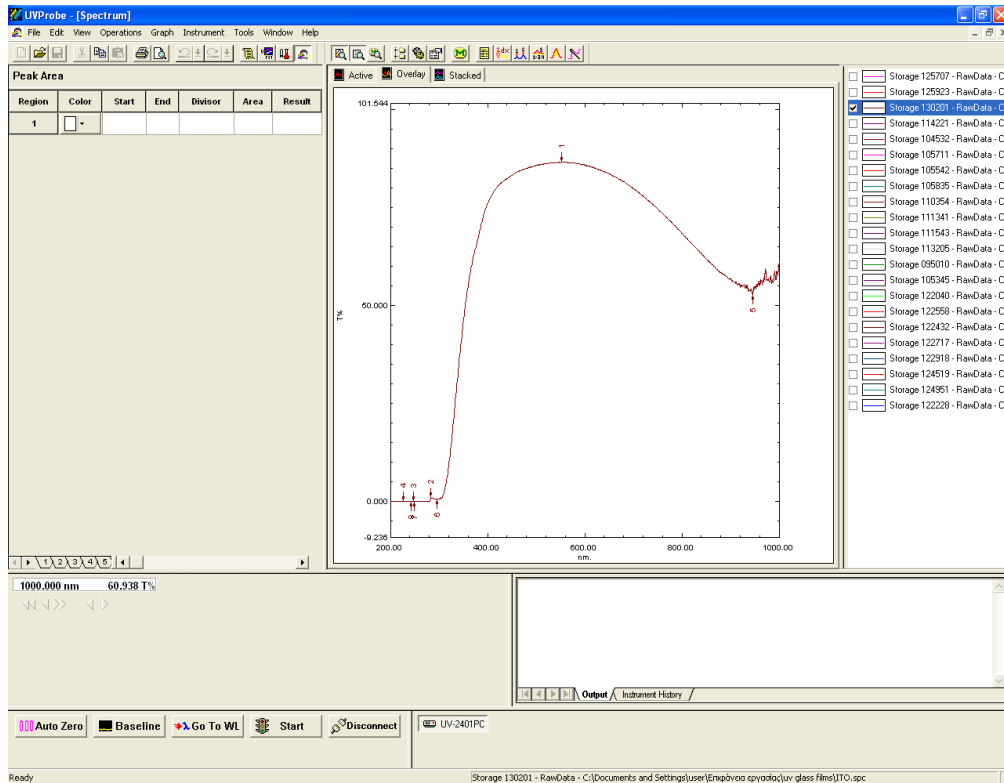
Εικόνα 122: Το φάσμα της οπτικής διαπερατότητας για τιμές του μήκους κύματος από 200 έως 1000nm για το Γυαλί Borosilicate



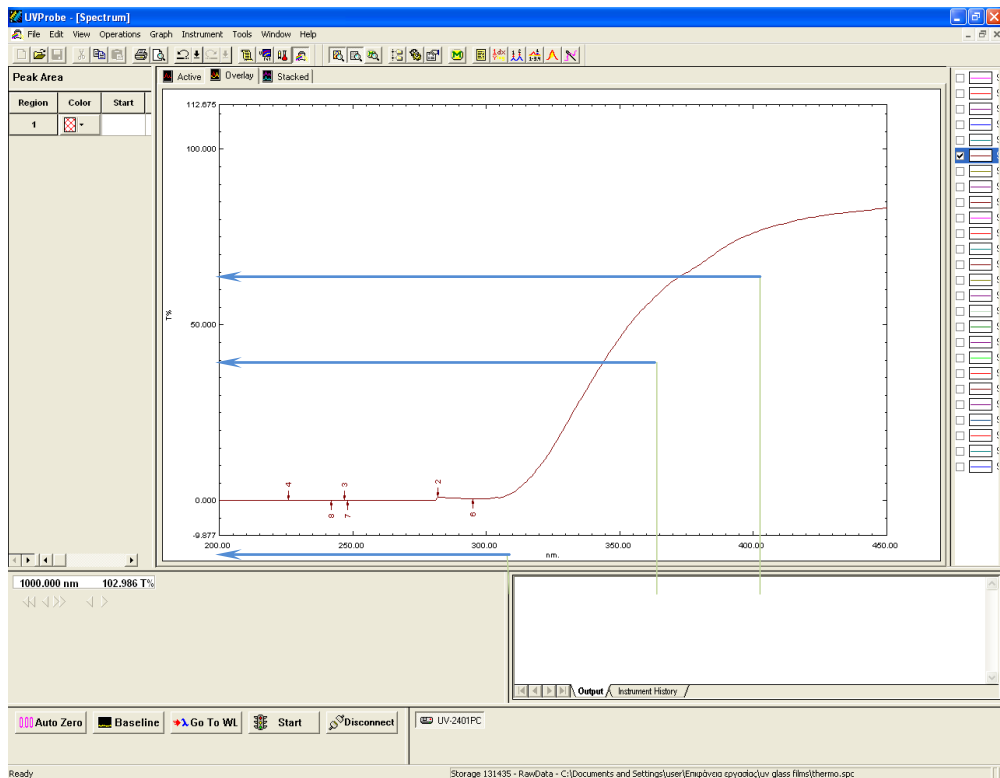
Εικόνα 123: Το παραπάνω διάγραμμα εστιασμένο στην περιοχή των 200 έως 400nm



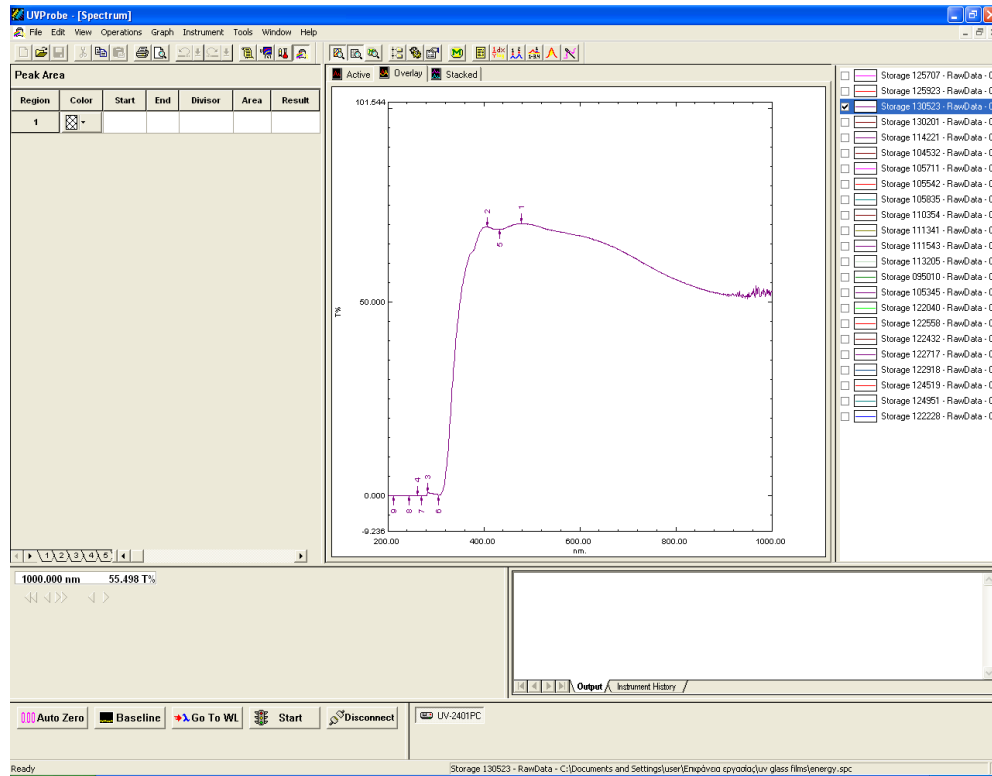
Εικόνα 124: Το φάσμα της οπτικής διαπερατότητας για τιμές του μήκους κύματος από 200 έως 1000nm για το Γυαλί ITO



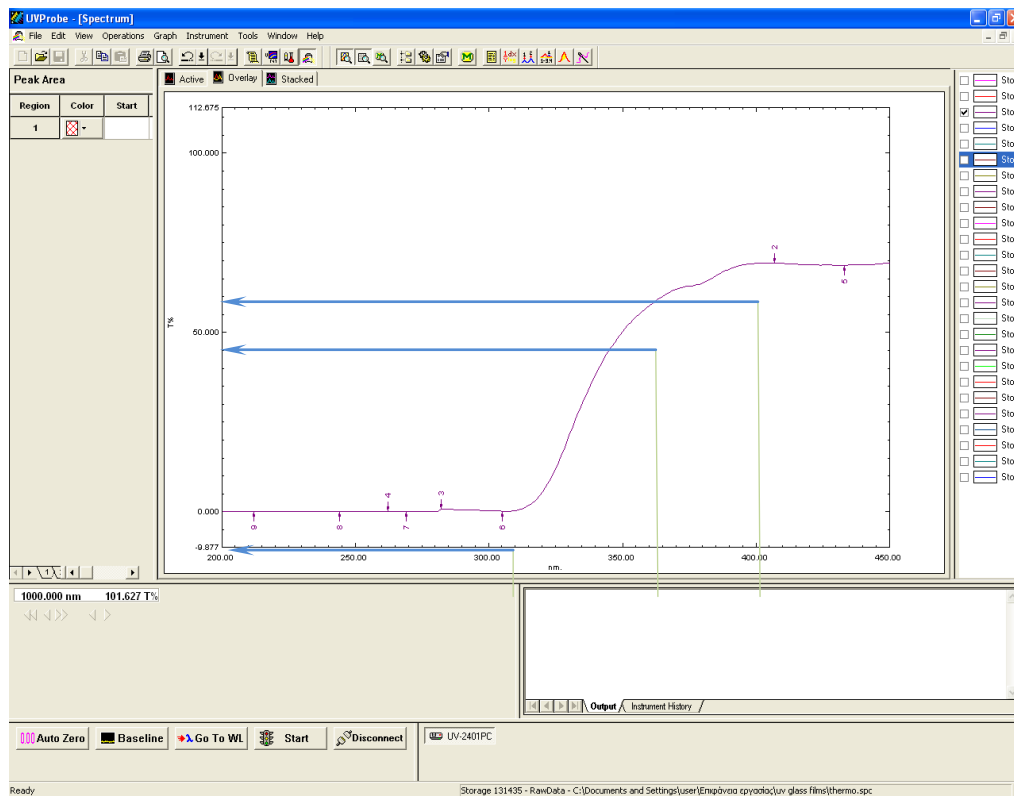
Εικόνα 125: Το παραπάνω διάγραμμα εστιασμένο στην περιοχή των 200 έως 400nm



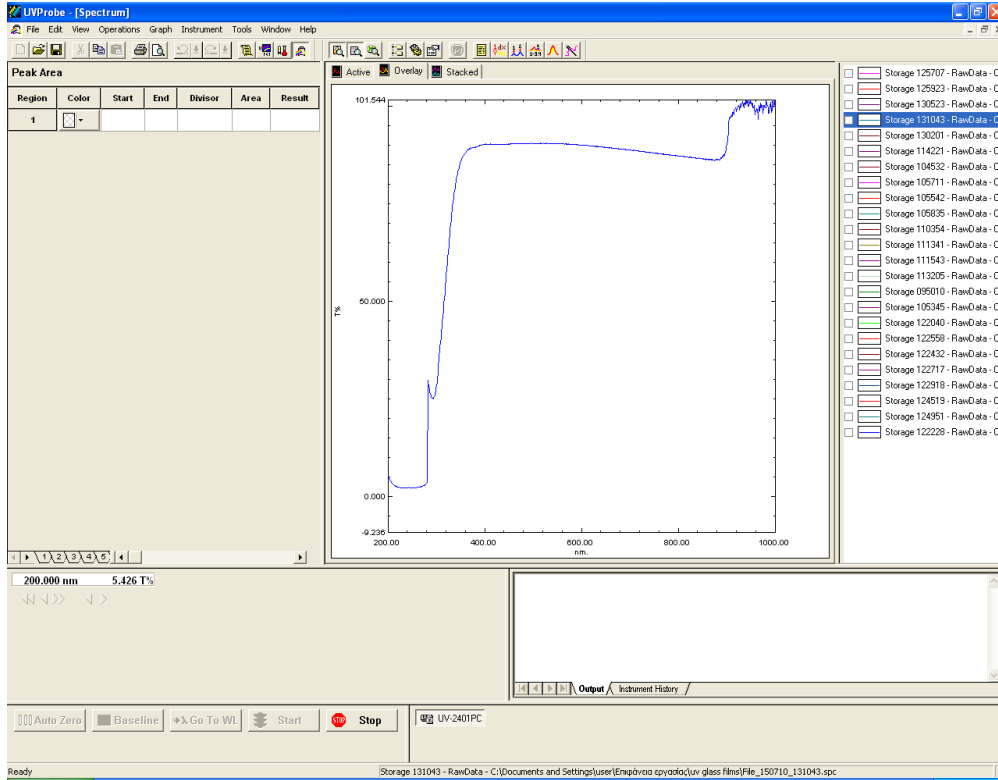
Εικόνα 126: Το φάσμα της οπτικής διαπερατότητας για τιμές του μήκους κύματος από 200 έως 1000nm για το Γυαλί Energy



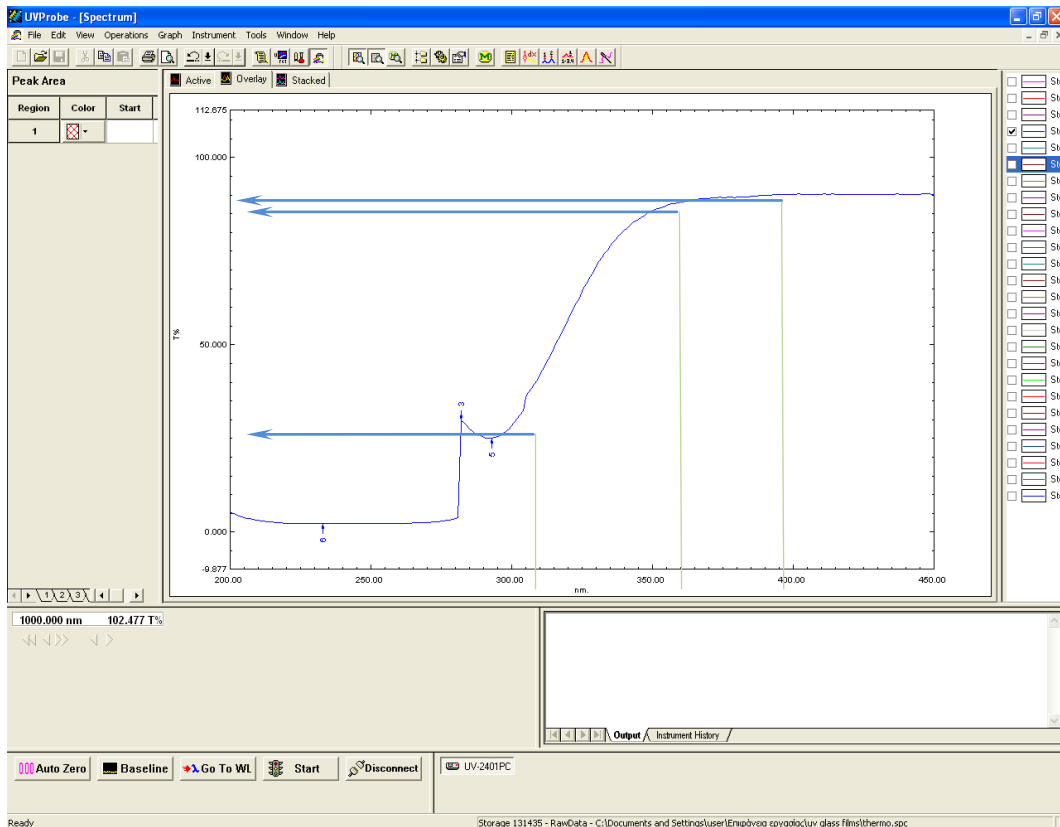
Εικόνα 127: Το παραπάνω διάγραμμα εστιασμένο στην περιοχή των 200 έως 400nm



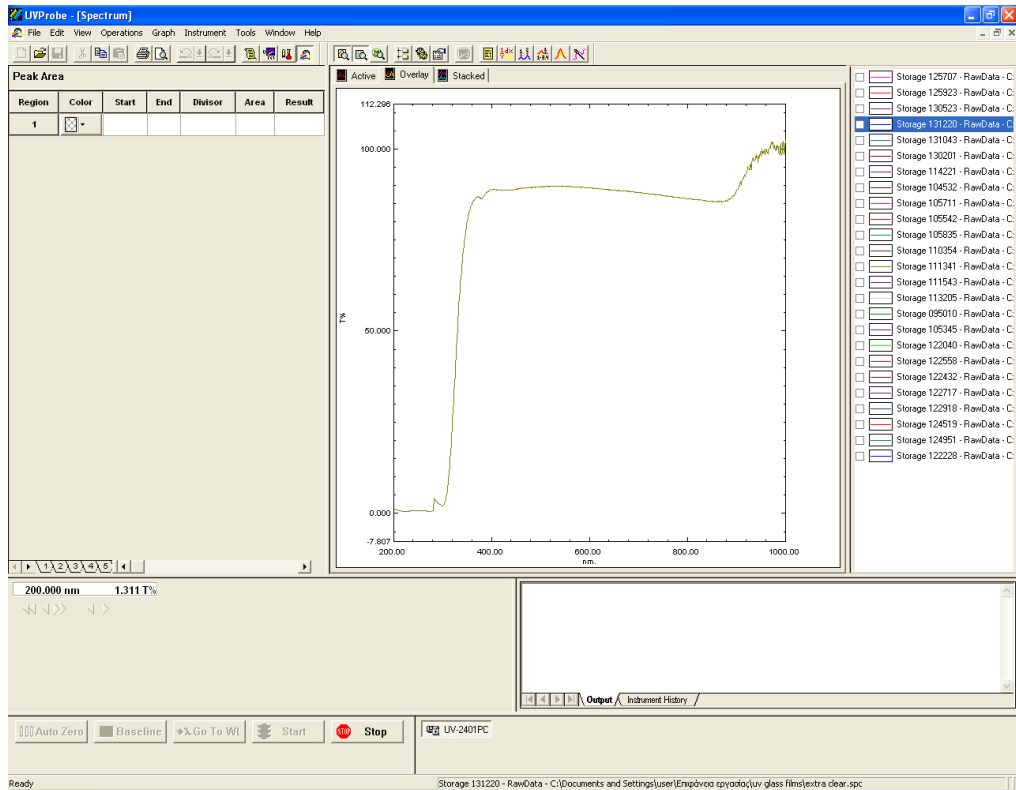
Εικόνα 128: Το φάσμα της οπτικής διαπερατότητας για τιμές του μήκους κύματος από 200 έως 1000nm για το Γυαλί Extra clear



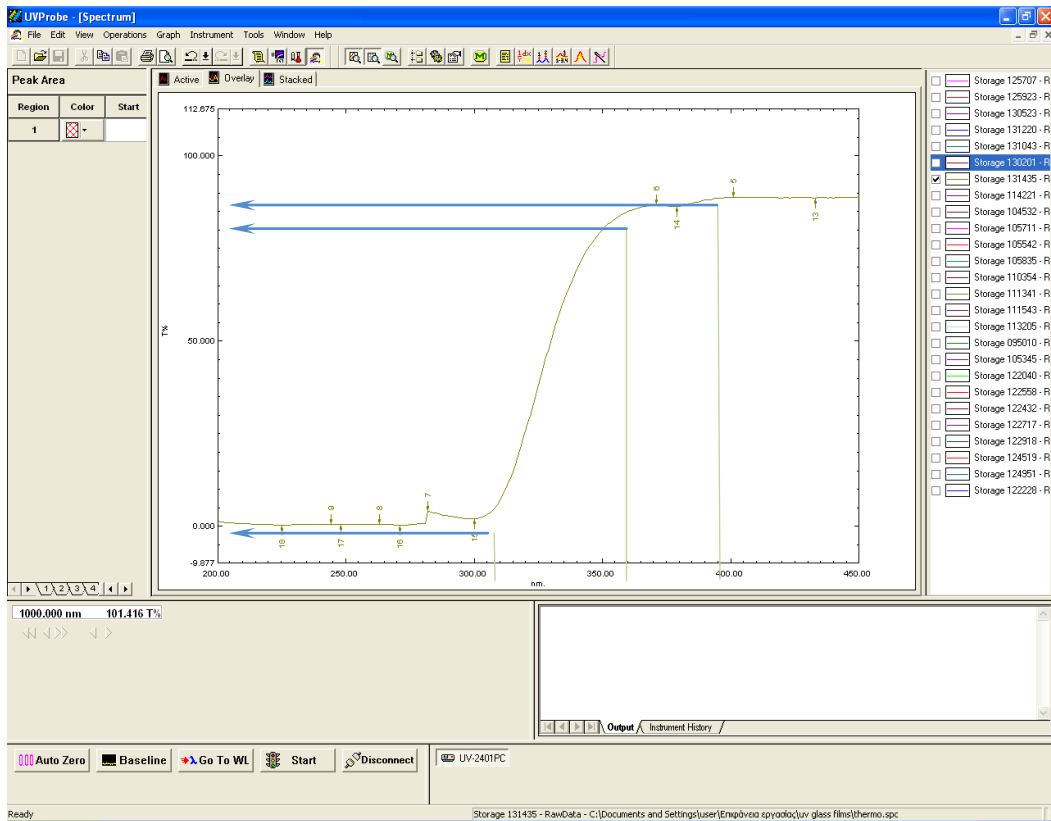
Εικόνα 129: Το παραπάνω διάγραμμα εστιασμένο στην περιοχή των 200 έως 400nm



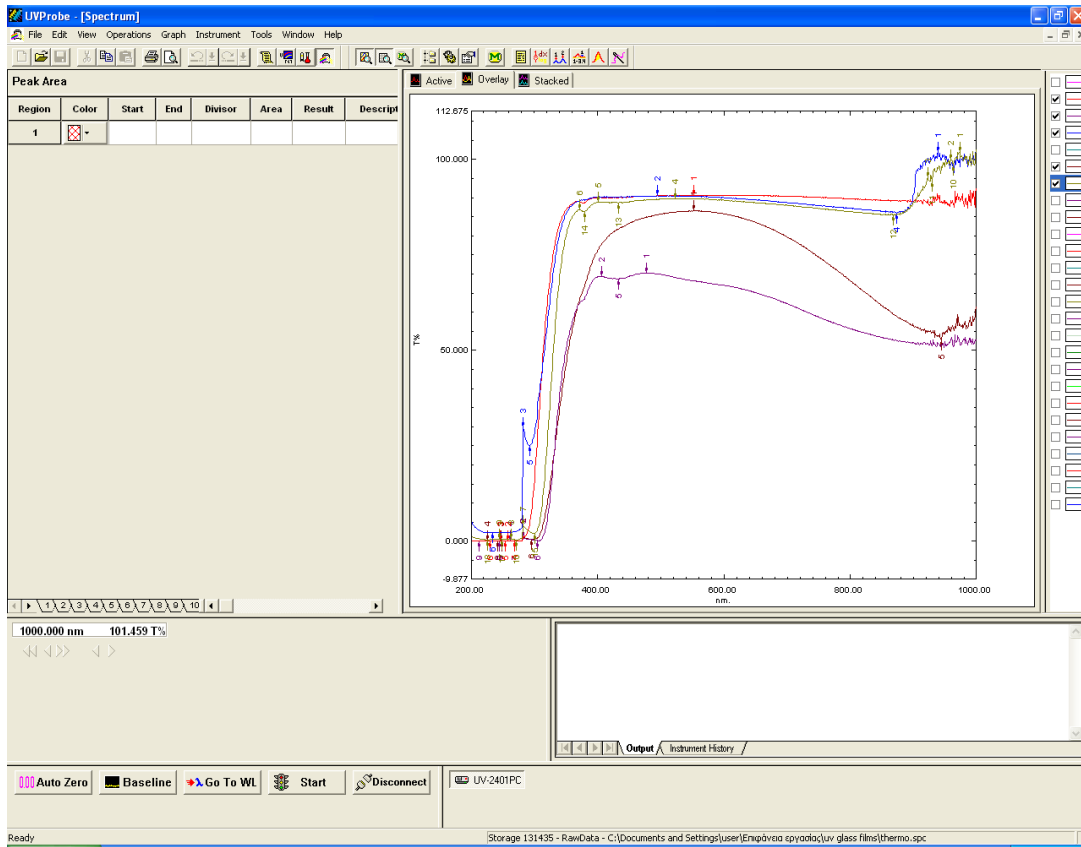
Εικόνα 130: Το φάσμα της οπτικής διαπερατότητας για τιμές του μήκους κύματος από 200 έως 1000nm για το Γυαλί Energy. Γυαλί Thermo



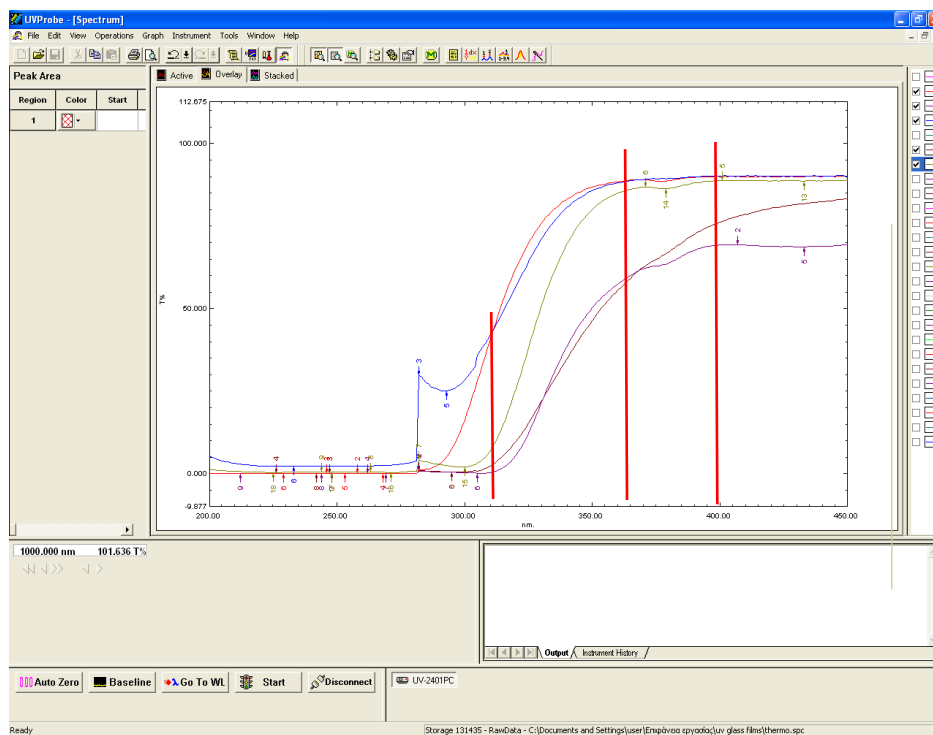
Εικόνα 131: Το παραπάνω διάγραμμα εστιασμένο στην περιοχή των 200 έως 400nm



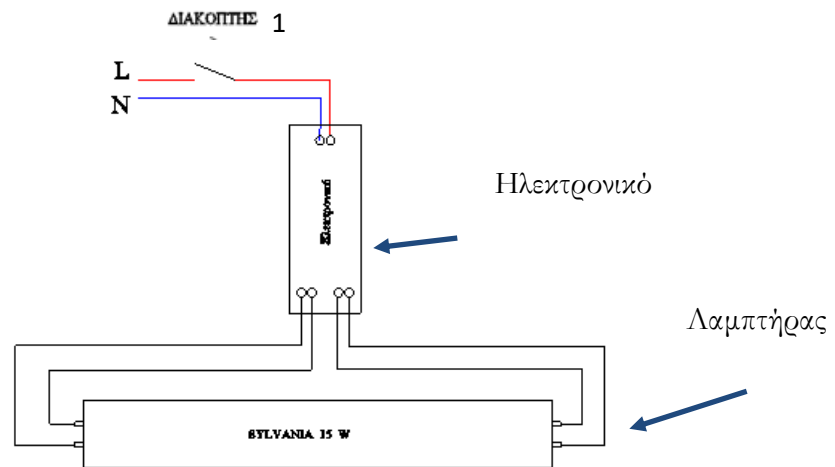
Εικόνα 132: Το φάσμα της οπτικής διαπερατότητας για τιμές του μήκους κύματος από 200 έως 1000nm για όλα τα Γυαλιά



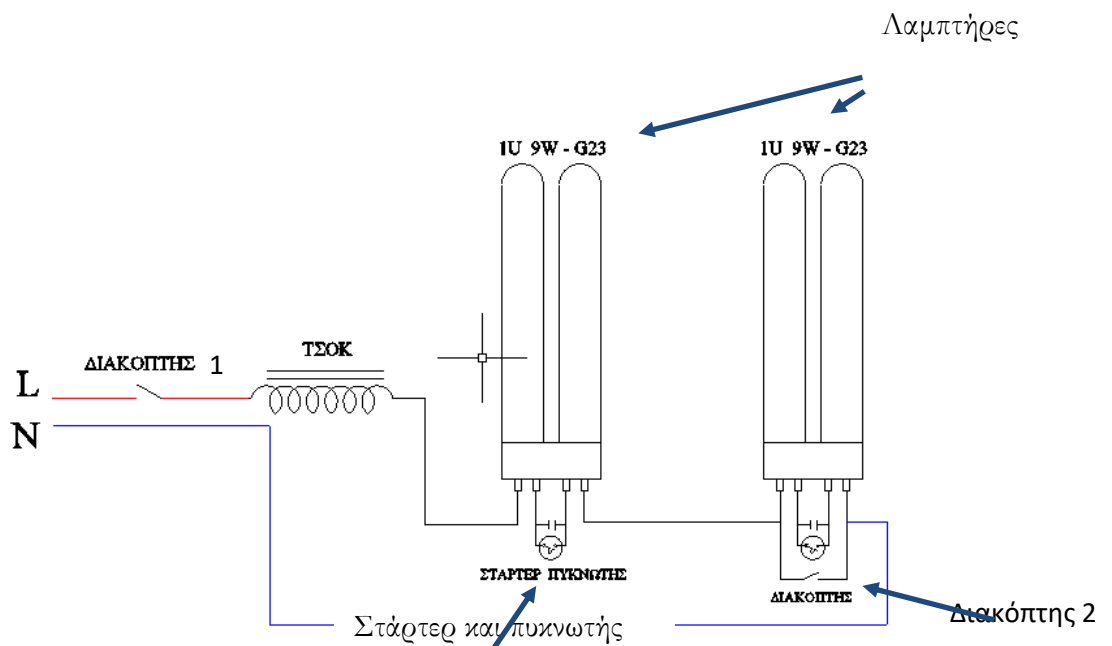
Εικόνα 133: Το παραπάνω διάγραμμα εστιασμένο στην περιοχή των 200 έως 400nm.



Παράρτημα Γ (Οι ηλεκτρικές συνδέσεις των λαμπτήρων της διάταξης)



Εικόνα 134: Η ηλεκτρική συνδεσμολογία του λαμπτήρα Sylvania F15W/BL 368



Εικόνα 135: Η ηλεκτρική συνδεσμολογία των λαμπτήρων 1U9W - G23.

Οι διακόπτες 1 και στις δύο παραπάνω εικόνες 134 και 135 χρησιμοποιούνται ως γενικός διακόπτης για το άναμμα των λαμπών στις δύο διατάξεις που αντιστοιχούν τα σχέδια. Επιπλέον στην εικόνα 135 ο διακόπτης 2 χρησιμοποιείται για να γίνει επιλογή αν θα ανάβουν και οι δύο λάμπες ή μόνο η αριστερή. Όταν ο διακόπτης 2 είναι ανοικτός (ανοικτό κύκλωμα) τότε θα ανάβουν και οι δύο λάμπες. Όταν όμως ο

διακόπτης 2 θα είναι κλειστός (κλειστό κύκλωμα) τότε θα ανάβει μόνο η αριστερή λάμπα όπως φαίνεται στο κύκλωμα της εικόνας 135.

Παράρτημα Δ (Φωτογραφικό Υλικό - Κατασκευή Φωτοκαταλυτικών επιστρώσεων)

ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΠΑΣΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.



Εικόνα 136: Το καλούπι άδειο και στη συνέχεια με τα δοκίμια από πάστα τσιμέντου.

ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΨΕΚΑΣΜΟ.

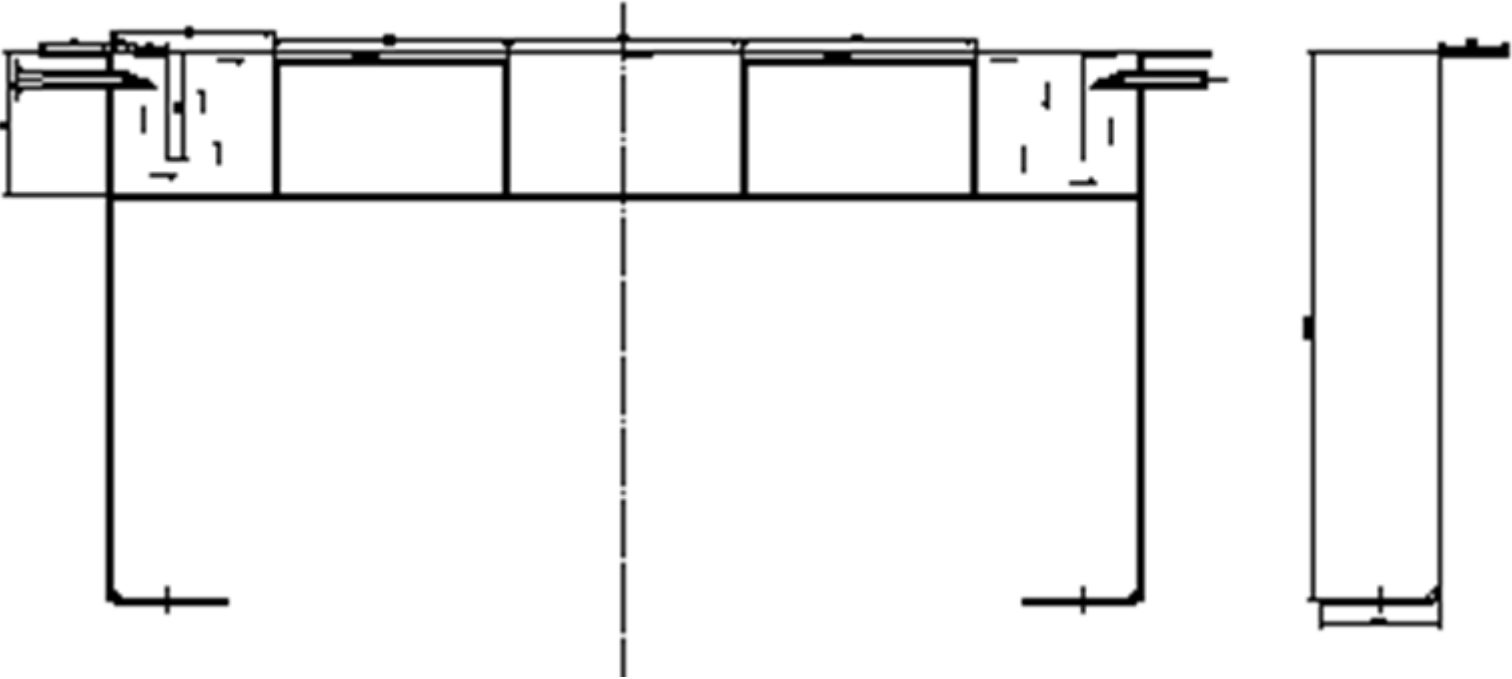


Εικόνα 137: Η μηχανική ανάδευση του μίγματος του νερού με το φωτοκαταλύτη. Αρχικά γίνεται με μικρή ταχύτητα και στη συνέχεια ποιά έντονα.

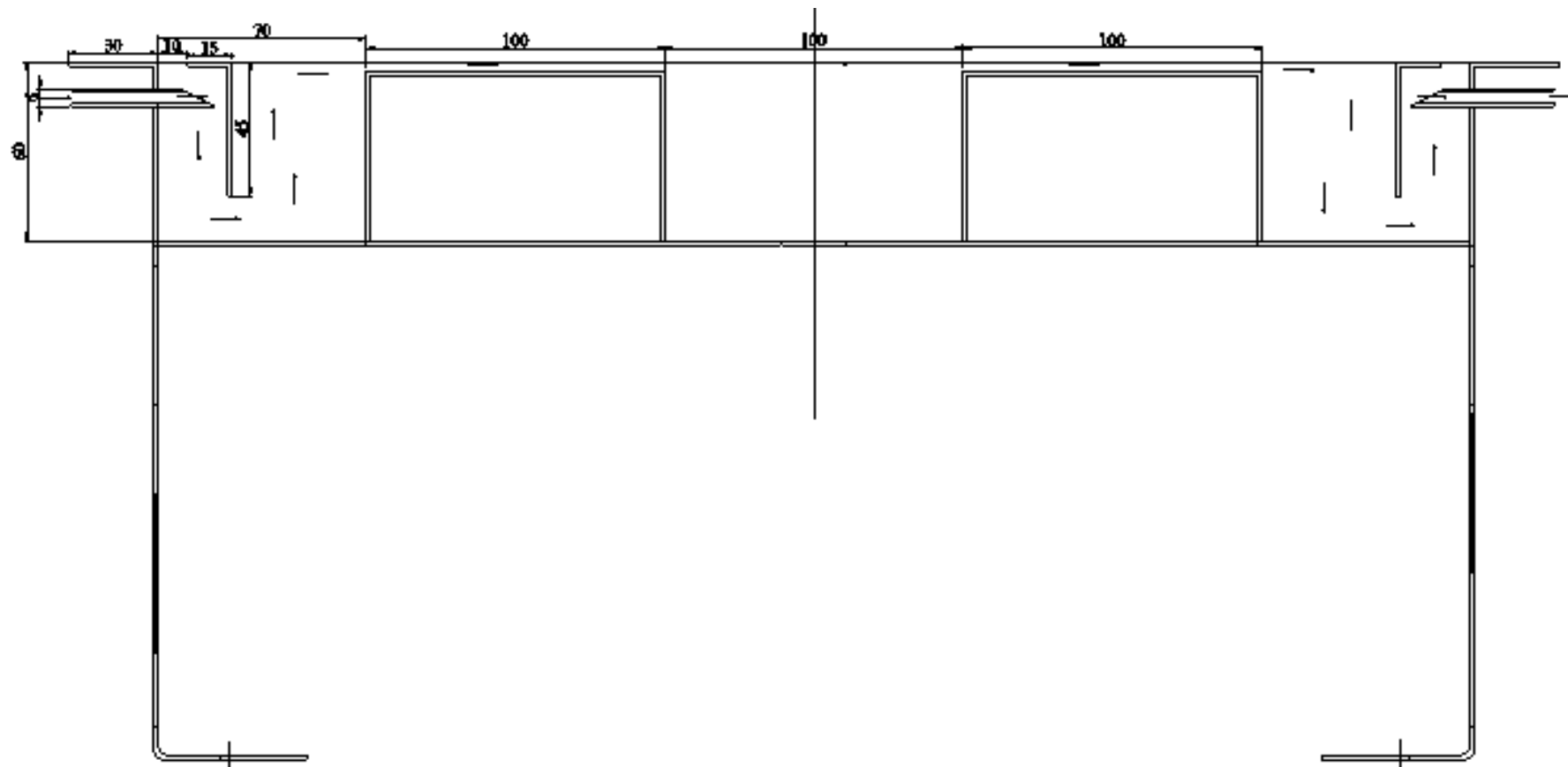


Εικόνα 138: Ο αερογράφος αριστερά και δεξιά τη στιγμή που ψεκάζεται αιώρημα φωτοκαταλύτη στα πλακίδια.

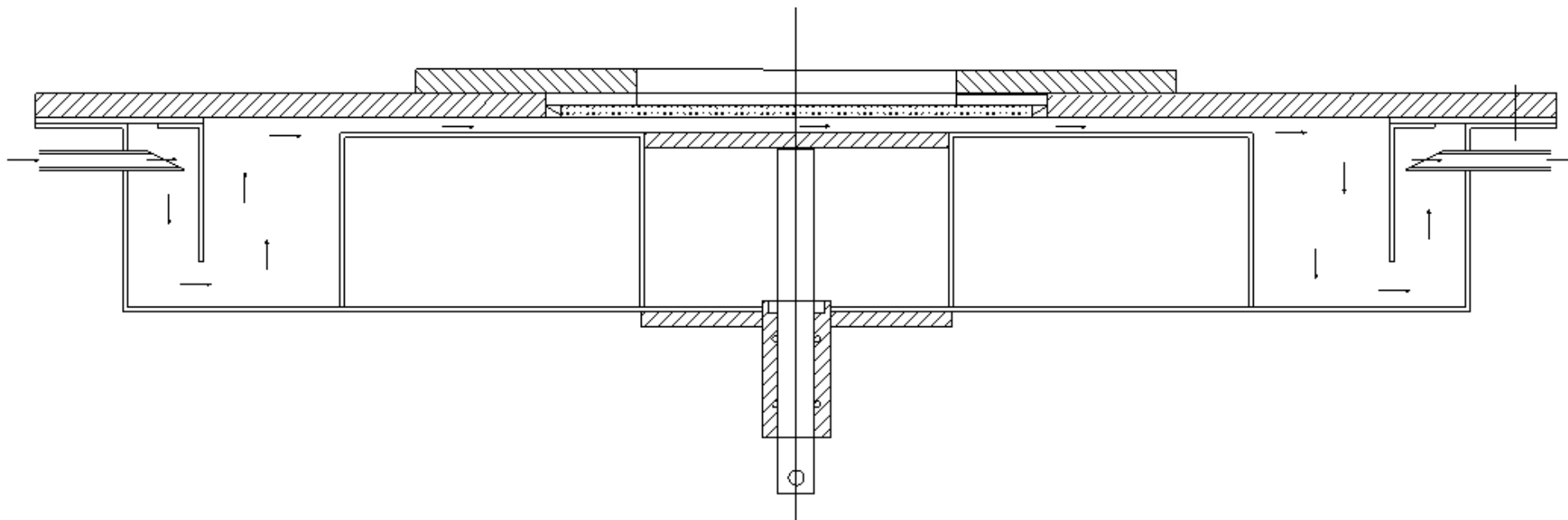
Παράρτημα Ε (Σχέδια για την Κατασκευή του φωτοαντιδραστήρα)



Εικόνα 139: Η βάση του φωτοαντιδραστήρα σε τομή

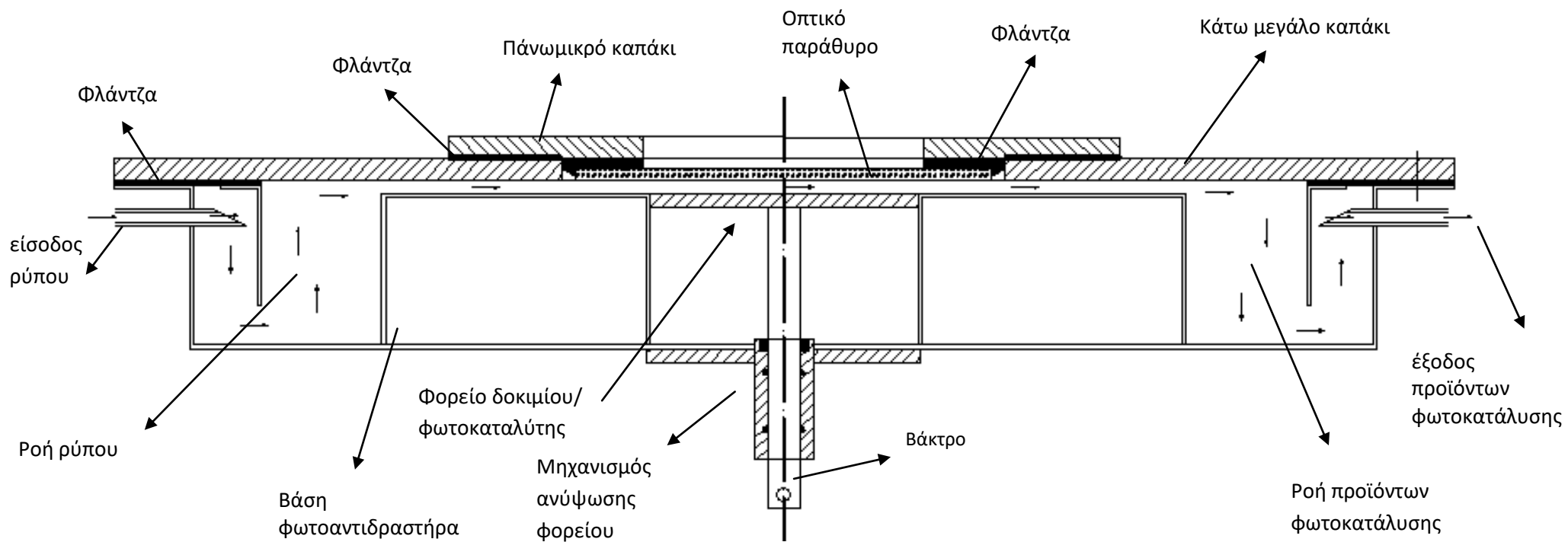


Εικόνα 140: Η βάση του φωτοαντιδραστήρα σε τομή όπου διακρίνεται η διαδρομή που ακολουθεί το φέρον αέριο με τον ρύπο.

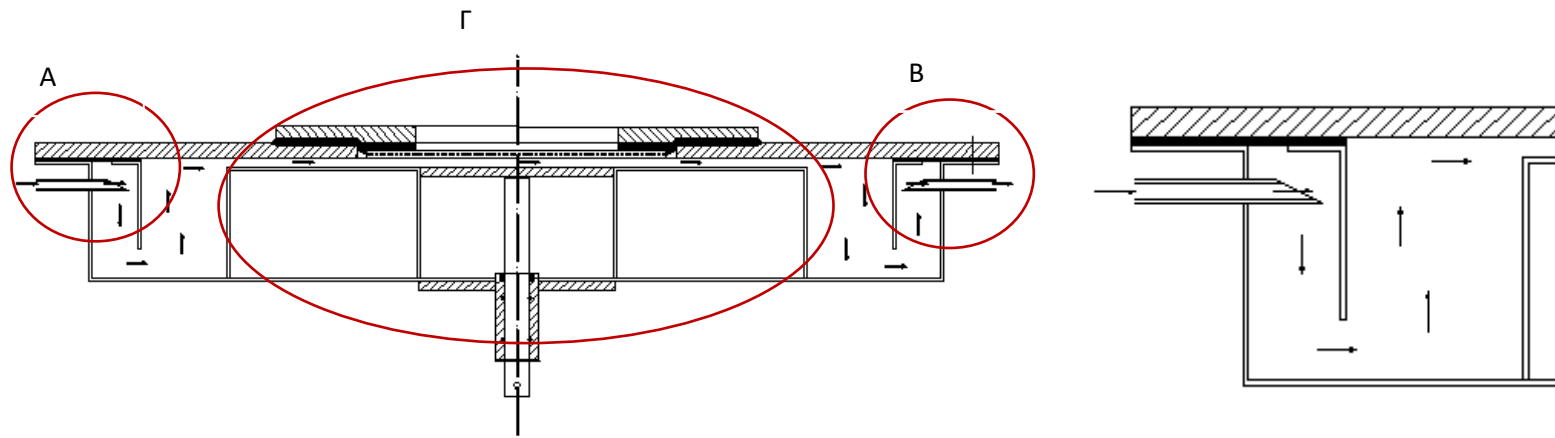


Εικόνα 141: Η βάση του φωτοαντιδραστήρα σε τομή όπου διακρίνεται η διαδρομή που ακολουθεί το φέρον αέριο με τον ρόπο και συναρμολογημένα τα καπάκια του φωτοαντιδραστήρα και το μηχανισμό ανύψωσης του υποδοχέα.

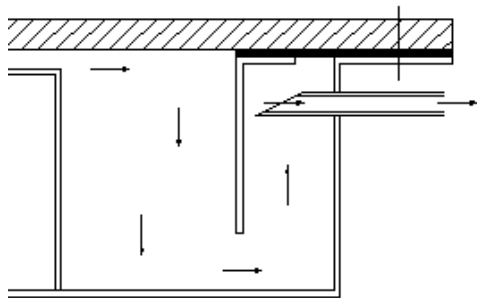
Ο φωτοαντιδραστήρας συναρμολογημένος σε τομή με το οπτικό παράθυρο και τα δύο καπάκια το μεγάλο και πάνω το μικρό.



Εικόνα 142: Η βάση του φωτοαντιδραστήρα σε τομή όπου διακρίνεται η διαδρομή που ακολουθεί το φέρον αέριο με τον ρύπο και συναρμολογημένα τα καπάκια του φωτοαντιδραστήρα και το μηχανισμό ανύψωσης του υποδοχέα.

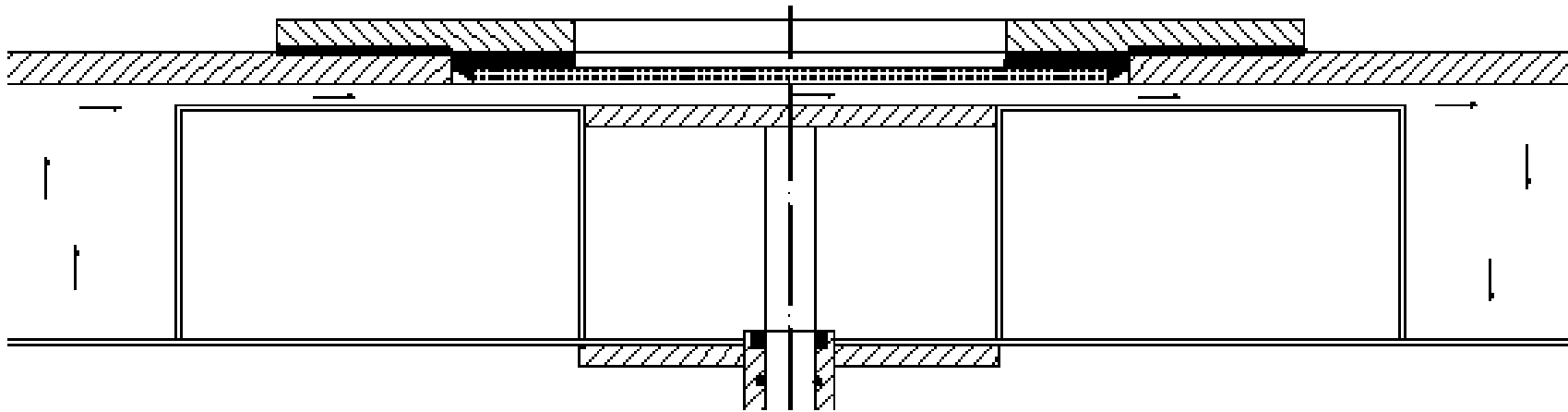


Λεπτομέρεια **A** η είσοδος του ρύπου στον φωτοαντιδραστήρα

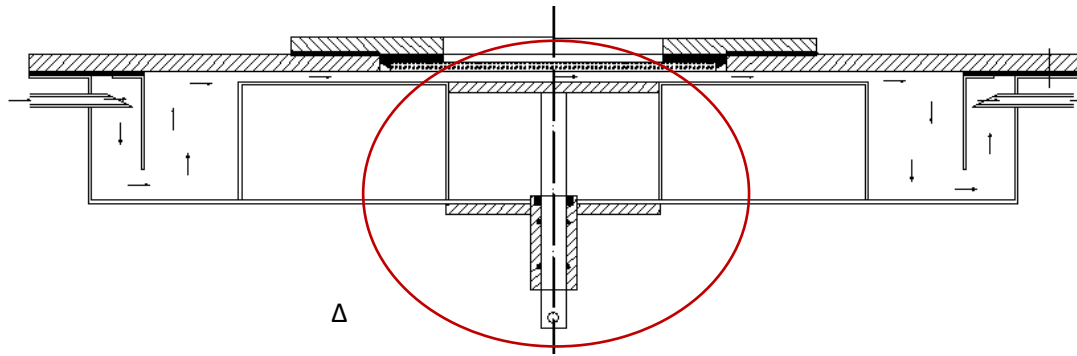


Λεπτομέρεια **B** η έξοδος των προϊόντων της φωτοκατάλυσης από τον φωτοαντιδραστήρα

Εικόνα 143: Η βάση του φωτοαντιδραστήρα σε τομή όπου διακρίνονται λεπτομέρειες A, B, Γ από την διαδρομή του φέροντος αερίου με τον ρύπο



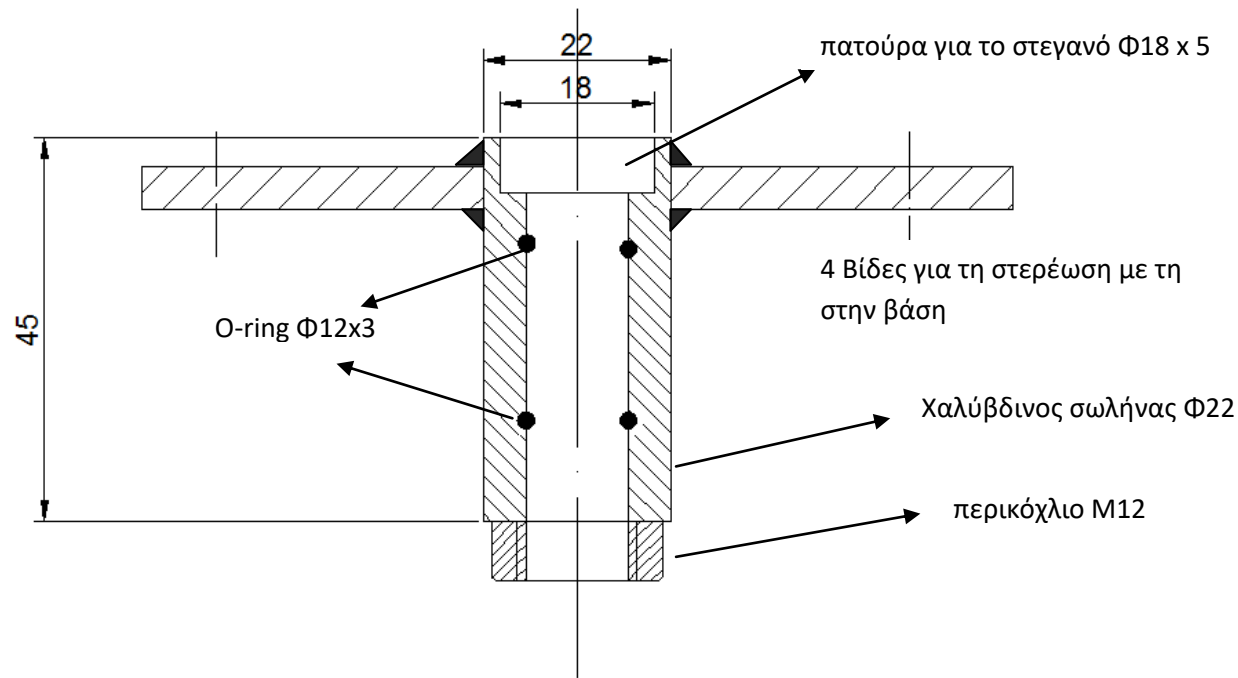
Εικόνα 144 Λεπτομέρεια Γ η ροή του ρύπου πάνω από τον φωτοκαταλύτη και κάτω από το οπτικό παράθυρο



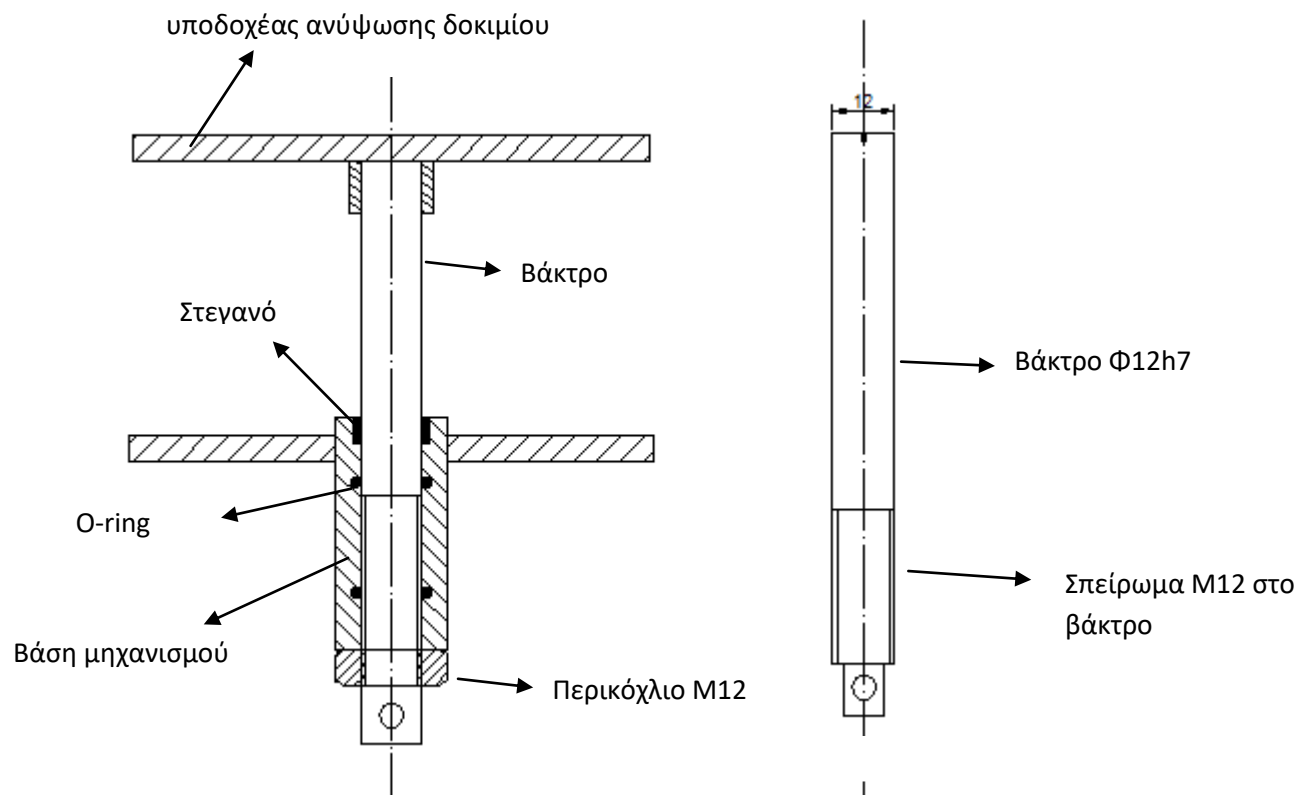
Εικόνα 145: Στην λεπτομέρεια Δ παρουσιάζεται ο μηχανισμός για την ανύψωση του φορείου πάνω στο οποίο τοποθετείται το δοκίμιο.

Στην λεπτομέρεια Δ παρουσιάζεται ο μηχανισμός για την ανύψωση του φορείου πάνω στο οποίο τοποθετείται το δοκίμιο. Ο μηχανισμός αυτός αποτελείται από τη βάση του μηχανισμού στήριξης, τον υποδοχέα στήριξης του δοκιμίου και το βάκτρο για την ανύψωση του.

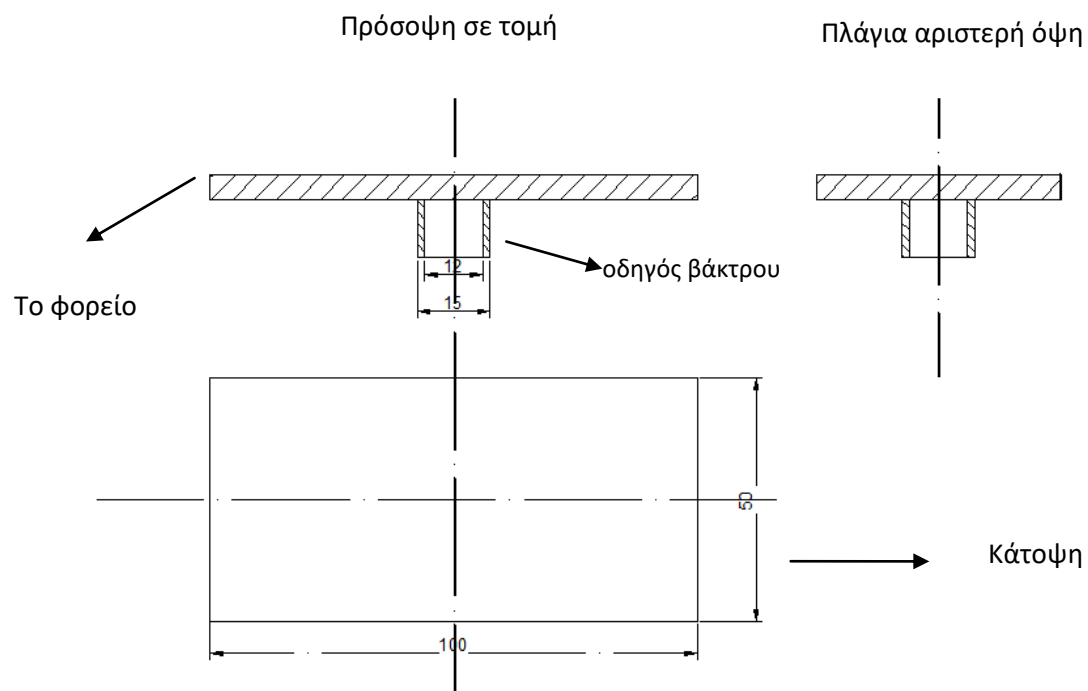
Η βάση του μηχανισμού ανύψωσης του υποδοχέα αποτελείται από ένα σωλήνα διαμέτρου 22mm με μήκος 45mm, στο ένα άκρο του οποίου έχει δημιουργηθεί στον τόρνο μια πατούρα για να τοποθετηθεί ένα στεγανό με ξύστρα διαστάσεων 12*18*4/3,5 το οποίο θα στεγανώνει τον εσωτερικό από τον εξωτερικό χώρο. Η ονομαστική τιμή της πίεσης η οποία μπορεί να επικρατεί στα δύο άκρα του είναι της τάξης των 15bar. Στο άλλο άκρο του έχει κολληθεί σε κατάλληλη θέση ένα περικόχλιο M12 με κανονικό σπείρωμα. Το βάκτρο στηρίζεται με ασφάλεια από το σπείρωμα που έχει ανοιχθεί στον τόρνο ρυθμίζοντας τις ανοχές του, κατά την διαδικασία κοπής. Ο σωλήνας αυτός στερεώνεται με συγκόλληση σε επίπεδο πλακάκι διαστάσεων 102mm x 50mm x 5mm στο κέντρο του οποίου ανοίγεται με ποτηροτρύπανο μια οπή διαμέτρου 22mm. Στο πλακίδιο αυτό ανοίχθηκαν ακόμα τέσσερις οπές με διάμετρο 5mm προκειμένου να στερεωθεί με τη βάση του φωτοαντιδραστήρα. Αντίστοιχες οπές ανοίχθηκαν στη βάση του φωτοαντιδραστήρα στις οποίες στερεώθηκε περτσίνι-περικόχλιο και για να επιτευχθεί η στεγανότητα συγκολλήθηκαν με οξυγονοκόλληση. Στο σπείρωμα των βιδών με τις οποίες στερεώθηκε η βάση του μηχανισμού ανύψωσης του φορείου με τα περτσίνια -περικόχλια τοποθετήθηκε κόλλα σπειρωμάτων για να εξασφαλιστεί η στεγανότητα στο τελικό στάδιο όμως της συναρμολόγησης



Εικόνα 146: Η βάση του μηχανισμού ανύψωσης με συναρμολογημένο τον υποδοχέα.

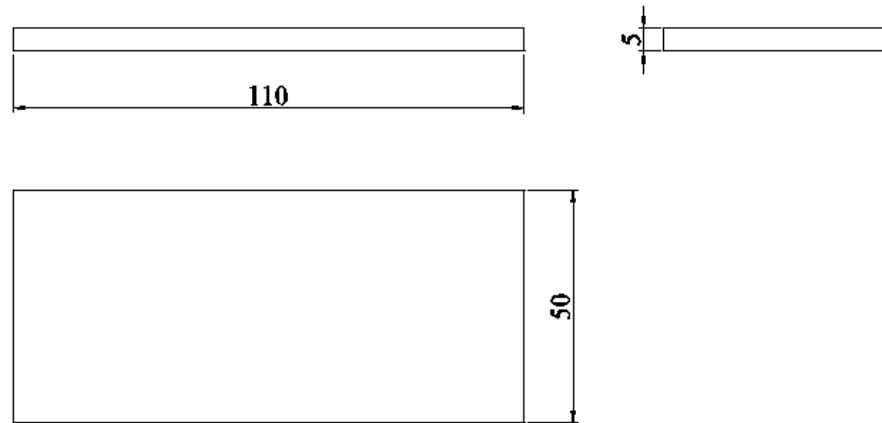


Εικόνα 147: Η βάση του μηχανισμού ανύψωσης του υποδοχέα με συναρμολογημένο το μηχανισμό ανύψωσης του.



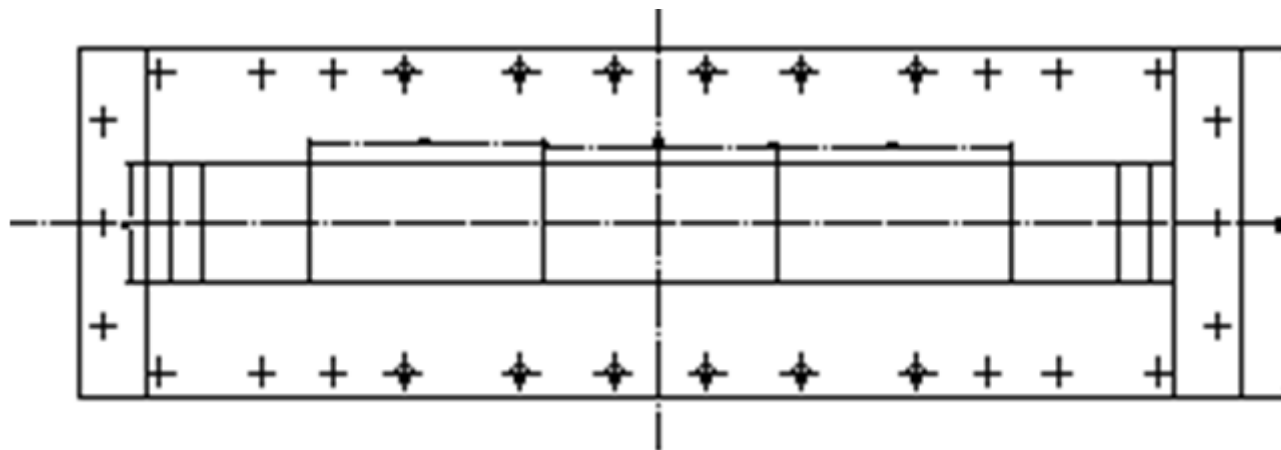
Εικόνα 148: Ο υποδοχέας ανύψωσης του δοκιμίου.

Στην εικόνα 148 διακρίνεται το σχέδιο του υποδοχέα για την ανύψωση του δοκιμίου, αυτό αποτελείται από ένα πλακίδιο διαστάσεων 100mmx50 mm και πάχους 5mm. Στη μια επίπεδη πλευρά του στο κέντρο στερεώνεται ένας σωλήνας με εσωτερική διάμετρο 12mm και μέσα σε αυτή την εσοχή θα τοποθετηθεί το ένα άκρο του βάκτρου για την ανύψωση του μέσα στην διάταξη της βάσης του φωτοαντιδραστήρα.

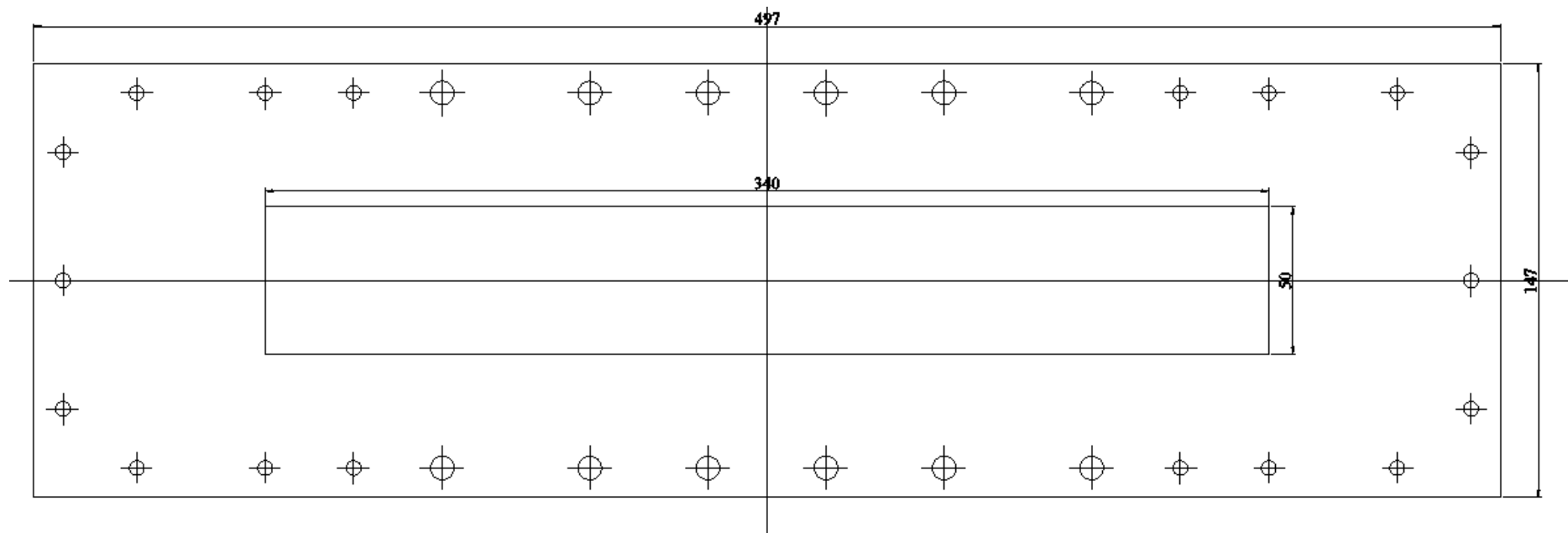


Εικόνα 149: Το σχέδιο από το πλακάκι που χρησιμοποιείται για να ρυθμίζει την απόσταση της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας από το οπτικό παράθυρο.

Στην εικόνα 149 διακρίνεται το σχέδιο από το αλουμινένιο πλακάκι το οποίο χρησιμοποιείται για την μέτρηση με ακρίβεια της απόστασης της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας από το οπτικό παράθυρο. Το πλακάκι έχει διαστάσεις 110mmx50mm και πάχος 5mm.

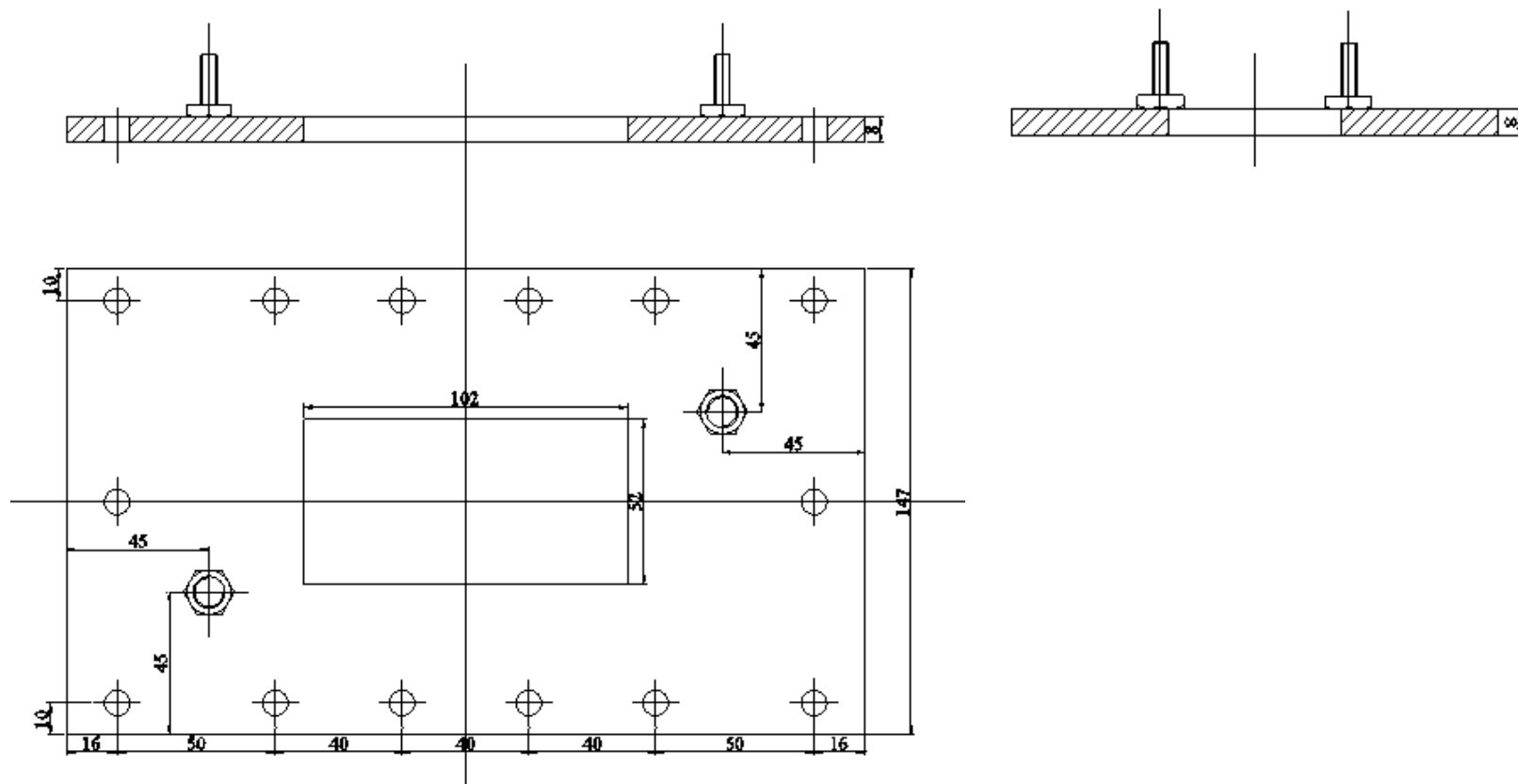


Εικόνα 150: Η κάτοψη της βάσης του φωτοαντιδραστήρα

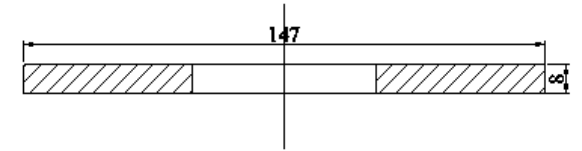
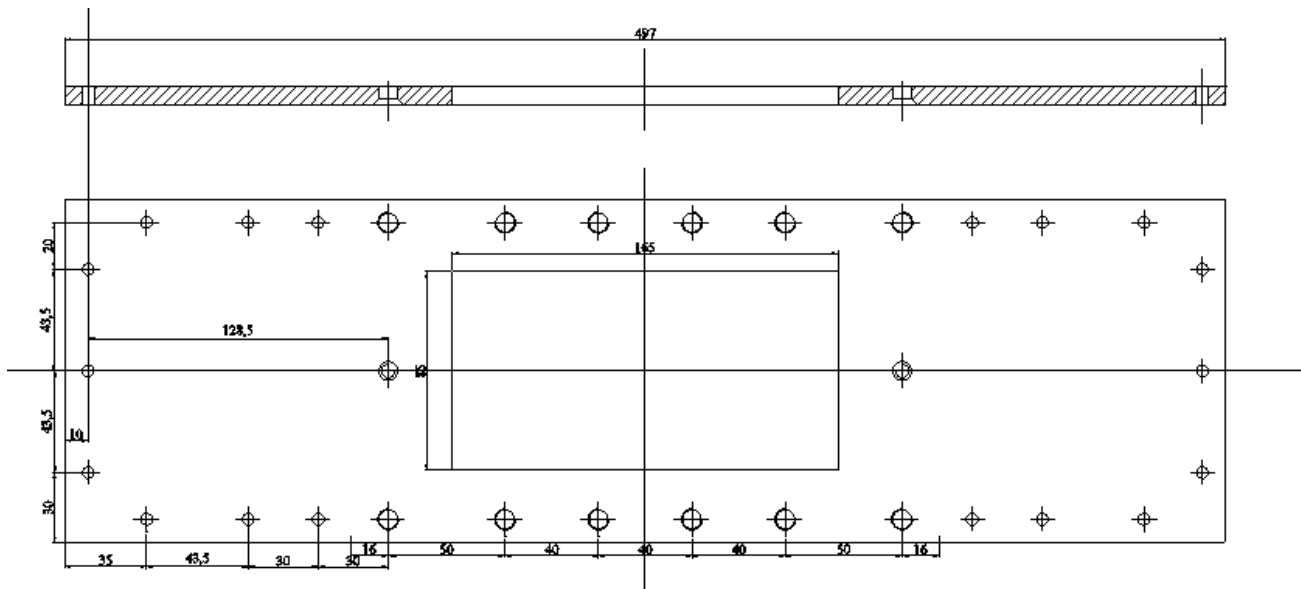


Εικόνα 151: Το οπτικό παράθυρο στην πρώτη προσέγγιση το οποίο είναι και η φλάντζα ανάμεσα στη βάση και το μεγάλο καπάκι του φωτοαντιδραστήρα με τη δεύτερη προσέγγιση.

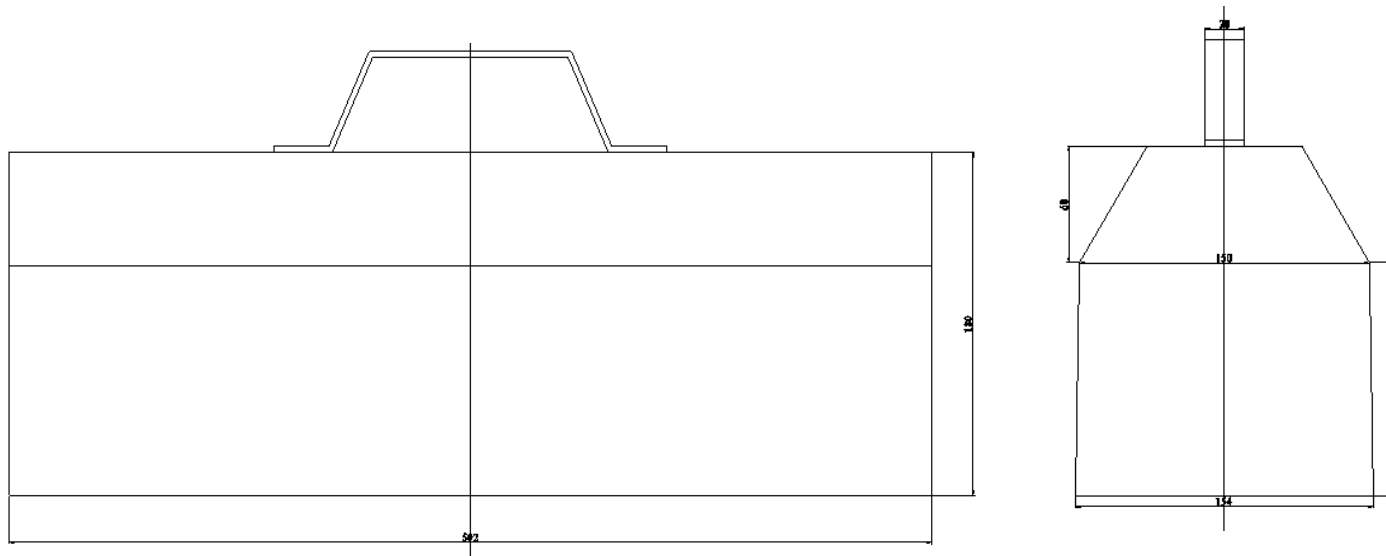
Στην δεύτερη προσέγγιση δημιουργήθηκε ένα πολύ μικρότερο οπτικό παράθυρο με διαστάσεις 102x52mm εσωτερικά στο οποίο στερεώθηκε το τζάμι με κόλλα η οποία είναι ανθεκτική στην ακτινοβολία UV-A. Το σχέδιο του μικρού καπακιού της δεύτερης προσπάθειας διακρίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 152: Το σχέδιο του μικρού καπακιού της διάταξης του φωτοαντιδραστήρα.



Εικόνα 153:Το σχέδιο του μεγάλου καπακιού του φωτοαντιδραστήρα.



Εικόνα 154: Το σχέδιο του καπακιού που σκεπάζει όλο το φωτοαντιδραστήρα και στηρίζει τους λαμπτήρες τα βοηθητικά εξαρτήματα τους καθώς και το μηχανισμό ρύθμισης της απόστασης του λαμπτήρα από τη φωτοκαταλυτική επιφάνεια

