

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Τίτλος

**«Environmental Study on novel Building Materials: Study of
Ozone Degradation Utilizing Transition metal oxide
composites for Clean Air»**

Μίχος Αντώνιος

Μεταπτυχιακός Φοιτητής

Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γ. Κιοσέογλου

Τρίτη, 18/02/2014,

ώρα 10:00μμ - 12:00 μ.μ.

Αίθουσα Φ2,

Κτίριο Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Περίληψη

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα των ανεπτυγμένων χωρών, ενώ ταυτόχρονα μαζί με την ρύπανση των υδάτων, έχει τις εμφανέστερες και αμεσότερες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η ατμοσφαιρική ρύπανση δημιουργείται κυρίως στα μεγάλα αστικά κέντρα και στις βιομηχανικές περιοχές, γεγονός που καλλιεργεί την ψευδαίσθηση ότι αφορά μόνο συγκεκριμένο μέρος του πληθυσμού. Αυτό όμως είναι μερικώς μόνο σωστό δεδομένου ότι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τα μέσα μεταφοράς, μεγάλης και μικρής κλίμακας βιομηχανίες και η οικιακή δραστηριότητα αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές αέριων ρύπων επιβαρύνοντας ακόμα περισσότερο την ήδη ρυπογόνα ατμόσφαιρα. Η καθημερινή και πολύωρη παραμονή του ανθρώπου μέσα σε κλειστούς χώρους και η έκθεσή του σε ρύπους (συχνά αόρατους) επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα. Είναι λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης τεχνολογιών που θα έχουν τη δυνατότητα επεξεργασίας αυτών των ρύπων καθώς και την αποδόμησή τους.

Για το σκοπό αυτό μελετήσαμε, σχεδιάσαμε και κατασκευάσαμε μια ολοκληρωμένη πρότυπη διάταξη για την απορρύπανση του αέρα εσωτερικών χώρων με βάση τη χρήση όζοντος. Η υλοποίηση έγινε βασισμένη στην οξειδωτική δράση του όζοντος που διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στη διάταξη. Η παραγωγή του με τη μέθοδο της “κορόνας” γίνεται για την καταστροφή των βλαβερών ρύπων (οργανικών ή μη) που

υπάρχουν στον αέρα ενός κλειστού χώρου, ενώ η αποδόμησή του σε σχετικά σύντομο χρόνο είναι απαραίτητη για την διασφάλιση της συγκέντρωσης όζοντος σε επίπεδα επιτρεπτά για την ανθρώπινη υγεία (κάτω των 0.05 ppm / 8 ώρες έκθεσης). Η καινοτομία της συγκεκριμένης πρότυπης διάταξης στοχεύει στην συνεχόμενη και αδιάλειπτη λειτουργία της με την ταυτόχρονη παρουσία του ανθρώπου μέσα στον χώρο που πρόκειται να απορυπανθεί, αφού η περίσσεια συγκέντρωση όζοντος αποδομείται σε επίπεδα συγκέντρωσης μικρότερα των 0.05 ppm σύμφωνα με οδηγία του Διεθνούς Οργανισμού Υγείας (WHO).

Ερευνητικός στόχος λοιπόν της παρούσας εργασίας ήταν εστιασμένος στο θέμα της αποδόμησης του όζοντος που δημιουργείται για την καταστροφή των αέριων ρύπων και αφορά την σύνθεση και μελέτη επιλεγμένων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης (Cu, Ni και Mn) ώστε να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα στη διάταξη για την ταχύτερη αποδόμησή του. Παράλληλα, εξετάσαμε αν τα συγκεκριμένα μέταλλα μετάπτωσης συνδυασμένα μεταξύ τους υπό μορφή κράματος, βελτιώνουν τις ιδιότητες τους επιφέροντας ακόμα καλύτερα αποτελέσματα, μειώνοντας τον χρόνο αποδόμησης του όζοντος. Τέλος, μελετήσαμε την συνεισφορά των παραμέτρων θερμοκρασία, υγρασία και αρχική συγκέντρωση όζοντος, σε συνάρτηση της ταχύτητας αποδόμησης του όζοντος, παράμετροι που επηρεάζουν τον συνολικό χρόνο λειτουργίας της διάταξης.

Στο πειραματικό μέρος, όσον αφορά την σύνθεση των υλικών υπό μορφή κόνεων επιλέχθηκε μια γρήγορη, εύκολη και οικονομική χημική μέθοδος αυτή της συγκαταβύθισης. Ως πρόδρομα διαλύματα επιλέχθηκαν οξικά άλατα $R-(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Με την προσθήκη καυστικού νατρίου και έπειτα από θερμική κατεργασία προέκυπτε το τελικό αποτέλεσμα. Κατά την σύνθεση των κραμάτων, παρατηρήθηκε ότι ανεξαρτήτως της αρχικής αναλογίας των πρόδρομων διαλυμάτων ευνοείται ο σχηματισμός του κρυσταλλικού spinel $\text{CuNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$.

Ο έλεγχος της καταλυτικής δραστηριότητας των υλικών αυτών έναντι του όζοντος έγινε στην πρότυπη διάταξη παραγωγής και αποδόμησης του όζοντος, που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε για τον σκοπό αυτό. Παρατηρήθηκε ότι τα οξείδια των μετάλλων είναι πολύ δραστικά έναντι του όζοντος. Παράλληλα απεδείχθη πως ο συνδυασμός των συγκεκριμένων μετάλλων στην μορφή του συγκεκριμένου spinel επιφέρει εξ' ίσου καλά αποτελέσματα στην αποδόμηση του όζοντος, χωρίς όμως να βελτιώνει τα χαρακτηριστικά αποδόμησης. Συμπερασματικά απεδείχθη ότι η χρήση δομής με το μαγγάνιο να βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +4, υπερτερεί έναντι όλων των υπολοίπων οξειδίων των μετάλλων και του spinel, που εξετάστηκαν.

Τέλος, απεδείχθη ότι ανεξαρτήτως (μετάλλου) καταλύτη, οι παράμετροι θερμοκρασία, υγρασία και αρχική συγκέντρωση του όζοντος δρουν ανεξάρτητα και αθροιστικά. Έτσι καταλήγουμε σε μια εμπειρική μαθηματική σχέση, ιδιαίτερα χρήσιμη για την προσέγγιση του χρόνου που απαιτείται ώστε να αποδομηθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση όζοντος σε ασφαλείς τιμές για τον άνθρωπο. Τα θετικά αυτά αποτελέσματα δημιουργούν τις προϋποθέσεις για την περαιτέρω μελέτη της συγκεκριμένης διάταξης και αξιοποίησή της ως μια οικονομική και αποτελεσματική διάταξη καταπολέμησης αέριων ρύπων εσωτερικών χώρων.

Abstract

Air pollution is one of the major environmental problems in developed countries, while along with the water pollution has the most visible and immediate impacts on human health. Air pollution is mainly generated in large urban centers and industrial areas, which fosters the illusion that concerns only a specific part of the population. This is only partially true as the production of electricity, public transportation, large and small scale industries, and domestic activities are other major sources of air pollutants further burdening the already polluted atmosphere. The daily and long time indoors presence of humans and their exposure to pollutants (often invisible), causes serious health effects. It is therefore an urgent need to develop technologies that will have the ability to process and degrade these pollutants.

For this purpose, we designed and constructed a prototype integrated setup for the decontamination of air using ozone. This setup is based on the high oxidation activity of ozone, which is responsible for the decontamination of indoor air. Ozone production to levels suitable for the decontamination of air is made by the “corona” effect followed by its excess concentration degradation to a level that guarantees limited to no harm to humans (under 0.05 ppm / 8 hour of exposure). The novelty of our device is based on the fact that the decontamination of an enclosed space, with microbial load by using ozone, takes place regardless of the presence of humans, since the excess of ozone concentration is degraded to levels imposed by the World Health Organization (WHO), i.e. below 0.05 ppm.

Therefore, the research aim of this work is focused on the subject of degradation of the ozone produced for the decontamination of air and deals with the synthesis and study of selected transition metals oxides (Cu, Ni and Mn) used as filters in this setup, for the rapid degradation of its excess concentration. We also examined whether these transition metals combined together in the form of an alloy improve their properties leading to better results, i.e. reduce the degradation time of ozone. Finally, we studied the contribution of the following parameters, Temperature, Humidity and Initial Ozone Concentration, with respect of required time to degrade the ozone, variables that affect the total operating time of the setup.

A fast, easy and low cost chemical technique was chosen for the synthesis of materials in a form of powder, called co-precipitation. As precursor solutions acetates salts $R-(CH_3CO_2)_2$ were selected. The final powders were produced by adding sodium hydroxide and after heat treatment. In the alloys' composition, we observed that regardless of the initial ratio of the precursor solutions the preferred formation was the crystalline spinel $CuNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$.

We examined the catalytic activity of these materials on ozone using the prototype setup, which was designed and constructed for this purpose. It was observed that metal oxides were very reactive versus ozone. It was also shown that the combination of these transition metals in the form of the above spinel exhibits equally good results in the degradation of ozone, although it does not improve the total operating time of the setup. Conclusively, we concluded that the use of a structure in which manganese is in the oxidation state +4 outperforms all other metal oxides and spinel examined.

Finally, it was shown that regardless of the (metal) catalyst used, the parameters temperature, humidity and initial ozone concentration show an independently and cumulatively effect. Those results were summarized in an empirical mathematical formulation, particularly useful for the estimation of the time required to degrade a particular ozone concentration to values safe for humans. These positive results set the

stage for further study and development of this setup as an economic and effective indoor air pollutant decontamination prototype device.