

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**«Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών για την απομάκρυνση βρωμικών
ιόντων από το νερό»**

Κουτουλάκης Δημήτριος

Χανιά, 2008

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την μεταπτυχιακή μου διατριβή στο εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο. Τον ευχαριστώ για την συνεργασία μας η οποία υπήρξε άψογη σε όλα τα επίπεδα, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στα 3 χρόνια που εργάστηκα ως προπτυχιακός και μεταπτυχιακός φοιτητής στο εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος. Την κα. Ελισσάβετ Κουκουράκη, Αναλυτική χημικό και υπεύθυνη του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος. Την ευχαριστώ για την καθοριστική καθοδήγησή και υποστήριξή της κατά την διενέργεια των πειραματικών μου μετρήσεων. Υπήρξε ακρογωνιαίος λίθος στην πραγματοποίηση της παρούσης εργασίας. Τα μέλη του εργαστηρίου, Μανόλη Διαλυνά, Ευθυμία Τσολάκη, Ελευθερία Λουπασάκη και Ελευθερία Κλώντζα ως υποψήφιους Διδακτορικούς φοιτητές. Τους λοιπούς Μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος. Τους ευχαριστώ για την συνεργασία και την αρμονική συνύπαρξή μας. Τέλος, θέλω να αφιερώσω την εργασία μου στους γονείς και την μονάκριβη αδερφή μου.

‘Το ταξίδι είναι που μετράει’

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, είναι η συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών για την απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων από το νερό. Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν και εξετάστηκαν είναι η απομάκρυνση βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο, ρινίσματα σιδήρου και κοκκώδη ενεργό άνθρακα αντίστοιχα.

Σε κάθε τεχνική έλαβαν χώρα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με σκοπό την εύρεση της τάξης της αντίδρασης μείωσης των βρωμικών ιόντων. Η αρχική συγκέντρωση των βρωμικών ιόντων σε όλα τα κινητικά πειράματα ήταν 60 $\mu\text{g/l}$. Επίσης παράμετροι όπως το pH, ο ρυθμός ανάδευσης και η μάζα του υλικού διαφοροποιούνταν σε κάθε σετ πειραμάτων, με σκοπό την μελέτη της επίδρασης κάθε παραμέτρου στην κινητική της απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων.

Η κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών, βρέθηκε πως είναι μηδενικής, πρώτης και δεύτερης τάξης για τον στοιχειακό σίδηρο, τα ρινίσματα σιδήρου και τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα αντίστοιχα. Το pH δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην απομάκρυνση βρωμικών ιόντων από τον στοιχειακό σίδηρο και τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα, ενώ στην εφαρμογή με ρινίσματα σιδήρου, μία μείωσή του pH οδηγεί στην εμφανώς ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών. Η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης και της μάζας του εκάστοτε υλικού που χρησιμοποιείται επηρεάζουν αντιστρόφως ανάλογα τους χρόνους ολοκληρωτικής απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα στηλών για κάθε υλικό. Η μάζα του στοιχειακού σιδήρου, των ρινισμάτων σιδήρου και του ενεργού άνθρακα μέσα σε κάθε στήλη ήταν 60, 60 και 270 gr αντίστοιχα. Ο χρόνος παραμονής στις δύο στήλες ορίστηκε στα 50 λεπτά ενώ στην στήλη ενεργού άνθρακα ο χρόνος παραμονής ορίστηκε στα 180 λεπτά. 2,9 λίτρα νερού εισάγονταν καθημερινά σε κάθε στήλη με συγκέντρωση βρωμικών ίση με 60 $\mu\text{g/l}$. Η απόδοση των δύο στηλών με στοιχειακό σίδηρο και ρινίσματα σιδήρου κυμάνθηκε σε αρκετά υψηλά επίπεδα με το σημείο διαρροής στην στήλη με ρινίσματα σιδήρου να εμφανίζεται μετά από περίπου 40 μέρες συνεχούς λειτουργίας, ενώ στην περίπτωση της στήλης με στοιχειακό σίδηρο το σημείο διαρροής δεν εμφανίστηκε ούτε μετά την πάροδο 75 ημερών συνεχούς λειτουργίας, φαινόμενο που αποδεικνύει την εξαιρετική ικανότητα του σιδήρου να απομακρύνει τα βρωμικά ιόντα. Αντιθέτως το σημείο διαρροής στην στήλη με ενεργό άνθρακα εμφανίστηκε συγκριτικά αρκετά νωρίτερα, μετά την πάροδο 3 ημερών συνεχούς λειτουργίας.

Εν τούτοις το πρόβλημα που προέκυψε κατά την λειτουργία των στηλών με στοιχειακό σίδηρο και ρινίσματα σιδήρου, ήταν η υψηλή διαλυτοποίηση του σιδήρου στο νερό με αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτού σιδήρου στην εκροή της στήλης, οι οποίες ήταν στο σύνολό τους ανώτερες από το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό το οποίο ορίζεται στα 200 $\mu\text{g/l}$.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	3
2.1 Εισαγωγή.....	3
2.2 Σχηματισμός βρωμικών ιόντων	5
2.2.1 Παράγοντες σχηματισμού των βρωμικών ιόντων	8
2.3 Τεχνικές απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων	10
2.3.1 Απομάκρυνση βρωμικών ιόντων με σίδηρο	10
2.3.1.1 Παράγοντες απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων από σίδηρο	12
2.3.2 Απομάκρυνση βρωμικών ιόντων με ενεργό άνθρακα	17
2.3.2.1 Παράγοντες απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων από ενεργό άνθρακα..	18
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	21
3.1 Υλικά.....	21
3.1.1 Στοιχειακός σίδηρος.....	21
3.1.2 Ρινίσματα σιδήρου	21
3.1.3 Κοκκώδης Ενεργός άνθρακας.....	22
3.1.4 Βρωμικό νάτριο	22
3.1.5 Εμφιαλωμένο νερό	22
3.1.6 Χαλαζιακή άμμος.....	22
3.2 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch).....	23
3.2.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση στοιχειακού σιδήρου	23
3.2.2 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση ρινισμάτων σιδήρου	24
3.2.3 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση κοκκώδους ενεργού άνθρακα.....	25
3.2.4 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση χαλαζιακής άμμου	26
3.3 Ισόθερμη προσρόφησης ενεργού άνθρακα	27
3.4 Πειραματική διάταξη στήλης για την απομάκρυνση Βρωμικών ιόντων από στοιχειακό σίδηρο	28
3.5 Πειραματική διάταξη στήλης για την απομάκρυνση Βρωμικών ιόντων από ρινίσματα σιδήρου	29
3.6 Πειραματική διάταξη στήλης για την απομάκρυνση Βρωμικών ιόντων από ενεργό άνθρακα.....	32
3.7 Μέτρηση σιδήρου στην εκροή των στηλών	33
3.7.1 Μέτρηση διαλυτού σιδήρου.....	33
3.7.2 Μέτρηση ολικού σιδήρου	33
3.8 Αναλυτικές μέθοδοι	34
3.8.1 Ιοντική χρωματογραφία	34
3.8.2 Μέτρηση pH	35
3.8.3 Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου	35
3.8.4 Ατομική απορρόφηση	35
4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	36
4.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch).....	36
4.1.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση στοιχειακού σιδήρου και εύρεση ρυθμού αντίδρασης	36
4.1.2 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση ρινισμάτων σιδήρου και εύρεση ρυθμού αντίδρασης	50

4.1.3 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση ενεργού άνθρακα και εύρεση ρυθμού αντίδρασης	65
4.1.4 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση χαλαζιακής άμμου	77
4.1.5 Σύγκριση κινητικών σταθερών	78
4.2 Ισόθερμη προσρόφησης ενεργού άνθρακα	79
4.3 Αποτελέσματα στηλών	80
4.3.1 Αποτελέσματα στήλης με στοιχειακό σίδηρο	80
4.3.2 Αποτελέσματα στήλης με ρινίσματα σιδήρου	84
4.3.3 Αποτελέσματα στήλης με ενεργό άνθρακα	88
4.3.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων στηλών	90
5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	91
6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93
6.1 Ξένη Βιβλιογραφία	93
6.2 Ελληνική Βιβλιογραφία	95
6.3 Διαδίκτυο	95
7.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	96
7.1 Σίδηρος και χρήση του.....	96
7.1.1 Τύποι σιδήρου στο πόσιμο νερό	97
7.1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας και απομάκρυνσης σιδήρου	99
7.1.3 Παράγοντες απομάκρυνσης σιδήρου	104
7.2 Ενεργός Άνθρακας και χρήση του	105
7.3 Ιοντική χρωματογραφία	113
7.3.1 Προσδιορισμός ανόργανων ανιόντων στο πόσιμο νερό με την χρήση ιοντικής χρωματογραφίας (Method 300.1)	117
7.3.1.1 Ευθεία βαθμονόμησης βρωμικών ιόντων	128
7.3.1.2 Ευθεία βαθμονόμησης νιτρωδών ιόντων	129
7.4 Κοκκομετρική ανάλυση στοιχειακού σιδήρου και ρινισμάτων σιδήρου	130
7.5 Χημική ανάλυση εμφιαλωμένου νερού	133
7.6 Πειραματικά αποτελέσματα.....	134
7.6.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου	134
7.6.1.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με στοιχειακό σίδηρο	134
7.6.1.2 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με ρινίσματα σιδήρου	136
7.6.1.3 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με ενεργό άνθρακα	138
7.6.2 Πειράματα στηλών.....	140
7.6.2.1 Στήλη με στοιχειακό σίδηρο	140
7.6.2.2 Στήλη με ρινίσματα σιδήρου	142
7.6.2.3 Στήλη με ενεργό άνθρακα.....	143
7.6.3 Πειράματα προσρόφησης	144
7.6.4 Πειράματα εύρεσης πορώδους και πυκνότητας.....	145
7.6.4.1 Πορώδες και πυκνότητα στοιχειακού σιδήρου	145
7.6.4.2 Πορώδες και πυκνότητα ρινισμάτων σιδήρου	146
7.6.4.3 Πορώδες και πυκνότητα ενεργού άνθρακα.....	147
7.7 Υπολογισμοί	148
7.7.1 Σχεδιασμός στηλών.....	148
7.7.1.1 Στήλη με στοιχειακό σίδηρο και χαλαζιακή άμμο.....	148
7.7.1.2 Στήλη με ρινίσματα σιδήρου και χαλαζιακή άμμο	149
7.7.1.3 Στήλη με ενεργό άνθρακα.....	150
7.7.2 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού	151

7.7.2.1 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με στοιχειακό σίδηρο.....	151
7.7.2.2 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με ρινίσματα σιδήρου	154
7.7.2.3 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με ενεργό άνθρακα	160
7.8 Ατομική απορρόφηση	165
7.8.1 Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου	168

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ		σελ
2.1	Αντιδράσεις και σταθερές ταχύτητας για τον σχηματισμό βρωμικών ιόντων σύμφωνα με τον μηχανισμό του μοριακού όζοντος.	5
2.2	Αντιδράσεις και σταθερές ταχύτητας για τον σχηματισμό βρωμικών ιόντων σύμφωνα με τον μηχανισμό ριζών υδροξυλίου.	6
2.3	Χαρακτηριστικά διαφορετικών τύπων στοιχειακού σιδήρου	13
2.4	Κινητικές σταθερές μείωσης των βρωμικών, παρουσία κοινών ανιόντων	15
3.1	Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση στοιχειακού σιδήρου	23
3.2	Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση ρινισμάτων σιδήρου	24
3.3	Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση κοκκώδους ενεργού άνθρακα	25
3.4	Κινητικό πείραμα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση χαλαζιακής άμμου	26
3.5	Τμήματα του συστήματος ιοντικής χρωματογραφίας και συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού των ανιόντων BrO ₃ ⁻ και NO ₂ ⁻	34
4.1	Σύγκριση κινητικών σταθερών	78
7.1	Ιδιότητες εμπορικών ενεργών ανθράκων	106
7.2	Κοκκομετρική ανάλυση ρινισμάτων σιδήρου	130
7.3	Κοκκομετρική ανάλυση στοιχειακού σιδήρου	130
7.4	Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης στοιχειακού σιδήρου	131
7.5	Τιμές διαγράμματος κοκκομετρικής ανάλυσης στοιχειακού σιδήρου	132
7.6	Χημική ανάλυση εμφιαλωμένου νερού «SAMARIA» (I.G.M.E. 2007)	133
7.7	Αποτελέσματα στήλης με στοιχειακό σίδηρο	140
7.8	Αποτελέσματα στήλης με ρινίσματα σιδήρου	142
7.9	Αποτελέσματα στήλης με ενεργό άνθρακα	143
7.10	Αποτελέσματα προσρόφησης με ενεργό άνθρακα	144
7.11	Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά στήλης με στοιχειακό σίδηρο	148
7.12	Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά στήλης με ρινίσματα σιδήρου	149
7.13	Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά στήλης με ενεργό άνθρακα	150

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ		σελ
2.1	Κύριοι τρόποι παραγωγής BrO_3^-	7
4.1	Κινητική μείωσης βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο (Πείραμα 1: m Fe=0,15 gr, BrO_3^- =52 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, T=28 $\pm$ 1)	37
4.2	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	37
4.3	Κινητική μείωσης βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο (Πείραμα 2: m Fe=0,06 gr, BrO_3^- =57 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, T=25 $\pm$ 1)	39
4.4	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	39
4.5	Αντίδραση μηδενικής τάξης (Πείραμα 2)	41
4.6	Αντίδραση πρώτης τάξης (Πείραμα 2)	41
4.7	Αντίδραση δεύτερης τάξης (Πείραμα 2)	42
4.8	Κινητική μείωσης βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο (Πείραμα 3: m Fe=0,06 gr, BrO_3^- =64 $\mu\text{g/l}$, pH=6,46, rpm=250, T=24 $\pm$ 1)	43
4.9	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=6,46, DO=5 mg/l)	43
4.10	Κινητική μείωσης βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο (Πείραμα 4: m Fe=0,06 gr, BrO_3^- =57 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=100, T=25 $\pm$ 1)	45
4.11	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	45
4.12	Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης με στοιχειακό σίδηρο	47
4.13	Κινητική μείωσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου (Πείραμα 5: m Fe=0,3 gr, BrO_3^- =61 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, T=25 $\pm$ 1)	51
4.14	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	51
4.15	Κινητική μείωσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου (Πείραμα 6: m Fe=0,35 gr, BrO_3^- =57 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, T=26 $\pm$ 1)	53
4.16	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	53
4.17	Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 6)	55
4.18	Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 6)	56
4.19	Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 6)	57
4.20	Κινητική μείωσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου (Πείραμα 7: m Fe=0,35 gr, BrO_3^- =64 $\mu\text{g/l}$, pH=6,35, rpm=250, T=21 $\pm$ 1)	58
4.21	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=6,35, DO=5 mg/l)	58
4.22	Κινητική μείωσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου (Πείραμα 8: m Fe=0,35 gr, BrO_3^- =57 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=100, T=20 $\pm$ 1)	60
4.23	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	60
4.24	Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου	62
4.25	Κινητική μείωσης βρωμικών με ενεργό άνθρακα (Πείραμα 9: m A.C.=3 gr, BrO_3^- =62 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, T=24 $\pm$ 1)	65
4.26	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	65
4.27	Κινητική μείωσης βρωμικών με ενεργό άνθρακα (Πείραμα 10: m A.C.=5 gr, BrO_3^- =60 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, T=24 $\pm$ 1)	67
4.28	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	67
4.29	Κινητική μείωσης βρωμικών με ενεργό άνθρακα (Πείραμα 11: m A.C.=10 gr, BrO_3^- =62 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, T=25 $\pm$ 1)	69
4.30	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)	69
4.31	Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 11)	71
4.32	Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 11)	72
4.33	Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 11)	73

4.34	Κινητική μείωσης βρωμικών με ενεργό άνθρακα (Πείραμα 12: m A.C.=10 gr, BrO ₃ ⁻ =59 μg/l, pH=6,58, rpm=250, T=23±1)	74
4.35	Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=6,58, DO=5 mg/l)	74
4.36	Κινητική μείωσης βρωμικών από χαλαζιακή άμμο (Πείραμα 13: m sand,=5 gr, BrO ₃ ⁻ =61 μg/l, pH=8, rpm=250, T=25±1)	77
4.37	Ισόθερμη προσρόφησης βρωμικών από ενεργό άνθρακα	79
4.38	Κλάσμα βρωμικών στην έξοδο της στήλης με στοιχειακό σίδηρο	80
4.39	Συγκεντρώσεις βρωμικών και τιμές pH συναρτήσει χρόνου λειτουργίας της στήλης με στοιχειακό σίδηρο	81
4.40	Συγκεντρώσεις διαλυτού και ολικού σιδήρου στην έξοδο της στήλης με στοιχειακό σίδηρο	82
4.41	Συγκεντρώσεις νιτρωδών στην έξοδο της στήλης με στοιχειακό σίδηρο	83
4.42	Κλάσμα βρωμικών στην έξοδο της στήλης με ρινίσματα σιδήρου	84
4.43	Συγκεντρώσεις βρωμικών και τιμές pH συναρτήσει χρόνου λειτουργίας της στήλης με ρινίσματα σιδήρου	85
4.44	Συγκεντρώσεις διαλυτού και ολικού σιδήρου στην έξοδο της στήλης με ρινίσματα σιδήρου	86
4.45	Συγκεντρώσεις νιτρωδών στην έξοδο της στήλης με ρινίσματα σιδήρου	87
4.46	Κλάσμα βρωμικών στην έξοδο της στήλης με ενεργό άνθρακα	88
4.47	Συγκεντρώσεις βρωμικών και τιμές pH συναρτήσει χρόνου λειτουργίας της στήλης με ενεργό άνθρακα	89
4.48	Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης στηλών ως προς την απομάκρυνση των βρωμικών	90
7.1	Οι τέσσερις βασικές κατηγορίες των ισοθερμών προσρόφησης	107
7.2	Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich	110
7.3	Ευθεία βαθμονόμησης βρωμικών ιόντων	128
7.4	Ευθεία βαθμονόμησης νιτρωδών ιόντων	129
7.5	Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 6)	156
7.6	Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 6)	157
7.7	Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 6)	158
7.8	Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 11)	162
7.9	Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 11)	163
7.10	Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 11)	164
7.11	Αρχή λειτουργίας ατομικής απορρόφησης	165
7.12	Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου 1	168
7.13	Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου 2	169

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή

Το νερό είναι το σημαντικότερο υλικό αγαθό για την διατήρηση της ζωής στην γη. Η ποσότητα και η ποιότητά του όπου υπάρχει ζωή, επηρεάζουν σημαντικά τις συνθήκες διαβίωσης των οργανισμών με πρώτο τον άνθρωπο. Η ποιότητα του νερού, μπορεί να υποβαθμιστεί είτε από φυσικούς, είτε από ανθρωπογενείς παράγοντες. Η βελτίωση της ποιότητας του νερού, με σκοπό οι διάφορες χημικοί, φυσικοί και μικροβιολογικοί παράμετροί του να ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές που ορίζει η νομοθεσία για το πόσιμο νερό, επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας.

Μία από αυτές τις μεθόδους επεξεργασίας είναι και η οζόνωση, η οποία αποτελεί μία μέθοδο απολύμανσης του νερού από τους παθογόνους μικροοργανισμούς, όπως τα βακτήρια, τα πρωτόζωα και οι ιοί. Η απολυμαντική ικανότητα του όζοντος έγκειται στην ισχυρή οξειδωτική του δράση, η οποία οδηγεί στην οξείδωση των ανόργανων ρύπων αλλά και των οργανικών μικρο-ρυπαντών και μακρο-ρυπαντών. Επιπροσθέτως με την μέθοδο της οζόνωσης επιτυγχάνεται ο έλεγχος των οσμών, των γεύσεων και του χρώματος.

Ωστόσο, κατά την εφαρμογή της μεθόδου της οζόνωσης σχηματίζονται παραπροϊόντα μερικά από τα οποία είναι επικίνδυνα για την υγεία. Τα σημαντικότερα και επιβλαβέστερα παραπροϊόντα που σχηματίζονται κατά την οζόνωση, είναι τα βρωμικά ιόντα (BrO_3^-) τα οποία είναι καρκινογόνα. Σχηματίζονται κυρίως κατά την οζόνωση υπόγειων νερών τα οποία περιέχουν αυξημένη συγκέντρωση σε ιόντα βρωμίου (Br^-).

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η αξιολόγηση και η σύγκριση τεχνικών απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων από το νερό, με την χρήση στοιχειακού σιδήρου, ρινισμάτων σιδήρου και ενός τύπου κοκκώδους ενεργού άνθρακα. Για την μελέτη της απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων, πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα και πειράματα στήλης, με σκοπό την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και την εξαγωγή των κινητικών σταθερών. Επίσης εξετάστηκαν οι παράμετροι, οι οποίες φαίνεται να έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στην απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων, σε κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν για κάθε τύπο σιδήρου καθώς και για τον

ενεργό άνθρακα, είναι η μάζα του εκάστοτε συστατικού (τύπου σιδήρου ή ενεργού άνθρακα) , το αρχικό pH του διαλύματος και ο ρυθμός ανάδευσης

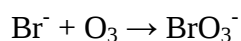
2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Τα βρωμικά ιόντα (BrO_3^-) είναι πολυατομικά ανιόντα με βάση το βρώμιο, ενώ τα βρωμικά είναι χημικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν αυτό το ιόν.

Κάποια από τα βρωμικά που υπάρχουν είναι το βρωμικό νάτριο (NaBrO_3), και το βρωμικό κάλιο (KBrO_3).

Τα βρωμικά ιόντα σχηματίζονται όταν αντιδρά το όζον (O_3) και τα βρωμιούχα ιόντα (Br^-) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση



Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται σε συστήματα καθαρισμού εμφιαλωμένων ή φυσικών νερών, όταν λαμβάνει χώρα η διαδικασία της οζόνωσης με σκοπό την απολύμανση του νερού.

Η αντίδραση των βρωμιούχων με το όζον οδηγεί στον σχηματισμό του υποβρωμιώδους οξέος (HOBr) και στην περαιτέρω οξείδωση του υποβρωμιώδους ιόντος (BrO^-) σε βρωμικό ιόν (BrO_3^-). Τα βρωμιούχα ιόντα είναι αρνητικά φορτισμένα άτομα βρωμίου και υπάρχουν στα φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις έως και 100 $\mu\text{g/l}$ (ppb) ενώ στο θαλασσινό νερό οι συγκεντρώσεις τους μπορούν να φτάσουν και τα 65 mg/l [1].

Το αποτέλεσμα της παραπάνω αντίδρασης είναι μη επιθυμητό, καθ'ότι τα βρωμικά ιόντα είναι καρκινογόνα. Επιπροσθέτως το BrO_3^- είναι ένα πανίσχυρο οξειδωτικό το οποίο έχει αποδειχθεί πως προκαλεί ζημιά στα νεφρά, και την δημιουργία όγκων.

Τα παραπάνω μπορεί να προκληθούν άμεσα ή έμμεσα, προκαλώντας την οξείδωση των λιπιδίων στις κυτταρικές μεμβράνες η οποία παράγει ενεργά οξυγονωμένα είδη τα οποία βλάπτουν μακρομόρια όπως το DNA. Επίσης έχει αποδειχθεί πως δημιουργεί ζημιά στα χρωμοσώματα. Τα βρωμιούχα εμφανίζονται στο πόσιμο νερό εξ αιτίας φυσικών και ανθρωπογενών πηγών όπως η διεύδυση του θαλασσινού νερού σε υπόγειους υδροφορείς, τα εντομοκτόνα, τα βιομηχανικά απόβλητα, κ.α.

Η USEPA (United States Environmental Protection Agency) πραγματοποίησε μια ανάλυση επικινδυνότητας για έναν ενήλικα 70 kg ο οποίος καταναλώνει 2 l νερό ημερησίως με μία συγκέντρωση βρωμικών 5 $\mu\text{g/l}$. Ο διαβίου κίνδυνος εκτιμήθηκε να είναι 10^{-4} , ένας στους 10.000 δηλαδή που αναπτύσει καρκίνο, οφείλεται στην μόλυνση από βρωμικά.[2]

Το συγκεκριμένο πρόβλημα έχει εντοπιστεί σε αρκετές μονάδες επεξεργασίας και παραγωγής εμφιαλωμένου νερού. Μπορεί δε να αντιμετωπιστεί με την μείωση των ποσοτήτων του όζοντος που χρησιμοποιούνται για απολύμανση των νερών, την ελαχιστοποίηση του χρόνου επαφής όζοντος και νερού καθώς και την διακύμανση του pH σε τιμές από 5,9-6,3.[3]

Ποικίλλες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την κατανόηση του μηχανισμού απομάκρυνσής τους από το νερό και διαφορετικές τεχνολογίες έχουν δοκιμαστεί για την μείωσή τους μετά τον σχηματισμό τους, όπως η εισαγωγή Fe^{2+} ή ενεργού άνθρακα στο νερό, η απομάκρυνσή τους με την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, η ελάττωση του pH και η προσθήκη αμμωνίας.

Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας (WHO) έχει θέσει ως όριο τα 10 $\mu\text{g/l}$ (ppb) ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση των βρωμικών στο πόσιμο νερό. Ως φαίνεται, η υψηλή επικινδυνότητα των βρωμικών σε συνδυασμό με το ότι πολύ μικρές συγκεντρώσεις μπορούν να αποβούν καταστροφικές για την υγεία, δημιούργησαν την ανάγκη δημιουργίας μιας αναλυτικής μεθόδου εντοπισμού τους με χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Η μέθοδος προσδιορισμού των βρωμικών εφαρμόζεται με την χρήση της ιοντικής χρωματογραφίας.

2.2 Σχηματισμός βρωμικών ιόντων

Οι κύριοι μηχανισμοί σχηματισμού των βρωμικών ιόντων είναι ο Μηχανισμός μοριακού όζοντος και ο Μηχανισμός OH-ριζών.

Μηχανισμός μοριακού όζοντος

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την άμεση αντίδραση του μοριακού όζοντος με τα βρωμιούχα ιόντα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Σύμφωνα με τον μηχανισμό μοριακού όζοντος, ο σχηματισμός βρωμικών ιόντων πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων που είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του όζοντος. Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να προβλέψουν τον σχηματισμό των βρωμικών ιόντων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των ιόντων βρωμίου, της συγκέντρωσης του όζοντος, του χρόνου επαφής, του pH και της συγκέντρωσης της αμμωνίας.

Πίνακας 2.1: Αντιδράσεις και σταθερές ταχύτητας για τον σχηματισμό βρωμικών ιόντων σύμφωνα με τον μηχανισμό του μοριακού όζοντος. [15]

Αντίδραση	k ή pK _a (20° C)
$O_3 + Br^- \rightarrow O_2 + OBr^-$	$160 M^{-1} s^{-1}$
$O_3 + OBr^- \rightarrow 2O_2 + Br^-$	$330 M^{-1} s^{-1}$
$O_3 + OBr^- \rightarrow BrO_2^- + O_2$	$100 M^{-1} s^{-1}$
$O_3 + HOBr^- \rightarrow BrO_2^- + O_2 + H^+$	$\leq 0,013 M^{-1} s^{-1}$
$BrO_2^- + O_3 \rightarrow BrO_3^-$	$>10^5 M^{-1} s^{-1}$
$HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$	$9 M^{-1} s^{-1}$
$HOBr + NH_3 \rightarrow NH_2Br + H_2O$	$8 \cdot 10^7 M^{-1} s^{-1}$
$O_3 + NH_2Br \rightarrow Y^a$ *	$40 M^{-1} s^{-1}$
$Y + 2O_3 \rightarrow 2H^+ + NO_3^- + Br^- + 3O_2$	$k_8 \gg k_7 M^{-1} s^{-1}$
$NH_4 \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	$9,3 M^{-1} s^{-1}$

* Το Y είναι άγνωστα προϊόντα που αντιδρούν σε επόμενες αντιδράσεις

OBr⁻ : Υποβρωμιώδες ανιόν

HOBr : Υποβρωμιώδες οξύ

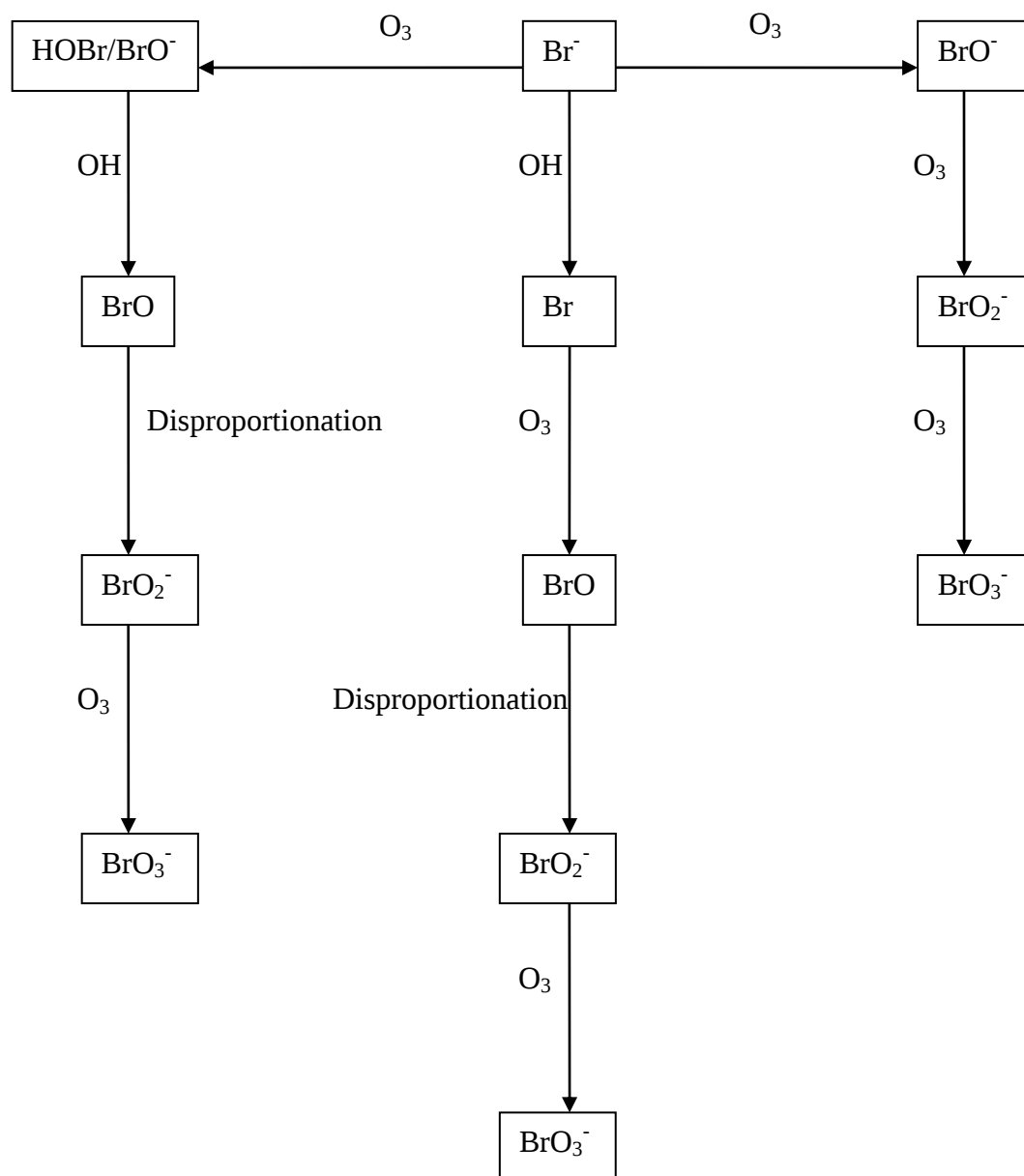
BrO₂⁻ : Βρωμιώδες ανιόν

Μηχανισμός OH-ριζών

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την οξείδωση των βρωμιούχων ιόντων και των άλλων συστατικών του βρωμίου από τις ρίζες OH για pH 7-8, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.2: Αντιδράσεις και σταθερές ταχύτητας για τον σχηματισμό βρωμικών ιόντων σύμφωνα με τον μηχανισμό ριζών υδροξυλίου.[15]

Αντίδραση	k ή pK _a (20° C)
$\text{Br}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BrOH}^-$	$10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, 3.3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{BrOH}^- \rightarrow \text{Br} + \text{OH}^-$	$4.2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Br} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^-$	$10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Br}_2^- + \text{Br}_2^- \rightarrow \text{Br}_3^- + 2\text{Br}^-$	$2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Br}_2^- + \text{OBr}^- \rightarrow \text{BrO} + 2\text{Br}^-$	$8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{OBr}^- \rightarrow \text{BrO} + \text{OH}^-$	$4.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{HOBr}^- \rightarrow \text{BrO} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CO}_3^{2-} + \text{OBr}^- \rightarrow \text{BrO} + \text{CO}_3^{2-}$	$4.3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$	$3.9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$	$8.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$10.3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^-$	$9.6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2\text{BrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}^- + \text{BrO}_2^- + 2\text{H}^+$	$4.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{BrO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{BrO}_2 + \text{OH}^-$	$2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{BrO}_2^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BrO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	$1.1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2\text{BrO}_2^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{O}_4$	$1.4 \cdot 10^9, 7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Br}_2\text{O}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{BrO}_2^- + \text{H}^+$	$7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Σχήμα 2.1 : Κύριοι τρόποι παραγωγής BrO_3^- [15]

2.2.1 Παράγοντες σχηματισμού των βρωμικών ιόντων

- Επίδραση της δόσης του όζοντος

Κατά την οζόνωση του νερού, τα ιόντα βρωμίου μετατρέπονται σε βρωμικά ιόντα. Αυξάνοντας την δόση του όζοντος, αυξάνεται και η παραγωγή βρωμικών ιόντων αφού περισσότερα ιόντα βρωμίου καταναλώνονται. [18]

- Επίδραση του pH στον σχηματισμό βρωμικών ιόντων

Το pH αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους λειτουργίας των μονάδων οζόνωσης. Στα φυσικά νερά η μείωση του pH συνοδεύεται από μείωση της παραγωγής βρωμικών ιόντων. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν διεξαχθεί, η αλλαγή του pH από 8,5 σε 6,5 κατά την διεργασία της οζόνωσης, προκαλεί περίπου 50% μείωση στον σχηματισμό των βρωμικών ιόντων. [15]

- Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων Br^-

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των βρωμιούχων ιόντων, έχει βρεθεί πως προκαλεί και την αύξηση της συγκέντρωσης των βρωμικών ιόντων. Κατά την διαδικασία της οζόνωσης σε νερά που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βρωμιούχων ιόντων και σε pH=7,5-8, επικρατεί ο μηχανισμός του μοριακού όζοντος για τον σχηματισμό των βρωμικών ιόντων. Αντίθετα, κατά την διαδικασία της οζόνωσης σε νερά που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις βρωμιούχων ιόντων και σε pH=7,5-8, επικρατεί ο μηχανισμός των ριζών OH για τον σχηματισμό των βρωμικών ιόντων. [15]

- Επίδραση της αμμωνίας

Η προσθήκη της αμμωνίας μπορεί να επιφέρει μείωση στον αριθμό των βρωμικών ιόντων που σχηματίζονται κατά την διαδικασία της οζόνωσης. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, η προσθήκη αμμωνίας σε αναλογία 1 mol NH_3 ανά 1 mol Br^- μπορεί να προκαλέσει μέχρι και 40% μείωση στον σχηματισμό των βρωμικών ιόντων. Πρέπει να τονιστεί βεβαίως, πως δεν προκαλείται πάντα μείωση στον

σχηματισμό των βρωμικών ιόντων με την προσθήκη αμμωνίας, αφού διάφοροι παράγοντες (τύπος νερού, ψηλές δόσεις όζοντος, μεγάλοι χρόνοι επαφής) επιφέρουν σημαντική αύξηση στον σχηματισμό των βρωμικών ιόντων. [15]

- Επίδραση της αλκαλικότητας

Η αύξηση της αλκαλικότητας, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του σχηματισμού των βρωμικών ιόντων εφόσον τα ανθρακικά ιόντα μπορούν να οξειδώνουν το OBr^- σε BrO_3^- . [15]

- Επίδραση της οργανικής ύλης

Κατά την οζόνωση των νερών που περιέχουν φυσική οργανική ύλη (NOM) μειώνεται η συγκέντρωση των βρωμικών ιόντων που παράγονται, σε σχέση με νερά που περιέχουν λιγότερη ή καθόλου φυσική οργανική ύλη. Η μείωση οφείλεται κυρίως στο ότι η φυσική οργανική ύλη αντιδρά άμεσα με το όζον και τις ρίζες $\text{OH}^\cdot$, μειώνοντας έτσι την ποσότητα των οξειδωτικών που μπορούν να αντιδράσουν με τα βρωμιούχα ιόντα. [15]

- Επίδραση της θερμοκρασίας

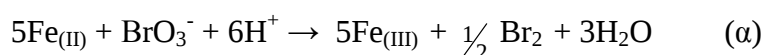
Η θερμοκρασία επιδρά στην παραγωγή βρωμικών ιόντων με δυο τρόπους. Αφενός το διαλυμένο όζον είναι περισσότερο σταθερό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αφετέρου οι σταθερές του ρυθμού των αντιδράσεων σχηματισμού των βρωμικών ιόντων αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [11] Γι' αυτό το λόγο, πρέπει να αναμένεται αύξηση των παραγόμενων βρωμικών ιόντων το καλοκαίρι απ' ότι τον χειμώνα για την ίδια δόση όζοντος που εφαρμόζεται σε ένα σύστημα απολύμανσης νερού.

2.3 Τεχνικές απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων

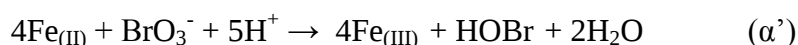
Η απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων έχει βρεθεί πως μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, με την εφαρμογή της διεργασίας της αντίστροφης όσμωσης, με την προσρόφηση τους σε ενεργό άνθρακα και με προσθήκη στοιχειακού σιδήρου [18]. Στην παρούσα εργασία, θα εξεταστεί η προσρόφηση των βρωμικών σε έναν τύπο κοκκώδους ενεργού άνθρακα, καθώς και η αναγωγή τους από στοιχειακό σίδηρο και ρινίσματα σιδήρου.

2.3.1 Απομάκρυνση βρωμικών ιόντων με σίδηρο

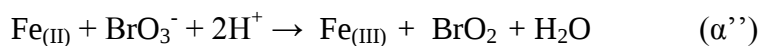
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων με χρήση σιδήρου, είναι οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις. Ο σίδηρος οξειδώνεται ενώ τα βρωμικά ιόντα ανάγονται. Ο μηχανισμός που πραγματοποιείται εφόσον υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων, μπορεί να περιλαμβάνει είτε μεταφορά ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας, είτε μεταφορά ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας. Στον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας, πραγματοποιείται ένωση της οξειδωτικής και της αναγωγικής ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, ένας δότης ηλεκτρονίων ενώνει τα κέντρα των δύο ουσιών κατά την διάρκεια της μεταφοράς των ηλεκτρονίων από την μία ουσία στην άλλη. Στον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας, η οξειδωτική και η αναγωγική ουσία δεν ενώνονται και η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται από την μία ουσία στην άλλη εξωτερικά. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον διαλυτό σίδηρο δίνονται παρακάτω.



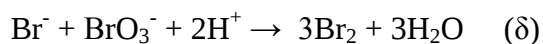
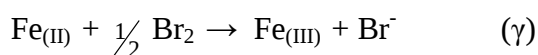
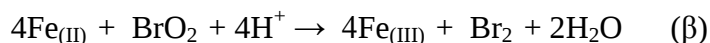
Εκτός της παραπάνω στοιχειομετρίας όμως, υπάρχει η πιθανότητα το προϊόν της αρχικής αντίδρασης να είναι HOBr και όχι Br₂. Σε αυτήν την περίπτωση η αντίδραση θα είναι



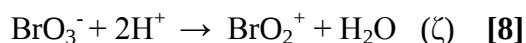
Επίσης είναι πιθανό, το προϊόν της αρχικής αντίδρασης να είναι BrO_2 . Σε αυτήν την περίπτωση η αντίδραση θα είναι



Οι αντιδράσεις που ακολουθούν μετά την αρχική διάσπαση των βρωμικών δίνονται παρακάτω



Οι αντιδράσεις (α), (α') και (α'') εγείρουν την αντίδραση, ενώ οι αντιδράσεις (β), (γ) και (δ) γίνονται ολοένα και πιο σημαντικές με την πάροδο του χρόνου καθώς αυτοκαταλύουν τα βρωμικά ιόντα. Σχεδόν όλος ο διαλυτός σίδηρος $\text{Fe}(\text{II})$ καταναλώνεται αφού μετατρέπεται σε καθιζάνοντα σίδηρο $\text{Fe}(\text{III})$, ενώ παράγονται βρωμιούχα ιόντα Br^- . Τα βρωμικά ιόντα μπορούν επίσης να υποστούν αυτοκατάλυση, δηλαδή η συγκέντρωσή τους να μειωθεί χωρίς την επίδραση του σιδήρου, αλλά σε μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αντίδραση που δίνει την αυτοκατάλυση των βρωμικών ιόντων είναι



2.3.1.1 Παράγοντες απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων από σίδηρο

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση βρωμικών ιόντων όταν γίνεται χρήση σιδήρου σε κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου αλλά και σε πειράματα στηλών, παρουσιάζονται παρακάτω

- Αρχική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO)
- Τύπος σιδήρου
- Μέθοδος προεπεξεργασίας σιδήρου
- Επίδραση κοινών ανιόντων
- Ρυθμός ανάδευσης
- Χρόνος παραμονής / ανάδευσης
- Θερμοκρασία
- pH

- Αρχική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO)

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες,[3] έχει βρεθεί πως η αύξηση στην αρχική συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, συντελεί στην ελάττωση της κινητικής σταθεράς της μείωσης των βρωμικών. Προφανώς, η μείωση της κινητικής σταθεράς με την αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου, εξηγείται διότι ελεύθερο οξυγόνο και βρωμικά ιόντα δρουν ανταγωνιστικά ως προς τις ενεργές περιοχές της επιφάνειας του σιδήρου. Επίσης το διαλυμένο οξυγόνο απενεργοποιεί κατά κάποιο τρόπο τις ενεργές περιοχές της επιφάνειας, σχηματίζοντας ένα αδρανές στρώμα οξειδίων σιδήρου.

- Τύπος σιδήρου

Κάθε τύπος στοιχειακού σιδήρου διαφοροποιείται ως προς την % καθαρότητα του σε σίδηρο καθώς και το ποσοστό διαφόρων άλλων προσμίξεων, υποδεικνύοντας την ύπαρξη ενεργών και ανενεργών περιοχών στην επιφάνεια του σιδήρου. Ενδεικτικά δίνεται ο παρακάτω πίνακας ο οποίος παρουσιάζει διαφορετικούς τύπους στοιχειακού σιδήρου.

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά διαφορετικών τύπων στοιχειακού σιδήρου [3]

Characteristics of the surfaces of different Fe(0) types			
Iron type	Iron size (mm)	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Main element (at.%)
Fluka	0.50–2.00	0.008	100% Fe
Acros	0.04	0.09	100% Fe
Connelly-GPM 1004	0.43–1.00	1.93	78% Fe 22% O
Connelly-GPM 1101	0.15–0.30	3.69	78% Fe 22% O
Connelly-GPM 1163	0.07–0.25	4.57	78% Fe 22% O

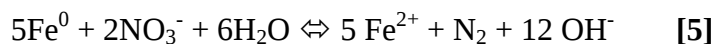
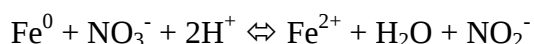
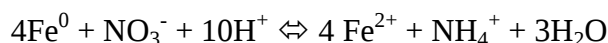
- *Μέθοδος προεπεξεργασίας σιδήρου*

Σύμφωνα με την ίδια μελέτη [3], η μέθοδος με την οποία έχει προεπεξεργαστεί ο σίδηρος, παίζει ρόλο ως προς την απομάκρυνση των βρωμικών. Ο σίδηρος που υπέστη πλύση με απλό νερό δεν έδειξε διαφορετική συμπεριφορά από τον ανεπεξέργαστο σίδηρο. Αντίθετα, ο σίδηρος που υπέστη πλύση με οξύ, επέδειξε μία κινητική σταθερά μείωσης των βρωμικών 3,5 φορές ταχύτερη από αυτήν για τον ανεπεξέργαστο σίδηρο. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στην ελαχιστοποίηση του πάχους των αδρανών στρωμάτων οξειδίων και στον σχηματισμό δισθενούς σιδήρου Fe(II) και H₂ τα οποία ενεργοποιούν κάποιες περιοχές στην επιφάνεια του σιδήρου.

- *Επίδραση κοινών ανιόντων*

Η ύπαρξη διαφόρων οξυ-ανιόντων μπορεί να οδηγήσει στην μείωση της απομάκρυνσης βρωμικών από τον στοιχειακό σίδηρο [3]. Αντιδρώντας με τον στοιχειακό σίδηρο, έχει βρεθεί πως νιτρικά, νιτρώδη και χλωρικά ιόντα απομακρύνονται με αντιδράσεις αναγωγής, ενώ φωσφορικά, ανθρακικά και θειικά ιόντα απομακρύνονται με αντιδράσεις προσρόφησης.[4]

Τα νιτρικά ιόντα ανάγονται από τον στοιχειακό σίδηρο σχηματίζοντας αμμωνία, νιτρώδη ή αέριο άζωτο, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες.



Τα νιτρώδη όταν βρίσκονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις, είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση των νιτρωδών στο πόσιμο νερό είναι τα 0,5 mg/l [25] . Γι' αυτόν τον λόγο, κατά την διάρκεια των πειραμάτων στήλης, μετρήθηκαν και οι συγκεντρώσεις νιτρωδών στην εκροή της στήλης με στοιχειακό σίδηρο και ρινίσματα σιδήρου αντίστοιχα.

Από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί [3] ώστε να γίνει κατανοητή η επίδραση κοινών ανιόντων στις κινητικές σταθερές μείωσης των βρωμικών από τον στοιχειακό σίδηρο, παρουσιάζεται ο παρακάτω πίνακας ο οποίος δίνει κινητικές σταθερές μείωσης των βρωμικών από τον στοιχειακό σίδηρο, παρουσία διαφόρων ανιόντων (νιτρικά, νιτρώδη, χλωρικά, φωσφορικά, θειικά και ανθρακικά).

Πίνακας 2.4: Κινητικές σταθερές μείωσης των βρωμικών, παρουσία κοινών ανιόντων [3].

Test matrix	Bromate		Competitor	
	$k_{obs} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k_{obs} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
BrO_3^- : 100 $\mu\text{g l}^{-1}$	0.198 ± 0.011	0.929		
BrO_3^- : 100 $\mu\text{g l}^{-1}$	0.238 ± 0.016	0.933	0.007 ± 0.001	0.964
NO_3^- : 7.5 mg l^{-1}				
BrO_3^- : 100 $\mu\text{g l}^{-1}$	0.167 ± 0.003	0.985	0.043 ± 0.001	0.993
NO_2^- : 4 mg l^{-1}				
BrO_3^- : 100 $\mu\text{g l}^{-1}$	0.164 ± 0.007	0.942	0.062 ± 0.002	0.966
ClO_3^- : 1 mg l^{-1}				
BrO_3^- : 100 $\mu\text{g l}^{-1}$	0.147 ± 0.003	0.975	0.275 ± 0.003	0.993
H_2PO_4^- : 0.5 mg l^{-1} as P				
BrO_3^- : 100 $\mu\text{g l}^{-1}$	0.156 ± 0.003	0.975	18% removal	
HCO_3^- : 47 mg l^{-1} as C			in the end ^a	
BrO_3^- : 100 $\mu\text{g l}^{-1}$	0.269 ± 0.016	0.893	10% removal	
SO_4^{2-} : 109 mg l^{-1}			in the end ^a	

^a Data did not follow pseudo-first-order kinetics.

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα, η παρουσία νιτρωδών (NO_2^-) και χλωρικών ιόντων (ClO_3^-) βρέθηκε πως εμποδίζει την μείωση βρωμικών ιόντων ελαττώνοντας τις τιμές των κινητικών σταθερών k_{obs} [3] .

Αντίθετα, η παρουσία νιτρικών ιόντων, ενίσχυσε την δραστικότητα του στοιχειακού σιδήρου ως προς τα βρωμικά ιόντα [3]. Το γεγονός ότι η παρουσία νιτρικών ιόντων αύξησε την κινητική σταθερά μείωσης των βρωμικών, έρχεται σε αντίθεση με άλλες μελέτες [4] στις οποίες βρέθηκε πως η παρουσία νιτρικών ιόντων εμποδίζει την μείωση διαφόρων ρυπαντών από τον στοιχειακό σίδηρο. Τα νιτρικά μειώθηκαν με πολύ μικρότερο ρυθμό από τα βρωμικά, τα νιτρώδη και τα χλωρικά όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα. Συγκρίνοντας τις κινητικές σταθερές k_{obs} , είναι φανερό πως τα νιτρικά δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τα βρωμικά ως προς τις διαθέσιμες ενεργές περιοχές του σιδήρου, στον βαθμό που μπορούν τα νιτρώδη και χλωρικά ιόντα [3].

Τα φωσφορικά και τα ανθρακικά, μπορούν να σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας με τις δραστικές ομάδες στις επιφάνειες των οξειδίων του σιδήρου. Ο ανταγωνισμός για τις θέσεις προσρόφησης, μειώνει την ικανότητα απομάκρυνσης των βρωμικών από τον στοιχειακό σίδηρο[16]. Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται μείωση των τιμών των κινητικών σταθερών k_{obs} απομάκρυνσης των βρωμικών, παρουσία ανθρακικών και φωσφορικών ιόντων.

Παρουσία θεικών ιόντων, οι τιμές των κινητικών σταθερών απομάκρυνσης των βρωμικών παρουσιάζουν αύξηση, ενώ οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου σιδήρου αυξάνονται έως και 2 φορές σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του διαλυμένου σιδήρου χωρίς την προσθήκη θεικών. Η εξήγηση οφείλεται στο ότι το θείο προωθεί την διάβρωση του στοιχειακού σιδήρου, διασπώντας τα προστατευτικά στρώματα του. Ως αποτέλεσμα είναι διαθέσιμες περισσότερες ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του σιδήρου, για την μείωση των βρωμικών [3] .

- *Επίδραση ρυθμού ανάδευσης*

Από προηγούμενα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου[3], η κινητική σταθερά μείωσης των βρωμικών βρέθηκε να αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση του ρυθμού ανάδευσης.

- *Χρόνος παραμονής / ανάδευσης*

Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής για πειράματα στηλών ή ο χρόνος ανάδευσης για κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων.[3]

- *Επίδραση θερμοκρασίας*

Η κινητική σταθερά βρέθηκε να αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας, από 10 έως 30 °C [3].

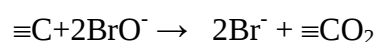
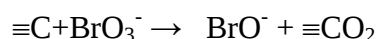
- *Επίδραση pH*

Σε μικρότερα pH, αυξάνεται η διαλυτότητα του σιδήρου (και άρα η συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου στο νερό) και επομένως η απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων είναι μεγαλύτερη. Ενδεικτικά, η σταθερά k_{SA}^* για pH=5 υπολογίστηκε πως είναι 6 φορές μεγαλύτερη από ότι για pH=6 [3].

* Η σταθερά k_{SA} είναι ο ρυθμός αντίδρασης της επιφανείας (surface-area-normalized reaction rate) ($l \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Εκφράζει την συμμετοχή των ενεργών περιοχών μίας επιφανείας σε μία διεργασία προσρόφησης ή οξειδωσης.

2.3.2 Απομάκρυνση βρωμικών ιόντων με ενεργό άνθρακα

Η απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων μπορεί να πραγματοποιηθεί και με ενεργό άνθρακα. Σύμφωνα με έρευνες [1][9], τα BrO_3^- πρώτα προσροφούνται στον ενεργό άνθρακα και ακολούθως μετατρέπονται σε Br^- . Η απομάκρυνση των BrO_3^- από ενεργό άνθρακα, εξαρτάται από τον τύπο του ενεργού άνθρακα. Η επιφανειακή μετατροπή των BrO_3^- σε Br^- λαμβάνει χώρα αρχικά με τον σχηματισμό υποβρωμιώδους οξέος (HOBr) ή υποβρωμιώδους ανιόντος (OBr^-), μέσω ενός βήματος χημειορόφησης. Η απομάκρυνση δηλαδή των BrO_3^- χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα πραγματοποιείται ακολουθώντας τις εξής αντιδράσεις.



Όπου το $\equiv\text{C}$ εκπροσωπεί την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και το $\equiv\text{CO}_2$ εκπροσωπεί ένα οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Αυτές οι ενδιάμεσες αντιδράσεις περιέχουν την αλληλεπίδραση επιφανειακών γκρουπ ανθράκων με διαλυμένα βρωμικά ιόντα. [1]

2.3.2.1 Παράγοντες απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων από ενεργό άνθρακα

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση βρωμικών ιόντων όταν γίνεται χρήση ενεργού άνθρακα σε κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου αλλά και σε πειράματα στηλών, παρουσιάζονται παρακάτω

- Αρχική συγκέντρωση διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC)
- Τύπος ενεργού άνθρακα
- Προεπεξεργασία του ενεργού άνθρακα
- Ρυθμός ανάδευσης
- Χρόνος παραμονής / ανάδευσης
- Θερμοκρασία
- Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO)
- pH

- *Αρχική συγκέντρωση διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC)*

Σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες [1], η παρουσία οργανικής ύλης φαίνεται να ανταγωνίζεται τα BrO_3^- για ενεργές επιφανειακές περιοχές του ενεργού άνθρακα ή να τροποποιεί αυτές τις περιοχές.

- *Τύπος ενεργού άνθρακα*

Η ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα καθώς και η χημική του σύσταση, καθορίζουν τις προσροφητικές του ικανότητες για κάθε ουσία ή ένωση. Μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, σημαίνει και μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Επίσης η χημεία της επιφάνειας του εκάστοτε τύπου άνθρακα, είναι καθοριστική στην απομάκρυνση ιόντων. Σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες [9], η δυνατότητα απομάκρυνσης βρωμικών από έναν τύπο άνθρακα, σχετίζεται εκτός των άλλων και με τις τιμές του pH στο ισοηλεκτρικό σημείο (pH_{pzc}) του άνθρακα, καθώς και τον αριθμό των όξινων-βασικών γκρουπ επιφανείας του ενεργού άνθρακα. Οι ενεργοί άνθρακες με μειωμένη συγκέντρωση επιφανειακού οξυγόνου τείνουν να έχουν βασικό pH, και ως εκ τούτου ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων εξ αιτίας του θετικού τους φορτίου. Τέτοιοι άνθρακες προσροφούν οξύ (H^+) που βρίσκεται σε διασπορά, το οποίο αφήνει περίσσεια OH^- . Ως εκ τούτου η επιφάνεια του άνθρακα έχει ένα θετικό δυναμικό επιφανείας. Η προσρόφηση πρωτονίων από έναν βασικό άνθρακα, κάνει την επιφάνεια του άνθρακα ηλεκτροστατικά πιο ελκυστική σε ανιόντα. Όσο πιο βασική δηλαδή είναι η επιφάνεια του άνθρακα, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απομάκρυνση βρωμικών [2].

- *Προεπεξεργασία του ενεργού άνθρακα*

Έχει βρεθεί πως η απομάκρυνση των BrO_3^- από άνθρακες που υπέστησαν πλύση με οξύ ήταν μεγαλύτερη από αυτή που προκλήθηκε από άνθρακες που δεν υπέστησαν πλύση με οξύ [1]. Πιθανώς η εξήγηση να οφείλεται στην ενεργοποίηση ανενεργών περιοχών στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, και στην απομάκρυνση σωματιδίων από την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα.

- *Ρυθμός ανάδευσης*

Από προηγούμενα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου[9], η κινητική σταθερά μείωσης των βρωμικών βρέθηκε να αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση του ρυθμού ανάδευσης.

- *Χρόνος παραμονής / ανάδευσης*

Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής για πειράματα στηλών ή ο χρόνος ανάδευσης για κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων.[9]

- *Επίδραση θερμοκρασίας*

Η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να επιδρά θετικά στην απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων [1]. Αν και η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μικρή, πιθανώς αυτή οφείλεται στην αυξημένη διαχυτότητα του διαλύματος μέσα στους μικροπόρους του ενεργού άνθρακα.

- *Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO)*

Η αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου έχει βρεθεί πως επιδρά αρνητικά στην απομάκρυνση των BrO_3^- από ενεργούς άνθρακες [14a]. Αυτό οφείλεται στην ιδιότητα του οξυγόνου να ανταγωνίζεται για τις ενεργές περιοχές του άνθρακα ως δέκτης ηλεκτρονίων.

- *Επίδραση pH*

Η απομάκρυνση των BrO_3^- έχει βρεθεί πως αυξάνεται με την μείωση του pH. Για τους περισσότερους ενεργούς άνθρακες το φορτίο γίνεται αρνητικό σε μεγάλα pH, κάτι το οποίο ανταποκρίνεται στην παρουσία αρνητικά φορτισμένων γκρουπ καρβοξυλίων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα [1]. Με την μείωση του pH δηλαδή, μειώνεται το φορτίο της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα και αυξάνεται η δραστηριότητα των βρωμικών. Όσο προστίθενται πρωτόνια (H^+) στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, τόσο μειώνεται ο αριθμός των αρνητικά φορτισμένων γκρουπ στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Άρα μια ευνοϊκότερη αλληλεπίδραση μεταξύ βρωμικών και άνθρακα είναι δυνατή. Εάν το pH, είναι κάτω από το σημείο του μηδενικού δυναμικού (zero charge), το φορτίο του άνθρακα θα είναι θετικό. Το σημείο του μηδενικού δυναμικού διαφέρει από άνθρακα σε άνθρακα και ποικίλλει από 3 σε 9. Παρόλα αυτά, η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ βρωμικών και άνθρακα, δεν εξαρτάται μόνο από το pH του διαλύματος, αλλά και από το είδος του άνθρακα [2].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Υλικά

Για την απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε ένας τύπος στοιχειακού σιδήρου, ρινίσματα σιδήρου και κοκκώδης ενεργός άνθρακας.

3.1.1 Στοιχειακός σίδηρος

Ο στοιχειακός σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε, ήταν της εταιρείας Riedel-de Haën, με μοριακό βάρος 55,85 g/Mol και καθαρότητα 99,5%. Η δομή του είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκη, σε μορφή σκόνης με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 100 μm και μέση διάμετρο κόκκων ίση με 50 μm. Ο στοιχειακός σίδηρος, φυλασσόταν χωρίς να έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, προς αποφυγή της οξείδωσής του. Η κοκκομετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε από το ΤΕΙ Κοζάνης, δίνεται στο παράρτημα. Η φαινόμενη πυκνότητα του στοιχειακού σιδήρου, εκτιμήθηκε εισάγοντας γνωστή μάζα στοιχειακού σε ογκομετρικό κύλινδρο. Σύμφωνα με την σχέση $\rho = m/V$, όπου ρ η φαινόμενη πυκνότητα (kg/m^3), m η μάζα του στοιχειακού σιδήρου στον ογκομετρικό κύλινδρο (kg), και V ο όγκος που αυτή καταλαμβάνει στον ογκομετρικό κύλινδρο (m^3), η φαινόμενη πυκνότητα του στοιχειακού σιδήρου είναι ίση με 3315 kg/m^3 .

3.1.2 Ρινίσματα σιδήρου

Τα ρινίσματα σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, είναι μερικώς οξειδωμένα σωματίδια σιδήρου, των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται κυρίως, από 200 έως 1000 μm, με μέση διάμετρο ίση με 730 μm. Η κοκκομετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε από το ΤΕΙ Κοζάνης, δίνεται στο παράρτημα. Η φαινόμενη πυκνότητα των ρινισμάτων σιδήρου, εκτιμήθηκε εισάγοντας γνωστή μάζα ρινισμάτων σε ογκομετρικό κύλινδρο. Σύμφωνα με την σχέση $\rho = m/V$, όπου ρ η φαινόμενη πυκνότητα (kg/m^3), m η μάζα των ρινισμάτων σιδήρου στον ογκομετρικό κύλινδρο (kg), και V ο όγκος που αυτή καταλαμβάνει στον ογκομετρικό κύλινδρο (m^3), η φαινόμενη πυκνότητα των ρινισμάτων σιδήρου είναι ίση με 2410 kg/m^3 .

3.1.3 Κοκκώδης Ενεργός άνθρακας

Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε στα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), καθώς και στα πειράματα στήλης είναι της εταιρείας EUROCARB. Έχει παρασκευαστεί από φλοιό καρύδας με φυσική ενεργοποίηση (θερμικά παρουσία ατμού). Η φαινόμενη πυκνότητά του είναι 490 kg/m^3 , ενώ η ειδική του επιφάνεια είναι $1250 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.1.4 Βρωμικό νάτριο

Για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων με αρχικές συγκεντρώσεις βρωμικών, χρησιμοποιήθηκε το βρωμικό άλας (NaBrO_3) της εταιρείας Aldrich. Η αρχική συγκέντρωση όλων των διαλυμάτων σε βρωμικά ιόντα ήταν 60 μg/l . Σύμφωνα με παλαιότερες εργασίες, η μέγιστη συγκέντρωση βρωμικών που έχει παρατηρηθεί σε διεργασίες οζόνωσης φυσικών νερών τα οποία περιέχουν ιόντα βρωμίου, είναι τα 50 μg/l [13] [14] .

3.1.5 Εμφιαλωμένο νερό

Το εμφιαλωμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή όλων των αρχικών διαλυμάτων, είναι το νερό «SAMARIA» το οποίο πηγάει από τις πηγές της περιοχής Στύλου Χανίων Κρήτης και εμφιαλώνεται από την εταιρεία ETANAPI Α.Ε. Η χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε από το Ι.Γ.Μ.Ε. το 2007, δίνεται στο παράρτημα.

3.1.6 Χαλαζιακή άμμος

Η χαλαζιακή άμμος, χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο υλικό πλήρωσης των στηλών μαζί με τον στοιχειακό σίδηρο και τα ρινίσματα σιδήρου. Η χρήση της συνίσταται στην συγκράτηση του στοιχειακού σιδήρου και στην ανάπτυξη του πορώδους της στήλης. Η διάμετρος των κόκκων της χαλαζιακής άμμου κυμαίνεται από $0,5 - 1,4 \text{ mm}$. Η φαινόμενη πυκνότητα της χαλαζιακής άμμου, εκτιμήθηκε εισάγοντας γνωστή μάζα άμμου σε ογκομετρικό κύλινδρο. Σύμφωνα με την σχέση $\rho = m/V$, όπου ρ η φαινόμενη πυκνότητα (kg/m^3), m η μάζα της άμμου στον ογκομετρικό κύλινδρο (kg), και V ο όγκος που αυτή καταλαμβάνει στον ογκομετρικό κύλινδρο (m^3), η φαινόμενη πυκνότητα της χαλαζιακής άμμου είναι ίση με 1450 kg/m^3 .

3.2 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch)

3.2.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση στοιχειακού σιδήρου

Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εύρεση της κινητικής μείωσης των βρωμικών ιόντων από τον στοιχειακό σίδηρο. Κάθε διάλυμα του οποίου η αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά ιόντα ήταν γνωστή, εισάγονταν μαζί με δεδομένη ποσότητα στοιχειακού σιδήρου σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml. Ο όγκος του διαλύματος σε κάθε φιάλη ήταν 150 ml. Σε κάθε πείραμα διαφοροποιούνταν οι αρχικές παράμετροι όπως η μάζα του στοιχειακού σιδήρου, το pH και οι στροφές ανάδευσης ανά λεπτό. Συνολικά τα πειράματα που έλαβαν χώρα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1: Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση στοιχειακού σιδήρου

Αριθμός πειράματος	Μάζα στοιχειακού σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
1	0,15	52	8	250	28±1
2	0,06	57	8	250	25±1
3	0,06	64	6,46	250	24±1
4	0,06	57	8	100	25±1

3.2.2 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση ρινισμάτων σιδήρου

Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εύρεση της κινητικής μείωσης των βρωμικών ιόντων από τα ρινίσματα σιδήρου. Κάθε διάλυμα του οποίου η αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά ιόντα ήταν γνωστή, εισάγονταν μαζί με δεδομένη ποσότητα ρινισμάτων σιδήρου σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml. Ο όγκος του διαλύματος σε κάθε φιάλη ήταν 150 ml. Σε κάθε πείραμα διαφοροποιούνταν οι αρχικές παράμετροι όπως η μάζα των ρινισμάτων σιδήρου, το pH και οι στροφές ανάδευσης ανά λεπτό. Συνολικά τα πειράματα που έλαβαν χώρα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.2: Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση ρινισμάτων σιδήρου

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
5	0,3	61	8	250	25±1
6	0,35	57	8	250	26±1
7	0,35	64	6,35	250	21±1
8	0,35	57	8	100	21±1

3.2.3 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση κοκκώδους ενεργού άνθρακα

Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εύρεση της κινητικής μείωσης των βρωμικών ιόντων από τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα. Κάθε διάλυμα του οποίου η αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά ιόντα ήταν γνωστή, εισάγονταν μαζί με δεδομένη ποσότητα ενεργού άνθρακα σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml. Ο όγκος του διαλύματος σε κάθε φιάλη ήταν 150 ml. Σε κάθε πείραμα διαφοροποιούνταν οι αρχικές παράμετροι όπως η μάζα του ενεργού άνθρακα και το pH. Συνολικά τα πειράματα που έλαβαν χώρα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.3: Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση κοκκώδους ενεργού άνθρακα.

Αριθμός πειράματος	Μάζα ενεργού άνθρακα (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
9	3	62	8	250	24±1
10	5	60	8	250	24±1
11	10	62	8	250	25±1
12	10	59	6,58	250	23±1

3.2.4 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση χαλαζιακής άμμου

Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με χρήση χαλαζιακής άμμου πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εύρεση της κινητικής μείωσης των βρωμικών ιόντων από την χαλαζιακή άμμο. Τα συγκεκριμένα πειράματα έγιναν για να εξασφαλιστεί το ότι η χαλαζιακή άμμος δεν θα έχει καμία επίδραση στην απομάκρυνση των βρωμικών, επομένως δεν θα επηρεάσει τα πειραματικά αποτελέσματα που θα ληφθούν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων στήλης. Κατασκευάστηκε διάλυμα του οποίου η αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά ιόντα ήταν 60 ppb ($\mu\text{g/l}$) και σε αυτό προστέθηκε 5 gr χαλαζιακής άμμου σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml. Ο όγκος του διαλύματος σε κάθε φιάλη ήταν 150 ml.

Πίνακας 3.4: Κινητικό πείραμα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση χαλαζιακής άμμου

Αριθμός πειράματος	Μάζα χαλαζιακής άμμου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
13	5	61	8	250	25±1

3.3 Ισόθερμη προσρόφησης ενεργού άνθρακα

Η κατασκευή της ισόθερμης προσρόφησης των βρωμικών ιόντων από τον ενεργό κοκκώδη άνθρακα, βασίστηκε στα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου για τον ενεργό κοκκώδη άνθρακα. Από τα συγκεκριμένα πειράματα ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία είναι 48 ώρες. Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα του οποίου η αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά ιόντα ήταν 60 ppb ($\mu\text{g/l}$). Σε κάθε κωνική φιάλη των 250 ml, ο όγκος του διαλύματος ήταν 150 ml ενώ η ποσότητα του ενεργού κοκκώδους άνθρακα διαφοροποιούνταν από φιάλη σε φιάλη με μέγιστη ποσότητα τα 10 gr βάση των κινητικών πειραμάτων. Η ποσότητα ενεργού άνθρακα σε κάθε φιάλη ήταν 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 και 10 gr αντίστοιχα. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανακίνησης στις 250 rpm (σ.α.λ.) για 48 ώρες ώστε να επέλθει ισορροπία.

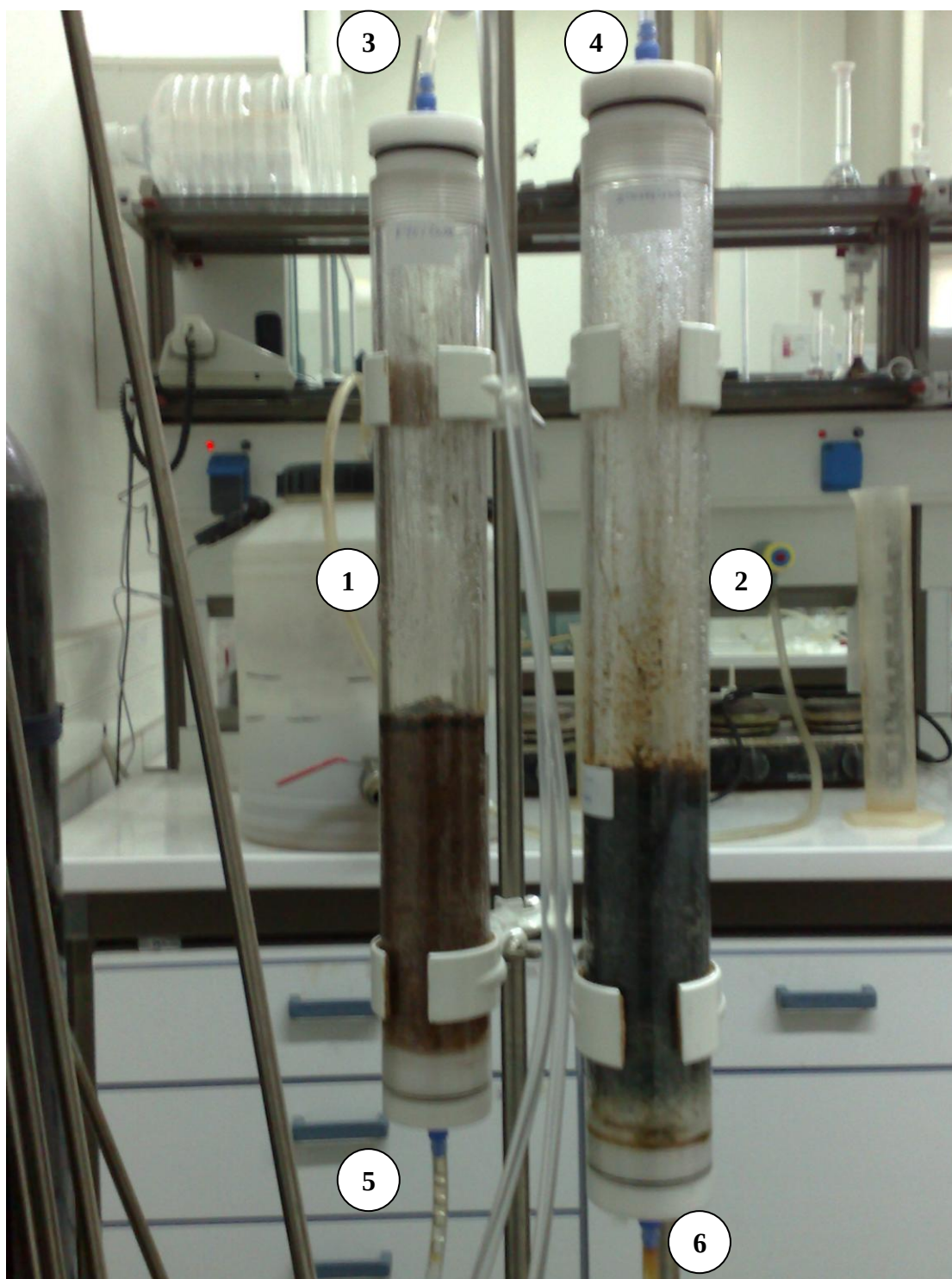
3.4 Πειραματική διάταξη στήλης για την απομάκρυνση Βρωμικών ιόντων από στοιχειακό σίδηρο

Ο σχεδιασμός της στήλης, έγινε με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch), για τον στοιχειακό σίδηρο. Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι κατασκευασμένες από διάφανο πλαστικό πλέξιγκλας (Εικόνα 2.1). Η κάθε στήλη είναι κυλινδρική, με διάμετρο 4,6 εκατοστά (cm) και ύψος 36 εκατοστά (cm). Η επιλογή της μάζας του στοιχειακού σιδήρου μέσα στην στήλη, της μάζας της χαλαζιακής άμμου καθώς και της παροχής του νερού μέσα στην στήλη, έγινε με βάση τους υπολογισμούς οι οποίοι δίνονται στο παράρτημα. Η μάζα του στοιχειακού σιδήρου μέσα στην στήλη είναι 60 gr και η μάζα της χαλαζιακής άμμου 240 gr. Τα δύο υλικά αναμιγνύονται ώστε να προκύψει ένα όσο το δυνατόν πιο ομοιογενές μείγμα. Το μείγμα εισάγεται στην στήλη, αφού προηγουμένως έχει τοποθετηθεί ειδικός υαλοβάμβακας (gwool) στο κάτω μέρος της στήλης, προς αποφυγή φραξίματός της από λεπτόκοκκους σχηματισμούς. Η συγκέντρωση των βρωμικών στο αρχικό διάλυμα το οποίο τροφοδοτεί την στήλη είναι ίση με την αρχική συγκέντρωση των βρωμικών στα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), δηλαδή 60 $\mu\text{g/l}$ (ppb). Το αρχικό διάλυμα κατασκευάζεται καθημερινά στην ποσότητα των 6 λίτρων (που είναι και η ημερήσια απαιτούμενη ποσότητα για τις 2 στήλες), για να αποφευχθεί η μείωση της συγκέντρωσης των βρωμικών με την πάροδο του χρόνου. Η εισαγωγή του μέσα στην στήλη γίνεται χρησιμοποιώντας την περισταλτική αντλία Masterflex L/S της Cole-Parmer Instrument, με παροχή 2 ml/min. Ο χρόνος παραμονής που προκύπτει από το πορώδες της στήλης και την παροχή, ορίζεται στα 50 min. Η αντλία διαθέτει τρεις κεφαλές, γεγονός που σημαίνει πως μπορεί να στέλνει την ίδια παροχή σε 3 διαφορετικές στήλες ταυτοχρόνως. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονται δείγματα από την εκροή της στήλης, τα οποία μετρούνται ως προς το pH, την συγκέντρωσή τους σε βρωμικά, τον διαλυτό και τον ολικό σίδηρο.

3.5 Πειραματική διάταξη στήλης για την απομάκρυνση Βρωμικών ιόντων από ρινίσματα σιδήρου

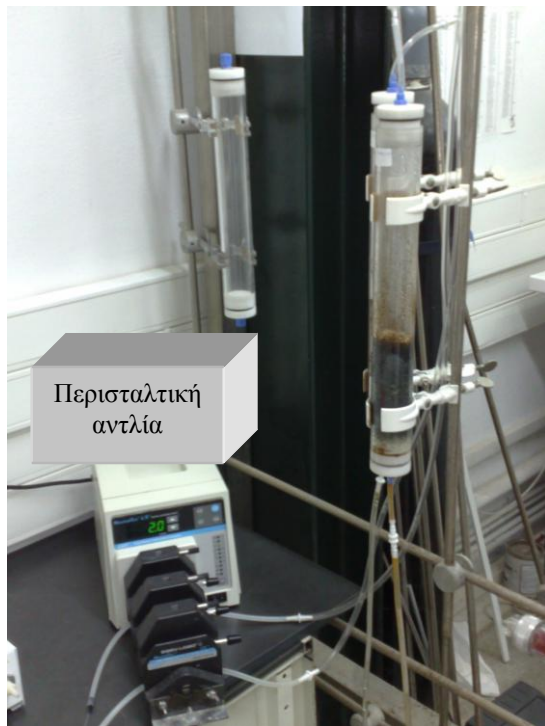
Ο σχεδιασμός της στήλης, έγινε με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch), για τα ρινίσματα σιδήρου. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι ίδια με την στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τον στοιχειακό σίδηρο. Η επιλογή της μάζας των ρινισμάτων σιδήρου μέσα στην στήλη, της μάζας της χαλαζιακής άμμου καθώς και της παροχής του νερού μέσα στην στήλη, έγινε με βάση τους υπολογισμούς οι οποίοι δίνονται στο παράρτημα. Η μάζα των ρινισμάτων σιδήρου μέσα στην στήλη είναι 60 gr και η μάζα της χαλαζιακής άμμου 240 gr. Τα δύο υλικά αναμιγνύονται ώστε να προκύψει ένα όσο το δυνατόν πιο ομοιογενές μείγμα. Το μείγμα εισάγεται στην στήλη, αφού προηγουμένως έχει τοποθετηθεί ειδικός υαλοβάμβακας (gwool) στο κάτω μέρος της στήλης, προς αποφυγή φραξίματός της από λεπτόκοκκους σχηματισμούς. Η συγκέντρωση των βρωμικών στο αρχικό διάλυμα το οποίο τροφοδοτεί την στήλη είναι ίση με την αρχική συγκέντρωση των βρωμικών στα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), δηλαδή 60 $\mu\text{g/l}$ (ppb). Το αρχικό διάλυμα κατασκευάζεται καθημερινά στην ποσότητα των 6 λίτρων για να αποφευχθεί η μείωση της συγκέντρωσης των βρωμικών με την πάροδο του χρόνου. Η εισαγωγή του μέσα στην στήλη γίνεται χρησιμοποιώντας την περισταλτική αντλία Masterflex L/S της Cole-Parmer Instrument, με παροχή 2 ml/min. Ο χρόνος παραμονής που προκύπτει από το πορώδες της στήλης και την παροχή, ορίζεται στα 50 min. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονται δείγματα από την εκροή της στήλης, τα οποία μετρούνται ως προς το pH, την συγκέντρωσή τους σε βρωμικά, τον διαλυτό και τον ολικό σίδηρο.

Εκτός από τα δείγματα που λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα για τις δύο παραπάνω στήλες, λαμβάνονταν και δείγματα επί του συνολικού όγκου της εκροής της κάθε στήλης, ανά χρονικό διάστημα 2 ημερών. Ο όγκος του επεξεργασμένου νερού που εκρέει από κάθε στήλη είναι περίπου 6 lt ανά 2 μέρες και δείγματα επί αυτού του όγκου μετρούνται ως προς την συγκέντρωση σε βρωμικά, το pH, τον διαλυτό και τον ολικό σίδηρο. Τα συγκεκριμένα δείγματα εξετάζονται με σκοπό την καλύτερη εποπτεία και κατανόηση της λειτουργίας των στηλών, καθ' όλο το χρονικό φάσμα της διενέργειας του πειράματος. Η πειραματική διάταξη των δύο στηλών με ρινίσματα σιδήρου και στοιχειακό σίδηρο φαίνεται στην **Εικόνα 3.2**.



Εικόνα 3.1 : Πειραματικές στήλες στοιχειακού σιδήρου και ρινισμάτων σιδήρου

1. Στήλη ρινισμάτων σιδήρου
2. Στήλη στοιχειακού σιδήρου
3. Εισροή στήλης ρινισμάτων σιδήρου
4. Εισροή στήλης στοιχειακού σιδήρου
5. Εκροή στήλης ρινισμάτων σιδήρου
6. Εκροή στήλης στοιχειακού σιδήρου



Εικόνα 3.2 : Πειραματική διάταξη στηλών στοιχειακού σιδήρου και ρινισμάτων σιδήρου



Εικόνα 3.3 : Πειραματικές στήλες στοιχειακού σιδήρου και ρινισμάτων σιδήρου

1. Στήλη ρινισμάτων σιδήρου
2. Στήλη στοιχειακού σιδήρου

3.6 Πειραματική διάταξη στήλης για την απομάκρυνση Βρωμικών ιόντων από ενεργό άνθρακα

Ο σχεδιασμός της στήλης, έγινε με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch), για τον ενεργό κοκκώδη άνθρακα. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι ίδια με την στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τους δύο τύπους σιδήρου. Η επιλογή της μάζας του ενεργού άνθρακα μέσα στην στήλη και της παροχής του νερού μέσα στην στήλη, έγινε με βάση τους υπολογισμούς οι οποίοι δίνονται στο παράρτημα. Η μάζα ενεργού άνθρακα μέσα στην στήλη είναι 270 gr. Ο ενεργός άνθρακας εισάγεται στην στήλη, αφού προηγουμένως έχει τοποθετηθεί ειδικός υαλοβάμβακας (gwool) στο κάτω μέρος της στήλης, προς αποφυγή φραξίματός της από λεπτόκοκκους σχηματισμούς. Η συγκέντρωση των βρωμικών στο αρχικό διάλυμα το οποίο τροφοδοτεί την στήλη είναι ίση με την αρχική συγκέντρωση των βρωμικών στα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), δηλαδή 60 $\mu\text{g/l}$ (ppb). Το αρχικό διάλυμα κατασκευάζεται καθημερινά στην ποσότητα των 3 λίτρων για να αποφευχθεί η μείωση της συγκέντρωσης των βρωμικών με την πάροδο του χρόνου. Η εισαγωγή του μέσα στην στήλη γίνεται χρησιμοποιώντας την περισταλτική αντλία Masterflex L/S της Cole-Parmer Instrument, με παροχή 2 ml/min. Ο χρόνος παραμονής που προκύπτει από το πορώδες της στήλης και την παροχή, ορίζεται στα 180 min. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονται δείγματα από την εκροή της στήλης, τα οποία μετρούνται ως προς το pH και την συγκέντρωσή τους σε βρωμικά.

3.7 Μέτρηση σιδήρου στην εκροή των στηλών

Τα δείγματα από την εκροή των στηλών του στοιχειακού σιδήρου και των ρινισμάτων σιδήρου, μετρήθηκαν ως προς την συγκέντρωσή τους σε διαλυτό και ολικό σίδηρο. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού καθώς και του ολικού σιδήρου, γίνεται με σκοπό την διευκρίνιση της ποιότητας της εκροής των στηλών, σύμφωνα με τα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό κατά τα οποία η μέγιστη συγκέντρωση διαλυτού σιδήρου στο πόσιμο νερό δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 200 $\mu\text{g/l}$ [25] . Η μέτρηση έγινε με την συσκευή ατομικής απορρόφησης AAS 6 VARIO με την μέθοδο της φλογοφωτομετρίας . Πριν την μέτρηση των δειγμάτων κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης από πρότυπο διάλυμα σιδήρου, η οποία δίνεται στο Παράρτημα.

3.7.1 Μέτρηση διαλυτού σιδήρου

Το κάθε δείγμα υπέστη διήθηση με φίλτρο 0,45 μm , για τον διαχωρισμό του διαλυτού από τον αδιάλυτο σίδηρο. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε οξίνιση των δειγμάτων προσθέτοντας 1% κ.ο. νιτρικό οξύ. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 4 °C περίπου, μέχρι την στιγμή της μέτρησής τους κατά την οποία τα δείγματα πρέπει να βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.7.2 Μέτρηση ολικού σιδήρου

Για την μέτρηση του ολικού σιδήρου στα δείγματα, δεν χρησιμοποιήθηκε φίλτρο μιας και κάτι τέτοιο θα κατακρατούσε τον αδιάλυτο σίδηρο. Συγκεκριμένος όγκος δείγματος οξινίστηκε προσθέτοντας 1% κ.ο. νιτρικό οξύ. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 4 °C περίπου, μέχρι την στιγμή της μέτρησής τους κατά την οποία τα δείγματα πρέπει να βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

3.8 Αναλυτικές μέθοδοι

3.8.1 Ιοντική χρωματογραφία

Τα βρωμικά ιόντα καθώς και τα νιτρώδη ιόντα, προσδιορίζονται με την μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας. Η μέτρηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση της συσκευής ιοντικής χρωματογραφίας DIONEX-500. Τα επιμέρους τμήματα του ιοντικού χρωματογράφου, καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού των παραπάνω ανιόντων, δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 3.5 : Τμήματα του συστήματος ιοντικής χρωματογραφίας και συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού των ανιόντων BrO_3^- και NO_2^-

ΟΡΓΑΝΑ	
Αντλία	Ισοκρατική αντλία, τύπος IP20
Προστατευτική στήλη	Dionex AG9-HC, 2mm (P/N 52248)
Στήλη	Dionex AS9-HC, 2mm (P/N 52248)
Καταστολέας αγωγιμότητας	Dionex Anion Self Regenerating Suppressor (ASRS, P/N 43187)
Ανιχνευτής αγωγιμότητας	Dionex CD20
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	
Διαλύτης	9 mM Na_2CO_3
Ροή διαλύτη	1 mL/min
Όγκος δείγματος προς εισαγωγή	500 μL
Ευαισθησία ανίχνευσης (Range)	10 $\mu\text{S/cm}$
Επίπεδο καταστολέα αγωγιμότητας	100 mA
Λογισμικό αποθήκευσης και επεξεργασίας δεδομένων	Chemstation

Περισσότερα για την ιοντική χρωματογραφία και για την μέθοδο προσδιορισμού των βρωμικών και νιτρωδών, δίνονται στο παράρτημα.

3.8.2 Μέτρηση pH

Με την διεξαγωγή κάθε σερ πειραμάτων, μετρούνταν το pH κάθε δείγματος με σκοπό την καταγραφή της μεταβολής του τελικού προς το αρχικό pH. Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με την συσκευή micropH 2002 της εταιρείας CRISON.

3.8.3 Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου

Με την διεξαγωγή κάθε σερ πειραμάτων, μετρούνταν το ελεύθερο οξυγόνο (DO) κάθε δείγματος με σκοπό την καταγραφή της μεταβολής του τελικού προς το αρχικό διαλυμένο οξυγόνο. Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με την συσκευή Oxi 597 της εταιρείας WTW.

3.8.4 Ατομική απορρόφηση

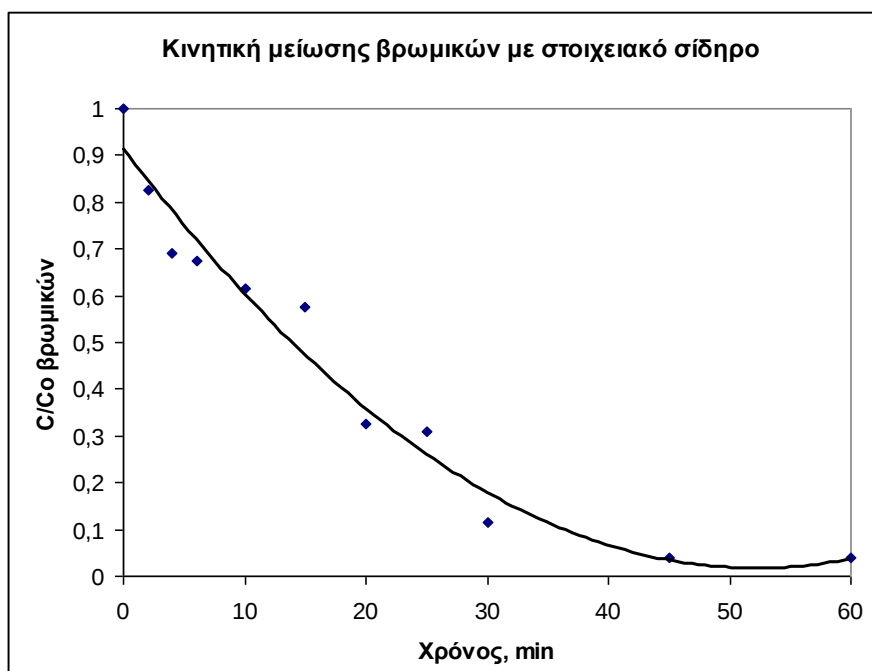
Με χρήση της ατομικής απορρόφησης, έγινε η μέτρηση του διαλυτού και ολικού σιδήρου σε κάθε δείγμα. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των δειγμάτων, είναι η AAS 6 VARIO. Περισσότερα για την ατομική απορρόφηση και την μέθοδο προσδιορισμού του διαλυτού και ολικού σιδήρου σε κάθε δείγμα δίνονται στο παράρτημα.

4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch)

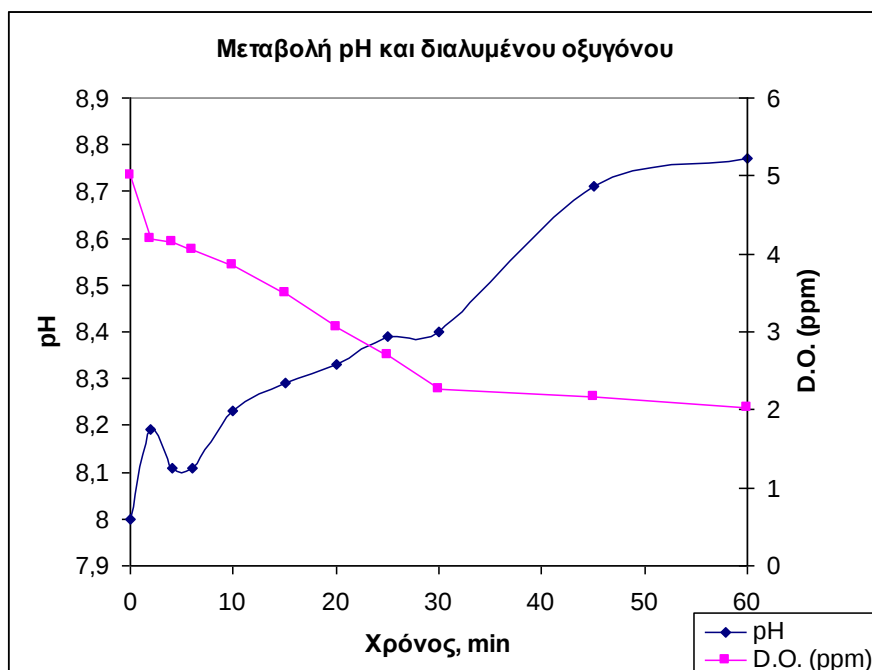
4.1.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση στοιχειακού σιδήρου και εύρεση ρυθμού αντίδρασης

Τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με χρήση στοιχειακού σιδήρου, φαίνονται στα γραφήματα που ακολουθούν.



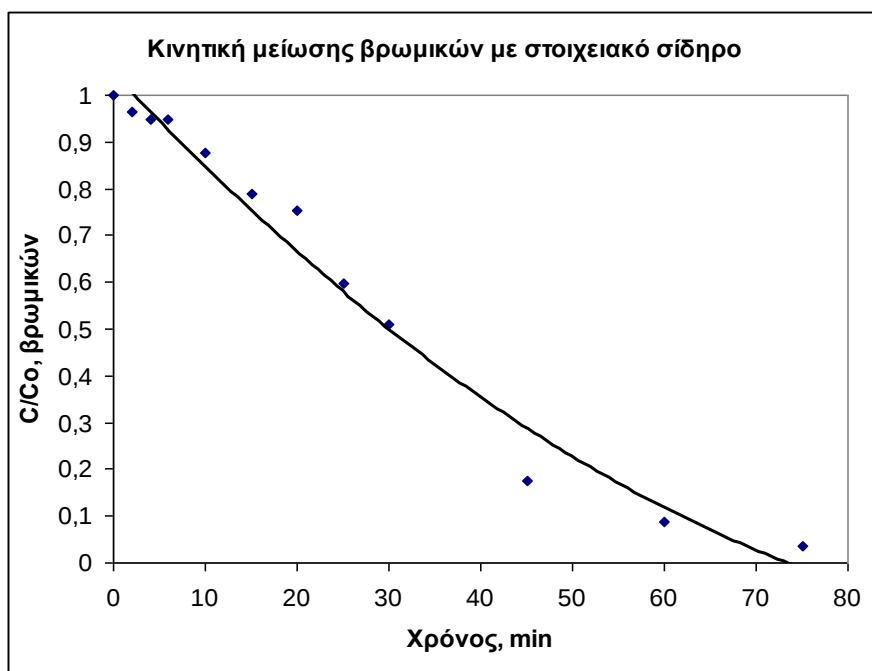
Σχήμα 4.1: Κινητική μείωσης βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο
(Πείραμα 1: $m \text{ Fe}^0=0,15 \text{ gr}$, $\text{BrO}_3^-=52 \text{ }\mu\text{g/l}$, $\text{pH}=8$, $\text{rpm}=250$, $T=28\pm1 \text{ }^\circ\text{C}$)

Στο **Σχήμα 4.1** φαίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 45 λεπτών περίπου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 1.



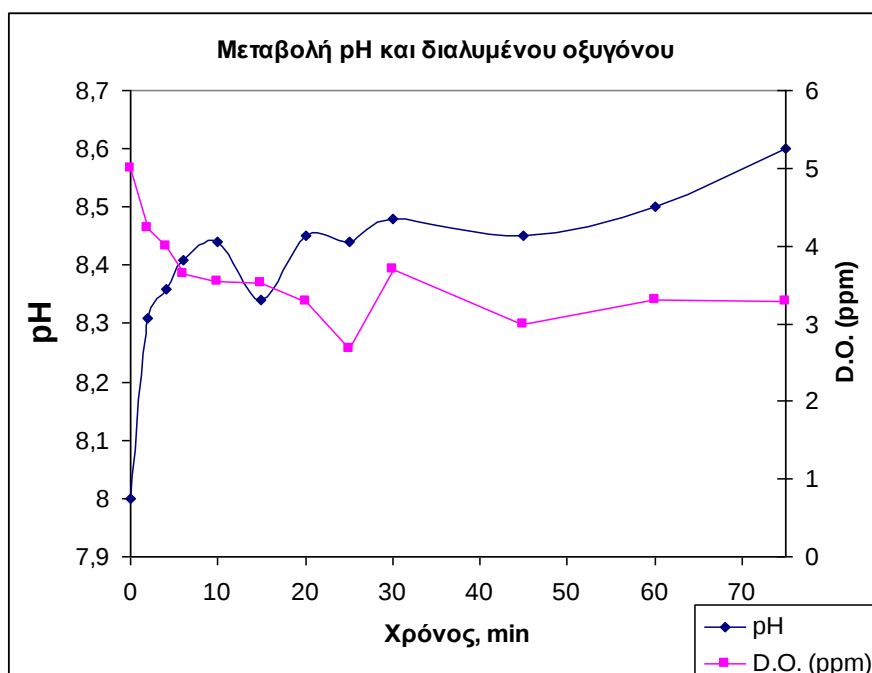
Σχήμα 4.2: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου ($\text{pH}=8$, $\text{DO}=5 \text{ mg/l}$)

Στο **Σχήμα 4.2** δίνεται η μεταβολή του pH και του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Το pH διαγράφει μία ανοδική τάση με την πάροδο του χρόνου, από την τιμή του 8 στην τιμή του 8,8. Η αύξηση του pH οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο κατά τον οποίο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται με τον χρόνο, από την αρχική τιμή των 5 mg/lt στην τιμή των 2 mg/lit. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην δέσμευσή του από τον σίδηρο ο οποίος οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια του σιδήρου. Από το σχήμα φαίνεται πως η δεδομένη ποσότητα σιδήρου οξειδώνεται ολοκληρωτικά περίπου στα 30 λεπτά, όπου και σταθεροποιείται η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου.



Σχήμα 4.3: Κινητική μείωσης βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο
(Πείραμα 2: $m \text{ Fe}^0=0,06 \text{ gr}$, $\text{BrO}_3^-=57 \text{ }\mu\text{g/l}$, $\text{pH}=8$, $\text{rpm}=250$, $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

Στο **Σχήμα 4.3** φαίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 70 λεπτών περίπου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 2. Συγκριτικά με το Πείραμα 1, απαιτήθηκε μεγαλύτερος χρόνος για την ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών, γεγονός που οφείλεται στην μικρότερη ποσότητα στοιχειακού σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 4.4: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου ($\text{pH}=8$, $\text{DO}=5 \text{ mg/l}$)

Στο **Σχήμα 4.4** δίνεται η μεταβολή του pH και του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Το pH διαγράφει μία ανοδική τάση με την πάροδο του χρόνου, από την τιμή του 8 στην τιμή του 8,6. Η αύξηση του pH οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο κατά τον οποίο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται με τον χρόνο, από την αρχική τιμή των 5 mg/lt στην τιμή των 3 mg/l. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην δέσμευσή του από τον σίδηρο ο οποίος οξειδώνεται σχηματίζοντας οξειδία του σιδήρου. Από το σχήμα φαίνεται πως η δεδομένη ποσότητα σιδήρου οξειδώνεται ολοκληρωτικά περίπου στα 20 λεπτά, όπου και σταθεροποιείται η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου.

Για το 2^ο πείραμα έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί είτε με την μέθοδο ολοκλήρωσης, είτε με την διαφορική μέθοδο. Και οι δύο μέθοδοι εξετάστηκαν για την σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού, όμως εδώ δίνεται μόνο η μέθοδος ολοκλήρωσης καθώς η διαφορική μέθοδος δεν έδωσε ικανοποιητικές προσεγγίσεις στα πειραματικά αποτελέσματα. Η εφαρμογή της διαφορικής μεθόδου δίνεται στο παράρτημα.

Μέθοδος ολοκλήρωσης

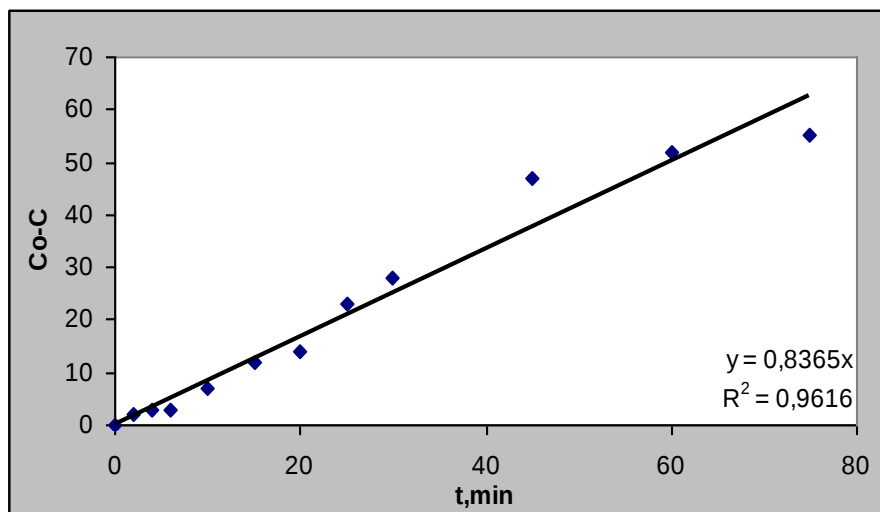
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, σημαίνει πως ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση των αντιδρώντων. Για μια συγκέντρωση μηδενικής τάξης με αντιδρών μίγμα σταθερής πυκνότητας ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_0 \quad (4.1)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$C - C_0 = -k_0 * t$$

Όπου C η συγκέντρωση του αντιδρώντος και k_0 η κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα μιας αντίδρασης μηδενικής τάξης είναι ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος ελαττώνεται γραμμικά με το χρόνο. Για την εφαρμογή της μεθόδου ολοκλήρωσης ολοκληρώνεται η εξίσωση (4.1) και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 4.5: Αντίδραση μηδενικής τάξης (Πείραμα 2)

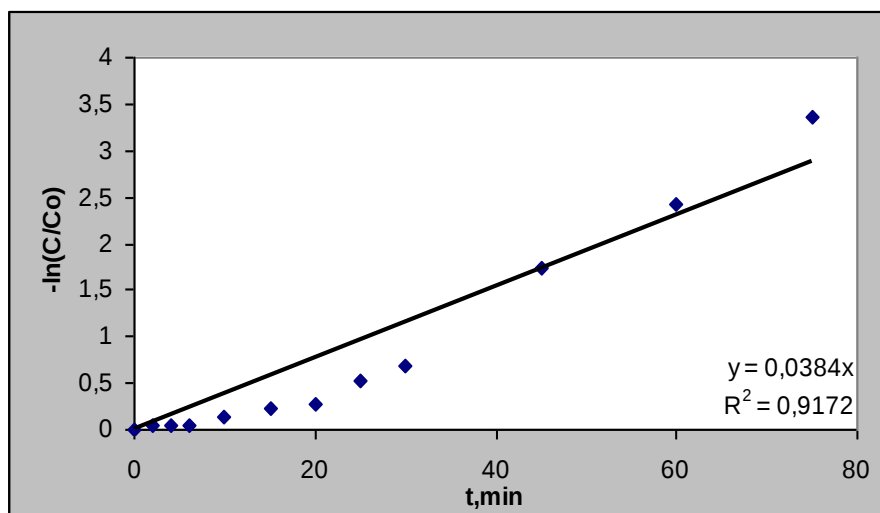
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (4.2)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_1 t$$

Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (4.2) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 4.6: Αντίδραση πρώτης τάξης (Πείραμα 2)

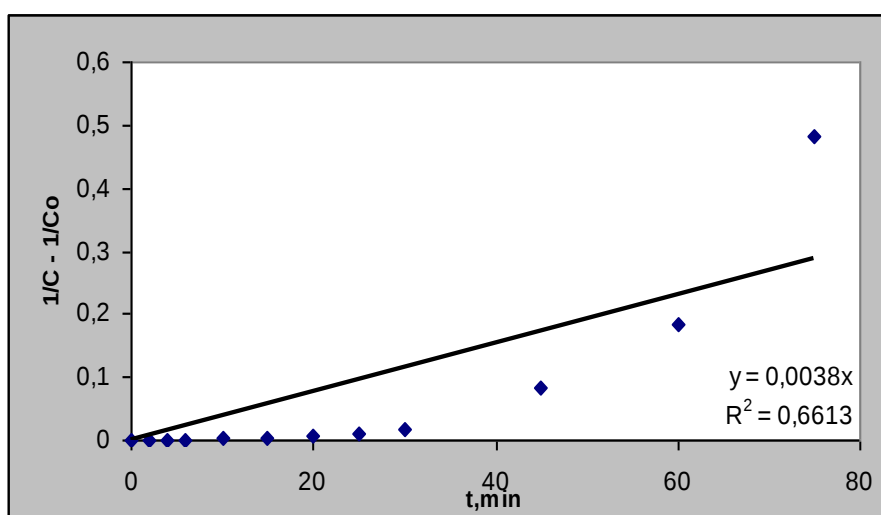
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι δεύτερης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (4.3)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

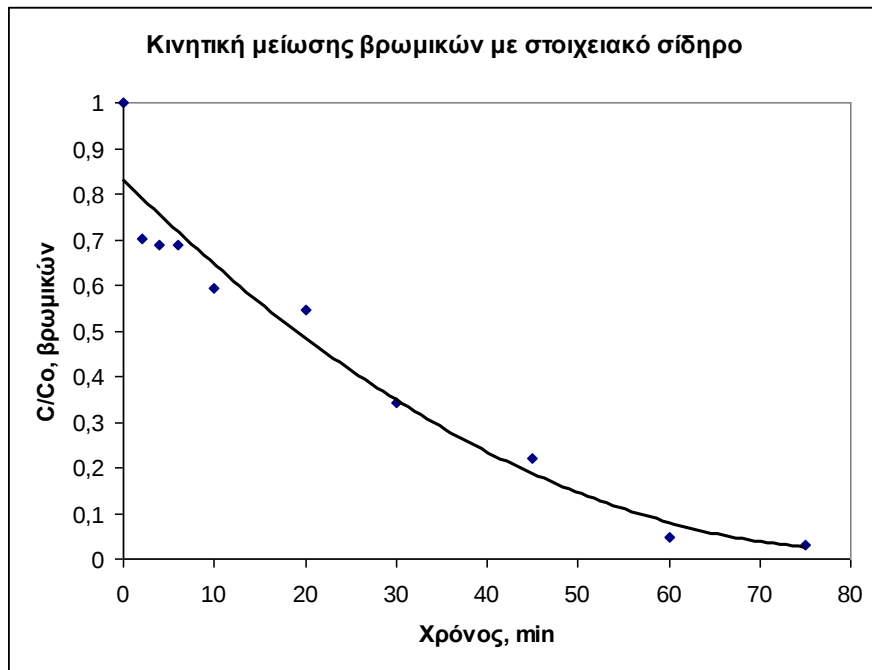
$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$$

Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (4.3) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



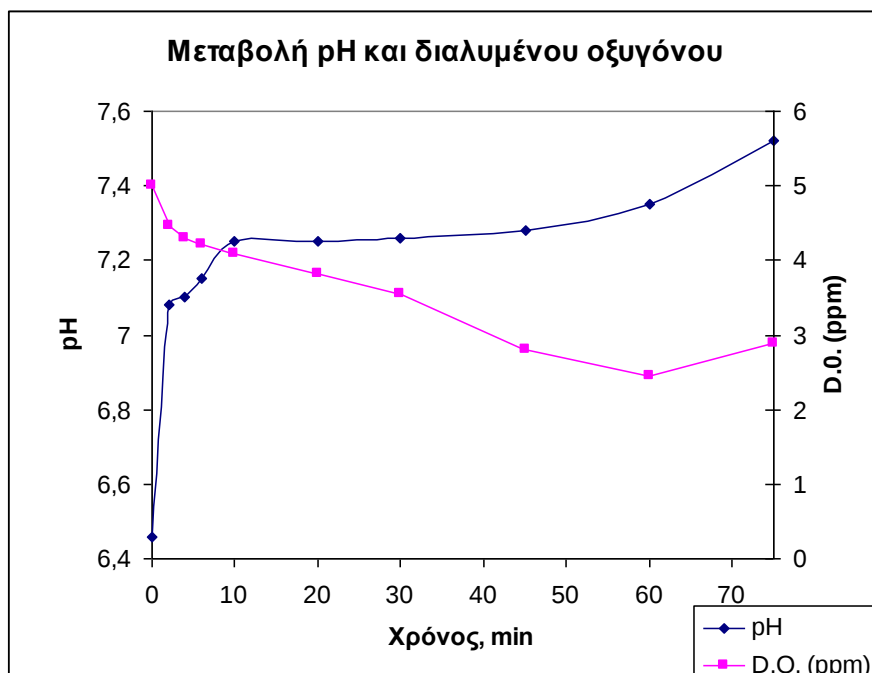
Σχήμα 4.7: Αντίδραση δεύτερης τάξης (Πείραμα 2)

Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις, είναι φανερό πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό μηδενικής τάξης. Η εξίσωση μηδενικής τάξης δηλαδή συμφωνεί περισσότερο με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_0 δίνεται από την κλίση της ευθείας του **Σχήματος 4.5** και είναι ίση με $0,8365 \mu\text{g}/\text{lt} \cdot \text{min}$. Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες [3], ο ρυθμός μείωσης των βρωμικών από διάφορους τύπους στοιχειακού σιδήρου, βρέθηκε πως περιγράφεται από ένα κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης. Οι κινητικές σταθερές του συγκεκριμένου μοντέλου κυμαίνονταν στο εύρος $0,042 \text{ min}^{-1}$ έως $1,456 \text{ min}^{-1}$, ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο τύπο στοιχειακού σιδήρου και τις αρχικές συνθήκες του πειράματος.



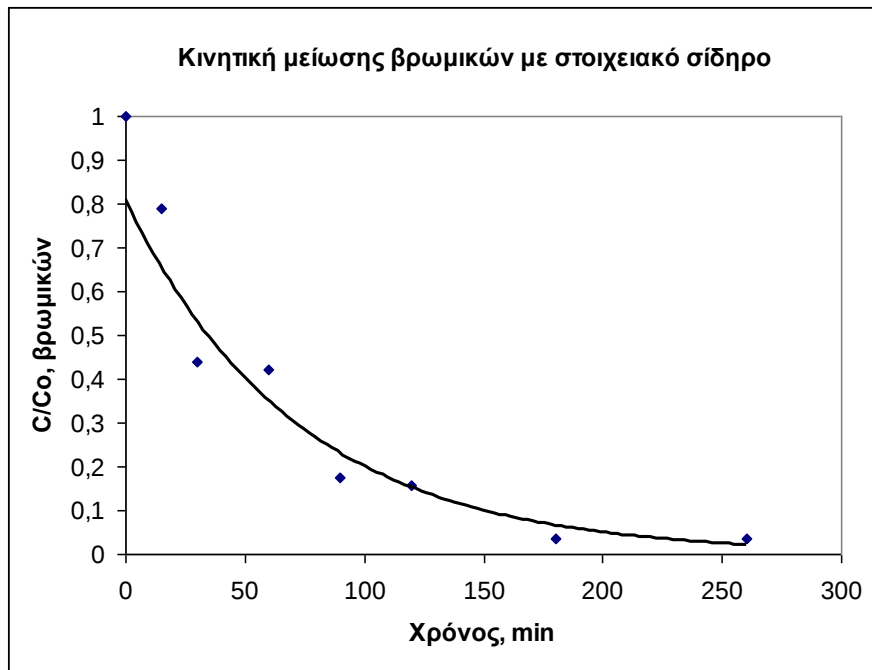
Σχήμα 4.8: Κινητική μείωσης βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο
(Πείραμα 3: $m \text{ Fe}^0=0,06 \text{ gr}$, $\text{BrO}_3^-=64 \text{ }\mu\text{g/l}$, $\text{pH}=6,46$, $\text{rpm}=250$, $T=24\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

Στο **Σχήμα 4.8** φαίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 60 λεπτών περίπου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 3. Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο. Η μείωση του pH από 8 σε 6,5 δεν φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά την κινητική απομάκρυνσης βρωμικών.



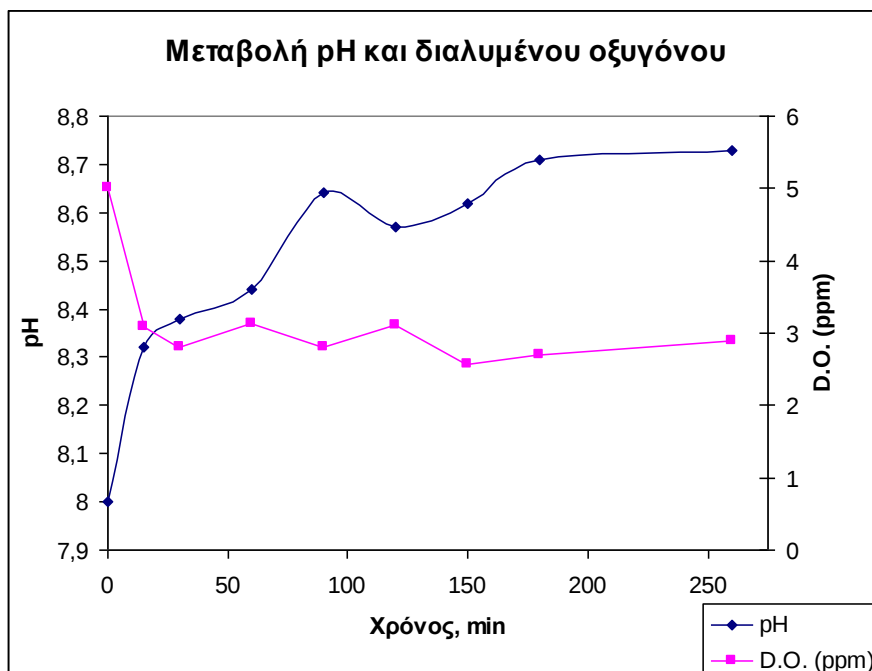
Σχήμα 4.9: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου ($\text{pH}=6,46$, $\text{DO}=5 \text{ mg/l}$)

Στο **Σχήμα 4.9** δίνεται η μεταβολή του pH και του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Το pH διαγράφει μία ανοδική τάση με την πάροδο του χρόνου, από την τιμή του 6,46 στην τιμή του 7,5. Η αύξηση του pH οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο κατά τον οποίο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται με τον χρόνο, από την αρχική τιμή των 5 mg/lt στην τιμή των 2,5 mg/l. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην δέσμευσή του από τον σίδηρο ο οποίος οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια του σιδήρου.



Σχήμα 4.10: Κινητική μείωσης βρωμικών με στοιχειακό σίδηρο
(Πείραμα 4: $m \text{ Fe}^0=0,06 \text{ gr}$, $\text{BrO}_3^-=57 \text{ }\mu\text{g/l}$, $\text{pH}=8$, $\text{rpm}=100$, $T=25\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

Στο **Σχήμα 4.10** φαίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 180 λεπτών περίπου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 4. Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στην απομάκρυνση των βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο. Η μείωση του ρυθμού ανάδευσης από 250 σε 100 rpm επηρεάζει σημαντικά την κινητική απομάκρυνσης βρωμικών, αυξάνοντας τον χρόνο απομάκρυνσης των βρωμικών από 1 σε 3 ώρες.

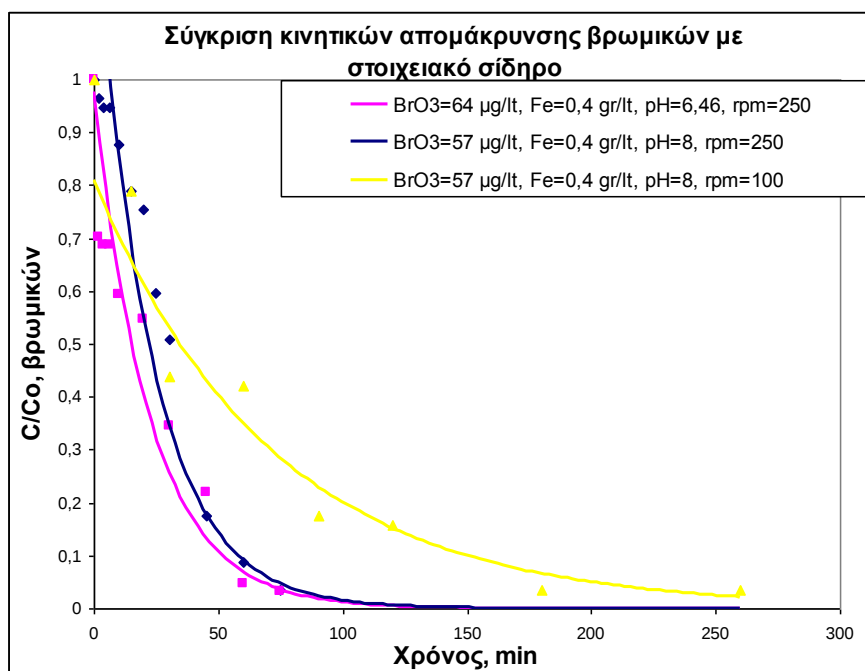


Σχήμα 4.11: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου ($\text{pH}=8$, $\text{DO}=5 \text{ mg/l}$)

“Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών για την απομάκρυνση βρωμικών ιόντων από το νερό”
Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Στο **Σχήμα 4.11** δίνεται η μεταβολή του pH και του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Το pH διαγράφει μία ανοδική τάση με την πάροδο του χρόνου, από την τιμή του 8 στην τιμή του 8,7. Η αύξηση του pH οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο κατά τον οποίο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται με τον χρόνο, από την αρχική τιμή των 5 mg/lt στην τιμή των 3 mg/l. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην δέσμευσή του από τον σίδηρο ο οποίος οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια του σιδήρου.

Για το 4^ο πείραμα έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση έγινε με τον ίδιο τρόπο που δίνεται στο πείραμα 2. Από την μέθοδο ολοκλήρωσης προέκυψε πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης. Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_1 υπολογίστηκε ίση με $0,0152 \text{ min}^{-1}$.



Σχήμα 4.12: Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης με στοιχειακό σίδηρο

Στο **Σχήμα 4.12** συγκρίνονται οι κινητικές απομάκρυνσης βρωμικών των πειραμάτων 2, 3 και 4. Διακρίνεται η αρνητική επίδραση της μείωσης του ρυθμού ανάδευσης στην κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών η οποία συμβολίζεται με το κίτρινο χρώμα και εκφράζει τα αποτελέσματα του Πειράματος 4. Η κινητική απομάκρυνσης η οποία προέκυψε κατά την μείωση του pH από 8 σε 6,5 συμβολίζεται με το μωβ χρώμα και είναι οριακά ταχύτερη από την κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών για pH ίσο με 8 η οποία συμβολίζεται με το μπλε χρώμα.

Στα πειράματα 1 και 2 μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του στοιχειακού σιδήρου στην κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών. Από το πείραμα 1 κιόλας, στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν 0,15 gr στοιχειακού σιδήρου σε κάθε κωνική φιάλη, τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά ως προς την μείωση των βρωμικών, τα οποία εξουδετερώνονται σχεδόν ολοκληρωτικά σε χρονικό διάστημα 45 περίπου λεπτών (**Σχήμα 4.1**), ενώ στο πείραμα 2, στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν 0,06 gr στοιχειακού σιδήρου σε κάθε κωνική φιάλη, τα βρωμικά εξουδετερώθηκαν σε χρονικό διάστημα 60 περίπου λεπτών (**Σχήμα 4.3**). Παρατηρείται δηλαδή πως για μία μικρότερη ποσότητα στοιχειακού σιδήρου στο πείραμα 2, ο χρόνος απομάκρυνσης των βρωμικών είναι αρκετά κοντά στον χρόνο απομάκρυνσης των βρωμικών του πειράματος 1. Με γνώμονα το κόστος το οποίο ελαχιστοποιείται στο πείραμα 2 (αφού χρησιμοποιείται λιγότερος σίδηρος) και σε συνδυασμό με το ότι η κινητική του είναι παρόμοια με αυτήν του πειράματος 1, επιλέγεται η ποσότητα των 0,06 gr στοιχειακού σιδήρου για τα επόμενα κινητικά πειράματα. Επίσης με βάση τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 2, έγινε ο σχεδιασμός της στήλης με στοιχειακό σίδηρο.

Εφαρμόζοντας τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού από την βιβλιογραφία και σύμφωνα με την μέθοδο ολοκλήρωσης, τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 2 εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό μηδενικής τάξης (**Σχήμα 4.5**), με κινητικής σταθεράς k_0 ίση με $0,8365 \text{ } \mu\text{g/l} \cdot \text{min}$, κάτι που σημαίνει πως ο ρυθμός μείωσης των βρωμικών είναι ανεξάρτητος από την αρχική συγκέντρωσή τους στο νερό. Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες [3], ο ρυθμός μείωσης των βρωμικών από διάφορους τύπους στοιχειακού σιδήρου, βρέθηκε πως περιγράφεται από ένα κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης. Οι κινητικές σταθερές του συγκεκριμένου μοντέλου κυμαίνονταν στο εύρος $0,042 \text{ min}^{-1}$ έως $1,456 \text{ min}^{-1}$, ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο τύπο στοιχειακού σιδήρου και τις αρχικές συνθήκες του πειράματος. Ωστόσο τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 4 κατά τα οποία ελαττώθηκε ο ρυθμός ανάδευσης σε 100 rpm, έδωσαν μια κινητική που περιγράφεται από τον μηχανισμό πρώτης τάξης με κινητική σταθερά k_1 ίση με $0,0152 \text{ min}^{-1}$.

Στα πειράματα 1, 2, 3 και 4 παρατηρήθηκε αύξηση του pH με την πάροδο του χρόνου και μείωση του διαλυμένου οξυγόνου (**Σχήματα 4.2, 4.4, 4.9 και 4.11 αντίστοιχα**). Η αύξηση του pH με την πάροδο του χρόνου είναι αναμενόμενη, αφού στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Εν τούτοις, η μέγιστη τιμή που παρατηρείται στο pH σε κάθε σετ πειραμάτων, δεν υπερβαίνει την τιμή 9,5 που είναι το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το pH του πόσιμου νερού σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001 [25]. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην οξείδωση του σιδήρου ο οποίος δεσμεύει το ελεύθερο οξυγόνο. Η συμπεριφορά του pH καθώς και του διαλυμένου οξυγόνου είναι η ίδια για όλα τα πειράματα που έλαβαν χώρα χρησιμοποιώντας στοιχειακό σίδηρο (**Πειράματα 1, 2, 3, 4**) και ρινίσματα σιδήρου (**Πειράματα 5, 6, 7, 8**).

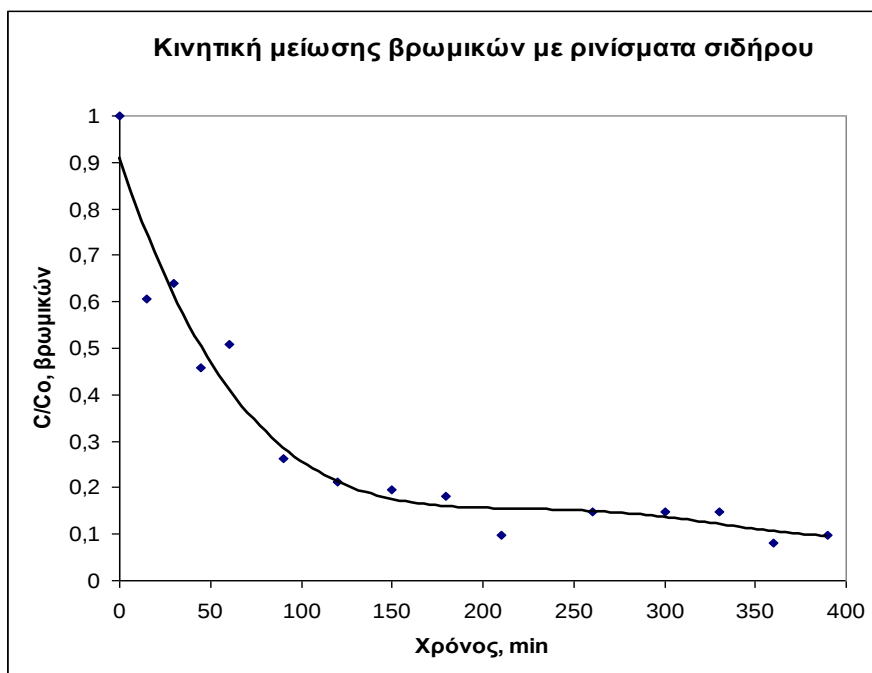
Στο πείραμα 3 μελετήθηκε η επίδραση του pH του διαλύματος στην απομάκρυνση βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο. Για pH ίσο με 6,5 η κινητική μείωσης των βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο δεν επέδειξε κάποια σημαντική διαφοροποίηση (**Σχήμα 4.8**). Παρότι για μικρότερα pH η διαλυτοποίηση του σιδήρου στο νερό ευνοείται και θα αναμενόταν μία ταχύτερη κινητική μείωσης των βρωμικών, (*αφού σχηματίζεται περισσότερος διαλυτός σίδηρος*) κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στον βαθμό που αναμενόταν. Το παραπάνω οφείλεται στην εξαιρετικά μικρή διάμετρο σωματιδίων του στοιχειακού σιδήρου (<150 μm) η οποία ευνοεί την τέλεια μεταφορά μάζας του στο νερό, χωρίς να χρειάζεται η μείωση του pH για να γίνει κάτι τέτοιο.

Στο πείραμα 4 μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στην απομάκρυνση βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο. Για έναν μικρότερο ρυθμό ανάδευσης ίσο με 100 στροφές ανά λεπτό (rpm), η κινητική μείωσης των βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο διαφοροποιήθηκε σημαντικά από την κινητική του πειράματος 2 στο οποίο ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 250 στροφές ανά λεπτό (rpm). Πιο συγκεκριμένα, για ρυθμό ανάδευσης ίσο με 100 στροφές ανά λεπτό (rpm) (**Σχήμα 4.10**) παρατηρείται πλήρης απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων σε περίπου 3 ώρες, όταν για ρυθμό ανάδευσης ίσο με 250 στροφές ανά λεπτό (rpm) (**Σχήμα 4.3**), η πλήρης απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων πραγματοποιείται σε μία ώρα. Η εντονότερη ανάδευση που δημιουργείται δηλαδή, ευνοεί την καλύτερη μεταφορά μάζας του στοιχειακού

σιδήρου στο νερό, με αποτέλεσμα την ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε μικρότερο χρόνο.

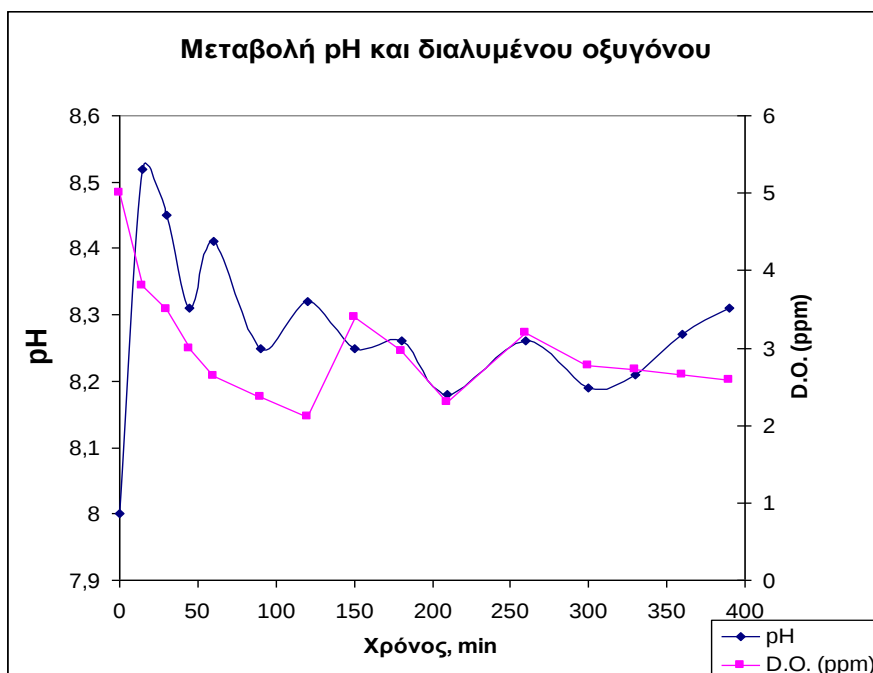
4.1.2 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση ρινισμάτων σιδήρου και εύρεση ρυθμού αντίδρασης

Τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με χρήση ρινισμάτων σιδήρου, φαίνονται στα γραφήματα που ακολουθούν.



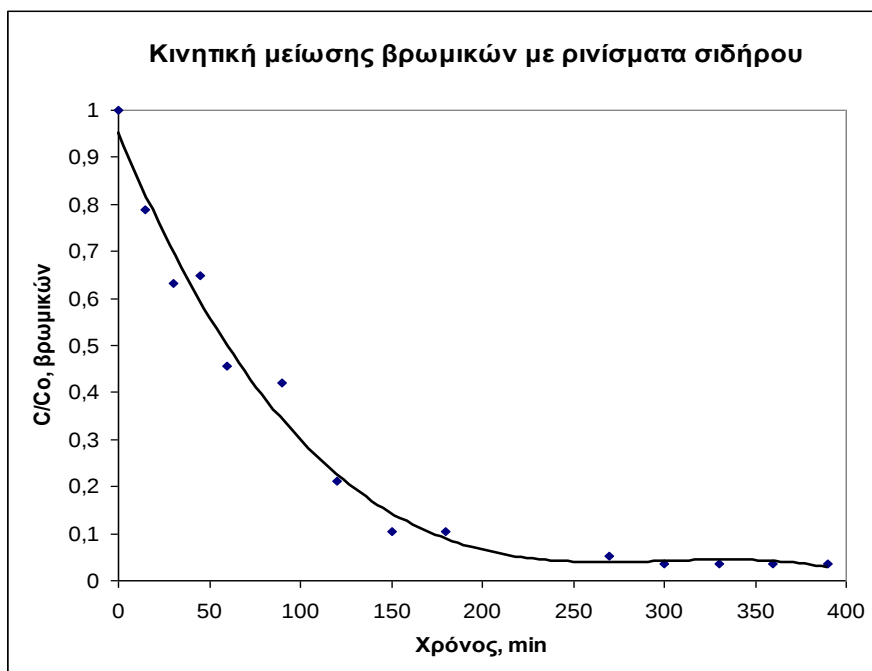
Σχήμα 4.13: Κινητική μείωσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου
(Πείραμα 5: m Fe=0,3 gr, BrO₃⁻=61 μg/l, pH=8, rpm=250, T=25±1 °C)

Στο **Σχήμα 4.13** φαίνεται πως δεν επιτυγχάνεται ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών ούτε σε χρονικό διάστημα 6 ωρών, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 5. Ωστόσο η συγκέντρωση των βρωμικών, είναι χαμηλότερη του ορίου των 10 μg/lt μετά το πέρας των 6 ωρών.



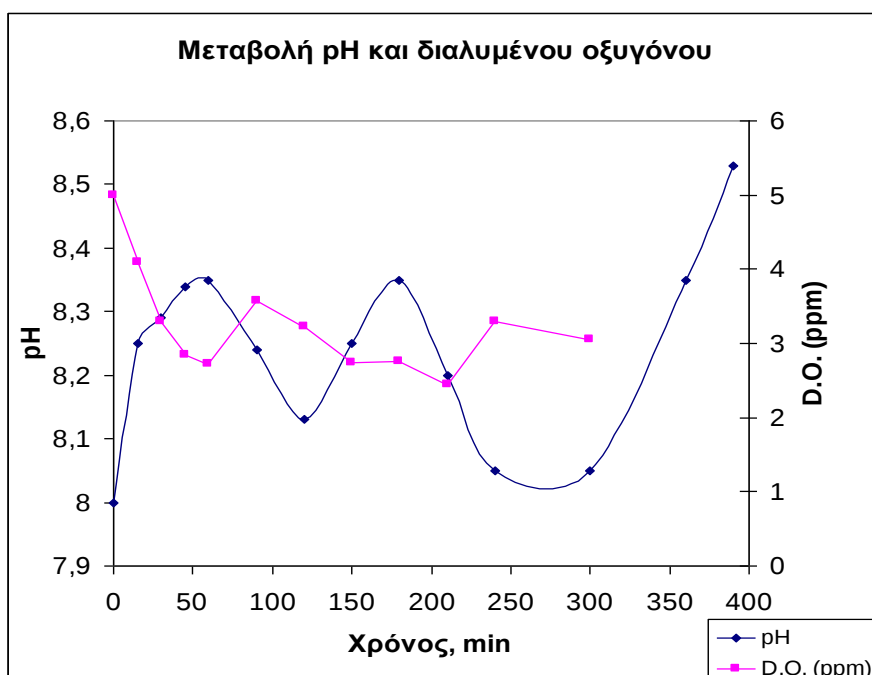
Σχήμα 4.14: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)

Στο **Σχήμα 4.14** δίνεται η μεταβολή του pH και του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Το pH διαγράφει μία ανοδική τάση με την πάροδο του χρόνου, από την τιμή του 8 στην τιμή του 8,55. Η αύξηση του pH οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο κατά τον οποίο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται με τον χρόνο, από την αρχική τιμή των 5 mg/lt στην τιμή των 2 mg/lit. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην δέσμευσή του από τον σίδηρο ο οποίος οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια του σιδήρου.



Σχήμα 4.15: Κινητική μείωσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου
(Πείραμα 6: $m \text{ Fe}=0,35 \text{ gr}$, $\text{BrO}_3^-=57 \text{ } \mu\text{g/l}$, $\text{pH}=8$, $\text{rpm}=250$, $T=26\pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Στο **Σχήμα 4.15** φαίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 5 ωρών περίπου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 6. Η ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών συγκρινόμενη με αυτή του **Σχήματος 4.13**, οφείλεται στην μεγαλύτερη ποσότητα ρινισμάτων που χρησιμοποιήθηκε στο Πείραμα 6.



Σχήμα 4.16: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου ($\text{pH}=8$, $\text{DO}=5 \text{ mg/l}$)

Στο **Σχήμα 4.16** δίνεται η μεταβολή του pH και του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Το pH διαγράφει μία ανοδική τάση με την πάροδο του χρόνου, από την τιμή του 8 στην τιμή του 8,55. Η αύξηση του pH οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο κατά τον οποίο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται με τον χρόνο, από την αρχική τιμή των 5 mg/lt στην τιμή των 2 mg/l. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην δέσμευσή του από τον σίδηρο ο οποίος οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια του σιδήρου.

Για το 6^ο πείραμα έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί είτε με την μέθοδο ολοκλήρωσης, είτε με την διαφορική μέθοδο. Και οι δύο μέθοδοι εξετάστηκαν για την σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η εφαρμογή της διαφορικής μεθόδου δίνεται στο παράρτημα.

Μέθοδος ολοκλήρωσης

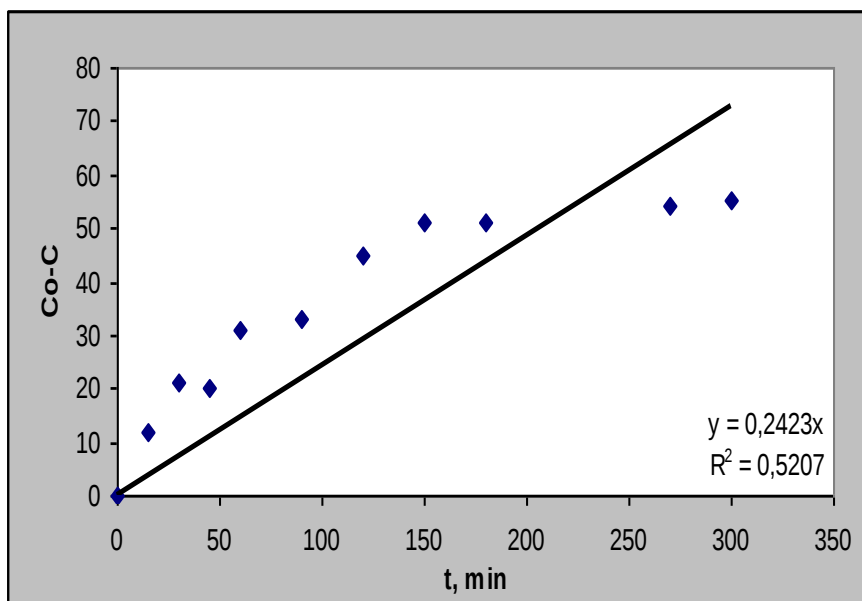
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_0 \quad (4.1)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$C - C_0 = -k_0 * t$$

Για την εφαρμογή της μεθόδου ολοκλήρωσης ολοκληρώνεται η εξίσωση **(4.1)** και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 4.17: Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 6)

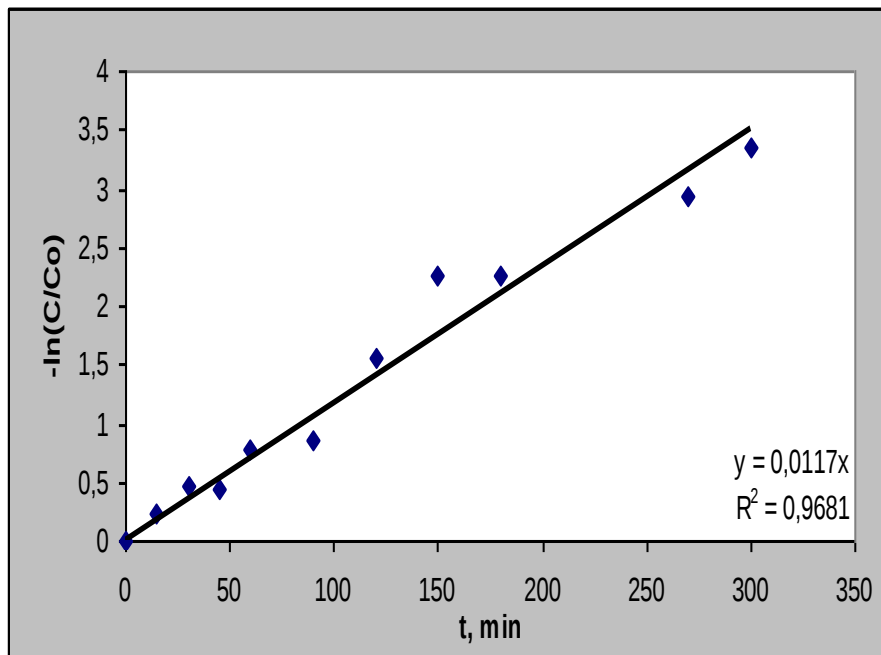
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (4.2)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_1 t$$

Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (4.2) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 4.18: Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 6)

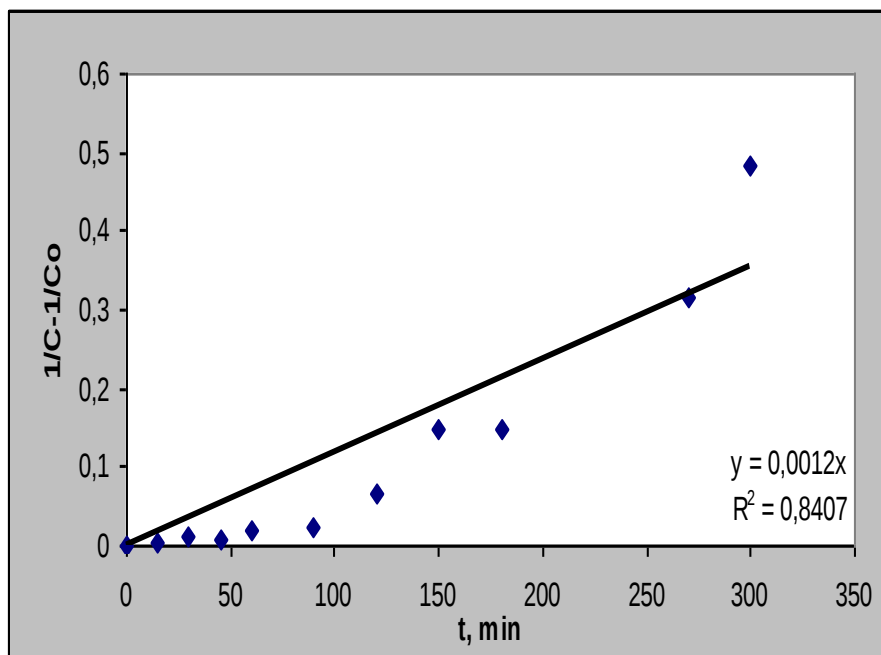
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι δεύτερης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (4.3)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

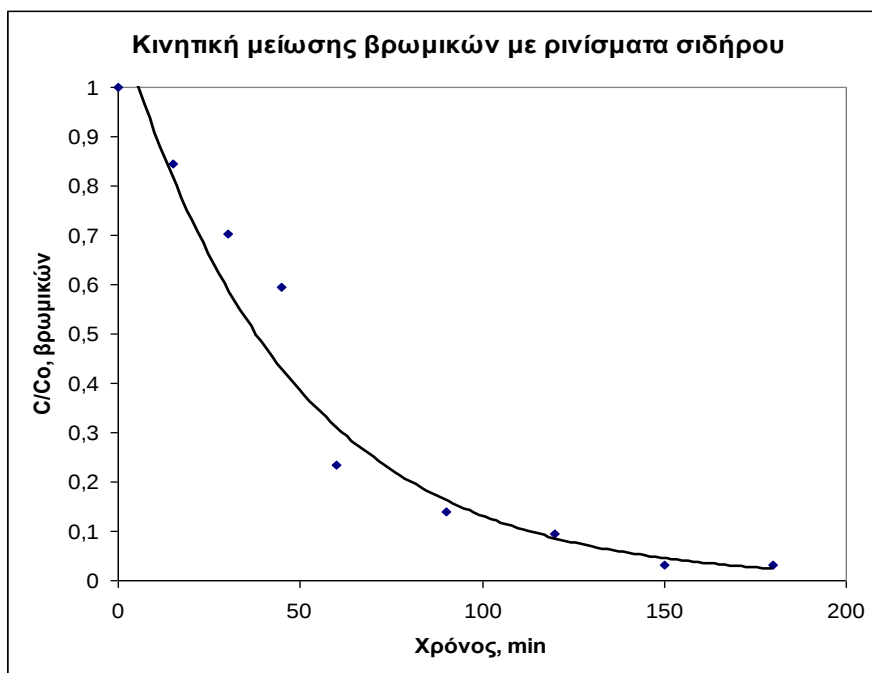
$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$$

Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (4.3) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



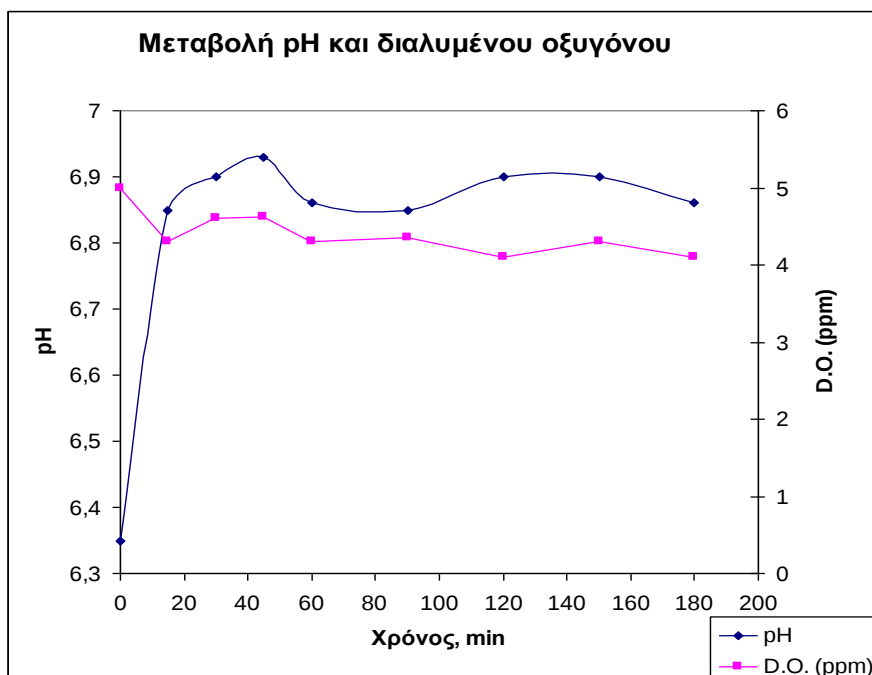
Σχήμα 4.19: Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 6)

Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις, είναι φανερό πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης. Η εξίσωση πρώτης τάξης δηλαδή συμφωνεί περισσότερο με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_1 δίνεται από την κλίση της ευθείας του **Σχήματος 4.18** και είναι ίση με $0,0117 \text{ min}^{-1}$. Και η διαφορική μέθοδος συνηγορεί στο ίδιο συμπέρασμα, με την μέθοδο ολοκλήρωσης όμως να δίνει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες [3], ο ρυθμός μείωσης των βρωμικών από διάφορους τύπους στοιχειακού σιδήρου, βρέθηκε πως περιγράφεται από ένα κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης. Οι κινητικές σταθερές του συγκεκριμένου μοντέλου κυμαίνονταν στο εύρος $0,042 \text{ min}^{-1}$ έως $1,456 \text{ min}^{-1}$, ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο τύπο στοιχειακού σιδήρου και τις αρχικές συνθήκες του πειράματος. Συγκριτικά δηλαδή, ο στοιχειακός σίδηρος έχει εμφανώς καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση των βρωμικών, γεγονός που αποτυπώνεται και στις κινητικές σταθερές.



Σχήμα 4.20: Κινητική μείωσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου
(Πείραμα 7: $m \text{ Fe}=0,35 \text{ gr}$, $\text{BrO}_3^-=64 \mu\text{g/l}$, $\text{pH}=6,35$, $\text{rpm}=250$, $T=21\pm 1^\circ\text{C}$)

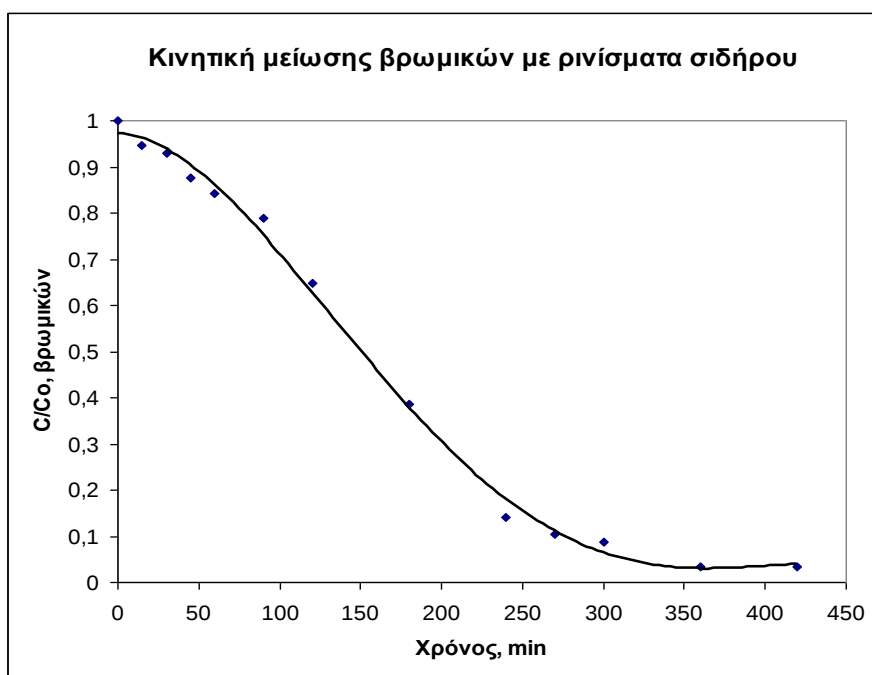
Στο **Σχήμα 4.20** φαίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 180 λεπτών περίπου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 7. Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο. Η μείωση του pH από 8 σε 6,35 επηρεάζει θετικά την κινητική απομάκρυνσης βρωμικών, μειώνοντας τον χρόνο απομάκρυνσης των βρωμικών από 5 σε 3 ώρες.



Σχήμα 4.21: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου ($\text{pH}=6,35$, $\text{DO}=5 \text{ mg/l}$)

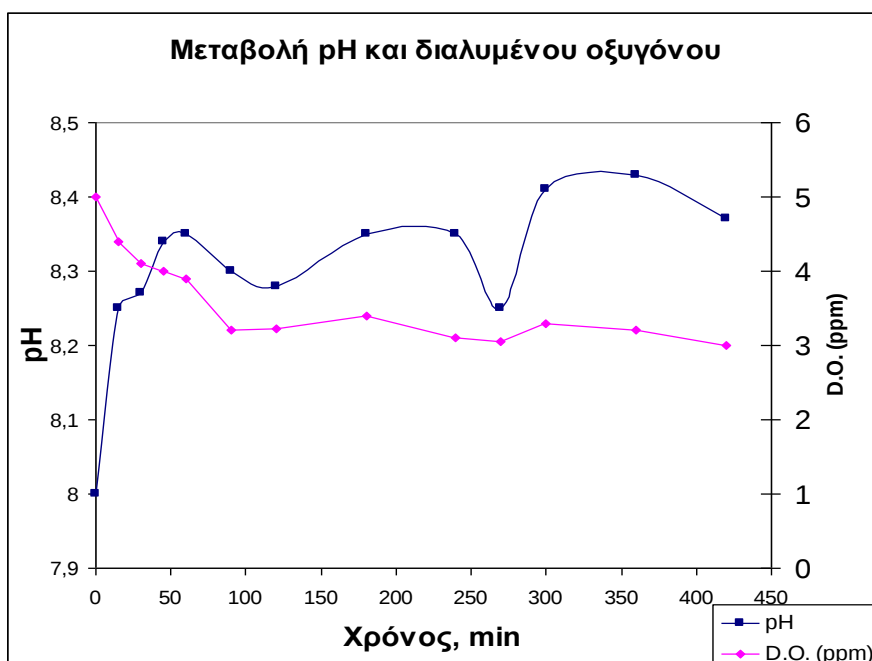
Στο **Σχήμα 4.21** δίνεται η μεταβολή του pH και του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Το pH διαγράφει μία ανοδική τάση με την πάροδο του χρόνου, από την τιμή του 6,35 στην τιμή του 6,95. Η αύξηση του pH οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο κατά τον οποίο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται με τον χρόνο, από την αρχική τιμή των 5 mg/lt στην τιμή των 4 mg/l. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην δέσμευσή του από τον σίδηρο ο οποίος οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια του σιδήρου.

Για το 7^ο πείραμα έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση έγινε με τον ίδιο τρόπο που δίνεται στο πείραμα 6. Από την μέθοδο ολοκλήρωσης προέκυψε πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης. Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_1 υπολογίστηκε ίση με $0,0205 \text{ min}^{-1}$.



Σχήμα 4.22: Κινητική μείωσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου
(Πείραμα 8: m Fe=0,35 gr, BrO₃⁻=57 μg/l, pH=8, rpm=100, T=20±1 °C)

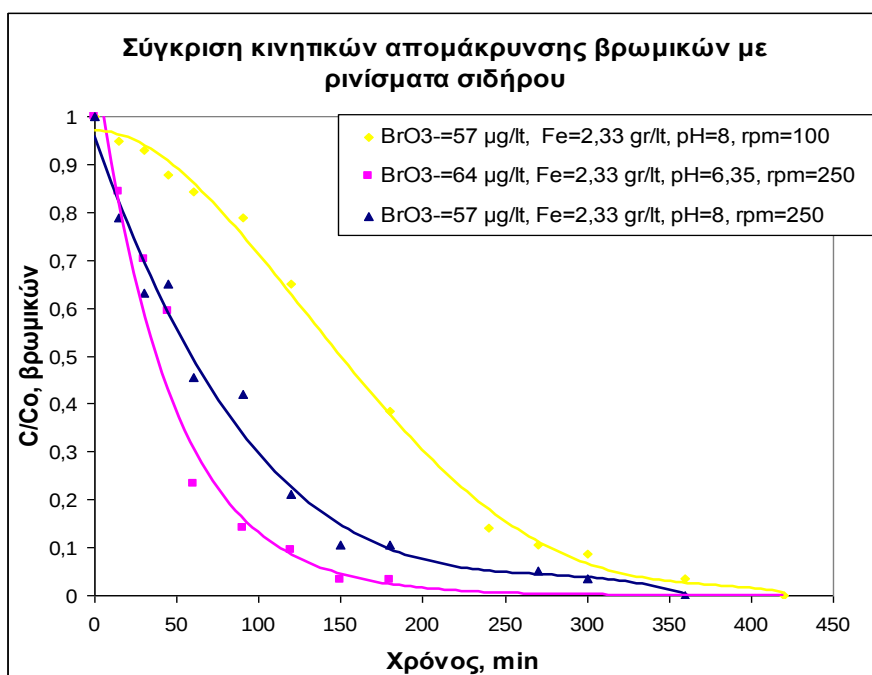
Στο **Σχήμα 4.22** φαίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 6 ωρών περίπου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 8. Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στην απομάκρυνση των βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο. Η μείωση του ρυθμού ανάδευσης από 250 σε 100 rpm επηρεάζει αρνητικά την κινητική απομάκρυνσης βρωμικών, αυξάνοντας τον χρόνο απομάκρυνσης των βρωμικών από 5 σε 6 ώρες.



Σχήμα 4.23: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)

Στο **Σχήμα 4.23** δίνεται η μεταβολή του pH και του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Το pH διαγράφει μία ανοδική τάση με την πάροδο του χρόνου, από την τιμή του 8 στην τιμή του 8,45. Η αύξηση του pH οφείλεται στον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον σίδηρο κατά τον οποίο καταναλώνονται ιόντα υδρογόνου (*Αντιδράσεις (α) έως (ζ)*). Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται με τον χρόνο, από την αρχική τιμή των 5 mg/lt στην τιμή των 3 mg/lit. Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται στην δέσμευσή του από τον σίδηρο ο οποίος οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια του σιδήρου.

Για το 8^ο πείραμα έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση έγινε με τον ίδιο τρόπο που δίνεται στο πείραμα 6. Από την μέθοδο ολοκλήρωσης προέκυψε πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης. Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_1 υπολογίστηκε ίση με $0,008 \text{ min}^{-1}$.



Σχήμα 4.24: Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου

Στο **Σχήμα 4.24** συγκρίνονται οι κινητικές απομάκρυνσης βρωμικών των πειραμάτων 6, 7 και 8. Διακρίνεται η αρνητική επίδραση της μείωσης του ρυθμού ανάδευσης στην κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών η οποία συμβολίζεται με το κίτρινο χρώμα και εκφράζει τα αποτελέσματα του Πειράματος 8. Η κινητική απομάκρυνσης η οποία προέκυψε κατά την μείωση του pH από 8 σε 6,5 συμβολίζεται με το μωβ χρώμα και είναι εμφανώς ταχύτερη από την κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών για pH ίσο με 8 η οποία συμβολίζεται με το μπλε χρώμα.

Στα πειράματα 5 και 6 μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας των ρινισμάτων σιδήρου στην κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών. Στο πείραμα 5 χρησιμοποιήθηκαν 0,30 gr ρινισμάτων σιδήρου σε κάθε κωνική φιάλη και όπως φαίνεται από την κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών (**Σχήμα 4.13**), αν και η συγκέντρωση των βρωμικών είναι μικρότερη από το όριο των 10 µg/l, εν τούτοις η παρουσία τους είναι εμφανής ακόμα και μετά από χρονικό διάστημα 6,5 περίπου ωρών. Σκοπεύοντας στην ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης των βρωμικών στο νερό, διενεργήθηκε νέο πείραμα με 0,35 gr ρινισμάτων σιδήρου σε κάθε κωνική φιάλη (**Πείραμα 6**). Από την κινητική απομάκρυνσης (**Σχήμα 4.15**) του πειράματος 6, φαίνεται πως τα βρωμικά εξουδετερώνονται σχεδόν ολοκληρωτικά σε χρονικό διάστημα 5 περίπου ωρών. Συνυπολογίζοντας την μεγαλύτερη και ταχύτερη

απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων στο πείραμα 6, επιλέγεται η ποσότητα των 0,35 gr ρινισμάτων σιδήρου για τα επόμενα κινητικά πειράματα. Επίσης με βάση τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 6, έγινε ο σχεδιασμός της στήλης με ρινίσματα σιδήρου.

Εφαρμόζοντας τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού από την βιβλιογραφία και σύμφωνα με την μέθοδο ολοκλήρωσης αλλά και την διαφορική μέθοδο, τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 6 εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης (*Σχήμα 4.18*), με την τιμή της κινητικής σταθεράς k_1 να είναι ίση με $0,0117 \text{ min}^{-1}$. Και η διαφορική μέθοδος συνηγορεί στο ίδιο συμπέρασμα, με την μέθοδο ολοκλήρωσης όμως να δίνει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.. Τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 7 στο οποίο μειώθηκε το αρχικό pH σε 6,35, εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης με την τιμή της κινητικής σταθεράς να είναι ίση με $0,0205 \text{ min}^{-1}$. Αντιθέτως στα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 8 κατά τα οποία ελαττώθηκε ο ρυθμός ανάδευσης, η κινητική σταθερά της απομάκρυνσης των βρωμικών μειώθηκε στην τιμή k_1 ίση με $0,008 \text{ min}^{-1}$. Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες [3], ο ρυθμός μείωσης των βρωμικών από διάφορους τύπους στοιχειακού σιδήρου, βρέθηκε πως περιγράφεται από ένα κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης. Οι κινητικές σταθερές του συγκεκριμένου μοντέλου κυμαίνονταν στο εύρος $0,042 \text{ min}^{-1}$ έως $1,456 \text{ min}^{-1}$, ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο τύπο στοιχειακού σιδήρου και τις αρχικές συνθήκες του πειράματος. Συγκριτικά δηλαδή, ο στοιχειακός σίδηρος έχει εμφανώς καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση των βρωμικών, γεγονός που αποτυπώνεται και στις κινητικές σταθερές

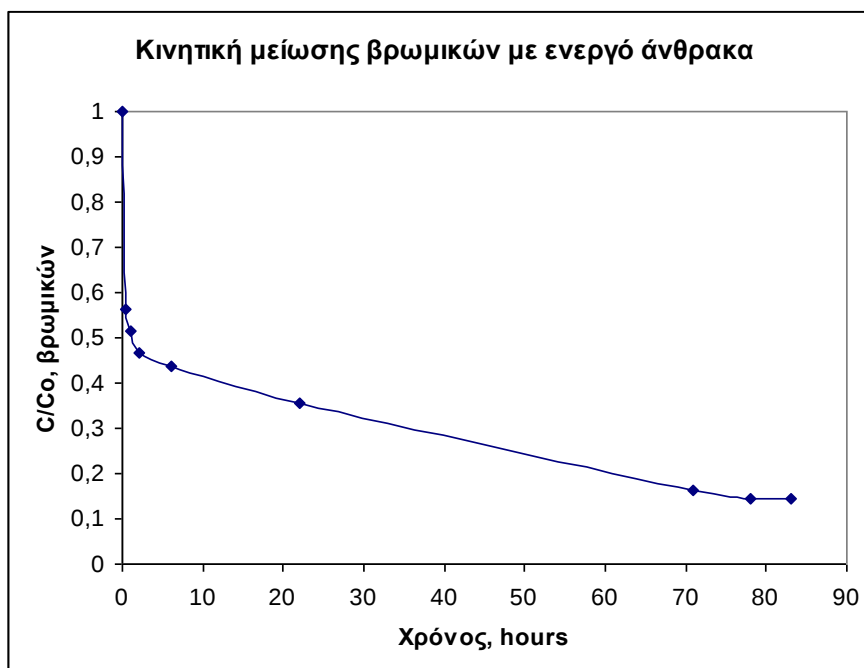
Και στην παρούσα έρευνα όμως, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του πειράματος 2 με τα αποτελέσματα του πειράματος 6, παρατηρείται η καλύτερη απόδοση του στοιχειακού σιδήρου ως προς την απομάκρυνση των βρωμικών, σε σχέση με τα ρινίσματα σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, 0,06 gr στοιχειακού σιδήρου ανάγουν περίπου 9 μg βρωμικών ιόντων σε μία ώρα ($60 \mu\text{g/l} * 150 \text{ ml}$) (*Σχήμα 4.3*), ενώ 0,35 gr ρινισμάτων σιδήρου ανάγουν 9 μg βρωμικών ιόντων σε πέντε ώρες (*Σχήμα 4.15*). Η καλύτερη απόδοση του στοιχειακού σιδήρου ως προς την απομάκρυνση των βρωμικών, οφείλεται αφενός στην υψηλή καθαρότητά του σε σίδηρο (99,5%) και αφετέρου στην εξαιρετικά μικρότερη διάμετρο σωματιδίων του ($<150 \mu\text{m}$), η οποία

ευνοεί την πολύ καλή μεταφορά μάζας του στο νερό σε σχέση με τα ρινίσματα σιδήρου, των οποίων το μέσο μέγεθος είναι περίπου 0,8 mm. Η ειδική επιφάνεια του στοιχειακού σιδήρου συνεπώς είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ρινισμάτων σιδήρου, προσδίδοντας στον στοιχειακό σίδηρο μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης βρωμικών.

Στο πείραμα 7 μελετήθηκε η επίδραση του pH του διαλύματος στην απομάκρυνση βρωμικών από ρινίσματα σιδήρου. Για pH ίσο με 6,35 η κινητική μείωσης των βρωμικών παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση (**Σχήμα 4.20**) σε σχέση με την κινητική μείωσης των βρωμικών του πειράματος 6 (**Σχήμα 4.15**) στο οποίο το pH του διαλύματος ήταν 8. Πιο συγκεκριμένα για pH ίσο με 6,35 παρατηρείται πλήρης απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων σε περίπου 3 ώρες, όταν η πλήρης απομάκρυνση των βρωμικών σε pH ίσο με 8, πραγματοποιείται σε 5 ώρες. Φαίνεται δηλαδή πως η μείωση του pH ευνοεί την απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων από ρινίσματα σιδήρου, συμπέρασμα που συμφωνεί και με παλαιότερες έρευνες [3] . Το παραπάνω οφείλεται στον σχηματισμό περισσότερου διαλυτού σιδήρου και συνεπώς στην αναγωγή περισσότερων βρωμικών ιόντων.

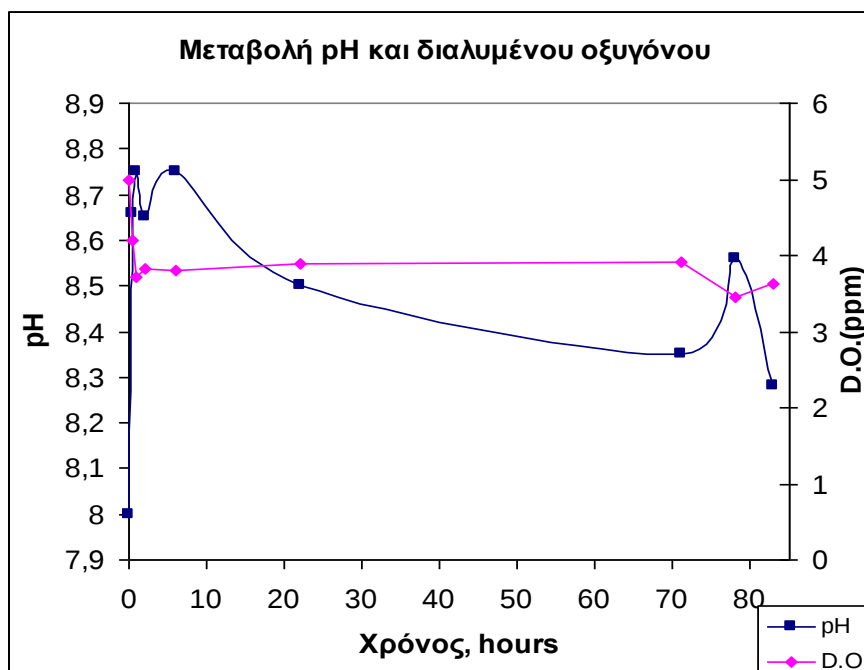
Στο πείραμα 8 μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στην απομάκρυνση βρωμικών ιόντων από στοιχειακό σίδηρο. Για έναν μικρότερο ρυθμό ανάδευσης ίσο με 100 στροφές ανά λεπτό (rpm), η κινητική μείωσης των βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο διαφοροποιήθηκε από την κινητική του πειράματος 6 στο οποίο ο ρυθμός ανάδευσης ήταν 250 στροφές ανά λεπτό (rpm). Πιο συγκεκριμένα, για ρυθμό ανάδευσης ίσο με 100 στροφές ανά λεπτό (rpm) (**Σχήμα 4.22**) παρατηρείται πλήρης απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων σε περίπου 6 ώρες, όταν για ρυθμό ανάδευσης ίσο με 250 στροφές ανά λεπτό (rpm) (**Σχήμα 4.15**), η πλήρης απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων πραγματοποιείται σε πέντε ώρες. Η εντονότερη ανάδευση που δημιουργείται δηλαδή, όπως και στο πείραμα 2 με τον στοιχειακό σίδηρο, ευνοεί την καλύτερη μεταφορά μάζας των ρινισμάτων σιδήρου με αποτέλεσμα την ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε μικρότερο χρόνο.

4.1.3 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση ενεργού άνθρακα και εύρεση ρυθμού αντίδρασης



Σχήμα 4.25: Κινητική μείωσης βρωμικών με ενεργό άνθρακα
(Πείραμα 9: m A.C.=3 gr, BrO_3^- =62 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, $T=24\pm 1^\circ\text{C}$)

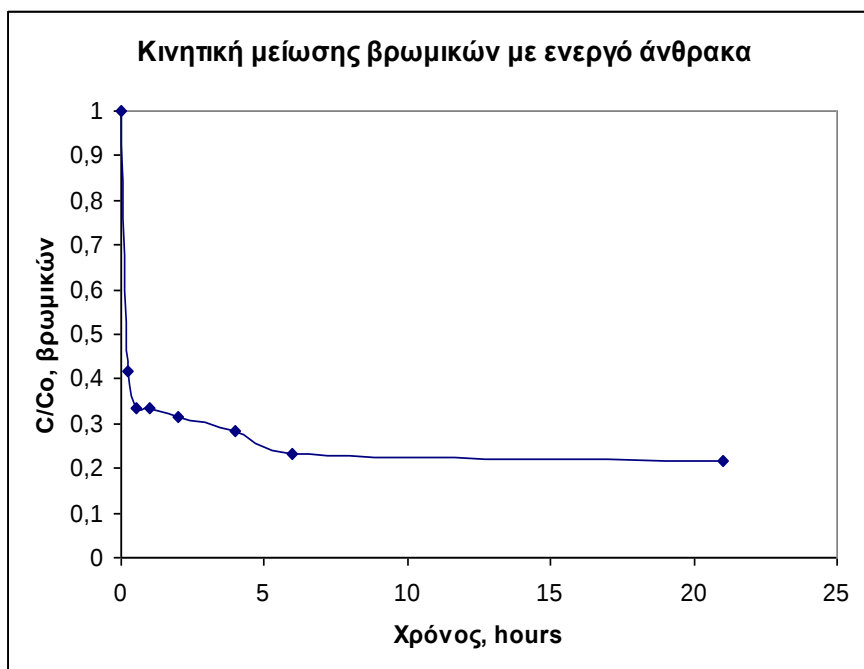
Στο **Σχήμα 4.25** δίνεται η απομάκρυνση των βρωμικών συναρτήσει του χρόνου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 9. Είναι φανερό, πως δεν πραγματοποιείται ολική απομάκρυνση των βρωμικών ακόμα και μετά από 85 ώρες.



Σχήμα 4.26: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)

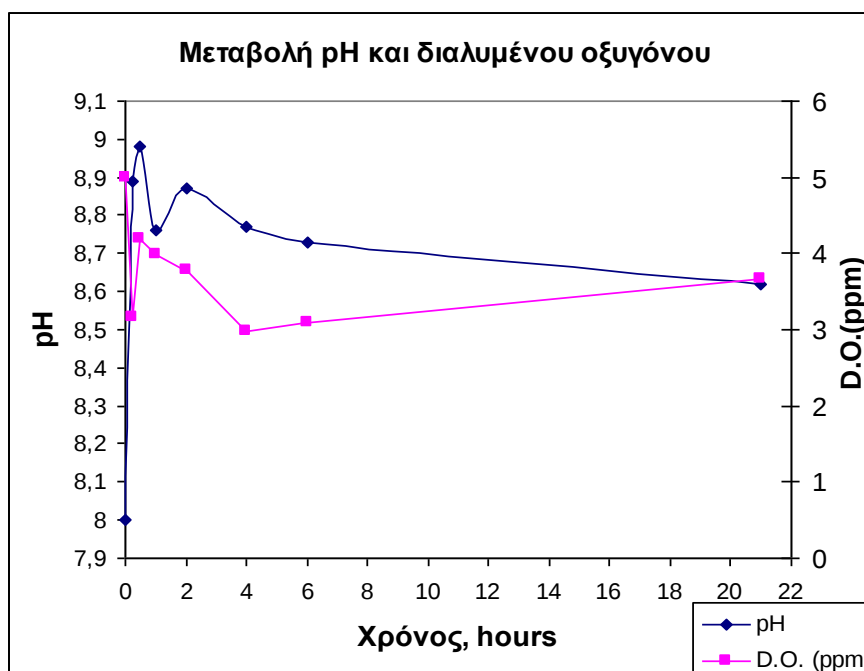
“Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών για την απομάκρυνση βρωμικών ιόντων από το νερό”
Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Στο **Σχήμα 4.26** δίνεται η μεταβολή στην τιμή του pH και την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται μία τάση αύξησης του pH με την πάροδο του χρόνου, από 8 σε 8,8 η οποία οφείλεται στην βασική επιφάνεια του άνθρακα. Αντιθέτως παρατηρείται μία τάση μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου με την πάροδο του χρόνου από 5 σε 3,5 mg/Lt, η οποία οφείλεται είτε στην προσρόφησης του, είτε στην δημιουργία χημικών ενώσεων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα.



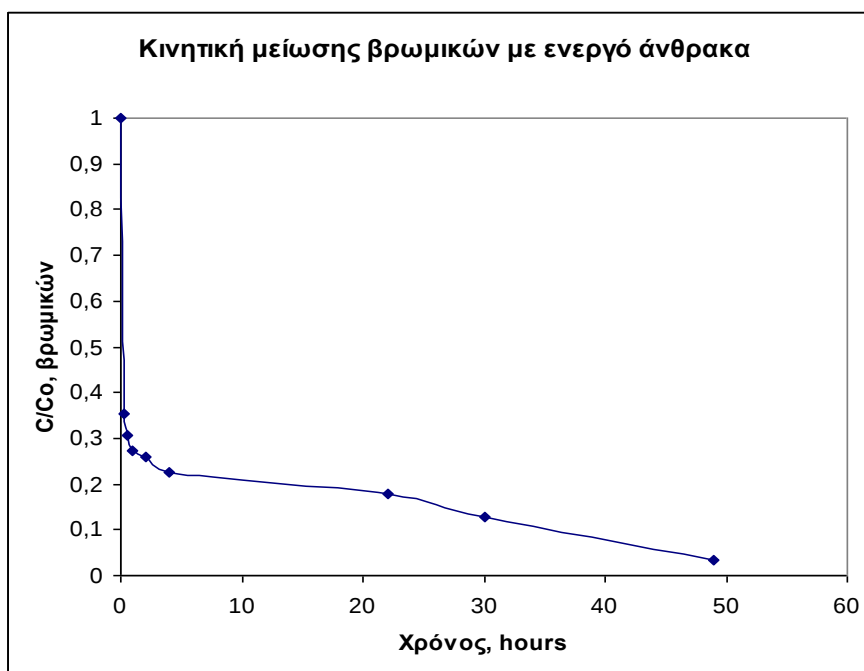
Σχήμα 4.27: Κινητική μείωσης βρωμικών με ενεργό άνθρακα
(Πείραμα 10: m A.C.=5 gr, BrO_3^- =60 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, $T=24\pm 1$ °C)

Στο **Σχήμα 4.27** δίνεται η απομάκρυνση των βρωμικών συναρτήσει του χρόνου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 10. Ακόμα και μετά 22 ώρες, δεν πραγματοποιείται ολική απομάκρυνση των βρωμικών.



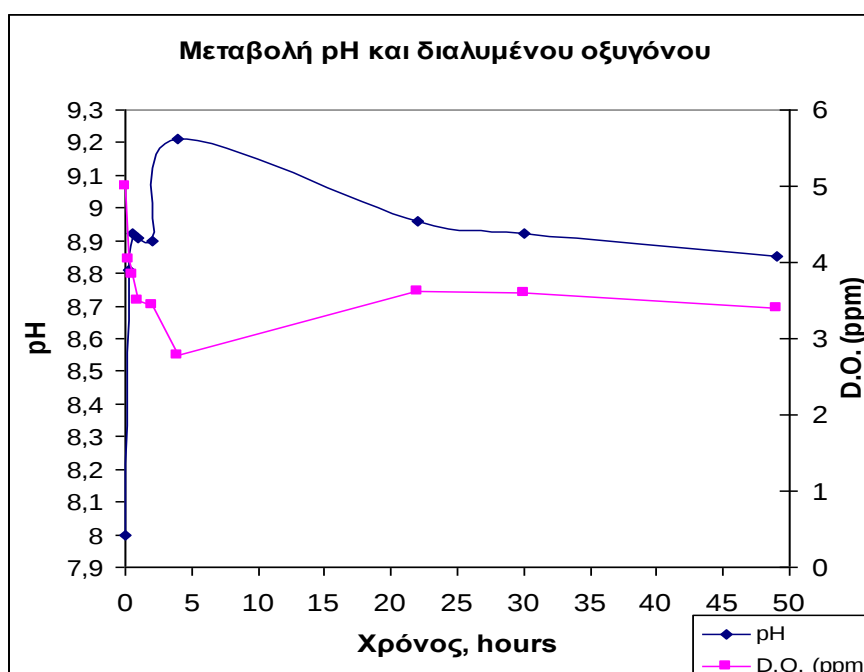
Σχήμα 4.28: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)

Στο **Σχήμα 4.28** δίνεται η μεταβολή στην τιμή του pH και την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται μία τάση αύξησης του pH με την πάροδο του χρόνου από 8 σε 9, η οποία οφείλεται στην βασική επιφάνεια του άνθρακα. Αντιθέτως παρατηρείται μία τάση μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου με την πάροδο του χρόνου από 5 σε 3 mg/l, η οποία οφείλεται είτε στην προσρόφησή του, είτε στην δημιουργία χημικών ενώσεων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα.



Σχήμα 4.29: Κινητική μείωσης βρωμικών με ενεργό άνθρακα
(Πείραμα 11: m A.C.=10 gr, BrO_3^- =62 $\mu\text{g/l}$, pH=8, rpm=250, $T=25\pm 1$ °C)

Στο **Σχήμα 4.29** φαίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 50 ωρών περίπου, για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 11. Η ολοκληρωτική απομάκρυνση των βρωμικών συγκρινόμενη τα αποτελέσματα των πειραμάτων 9 και 10, οφείλεται στην μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε στο Πείραμα 11.



Σχήμα 4.30: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=8, DO=5 mg/l)

Στο **Σχήμα 4.30** δίνεται η μεταβολή στην τιμή του pH και την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται μία τάση αύξησης του pH με την πάροδο του χρόνου από 8 σε 9,2, η οποία οφείλεται στην βασική επιφάνεια του άνθρακα. Αντιθέτως παρατηρείται μία τάση μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου με την πάροδο του χρόνου από 5 σε 3 mg/l, η οποία οφείλεται είτε στην προσρόφησή του, είτε στην δημιουργία χημικών ενώσεων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα.

Για το 11^ο πείραμα έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί είτε με την μέθοδο ολοκλήρωσης, είτε με την διαφορική μέθοδο. Και οι δύο μέθοδοι εξετάστηκαν για την σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η εφαρμογή της διαφορικής μεθόδου δίνεται στο παράρτημα.

Μέθοδος ολοκλήρωσης

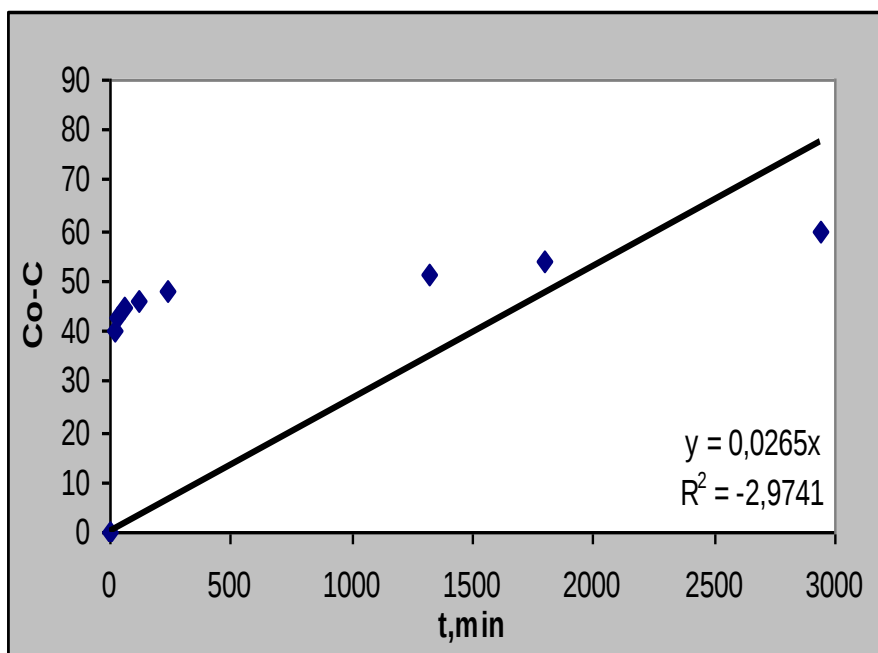
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_0 \quad (4.1)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$C - C_0 = -k_0 * t$$

Για την εφαρμογή της μεθόδου ολοκλήρωσης ολοκληρώνεται η εξίσωση **(4.1)** και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 4.31: Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 11)

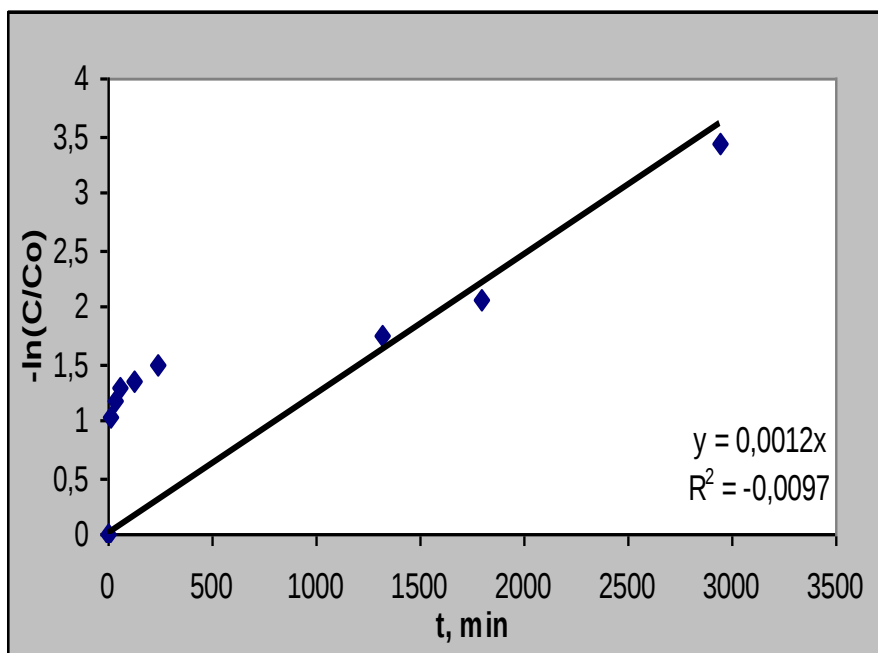
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (4.2)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_1 t$$

Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (4.2) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 4.32: Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 11)

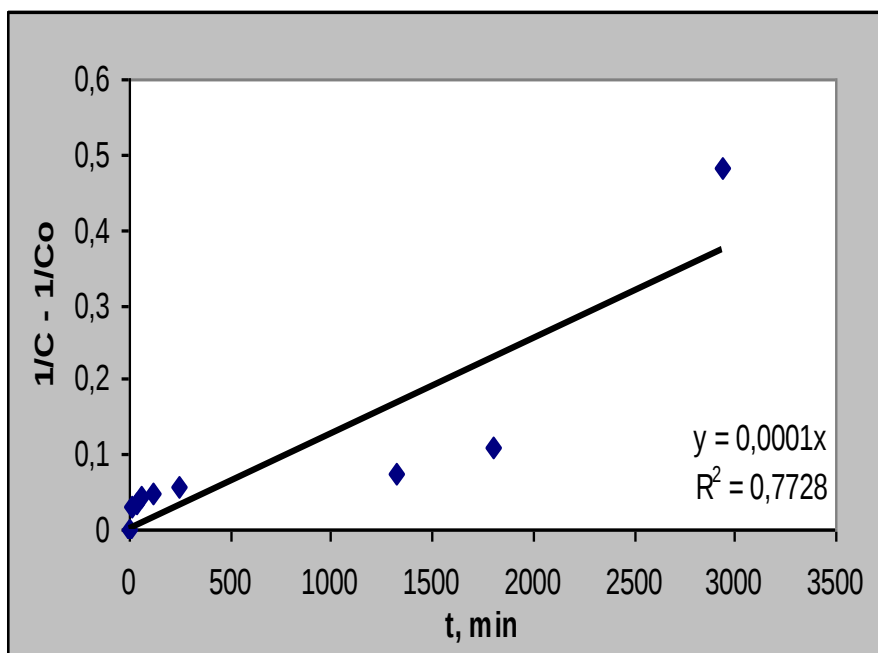
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι δεύτερης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (4.3)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

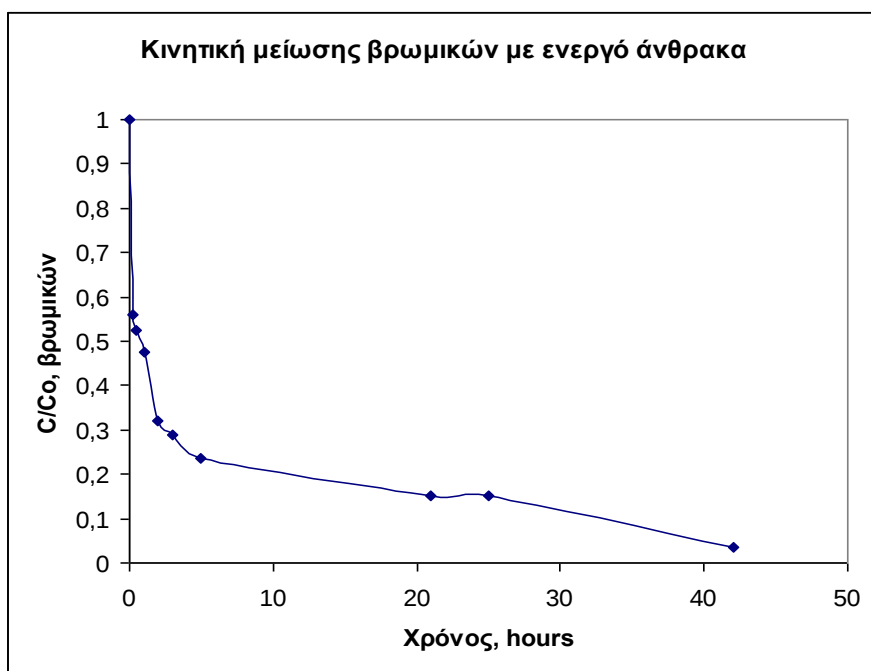
$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$$

Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (4.3) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



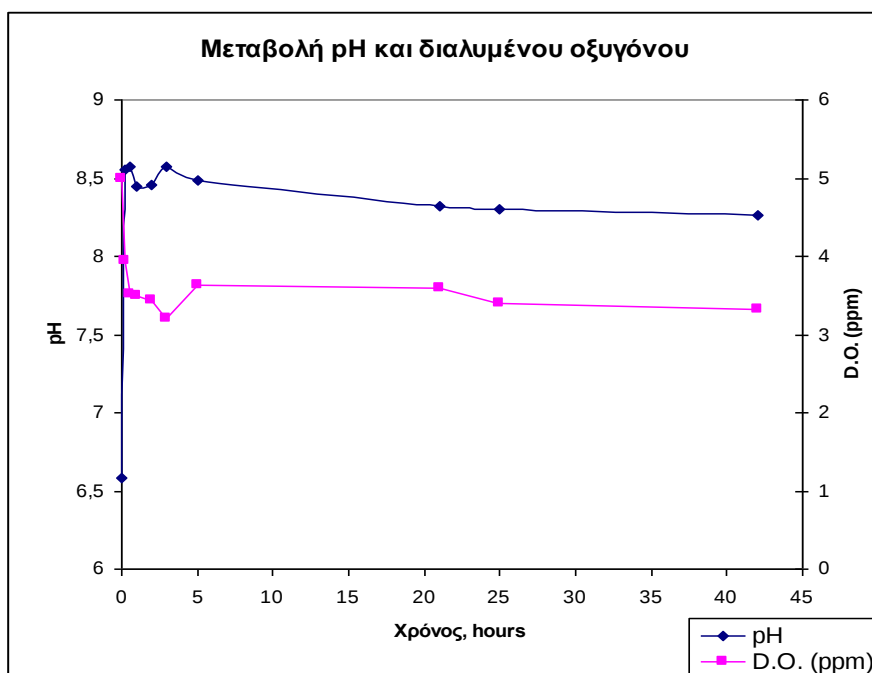
Σχήμα 4.33: Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης (Πείραμα 11)

Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις, είναι φανερό πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό δεύτερης τάξης. Η εξίσωση δεύτερης τάξης δηλαδή συμφωνεί περισσότερο με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_2 δίνεται από την κλίση της ευθείας του **Σχήματος 4.33** και είναι ίση με $0,0001 \text{ lt}/(\text{g} \cdot \text{mol}) \cdot \text{min}$. Και η διαφορική μέθοδος συνηγορεί στο ίδιο συμπέρασμα, με την διαφορική μέθοδο όμως να δίνει οριακά καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 4.34: Κινητική μείωσης βρωμικών με ενεργό άνθρακα
(Πείραμα 12: m A.C.=10 gr, BrO_3^- =59 $\mu\text{g/l}$, pH=6,58, rpm=250, $T=23\pm 1$ °C)

Στο **Σχήμα 4.34** δίνεται η απομάκρυνση των βρωμικών συναρτήσει του χρόνου. Σε χρονικό διάστημα 45 ωρών περίπου, πραγματοποιείται ολική απομάκρυνση βρωμικών για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του Πειράματος 12. Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των βρωμικών από ενεργό άνθρακα. Η μείωση του pH από 8 σε 6,5 δεν φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά την κινητική απομάκρυνσης βρωμικών.



Σχήμα 4.35: Μεταβολή pH και διαλυμένου οξυγόνου (pH=6,58, DO=5 mg/l)

“Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών για την απομάκρυνση βρωμικών ιόντων από το νερό”
Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Στο **Σχήμα 4.35** δίνεται η μεταβολή στην τιμή του pH και την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται μία τάση αύξησης του pH με την πάροδο του χρόνου από 8 σε 8,6, η οποία οφείλεται στην βασική επιφάνεια του άνθρακα. Αντιθέτως παρατηρείται μία τάση μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου με την πάροδο του χρόνου από 5 σε 3 mg/Lt, η οποία οφείλεται είτε στην προσρόφησή του, είτε στην δημιουργία χημικών ενώσεων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα.

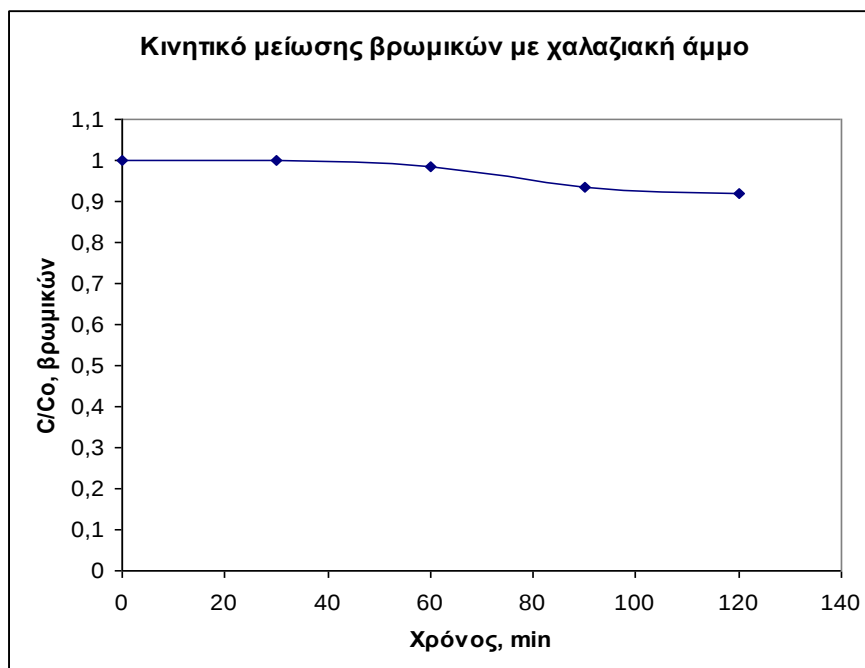
Στα πειράματα 9, 10, και 11 μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του κοκκώδους ενεργού άνθρακα στην κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών. Στο πείραμα 9 χρησιμοποιήθηκαν 3 gr κοκκώδους ενεργού άνθρακα σε κάθε κωνική φιάλη και όπως φαίνεται από την κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών (**Σχήμα 4.25**), η συγκέντρωση των βρωμικών μετά και την πάροδο περίπου 80 ωρών είναι κοντά στην τιμή των 10 μg/Lt. Σκοπεύοντας στην ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης των βρωμικών στο νερό, διενεργήθηκε νέο πείραμα με 5 gr κοκκώδους ενεργού άνθρακα σε κάθε κωνική φιάλη (**Πείραμα 10**). Από την κινητική απομάκρυνσης (**Σχήμα 4.27**) του πειράματος 10, η συγκέντρωση των βρωμικών παραμένει πάνω από το όριο των 10 μg/Lt μετά από την πάροδο 21 ωρών. Στο πείραμα 11, χρησιμοποιώντας 10 gr κοκκώδους ενεργού άνθρακα σε κάθε κωνική φιάλη, τα βρωμικά ιόντα απομακρύνθηκαν ολοκληρωτικά μετά το πέρας 49 περίπου ωρών, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 4.29**. Από τα προηγούμενα κινητικά πειράματα, διακρίνεται η μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης των βρωμικών από τον συγκεκριμένο κοκκώδη ενεργό άνθρακα.

Εφαρμόζοντας τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού από την βιβλιογραφία και σύμφωνα με την μέθοδο ολοκλήρωσης αλλά και την διαφορική μέθοδο, τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 11 εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό δεύτερης τάξης (**Σχήμα 4.33**), με κινητική σταθερά k_2 ίση με 0,0001 lt/(g*mol)*min. Άλλες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στην απομάκρυνση των βρωμικών από ενεργούς άνθρακες, έχουν δώσει ποσοστά απομακρύνσεων βρωμικών από 5 έως 100% [1] [2] [9] [14a] γεγονός που σημαίνει πως η απομάκρυνση βρωμικών από ενεργό άνθρακα, εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το είδος και την χημεία του εκάστοτε ενεργού άνθρακα.

Στα πειράματα 9, 10, 11 και 12 παρατηρήθηκε μία τάση αύξησης του pH με την πάροδο του χρόνου και μία τάση μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου (**Σχήματα 4.26, 4.28, 4.30 και 4.35 αντίστοιχα**) με την πάροδο του χρόνου. Η μέγιστη τιμή που παρατηρείται στο pH σε κάθε σετ πειραμάτων, δεν υπερβαίνει την τιμή 9,5 που είναι το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το pH του πόσιμου νερού σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001 [25]. Η αύξηση του pH οφείλεται στην βασική επιφάνεια του άνθρακα, ενώ η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου οφείλεται είτε στην προσρόφησή του, είτε στην δημιουργία χημικών ενώσεων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Η ελάχιστη τιμή του διαλυμένου οξυγόνου που παρατηρείται είναι περίπου τα 3 mg/l.

Στο πείραμα 12 μελετήθηκε η επίδραση του pH του διαλύματος στην απομάκρυνση βρωμικών από τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα. Για pH ίσο με 6,58 η κινητική μείωσης των βρωμικών δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση (**Σχήμα 4.34**) σε σχέση με την κινητική μείωσης των βρωμικών του πειράματος 11 (**Σχήμα 4.29**) στο οποίο το pH του διαλύματος ήταν 8. Η παραπάνω παρατήρηση δεν συμφωνεί με παλαιότερες έρευνες [1], σύμφωνα με τις οποίες μία μείωση του pH της τάξης των δύο μονάδων, αυξάνει την κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών από τους περισσότερους ενεργούς άνθρακες και αυτό γιατί στους περισσότερους ενεργούς άνθρακες το φορτίο γίνεται αρνητικό σε μεγάλα pH, κάτι το οποίο ανταποκρίνεται στην παρουσία αρνητικά φορτισμένων γκρουπ καρβοξυλίων στην επιφάνεια τους. Όσο το pH μειώνεται, τόσο τα γκρουπ ασθενών οξέων και βάσεων προτονιώνονται προκαλώντας μια θετική αλλαγή στο z δυναμικό μέχρι το φορτίο στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα να γίνει μηδενικό. Μία περαιτέρω μείωση του pH δηλαδή, μπορεί να μετατρέψει το φορτίο στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα σε θετικό κάτι που θα σημαίνει την αύξηση της κινητικής απομάκρυνσης των βρωμικών από τον ενεργό άνθρακα. Το pH στο οποίο το φορτίο είναι μηδενικό, είναι συγκεκριμένο για κάθε είδος άνθρακα και σχετίζεται άμεσα με τον αριθμό των γκρουπ βάσεων και οξέων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα [1]. Ίσως λοιπόν στον κοκκώδη ενεργό άνθρακα του πειράματός μας, το pH που αντιστοιχεί στο z δυναμικό είναι χαμηλότερο του 6,5 και για αυτό η συμπεριφορά της κινητικής να έμεινε αμετάβλητη από την μείωση του pH, η οποία ως φαίνεται δεν ήταν αρκετή.

4.1.4 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση χαλαζιακής άμμου



Σχήμα 4.36 : Κινητική μείωσης βρωμικών από χαλαζιακή άμμο
(Πείραμα 13: m sand,=5 gr, BrO₃⁻=61 μg/l, pH=8, rpm=250, T=25±1 °C)

Στο **Σχήμα 4.36** δίνεται η απομάκρυνση των βρωμικών από την χαλαζιακή άμμο, συναρτήσει του χρόνου. Από το **Σχήμα 4.36** φαίνεται πως η χαλαζιακή άμμος δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό υλικό των στηλών.

4.1.5 Σύγκριση κινητικών σταθερών

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι κινητικές σταθερές μείωσης των βρωμικών, για κάθε τύπο σιδήρου, καθώς και για τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα, συναρτήσει των αρχικών συνθηκών των πειραμάτων.

Πίνακας 4.1 : Σύγκριση κινητικών σταθερών

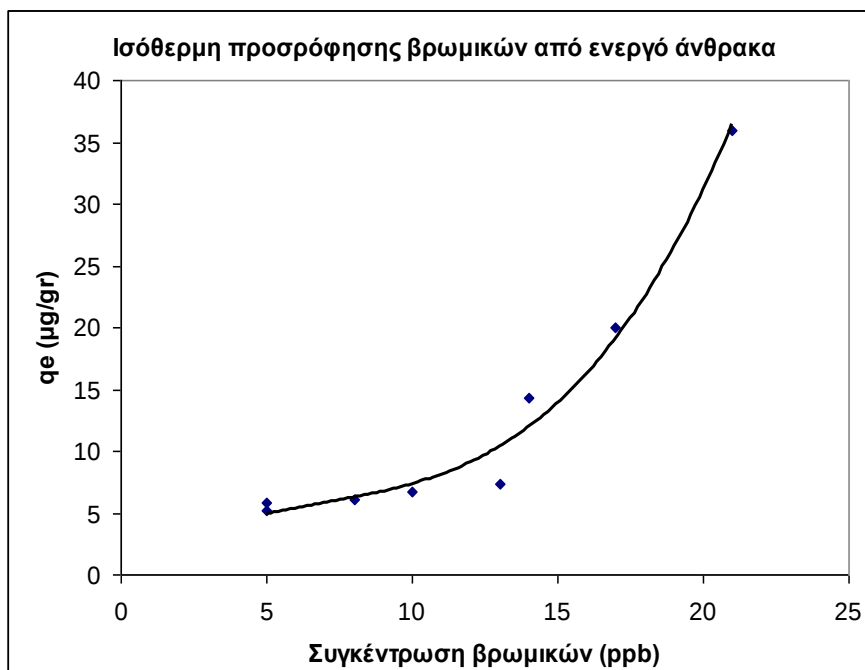
Υλικό	gr/lt	pH	Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	k
Στοιχειακός σίδηρος	0,4	8	250	0,8365 $\mu\text{g}/\text{lt} \cdot \text{min}$
		8	100	0,0152 min^{-1}
Ρινίσματα σιδήρου	2,33	8	250	0,0117 min^{-1}
		6,35	250	0,0205 min^{-1}
		8	100	0,008 min^{-1}
Ενεργός άνθρακας	67	8	250	0,0001 $\text{lt}/(\text{g} \cdot \text{mol}) \cdot \text{min}$

Συνοψίζοντας από τον **Πίνακα 4.1**, φαίνονται οι επιδράσεις κάθε παραμέτρου στις κινητικές σταθερές των πειραμάτων. Μία μείωση του pH, επιδρά σημαντικά μόνο στην περίπτωση των ρινισμάτων σιδήρου, αυξάνοντας την κινητική σταθερά της απομάκρυνσης των βρωμικών από 0,0117 min^{-1} σε 0,0205 min^{-1} .

Η μείωση του ρυθμού ανάδευσης από 250 σε 100 rpm, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της κινητικής σταθεράς στην περίπτωση των ρινισμάτων σιδήρου, από 0,0117 min^{-1} σε 0,008 min^{-1} . Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται στοιχειακός σίδηρος, η μείωση του ρυθμού ανάδευσης έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της τάξης της αντίδρασης μείωσης των βρωμικών από μηδενική σε πρώτη.

4.2 Ισόθερμη προσρόφησης ενεργού άνθρακα

Τα αποτελέσματα της ισόθερμης προσρόφησης, δίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.37 : Ισόθερμη προσρόφησης βρωμικών από ενεργό άνθρακα

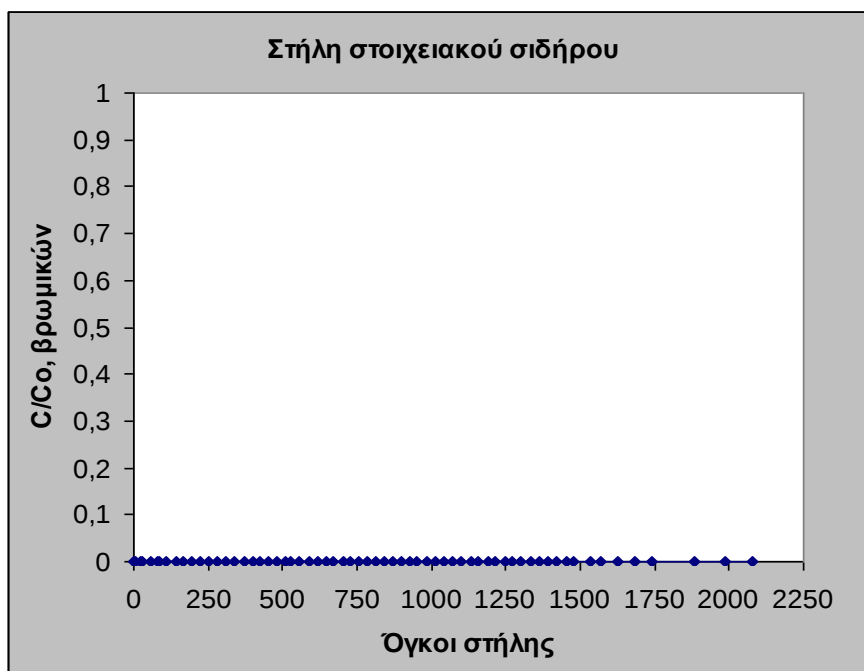
Η ισόθερμη προσρόφησης βρωμικών από τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα, είναι μη ευνοϊκή όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 4.37**. Η παραπάνω ισόθερμη περιγράφει μία σχέση προσροφήματος – προσροφητή, η οποία περιλαμβάνει ασθενείς ή καθόλου χημικούς δεσμούς μεταξύ των δύο και κατά συνέπεια η φόρτιση του προσροφήματος στον προσροφητή παραμένει χαμηλή όταν και η συγκέντρωση του προσροφήματος στην υδατική φάση είναι χαμηλή. Η πειραματική ισόθερμη επαληθεύεται και από τα κινητικά αποτελέσματα διαλείποντος έργου για τον ενεργό άνθρακα, σύμφωνα με τα οποία, 10 gr ενεργού άνθρακα απομακρύνουν 9 µg (60 µg/l * 150 ml) βρωμικών σε περίπου 2 μέρες, μία δηλαδή μεγάλη σχετικά ποσότητα ενεργού άνθρακα απαιτείται για την απομάκρυνση των βρωμικών η οποία πραγματοποιείται με αργό ρυθμό.

Αξίζει να σημειωθεί πως ενδέχεται να μην πραγματοποιείται προσρόφηση των βρωμικών στον ενεργό άνθρακα, αλλά μία μορφή αναγωγής αυτών πάνω στην επιφάνειά του. Εν τούτοις κάτι τέτοιο δεν εξετάστηκε περαιτέρω και δεν θα αναλυθεί σε αυτήν την μελέτη.

4.3 Αποτελέσματα στηλών

4.3.1 Αποτελέσματα στήλης με στοιχειακό σίδηρο

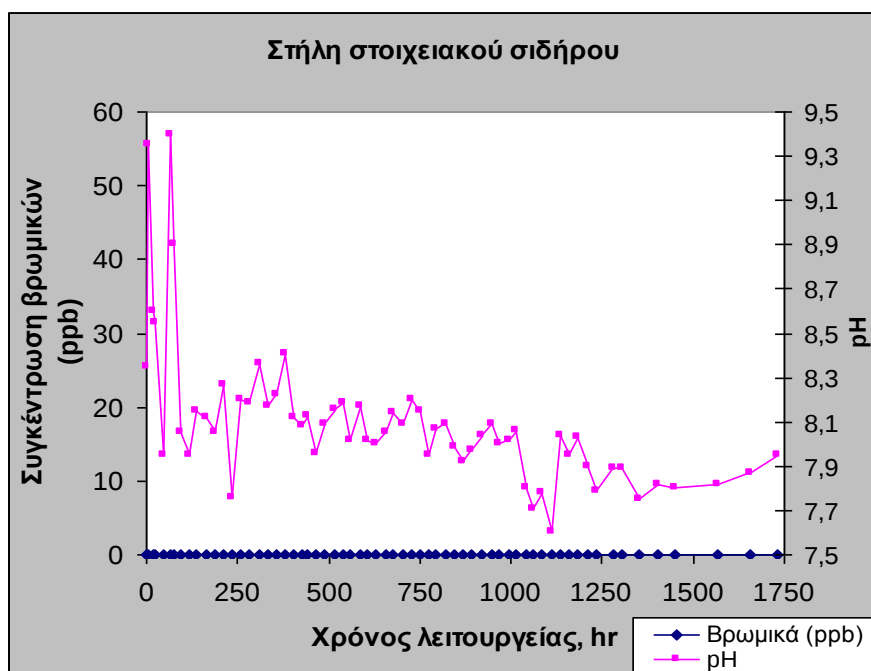
Στα παρακάτω Σχήματα 4.38, 4.39, 4.40 και 4.41 δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν κατά την διάρκεια της λειτουργίας της στήλης στοιχειακού σιδήρου.



Σχήμα 4.38 : Κλάσμα βρωμικών στην έξοδο της στήλης με στοιχειακό σίδηρο

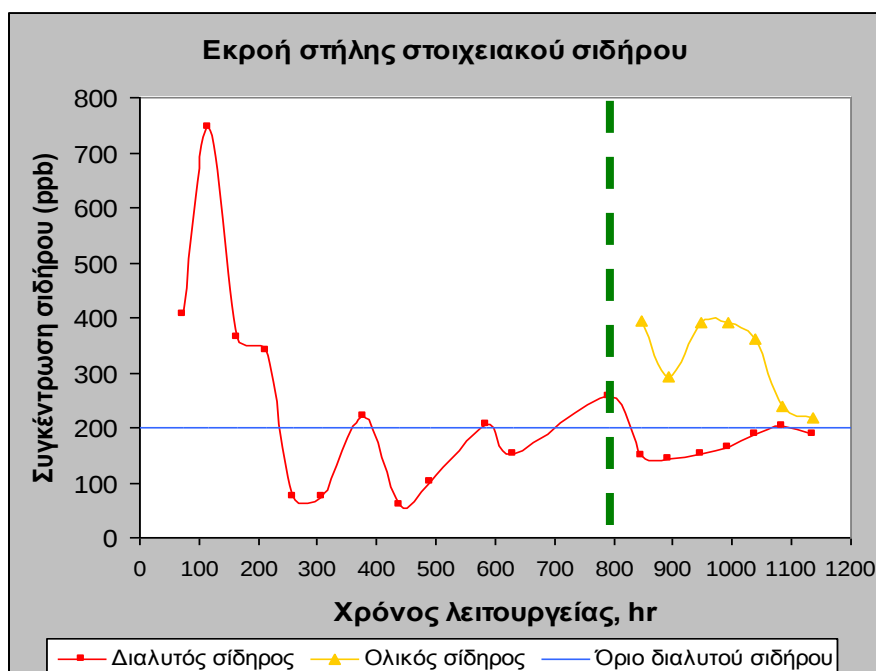
Στο Σχήμα 4.38, δίνεται το κλάσμα της συγκέντρωσης σε βρωμικά που παρατηρείται στην έξοδο της στήλης, προς την αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά που εισάγεται στην στήλη καθημερινά, συναρτήσει του αριθμού επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης. Ο αριθμός επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης, υπολογίστηκε με βάση τον χρόνο παραμονής της στήλης ο οποίος ήταν 50 min. Διαιρώντας δηλαδή τον χρόνο λειτουργίας σε κάθε μέτρηση με τον χρόνο παραμονής στην στήλη, υπολογίζεται ο αριθμός επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης.

Στο Σχήμα 4.38 φαίνεται πως ακόμα και μετά από περίπου 2100 επαναχρησιμοποιήσεις του συνολικού όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης, δεν εμφανίζεται διαρροή στην στήλη.



Σχήμα 4.39 : Συγκεντρώσεις βρωμικών και τιμές pH συναρτήσει χρόνου λειτουργίας της στήλης με στοιχειακό σίδηρο

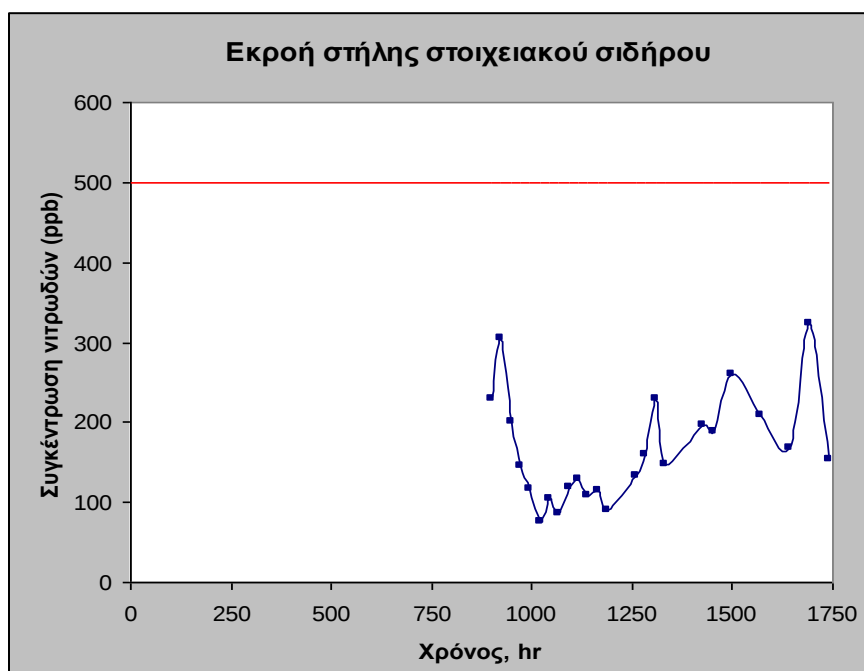
Από το **Σχήμα 4.39** δίνεται η συγκέντρωση βρωμικών στην έξοδο της στήλης, συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της στήλης. Επίσης δίνεται η διακύμανση των τιμών του pH, για κάθε μέτρηση στην έξοδο της στήλης. Οι τιμές του pH στην εκροή της στήλης κυμαίνονται στο εύρος 7,5 έως 9,35 και είναι εντός ορίων νομοθεσίας για το πόσιμο νερό στο οποίο το επιτρεπτό pH πρέπει να κυμαίνεται από 6,5 έως 9,5.



Σχήμα 4.40 : Συγκεντρώσεις διαλυτού και ολικού σιδήρου στην έξοδο της στήλης με στοιχειακό σίδηρο

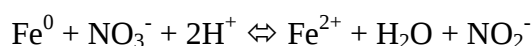
Στο **Σχήμα 4.40** δίνονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού σιδήρου στην εκροή της στήλης. Για ένα μικρό χρονικό διάστημα μετά την εξαγωγή του φίλτρου από την έξοδο της στήλης, δίνονται και οι συγκεντρώσεις του ολικού σιδήρου στην εκροή της στήλης. Το χρονικό σημείο κατά το οποίο πραγματοποιήθηκε η αφαίρεση του φίλτρου από την έξοδο της στήλης, ορίζεται από την πράσινη διακεκομμένη γραμμή του **Σχήματος 4.40**. Οι παραπάνω μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν ανά χρονικό διάστημα 2 ημερών στον συνολικό όγκο εκροής που αντιστοιχούσε στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα., δηλαδή όγκο ίσο με 5,8 lt περίπου (2,88 lt *2 days). Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού σιδήρου στο σύνολό τους δεν υπερβαίνουν το όριο των 200 $\mu\text{g}/\text{lt}$ για το πόσιμο νερό σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001. Ωστόσο αρκετές μετρήσεις κυμαίνονται κοντά στο όριο, ενώ κατά το αρχικό χρονικό διάστημα λειτουργίας της στήλης, οι μετρήσεις υπερβαίνουν κατά πολύ το μέγιστο επιτρεπτό όριο. Αυτή η παράμετρος αποτελεί εμπόδιο στην εφαρμογή της μεθόδου απομάκρυνσης των βρωμικών με σίδηρο. Το φαινόμενο της ολικής οξείδωσης του σιδήρου από τα βρωμικά που έχει παρατηρηθεί σε παλαιότερες έρευνες [8] επιβεβαιώνεται εν μέρει στις μετρήσεις για το διαλυτό σίδηρο στην εκροή της στήλης με στοιχειακό σίδηρο. Ωστόσο οι προηγούμενες έρευνες βασίζονται σε κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου και όχι πειράματα στηλών, γεγονός που διαφοροποιεί την φυσικοχημική συμπεριφορά του σιδήρου στο νερό. Εντούτοις, οι μηχανισμοί

διαλυτοποίησης του σιδήρου στο νερό, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις του με τα ιόντα του νερού, θα πρέπει να αναλυθούν και να ποσοτικοποιηθούν, ώστε να προκύψει ένα βέλτιστο μοντέλο λειτουργίας της στήλης, σύμφωνα με το οποίο θα γίνεται μεν αναγωγή και απομάκρυνση των βρωμικών ενώ ο σίδηρος δε, θα διαλυτοποιείται στον ελάχιστο δυνατό βαθμό, μη υπερβαίνοντας το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό.



Σχήμα 4.41 : Συγκεντρώσεις νιτρώδων στην έξοδο της στήλης με στοιχειακό σίδηρο

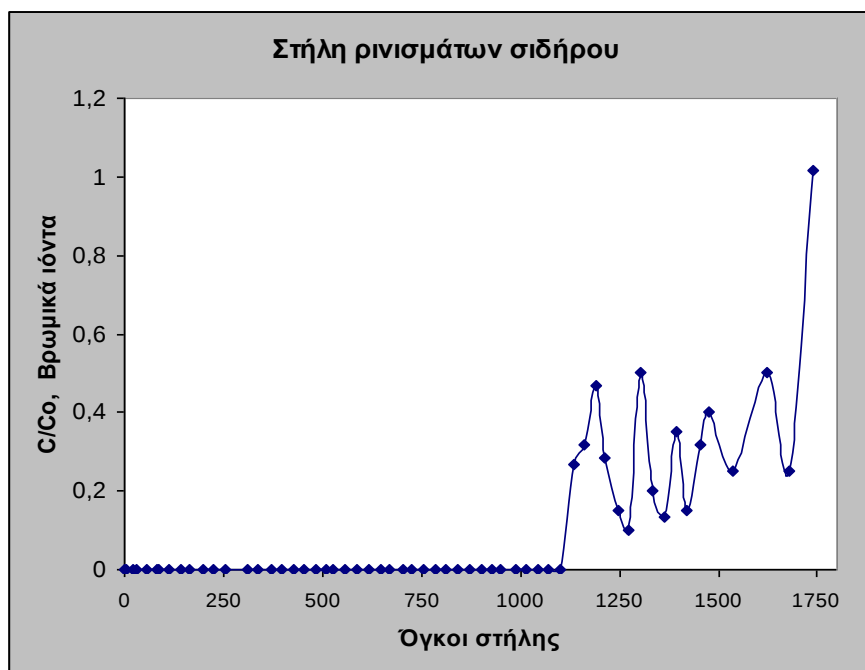
Στο **Σχήμα 4.41**, δίνεται η συγκέντρωση των νιτρώδων στην εκροή της στήλης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Τα νιτρώδη προκύπτουν κατά την αναγωγή των νιτρικών από τον σίδηρο σύμφωνα με την αντίδραση,



Τα ήδη υπάρχοντα νιτρικά ιόντα στο εμφιαλωμένο νερό το οποίο χρησιμοποιείται, εντοπίζονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 5 mg/l. Όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 4.41**, η συγκέντρωση των νιτρώδων στην εκροή της στήλης δεν υπερβαίνει σε καμία περίπτωση το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό που είναι τα 500 μg/l, σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001.

4.3.2 Αποτελέσματα στήλης με ρινίσματα σιδήρου

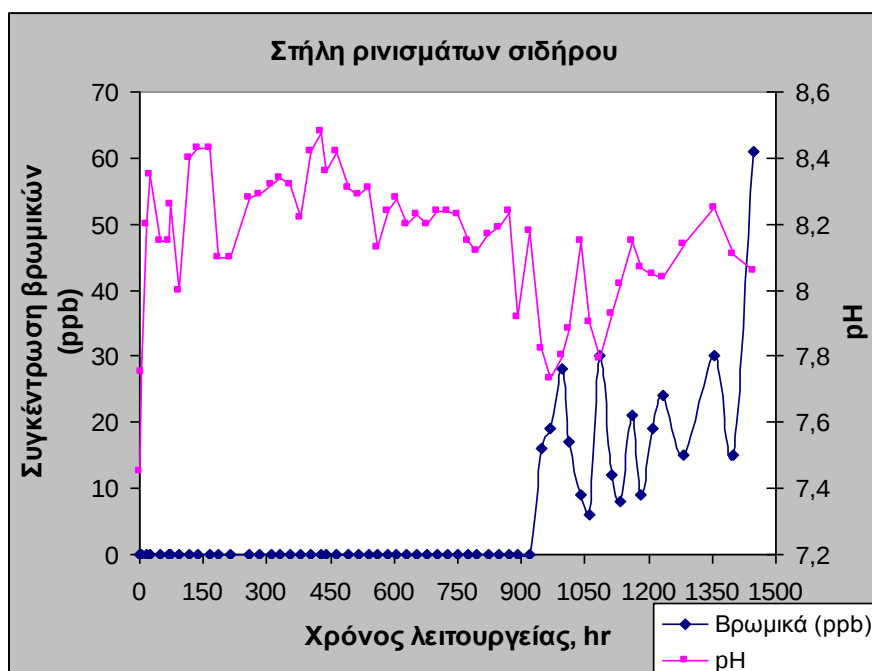
Στα παρακάτω Σχήματα 4.42, 4.43, 4.44 και 4.45 δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν κατά την διάρκεια της λειτουργίας της στήλης ρινισμάτων σιδήρου.



Σχήμα 4.42 : Κλάσμα βρωμικών στην έξοδο της στήλης με ρινίσματα σιδήρου

Στο Σχήμα 4.42, δίνεται το κλάσμα της συγκέντρωσης σε βρωμικά που παρατηρείται στην έξοδο της στήλης, προς την αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά που εισάγεται στην στήλη καθημερινά, συναρτήσει του αριθμού επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης. Ο αριθμός επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης, υπολογίστηκε με βάση τον χρόνο παραμονής της στήλης ο οποίος ήταν 50 min. Διαιρώντας δηλαδή τον χρόνο λειτουργίας σε κάθε μέτρηση με τον χρόνο παραμονής στην στήλη, υπολογίζεται ο αριθμός επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης.

Μετά από περίπου 1150 επαναχρησιμοποιήσεις του συνολικού όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης, εμφανίστηκε διαρροή στην έξοδο της στήλης ρινισμάτων.



Σχήμα 4.43 : Συγκεντρώσεις βρωμικών και τιμές pH συναρτήσει χρόνου λειτουργείας της στήλης με ρινίσματα σιδήρου

Από το **Σχήμα 4.43**, δίνεται το σημείο διαρροής στην έξοδο της στήλης ρινισμάτων σιδήρου, συναρτήσει του χρόνου λειτουργείας της στήλης. Επίσης δίνεται η διακύμανση των τιμών του pH, για κάθε μέτρηση στην έξοδο της στήλης. Το σημείο διαρροής εμφανίστηκε μετά από περίπου 950 ώρες, κάτι που σημαίνει πως τα 60 gr ρινισμάτων σιδήρου ανήγαγαν περίπου ($950 \text{ hr} \cdot 120 \text{ ml/hr} \cdot 60 \text{ } \mu\text{g}/1000 \text{ ml}$) 6,84 mg βρωμικών. Η αναλογία μαζών που προκύπτει είναι $877 / 1$, κάτι που σημαίνει πως 877 gr ρινισμάτων σιδήρου μπορούν να αναγάγουν 1 gr βρωμικών. Οι τιμές του pH στην εκροή της στήλης κυμαίνονται στο εύρος 7,8 έως 8,45 και είναι εντός ορίων νομοθεσίας για το πόσιμο νερό στο οποίο το επιτρεπτό pH πρέπει να κυμαίνεται από 6,5 έως 9,5.



Σχήμα 4.44 : Συγκεντρώσεις διαλυτού και ολικού σιδήρου στην έξοδο της στήλης με ρινίσματα σιδήρου

Στο **Σχήμα 4.44**, δίνονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού σιδήρου στην εκροή της στήλης. Για ένα μικρό χρονικό διάστημα μετά την εξαγωγή του φίλτρου από την έξοδο της στήλης, δίνονται και οι συγκεντρώσεις του ολικού σιδήρου στην εκροή της στήλης. Το χρονικό σημείο κατά το οποίο πραγματοποιήθηκε η αφαίρεση του φίλτρου από την έξοδο της στήλης, ορίζεται από την πράσινη διακεκομμένη γραμμή του **Σχήματος 4.44**. Οι παραπάνω μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν ανά χρονικό διάστημα 2 ημερών στον συνολικό όγκο εκροής που αντιστοιχούσε στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα., δηλαδή όγκο ίσο με 5,8 lt περίπου ($2,88 \text{ lt} \cdot 2 \text{ days}$). Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού σιδήρου υπερβαίνουν σε αρκετές μετρήσεις το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό το οποίο είναι τα 200 $\mu\text{g/l}$ σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001. Η παραπάνω παρατήρηση, αποτελεί εμπόδιο στην εφαρμογή της μεθόδου απομάκρυνσης των βρωμικών με ρινίσματα σιδήρου. Ωστόσο για το χρονικό διάστημα μεταξύ των 250 και 700 ωρών λειτουργίας, διάστημα που αντιστοιχεί περίπου στο μισό χρονικό διάστημα της λειτουργίας της στήλης μέχρι το σημείο διαρροής, οι συγκεντρώσεις του διαλυτού σιδήρου παρουσιάζονται κατώτερες του μέγιστου επιτρεπτού ορίου. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ίσως να οφείλονται στην σταθεροποίηση της λειτουργίας της στήλης με αποτέλεσμα την σχεδόν ολική οξείδωση του σιδήρου, φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί και σε παλαιότερες έρευνες [8]. Εντούτοις, οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης του σιδήρου στο νερό, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις του

με τα ιόντα του νερού, θα πρέπει να αναλυθούν και να ποσοτικοποιηθούν, ώστε να προκύψει ένα βέλτιστο μοντέλο λειτουργίας της στήλης, σύμφωνα με το οποίο θα γίνεται μεν αναγωγή και απομάκρυνση των βρωμικών ενώ ο σίδηρος δε, θα διαλυτοποιείται στον ελάχιστο δυνατό βαθμό, μη υπερβαίνοντας το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό.



Σχήμα 4.45 : Συγκεντρώσεις νιτρωδών στην έξοδο της στήλης με ρινίσματα σιδήρου

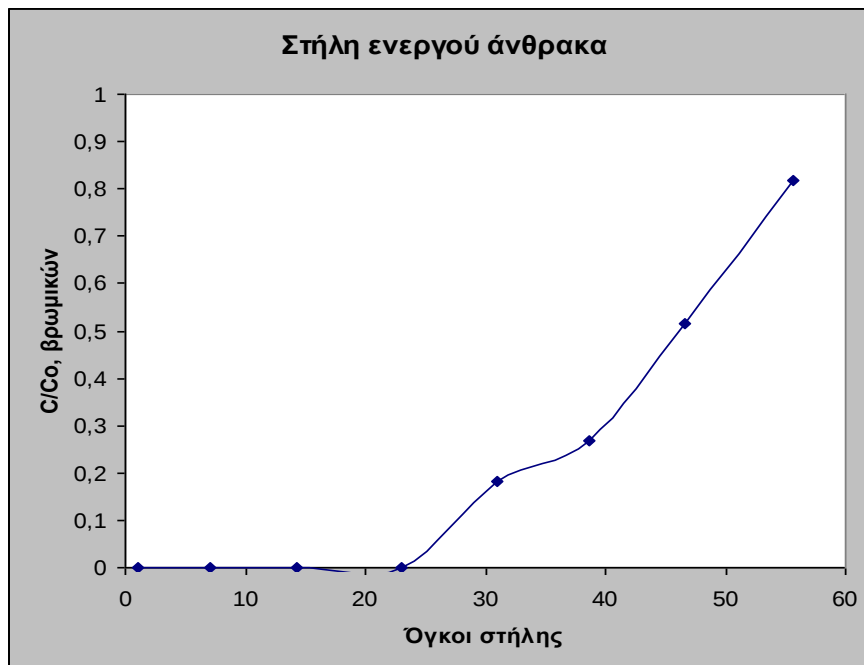
Στο **Σχήμα 4.45**, δίνεται η συγκέντρωση των νιτρωδών στην εκροή της στήλης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Τα νιτρώδη προκύπτουν κατά την αναγωγή των νιτρικών από τον σίδηρο σύμφωνα με την αντίδραση,



Τα ήδη υπάρχοντα νιτρικά ιόντα στο εμφιαλωμένο νερό το οποίο χρησιμοποιείται, εντοπίζονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 5 mg/l. Όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 4.45**, η συγκέντρωση των νιτρωδών στην εκροή της στήλης δεν υπερβαίνει σε καμία περίπτωση το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό που είναι τα 500 μg/l, σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001. Επίσης η μείωση που παρατηρείται στην συγκέντρωση των νιτρωδών στην έξοδο της στήλης, συμβαδίζει χρονικά με το σημείο διαρροής της στήλης, το οποίο εντοπίζεται στις 950 ώρες λειτουργίας περίπου. Το παραπάνω γεγονός, υποδεικνύει την εξάντληση της οξειδωτικής ικανότητας του σιδήρου ως προς οποιοδήποτε ανιόν του νερού.

4.3.3 Αποτελέσματα στήλης με ενεργό άνθρακα

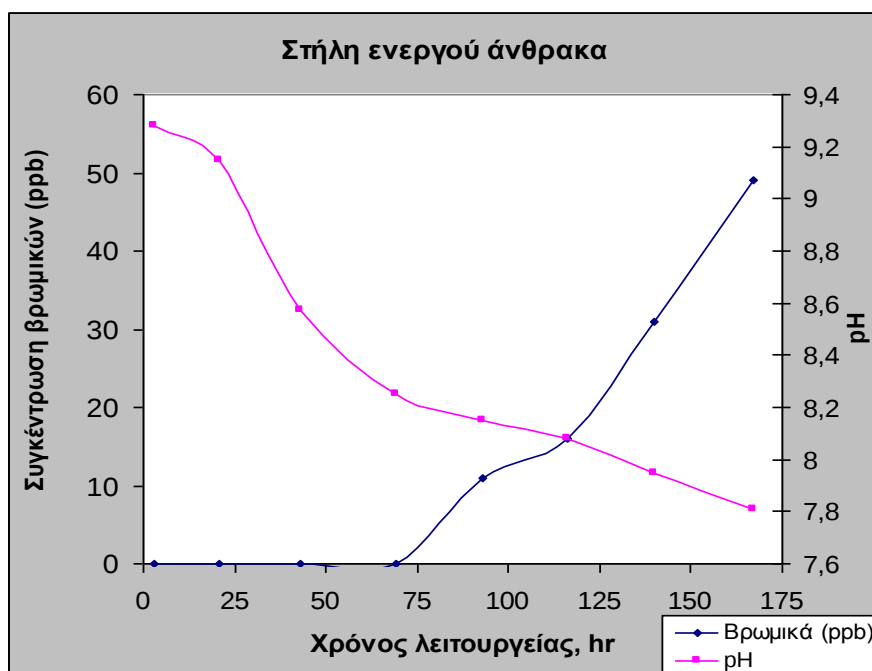
Στα παρακάτω Σχήματα 4.46, και 4.47 δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν κατά την διάρκεια της λειτουργίας της στήλης με ενεργό άνθρακα.



Σχήμα 4.46 : Κλάσμα βρωμικών στην έξοδο της στήλης με ενεργό άνθρακα

Στο Σχήμα 4.46, δίνεται το κλάσμα της συγκέντρωσης σε βρωμικά που παρατηρείται στην έξοδο της στήλης, προς την αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά που εισάγεται στην στήλη καθημερινά, συναρτήσει του αριθμού επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης. Ο αριθμός επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης, υπολογίστηκε με βάση τον χρόνο παραμονής της στήλης ο οποίος ήταν 180 min. Διαιρώντας δηλαδή τον χρόνο λειτουργίας σε κάθε μέτρηση με τον χρόνο παραμονής στην στήλη, υπολογίζεται ο αριθμός επαναχρησιμοποίησης του όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης.

Μετά από περίπου 25-30 επαναχρησιμοποιήσεις του συνολικού όγκου του πληρωτικού υλικού της στήλης, εμφανίσθηκε διαρροή στην έξοδο της στήλης ενεργού άνθρακα.

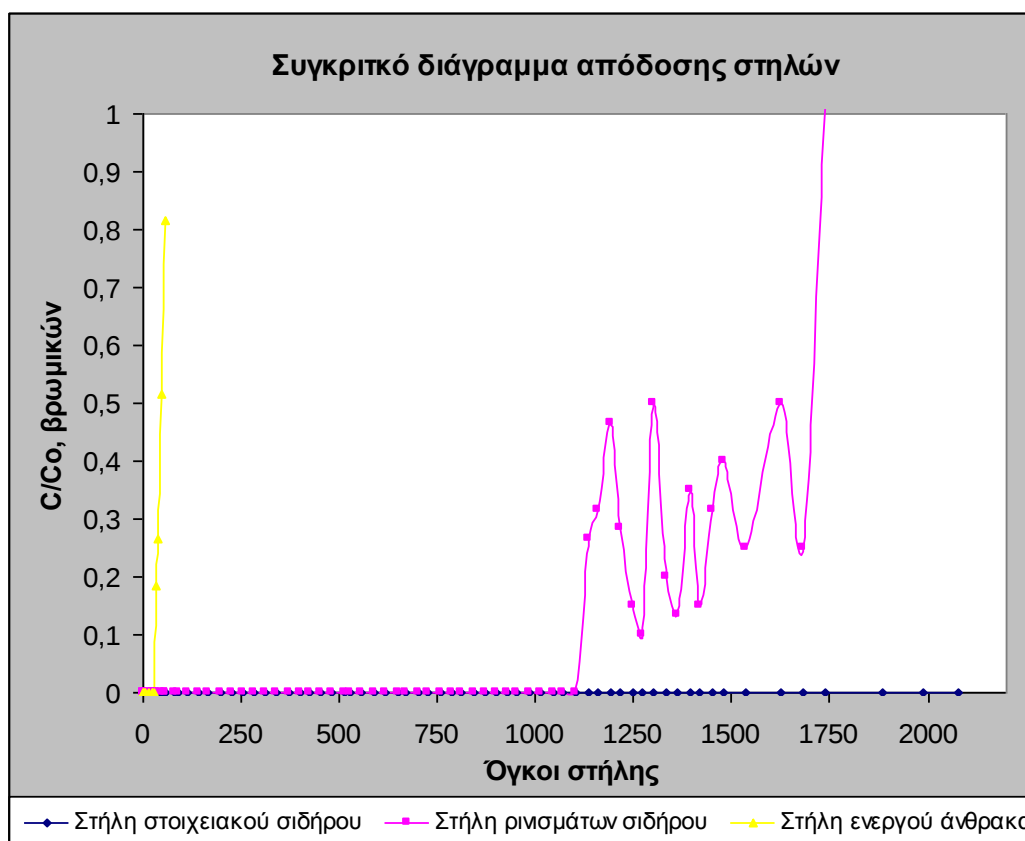


Σχήμα 4.47 : Συγκεντρώσεις βρωμικών και τιμές pH συναρτήσει χρόνου λειτουργίας της στήλης με ενεργό άνθρακα

Από το **Σχήμα 4.47**, δίνεται το σημείο διαρροής στην έξοδο της στήλης ενεργού άνθρακα, συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της στήλης. Επίσης δίνεται η διακύμανση των τιμών του pH, για κάθε μέτρηση στην έξοδο της στήλης. Το σημείο διαρροής εμφανίστηκε μετά από περίπου 75 ώρες, κάτι που σημαίνει πως τα 270 gr ενεργού άνθρακα ανήγαγαν περίπου ($75 \text{ hr} \cdot 120 \text{ ml/hr} \cdot 60 \text{ μg/1000 ml}$) 0,54 mg βρωμικών. Η αναλογία μαζών που προκύπτει είναι $500.000 / 1$, κάτι που σημαίνει πως 500.000 gr του συγκεκριμένου ενεργού άνθρακα μπορούν να απομακρύνουν 1 gr βρωμικών σε πειράματα στήλης για τις ίδιες αρχικές συνθήκες. Οι τιμές του pH στην εκροή της στήλης κυμαίνονται στο εύρος 7,8 έως 9,35 και είναι εντός ορίων νομοθεσίας για το πόσιμο νερό στο οποίο το επιτρεπτό pH πρέπει να κυμαίνεται από 6,5 έως 9,5.

Δεν εντοπίστηκαν νιτρώδη στην έξοδο της στήλης με ενεργό άνθρακα.

4.3.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων στηλών



Σχήμα 4.48 : Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης στηλών ως προς την απομάκρυνση των βρωμικών

Στο παραπάνω σχήμα δίνονται συνοπτικά τα κλάσματα των συγκεντρώσεων των βρωμικών που μετρούνται στην εκροή της κάθε στήλης και για τις τρεις στήλες. Είναι φανερό η αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση βρωμικών της στήλης στοιχειακού σιδήρου ως προς τις άλλες δύο στήλες. Ενώ για 2100 επαναχρησιμοποιήσεις του στοιχειακού σιδήρου δεν εμφανίζεται διαρροή, η στήλη με ρινίσματα σιδήρου εμφάνισε διαρροή μετά από περίπου 1150 επαναχρησιμοποιήσεις των ρινισμάτων σιδήρου και η στήλη με ενεργό άνθρακα εμφάνισε διαρροή μετά από περίπου 25 επαναχρησιμοποιήσεις του συνολικού ενεργού άνθρακα μέσα στην στήλη. Η υπεροχή της στήλης με στοιχειακό σίδηρο έναντι της στήλης με ρινίσματα σιδήρου ως προς την απομάκρυνση των βρωμικών, οφείλεται προφανώς στην υψηλή καθαρότητα του στοιχειακού σιδήρου (99,9%) έναντι των ρινισμάτων τα οποία είναι μερικώς οξειδωμένα και περιέχουν διάφορες άλλες προσμείξεις. Η μικρή απόδοση της στήλης του κοκκώδους ενεργού άνθρακα σε σχέση με τις άλλες δύο στήλες, ήταν αναμενόμενη από τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων.

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch), συμπεραίνεται πως η ταχύτερη απομάκρυνση βρωμικών πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας στοιχειακό σίδηρο επιδεικνύοντας μία κινητική μηδενικής τάξης, ενώ η βραδύτερη χρησιμοποιώντας κοκκώδη ενεργό άνθρακα επιδεικνύοντας μία κινητική δεύτερης τάξης. Η υπεροχή του στοιχειακού σιδήρου έναντι των ρινισμάτων σιδήρου οφείλεται στην υψηλή καθαρότητα (99,9%) του στοιχειακού σιδήρου καθώς και στην μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του η οποία ευνοεί την μεταφορά μάζας διαλυτού σιδήρου στο νερό. Η μείωση του pH έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών και την αύξηση των κινητικών σταθερών, κυρίως στα κινητικά πειράματα με ρινίσματα σιδήρου. Αντιθέτως η μείωση του ρυθμού ανάδευσης έχει ως αποτέλεσμα την βραδύτερη απομάκρυνση των βρωμικών και την μείωση των κινητικών σταθερών σε όλα τα κινητικά πειράματα.

Στα πειράματα στηλών που πραγματοποιήθηκαν για τον στοιχειακό σίδηρο, τα ρινίσματα σιδήρου και τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα, οι χρόνοι διαρροής ήταν ανάλογοι των αποδόσεων των υλικών στα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου.

Η στήλη με τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα εμφάνισε βρωμικά στην εκροή της μετά το πέρας 3 ημερών συνεχούς λειτουργίας, ή 25 επαναχρησιμοποιήσεων του συνολικού όγκου της, απόδοση φτωχή. Η στήλη ρινισμάτων σιδήρου εμφάνισε βρωμικά στην εκροή της μετά το πέρας 40 ημερών συνεχούς λειτουργίας, ή 1150 επαναχρησιμοποιήσεων του συνολικού όγκου της, ενώ στην στήλη με στοιχειακό σίδηρο δεν ανιχνεύτηκαν βρωμικά ούτε μετά το πέρας 70 ημερών συνεχούς λειτουργίας, ή 2100 επαναχρησιμοποιήσεων του συνολικού όγκου της. Το pH στην εκροή κάθε στήλης και για όλο το χρονικό διάστημα λειτουργίας, ήταν μέσα στα όρια για το πόσιμο νερό (6,5-9,5) ενώ και η μέτρηση νιτρωδών στην έξοδο των στηλών με σίδηρο, έδωσε συγκεντρώσεις κάτω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο (500 $\mu\text{g/l}$).

Το μειονέκτημα της μεθόδου απομακρύνσεως των βρωμικών με σίδηρο, έγκειται στο ότι οι συγκεντρώσεις διαλυτού σιδήρου στην εκροή των στηλών ρινισμάτων και στοιχειακού, ήταν σε πολλές περιπτώσεις ανώτερες του μέγιστου επιτρεπτού ορίου (200 $\mu\text{g/l}$), γεγονός που καθιστά απαγορευτική την εφαρμογή της μεθόδου σε μία εγκατάσταση καθαρισμού νερού.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Μελλοντικά, θα μπορούσαν να αναλυθούν και να ποσοτικοποιηθούν οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης του σιδήρου στο νερό, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις του με τα ιόντα του νερού, ώστε να προκύψει ένα βέλτιστο μοντέλο λειτουργείας της στήλης, σύμφωνα με το οποίο θα γίνεται αναγωγή και απομάκρυνση των βρωμικών ενώ ο σίδηρος θα διαλυτοποιείται στον ελάχιστο δυνατό βαθμό, μη υπερβαίνοντας το μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό.

6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1 Ξένη Βιβλιογραφία

- [1]. Mohamed Siddiqui, Wenyi Zhai, Gary Amy, Chandrakanth Mysore, “*Bromate ion removal by activated carbon*”, Water Research, 7, 1651-1660, 30, 1996
- [2]. Mary Jo Kirisits, Vernon L. Snoeyink, Joop C. Kruithof, “*The reduction of bromate by granular activated carbon*”, Water Research, 17, 4250-4260, 34, 2000
- [3]. Li Xie, Chii Shang, “*The effects of operational parameters and common anions on the reactivity of zero-valent iron in bromate reduction*”, Chemosphere, 66, 1652-1659, 2007
- [4]. Su.C.M., Puls, R.W., “*Nitrate reduction by zerovalent iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate*”, Environmental Science Technology, 38, 2715-2720, 2004
- [5]. Seunghee Choe, Yoon-Young Chang, Kyung-Yub Hwang, Jeehyeong Khim, “*Kinetics of reductive denitrification by nano scale zero-valent iron*”, Chemosphere, 41, 1307-1311, 2000
- [6]. Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, “*Σύγχρονες μέθοδοι στην χημική ανάλυση*”, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός
- [7]. National Exposure research Laboratory, Office of research and development , U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati Ohio, “*Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography*”, Method 300.1
- [8]. James P. Birk, Stephen G. Kozub, “*Mechanism of the reduction of bromate ion by cyano(bipyridyl)iron(II) complexes*”, Inorganic Chemistry, 17(5), 1186-1191, 1978

- [9]. M.L. Bao, O. Griffini, D. Santianni, K. Barbieri, D. Burrini, F. Pantani, “*Removal of bromate ion from water using granular activated carbon*”, Water research, 33, 2959-2970, 13, 1999
- [10]. Campbell M., Sandi G., Golas J., Nasrin R. Khalili, “*Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge*”, 38, 1905-1915, 2000
- [11]. Siddiqui S.M., Amy Gary L., Rise R.G., “*Bromate Ion Formation : A Critical Review*”, Journal AWWA, 58-70, 1995
- [12]. Zehetner F., Wensel W.W., “*Adsorption isotherms of nickel in acid forest soils, vol2 in “Fate and transport of heavy metals in vadose zone”*”, edited by Selim H.M., Iskandar I.K., Lewis Publishers, 1999
- [13]. Amy G., Siddiqui M., Zhai W., Debroux J., “*National survey of Br⁻ in drinking waters*”, American Water Works Association Annual Conference Proceedings, San Antonio, Texas, 1993
- [14]. Krasner S. W., Glaze W., Weinberg H. S., Daniel P. A., Najm I., “*Formation and control of BrO₃⁻ during ozonation of waters containing bromide*”, Journal of American Water Works Association, 85, 96-103, 1993
- [14a]. Mary Jo Kirisits, Vernon L. Snoeyink, Hatice Inan, Joanne C. Chee-Sanford, Lutgarde Raskin and Jess C. Brown, “*Water quality factors affecting bromate reduction in biologically active carbon filters*”, Water Research, 4, 891-900, 35, 2001

6.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

- [15]. Τυροβολά Κωνσταντίνα, “Παραγωγή βρωμικών ιόντων κατά την οζόνωση υφάλμυρων υπόγειων νερών”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2001
- [16]. Τυροβολά Κωνσταντίνα “Αποκατάσταση υδάτων και ρυπασμένων εδαφών από αρσενικό με χρήση ρινισμάτων σιδήρου: Διερεύνηση διεργασιών”, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2007
- [17]. Ε. Διαμαντόπουλος, “Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων”, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004
- [18]. Γυπαράκης Στυλιανός, “Σχηματισμός και έλεγχος των βρωμικών ιόντων κατά την οζόνωση υπόγειων νερών από παράκτιες περιοχές της Ελλάδας”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2005
- [19]. Γεντεκάκης Ι., “Φυσικές Διεργασίες”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, 1999
- [20]. Γιδαράκος Ε., “Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους”, Εκδόσεις Ζυγός, 2002

6.3 Διαδίκτυο

- [21]. www.wikipedia.com
- [22]. www.forumsci.co.il/HPLC/.html
- [23]. www.dionex.com
- [24]. http://www.sybronchemicals.com/service/pdf/reprints/Iron_Removal.pdf.
- [25]. <http://www.deyax.org.gr>

7.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

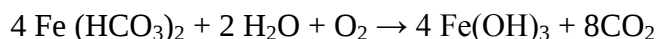
7.1 Σίδηρος και χρήση του

Ο σίδηρος είναι χημικό στοιχείο με συμβολισμό (Fe) και ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης. Κατά σειρά είναι το 4^ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης. Η εξαγωγή του γίνεται από το ορυκτό ονομαζόμενο ως αιματίτη, ενώ είναι το πιο χρησιμοποιημένο από όλα τα μέταλλα και βρίσκει πολλές εφαρμογές εξ' αιτίας του χαμηλού κόστους του και της υψηλής αντοχής του. Η παρουσία του είναι δε απαραίτητη στην ανθρώπινη διατροφή καθώς ενισχύει την λειτουργία των ερυθρών κυττάρων και κατ' επέκταση την μεταφορά οξυγόνου στο ανθρώπινο σώμα. Απουσία του εμφανίζονται σωματικές διαταραχές όπως η αναιμία, ενώ η υπερβολική του λήψη μπορεί να προκαλέσει βλάβες σε ζωτικά όργανα του ανθρώπινου σώματος και τοξικά σύνδρομα. Εντούτοις, δεν θεωρείται τοξικό μέταλλο ούτε επικίνδυνο για τον άνθρωπο.[21]

Η χρήση είτε του στοιχειακού σιδήρου, είτε των ρινισμάτων σιδήρου για την μείωση και απομάκρυνση των βρωμικών στην παρούσα μελέτη, ενέχει κάποια μειονεκτήματα στην όλη διαδικασία καθώς σημαντικό μέρος του σιδήρου μπορεί να διαλυτοποιηθεί και να περάσει στο νερό, ξεπερνώντας τα επιτρεπτά όρια τα οποία για το πόσιμο νερό είναι τα 0,2 μg/lτ σιδήρου [25] . Έτσι θα πρέπει να μελετηθεί το κατά πόσο ο σίδηρος διαλυτοποιείται κατά την οξείδωση του στο νερό και το πώς μια τυχόν υψηλή συγκέντρωση του μπορεί να μειωθεί.

7.1.1 Τύποι σιδήρου στο πόσιμο νερό

1. **Διαλυτός σίδηρος (Ferrous Iron)** - Αυτός ο τύπος σιδήρου δεν είναι ορατός στο πόσιμο νερό. Συναντάται σε νερά χωρίς οξυγόνο όπως και σε νερά προερχόμενα από βαθιά πηγάδια. Το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με τον σίδηρο του εδάφους και σχηματίζει υδατοδιαλυτό διττανθρακικό σίδηρο ($\text{Fe}(\text{HCO})_2$) ο οποίος στο νερό παράγει ιόντα σιδήρου (Fe^{++}).
- **Αδιάλυτος σίδηρος (Ferric Iron)** - Είναι γνωστός και σαν κόκκινος σίδηρος. Αυτός ο σίδηρος είναι διαλυτός σίδηρος ο οποίος όμως έχει οξειδωθεί, συνηθέστερα από το οξυγόνο του αέρα ή του νερού. Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα αφήνει το νερό, το οξυγόνο συνδυάζεται με τον σίδηρο για να σχηματίσει τρισθενή ιόντα σιδήρου (Fe^{+++}). Τα οξειδωμένα αυτά σωματίδια είναι ορατά στο πόσιμο νερό. Η αντίδραση που περιγράφει τον σχηματισμό αδιάλυτου σιδήρου είναι η ακόλουθη:



Ο αδιάλυτος σίδηρος συχνά δημιουργεί επιστρώσεις στις εσωτερικές επιφάνειες σωλήνων, αγωγών και δεξαμενών. Οι επιστρώσεις αυτές μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με την προσθήκη χημικών καθαριστικών όπως το υδροσουλφίδιο του νατρίου (*Sodium hydrosulfite*) και το δισουλφίδιο του νατρίου (*Sodium bisulfite*). Τα συγκεκριμένα χημικά ανάγουν τον αδιάλυτο σίδηρο σε διαλυτό.

- **Βακτηριδιακός σίδηρος (Bacterial Iron)** - Η γλίτσα που εναποτίθεται σε φίλτρα, δεξαμενές και άλλες εγκαταστάσεις, είναι μία ένδειξη παρουσίας βακτηριδιακού σιδήρου. Ο βακτηριδιακός σίδηρος είναι στην ουσία μικροοργανισμοί, οι οποίοι χρησιμοποιούν τον δισθενή σίδηρο (Fe^{++}) για τις μεταβολικές τους διαδικασίες. Σε αυτή την φάση, ο σίδηρος βρίσκεται σε στέρεη μορφή και εναποτίθεται σε τοιχώματα κτλ. *Crenothrix*, *Clonothrix*, και *Gallionella* είναι κοινοί τύποι βακτηρίων σιδήρου, τα οποία μπορούν να ζήσουν σε ένα πλατύ εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών.

- **Σίδηρος ενωμένος με οργανικά (*Heme iron*)** – Ο σίδηρος μπορεί να βρεθεί δεσμευμένος με οργανικά όπως οι ταννίνες, οι οποίες είναι μεγάλα οργανικά μόρια. Τέτοια μόρια έχουν την δυνατότητα να συγκρατούν τον σίδηρο σχηματίζοντας δεσμούς χηλικών ενώσεων.

7.1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας και απομάκρυνσης σιδήρου

Ανάλογα με την μορφή στην οποία βρίσκεται ο σίδηρος (διαλυτός, αδιάλυτος, βακτηριδιακός ή ενωμένος με οργανικά), διαφέρει και η μέθοδος για την απομάκρυνσή του [24] .

- **Αδιάλυτος σίδηρος** – Θεωρητικά η απομάκρυνσή του είναι εύκολη χρησιμοποιώντας φίλτρα. Γενικά ένα φίλτρο με μικροπόρους από 5-25 μm μπορεί να απομακρύνει τον περισσότερο αδιάλυτο σίδηρο, όπως επίσης και κλίνες ανθρακίτη, άμμου κτλ. Οι κλίνες μπορούν να καθαρίζονται από τον σίδηρο με αντιρροή (backwash). Ωστόσο πρακτικά προκύπτουν κάποια ζητήματα.

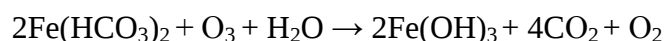
Μέρος του σιδήρου μπορεί να βρίσκεται σε κολλοειδή μορφή. Αντίθετα με τον αδιάλυτο σίδηρο ο οποίος γενικά συσσωματώνεται σχηματίζοντας μεγαλύτερα σωματίδια, η κολλοειδής μορφή του σιδήρου κάνει ακριβώς το αντίθετο. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το φορτίο των κολλοειδών μορφών του σιδήρου, προκαλεί τα μεμονωμένα σωματίδια να απωθούν το ένα το άλλο. Ως αποτέλεσμα δεν συσσωματώνονται και το μικρό τους μέγεθος δυσκολεύει το φιλτράρισμα. Το συγκεκριμένο πρόβλημα μπορεί να λυθεί με προσθήκη κροκιδωτικών. Αξίζει να αναφερθεί πως τα περισσότερα νερά τα οποία περιέχουν αδιάλυτο σίδηρο, επίσης περιέχουν και διαλυτό σίδηρο.

- **Διαλυτός σίδηρος** – Διάφορες μέθοδοι υπάρχουν για την απομάκρυνση του διαλυτού σιδήρου, οι οποίες γενικά διαχωρίζονται στις κατηγορίες της ανταλλαγής ιόντων και της οξείδωσης-φιλτραρίσματος.

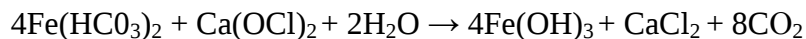
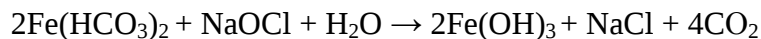
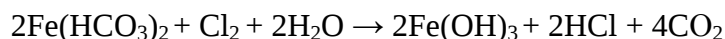
1. *Ανταλλαγή ιόντων* - Χρησιμοποιείται για μικρές υπάρχουσες συγκεντρώσεις διαλυτού σιδήρου (<5 mg/l). Ο διαλυτός σίδηρος μπορεί με αυτήν την μέθοδο να απομακρυνθεί χρησιμοποιώντας μαλακτικές ρητίνες .

2. *Οξείδωση* - Ο διαλυτός σίδηρος οξειδώνεται σε αδιάλυτο σίδηρο (δισθενής σε τρισθενή) ο οποίος σχηματίζει το αδιάλυτο υδροξείδιο του σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_3$, οπότε σχηματίζονται αδιάλυτα συσσωματώματα. Γίνεται δηλαδή μεταφορά ηλεκτρονίων από τον σίδηρο προς τον οξειδωτικό παράγοντα. Οι μέθοδοι οξείδωσης χωρίζονται σε 2 κατηγορίες. Αυτές οι οποίες χρησιμοποιούν προσθετικά όπως το χλώριο, το όζον, το υπερμαγγανικό κάλιο, το διοξείδιο του μαγγανίου και ο αέρας και αυτές που χρησιμοποιούν ένα οξειδωτικό φίλτρο.

➤ **Οζόνωση** – Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό το οποίο αντιδρά πολύ γρήγορα με τον διαλυτό σίδηρο οξειδώνοντάς τον. Η διαδικασία της οζόνωσης μετατρέπει τον διαλυτό σίδηρο σε αδιάλυτο σίδηρο, αλλά ταυτόχρονα θα μετατρέπει και τα βρωμιούχα ιόντα του νερού σε βρωμικά, κάτι που συνιστά απαγορευτική την χρήση της για την απομάκρυνση του διαλυτού σιδήρου. Η χημική αντίδραση που περιγράφει την οξείδωση του διαλυτού σιδήρου προσθήκη όζοντος δίνεται παρακάτω.

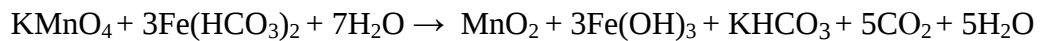


- **Αερισμός** – Με την διαδικασία του αερισμού, ο διαλυτός σίδηρος μετατρέπεται σε αδιάλυτο σίδηρο. Το pH και η θερμοκρασία του νερού επηρεάζουν την διαδικασία του αερισμού καθώς μικρότερες τιμές pH και θερμοκρασίας απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους αερισμού του νερού για οξείδωση του διαλυτού σιδήρου και καθίζησής του ως αδιάλυτου.
- **Χλωρίωση** – Το χλώριο είναι ακόμα ένα ισχυρό οξειδωτικό το οποίο χρησιμοποιείται και ως απολυμαντικό. Μπορεί να προστεθεί στο νερό σαν υποχλωρίτης του νατρίου (Sodium hypochlorite), υποχλωρίτης του ασβεστίου (Calcium hypochlorite) ή αέριο χλώριο (Chlorine gas). Οι ακόλουθες αντιδράσεις περιγράφουν την οξείδωση του σιδήρου προσθήκη των παραπάνω χημικών.



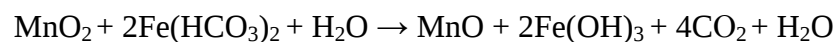
Το πρόβλημα με την προσθήκη χλωρίου είναι η παραγωγή τριαλογομεθανίων (THM), τα οποία σχηματίζονται όταν το χλώριο αντιδρά με ταννίνες στο νερό. Επίσης δημιουργείται το πρόβλημα της γεύσης και οσμής που αποκτά το νερό προσθήκη χλωρίου.

- **Προσθήκη Υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄)** – Προσθήκη του συγκεκριμένου χημικού ο διαλυτός σίδηρος οξειδώνεται σε αδιάλυτο. Η χημική αντίδραση που περιγράφει την οξείδωση του διαλυτού σιδήρου προς αδιάλυτο δίνεται παρακάτω.



Εντούτοις το υπερμαγγανικό κάλιο δεν συνηθίζεται ως προσθετικό, εξ' αιτίας του υψηλού κόστους του, της τοξικότητας που παρουσιάζει και του χρωματισμού του νερού σε μωβ απόχρωση.

- **Προσθήκη Διοξειδίου του Μαγγανίου (MnO₂)** – Το διοξείδιο του μαγγανίου είναι ένα φυσικό ορυκτό το οποίο μπορεί είτε να ορυχθεί από το έδαφος είτε να παρασκευαστεί από τον άνθρωπο. Λειτουργεί ως καταλύτης ο οποίος προωθεί την οξείδωση του διαλυτού σιδήρου, ακόμα και απουσία οξυγόνου, προκαλώντας την καθίζησή του ως αδιάλυτο. Η αντίδραση που περιγράφει την οξείδωση του διαλυτού σιδήρου προσθήκη διοξειδίου του μαγγανίου δίνεται παρακάτω.



3. *Φιλτράρισμα* – Κατά την διαδικασία του φιλτραρίσματος, ο διαλυτός και αδιάλυτος σίδηρος απομακρύνεται -διαμέσου μίας στήλης- από ένα μίγμα επιλεγμένου ανθρακίτη και άμμου το οποίο είναι επικαλυμμένο με δεσμούς οξειδίου του μαγγανίου. Με τον ίδιο τρόπο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα φίλτρο επικαλυμμένο με δεσμούς οξειδίου του μαγγανίου οι οποίοι αυξάνουν το pH του νερού και ευνοούν την καθίζηση του σιδήρου. Η ακριβής σύσταση του υλικού πλήρωσης μίας στήλης ή οι επικαλύψεις ενός φίλτρου μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την περίπτωση.
- **Βακτηριδιακός σίδηρος** – Ο βακτηριδιακός σίδηρος μπορεί να απομακρυνθεί χρησιμοποιώντας βακτηριοκτόνα.
 - **Σίδηρος ενωμένος με οργανικά** – Για την απομάκρυνση αυτού του τύπου σιδήρου, πρέπει πρώτα να απομακρυνθούν τα οργανικά μόρια της υδατικής φάσης, είτε με προσρόφηση, είτε με ανταλλαγή ιόντων. Επίσης η οξείδωση τέτοιων μορίων καθώς και του σιδήρου σε αυτά από οξειδωτικούς παράγοντες όπως το οξυγόνο, μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό αδιάλυτου σιδήρου ο οποίος φιλτράρεται εύκολα.

7.1.3 Παράγοντες απομάκρυνσης σιδήρου

Το pH του νερού παίζει σημαντικό ρόλο στο πόσο γρήγορα ο διαλυτός σίδηρος μετατρέπεται σε αδιάλυτο, αλλά και το αντίστροφο. Όσο ψηλότερο είναι το pH δηλαδή, τόσο πιο γρήγορα ο διαλυτός σίδηρος θα μετατραπεί σε αδιάλυτο ο οποίος μπορεί να κατακρατηθεί σχετικά εύκολα με φιλτράρισμα. Για τιμές pH μεγαλύτερες του 7 η μετατροπή αυτή ευνοείται σημαντικά. Αν είναι απαραίτητο το pH να αυξηθεί τότε προτιμάται η προσθήκη νιτρικού άλατος (*sodium carbonate*) ή καυστικής σόδας (υδροξείδιο του νατρίου-*sodium hydroxide*). Αντίθετα, όσο χαμηλότερο είναι το pH, η διαλυτοποίηση του σιδήρου ευνοείται. [24]

Σημαντικός παράγοντας επίσης στην μετατροπή του διαλυτού σιδήρου σε αδιάλυτο, είναι το διαλυμένο οξυγόνο του νερού. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, ευνοούν μία οξείδωση του αδιάλυτου σιδήρου σε μεγαλύτερο βαθμό, ο οποίος μετατρέπεται σε αδιάλυτο.

7.2 Ενεργός Άνθρακας και χρήση του

Οι ενεργοί άνθρακες, είναι υλικά ανεπτυγμένου πορώδους και μεγάλης ειδικής επιφανείας τα οποία μπορούν να παραχθούν από πηγές πλούσιες σε άνθρακα, όπως ξύλο, κάρβουνο, φλοιούς δένδρων, γεωργικά παραπροϊόντα, διάφορα είδη ορυκτών ανθράκων καθώς και διάφορα κλάσματα πετρελαίου. Χαρακτηρίζονται δε, από προσροφητικές ικανότητες οι οποίες και τους προσδίδουν την εφαρμοσιμότητά τους σε ποικίλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Οι προσροφητικές ικανότητες του εκάστοτε ενεργού άνθρακα καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά της ειδικής επιφανείας όπως ενεργή επιφάνεια ανά γραμμάριο ενεργού άνθρακα, την διάμετρο των πόρων, τον όγκο μεσοπόρων-μικροπόρων, καθώς και από τη χημική σχέση προσροφήματος-προσροφητή. Για παράδειγμα, άνθρακες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση αερίων και πτητικών, θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από διάμετρο πόρων μικρότερη των 16-20 Å ($\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$), ενώ άνθρακες με σημαντικές ικανότητες στην προσρόφηση χημικών ή χρωστικών ουσιών, κατέχουν διάμετρο πόρων 20-500 Å. Η παρασκευή ενεργού άνθρακα, γίνεται είτε θερμικά παρουσία ήπιων οξειδωτικών μέσων, (CO_2 ή ατμός) ή με την παρουσία καταλυτικών μέσων . Η πρώτη μέθοδος αποκαλείται και φυσική ενεργοποίηση και είναι η πιο ευρέως εφαρμόσιμη, ενώ η δεύτερη ονομάζεται χημική ενεργοποίηση [17][10]. Οι σημαντικότερες ιδιότητες μερικών από τους ενεργούς άνθρακες του εμπορίου, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.5** που ακολουθεί.

Πίνακας 7.1: Ιδιότητες εμπορικών ενεργών ανθράκων [17]

Κοκκώδεις εμπορικοί ενεργοί άνθρακες				
	Calgon filtrisorb 300	ICI HYDROCARCO 3000	AMOCO GX-31	WITCO 517
Αρχικό υλικό	Βιταμινούχος άνθρακας	Λιγνίτης	Πετρέλαιο	Κωκ πετρελαίου
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	950-1050	600-700	2200-2600	1050-1250
Μέσο μέγεθος πόρων (Å)	-	28-33	-	-
Υγρασία (%)	2	9	-	-
Ανόργανη τέφρα (%)	-	12-18	2	1
Μέση διάμετρος κόκκων (mm)	0,8-0,9	1,5	-	1,34
Πυκνότητα (g/cm ³)	1,3-1,4	1,3-1,4	-	-
Κονιορτοποιημένοι εμπορικοί ενεργοί άνθρακες				
	AMOCO GX-31	ICI HYDROCARCO C	WESTV ACO AQUA NUCHAR	
Αρχικό υλικό	Λιγνίτης	Πετρέλαιο	Χαρτοπολτός	
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	500	2800-2600	600	
Μέσο μέγεθος πόρων (Å)	30	22,3	22,2	
Υγρασία (%)	5	-	5	
Ανόργανη τέφρα (%)	30	2	6,5	
Μέση διάμετρος κόκκων (mm)	0,03	-	-	
Πυκνότητα (g/cm ³)	1,35	-	-	

Όταν μία προσροφούμενη ουσία μιας ρευστής φάσης έλθει σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια, επέρχεται μεταξύ τους θερμοδυναμική ισορροπία βάσει της οποίας μπορεί να ποσοτικοποιηθεί το φαινόμενο της ρόφησης, και η θερμοδυναμική ισορροπία να εκφραστεί μέσω των ‘ισοθέρμων’ καμπυλών. Ισόθερμη ονομάζεται η καμπύλη η οποία υπό σταθερή θερμοκρασία συσχετίζει την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην ρευστή φάση, με την συγκέντρωσή της πάνω στην επιφάνεια του στερεού (προσροφημένη ουσία) σε κατάσταση ισορροπίας [19]. Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της στο διάλυμα.

Η ποσότητα του προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Όπου q_e =η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού

υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

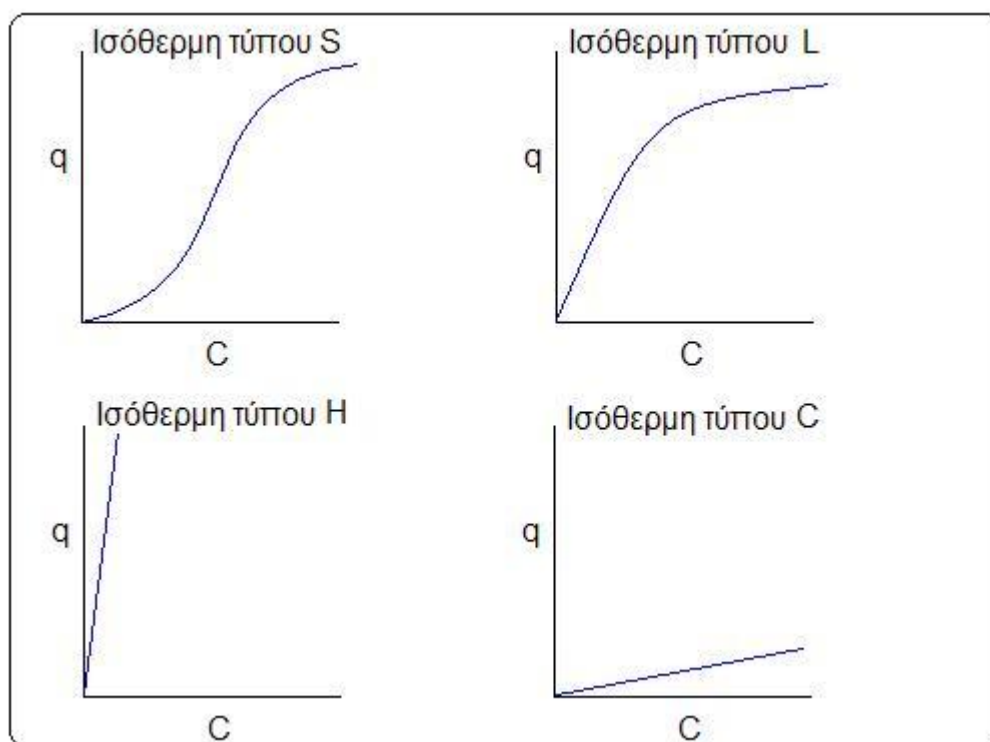
C_o =η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα [M/L³]

C_e =η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

m =Η μάζα του προσροφητή [M]

V =Ο όγκος της υγρής μάζας [L³]

Υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες ισοθέρμων προσρόφησης (Σχήμα 7.1) [12] .



Σχήμα 7.1 : Οι τέσσερις βασικές κατηγορίες των ισοθέρμων προσρόφησης [12]

Ισόθερμη τύπου S (ή σιγμοειδής ισόθερμη) – Η καμπύλη αυτή χαρακτηρίζεται από μια αρχική μικρή κλίση που αυξάνει με την προσροφώμενη συγκέντρωση. Αυτό υποδεικνύει ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η συγγένεια της στερεάς φάσης με την προσροφημένη ουσία είναι μικρότερη από εκείνη του διαλύματος με την προσροφημένη ουσία. Αυτός ο τύπος ισόθερμης συναντάται συχνότερα κατά την προσρόφηση μετάλλων στο έδαφος τα οποία σχηματίζουν μη-προσροφούμενα σύμπλοκα με διαλυμένες οργανικές ενώσεις. Όταν η συγκέντρωση του μετάλλου υπερβαίνει την χωρητικότητα συμπλοκοποίησης των υποκαταστατών, αυξάνεται η προσρόφηση του μετάλλου στην στερεά φάση και η ισόθερμη λαμβάνει την τελική σιγμοειδή της μορφή.

Ισόθερμη τύπου L – Η καμπύλη αυτή είναι κοίλη προς τον άξονα της συγκέντρωσης και παρουσιάζει μια αρχική κλίση η οποία δεν αυξάνει με την αύξηση της προσροφημένης συγκέντρωσης. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα της ισχυρής συγγένειας της στερεάς φάσης με την προσροφημένη ουσία, σε χαμηλή επιφανειακή κάλυψη της στερεάς φάσης από την προσροφημένη ουσία. Καθώς το φαινόμενο εξελίσσεται, η διαθέσιμη επιφάνεια της στερεάς φάσης ελαττώνεται.

Ισόθερμη τύπου H – Αντιπροσωπεύει μια ακραία περίπτωση της ισόθερμης τύπου L. Η χαρακτηριστική μεγάλη αρχική κλίση καταδεικνύει μια πολύ υψηλή συγγένεια της στερεάς φάσης με την προσροφημένη ουσία, η οποία οφείλεται είτε σε πολύ ειδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της στερεάς φάσης και της προσροφημένης ουσίας (επιφανειακή συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαίρας) ή σε πολύ ισχυρές αλληλεπιδράσεις van der Waals στη διεργασία της προσρόφησης.

Ισόθερμη τύπου C – Η ισόθερμη αυτή δείχνει μια αρχική κλίση η οποία παραμένει σταθερή και ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας μέχρι να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή προσρόφηση. Αυτός ο τύπος ισόθερμης παράγεται είτε από έναν σταθερό συντελεστή κατανομής μιας ουσίας στην περιοχή της διεπιφάνειας στερεού-διαλύματος ή από μια ανάλογη αύξηση της επιφάνειας προσρόφησης με την αύξηση της προσροφημένης ποσότητας της ουσίας.

Η προσρόφηση ιόντων από προσροφητικά μέσα (ενεργούς άνθρακες, εδαφικά σωματίδια) συνήθως ακολουθεί την ισόθερμη τύπου L. Η μαθηματική περιγραφή αυτής της ισόθερμης περιλαμβάνει κυρίως είτε την εξίσωση Freundlich ή την εξίσωση Langmuir. [12]

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος αφού είναι δυνατόν να ισχύει και σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια όπως ο ενεργός άνθρακας.[17]

Η Εξίσωση που την περιγράφει δίνεται παρακάτω

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

Όπου q_e =H ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

$K=O$ συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich $[(M/M)(M/L^3)^{-1/n}]$

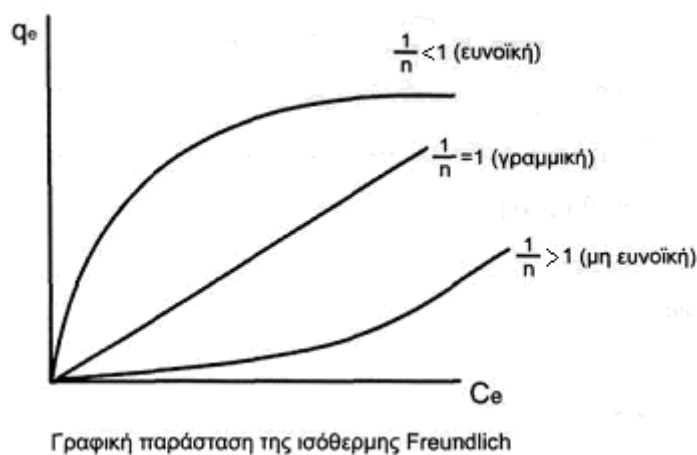
Σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί.

C_e =H συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

$1/n$ =H αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης). Για μεγάλη τιμή του n , η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας γίνεται ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα. Η ισόθερμη καμπύλη γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση ονομάζεται μη αντιστρεπτή. Για μικρή τιμή του n , ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση της ουσίας στη διαλυτή φάση.

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης :

- Αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν $1/n=1$, η ισόθερμη είναι γραμμική ($K=K_d$)
- Αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Σχήμα 7.2 : Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης $q_e = K \cdot C_e^{1/n}$, η οποία δίνει :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Οι όροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση. [20]

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικής περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών. [17]

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir είναι η πιο κοινή από όλες τις ισόθερμες που χρησιμοποιούν δύο παραμέτρους και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση :

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

όπου q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας

προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας
[M/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες
ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

Q = παράμετρος της ισόθερμου Langmuir [M/M]

b = παράμετρος της ισόθερμου Langmuir [L³/M]

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}, \text{ η οποία δίνει :}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q}$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q , επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση.

Ο όρος $1/Q$, είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει ενώ ο όρος $1/b \cdot Q$, είναι η τομή της ευθείας με τον άξονα yy' .

Στην ισόθερμη Langmuir, λαμβάνεται υπ όψιν ότι

-Η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του [20].

-Στην κατάσταση ισορροπίας σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφανείας).

-Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια.

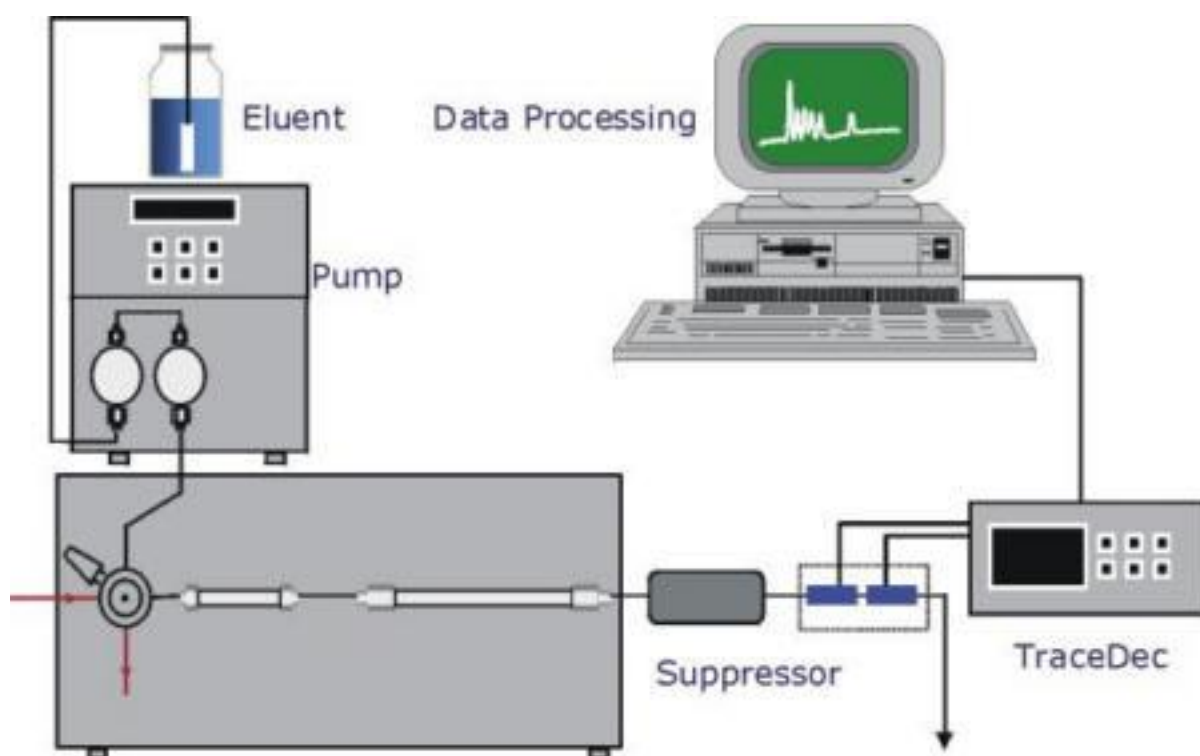
-Η αντίδραση της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη [16].

-Η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού θεωρείται ομογενής [17]

Παρόλες τις παραπάνω παραδοχές, η εξίσωση Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην βιβλιογραφία, καθώς μπορεί να περιγράψει την προσρόφηση ιόντων υπό συνθήκες χαμηλών διαλυτών συγκεντρώσεων [16].

7.3 Ιοντική χρωματογραφία

Η ιοντική χρωματογραφία μπορεί να οριστεί σαν μία μέθοδος υγρής χρωματογραφίας, στην οποία το υγρό (κινητή φάση) διαπερνά ένα πορώδες στερεό (σταθερή φάση) και καταφθάνει στον ανιχνευτή. Η σταθερή φάση είναι στην μορφή μικρών σωματιδίων τα οποία είναι τοποθετημένα μέσα σε μία κυλινδρική στήλη πλάτους 1-5 cm και μήκους 5-30 cm. Η εσωτερική διάμετρος της στήλης στην οποία είναι τα σωματίδια μπορεί να κυμαίνεται από 4 ως 10 mm. Μία αντλία υψηλής πίεσης απαιτείται για τον εξαναγκασμό της κινητής φάσης να περάσει μέσα από την στήλη. Τυπικές τιμές παροχών της κινητής φάσης είναι από 1-2 ml/min. Το δείγμα εισάγεται στην κινητή φάση με ένεση, είτε χειροκίνητα είτε αυτόματα.



Εικόνα 7.1 : Σύστημα υγρής χρωματογραφίας (www.istech.at/images/ion_ch1.jpg)

Η ουσίες που μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας τεχνικές υγρής χρωματογραφίας είναι

- Ανόργανα ιόντα, όπως Cl^- , Br^-
- Ανόργανα κατιόντα όπως αλκαλιμέταλλα, μέταλλα μετάπτωσης
- Οργανικά οξέα όπως καρβοξυλικά θειικά και φωσφορικά οξέα.
- Οργανικές βάσεις όπως αμίνες
- Ιοντικά οργανομεταλλικά σύμπλοκα

Οι τεχνικές υγρής χρωματογραφίας χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες.

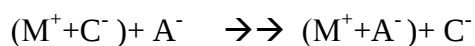
- Ιοντική χρωματογραφία ανταλλαγής
- Ιοντική χρωματογραφία αποκλεισμού
- Ιοντική χρωματογραφία αλληλεπίδρασης
- Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση [22]

Ιοντική χρωματογραφία ανταλλαγής

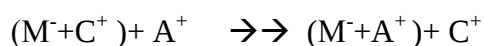
Η Ιοντική χρωματογραφία ανταλλαγής ή χρωματογραφία ιονανταλλαγής εφαρμόζεται σε ιονισμένα σωματίδια στα οποία δεν μπορεί να εφαρμοστεί κανένα άλλο είδος χρωματογραφίας. Η χρησιμοποίηση των συνθετικών ρητινών (που έχουν ιονανταλλακτικές ιδιότητες) σαν υλικών πλήρωσης των χρωματογραφικών στηλών διευκολύνει τους δύσκολους διαχωρισμούς των μετάλλων, των σπανίων γαιών και των αμινοξέων [6]. Η σταθερή φάση είναι φορτισμένη είτε λόγω παρουσίας ανιόντων είτε λόγω παρουσίας κατιόντων. Η εκλογή της σταθερής φάσης γίνεται ανάλογα με την προς μέτρηση ουσία.

Για παράδειγμα, σε μία χρωματογραφία ανταλλαγής ανιόντων, τα γκρουπ που απαρτίζουν την σταθερή φάση είναι φορτισμένα θετικά.(M⁺) Στην κατάσταση ισορροπίας αυτά τα γκρουπ εξουδετερώνονται από ιόντα αρνητικού φορτίου που βρίσκονται στην κινητή φάση(C⁻). Τα ανιόντα του δείγματος προς μέτρηση (A⁻) μπαίνουν στην στήλη και διανέμονται μεταξύ της κινητής και της σταθερής φάσης αντικαθιστώντας τα αρνητικά ιόντα της κινητής φάσης, τα οποία με την σειρά τους ξανααντικαθιστούν τα ανιόντα του δείγματος . Η ισορροπία δηλαδή εκφράζεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ των ανιόντων του δείγματος και των ανιόντων της κινητής φάσης στη θετικά φορτισμένη στερεή φάση.

Η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί και από την ακόλουθη εξίσωση



Η παραπάνω διαδικασία είναι ακριβώς η ίδια και στην περίπτωση της χρωματογραφίας ανταλλαγής κατιόντων, με την διαφορά πως τα γκρουπ που απαρτίζουν την σταθερή φάση είναι φορτισμένα αρνητικά.(M⁻), στην κινητή φάση βρίσκονται ιόντα θετικού φορτίου και τα ιόντα του δείγματος είναι θετικά φορτισμένα (κατιόντα)



Το είδος των στερεών φάσεων (στήλη) και ο διαλύτης εξαρτώνται από την φύση των ιοντικών ενώσεων προς εξέταση. [22]

- Η κινητή φάση που χρησιμοποιείται για διαχωρισμό κατιόντων θα είναι ένα διάλυμα οξέος (HNO₃, HCl, H₂SO₄)
- Η κινητή φάση που χρησιμοποιείται για διαχωρισμό ανιόντων θα είναι ένα διάλυμα βάσης (NaHCO₃/Na₂CO₃ , NaOH , KOH)

Η στατική φάση μπορεί να αποτελείται από στερεά σωματίδια πυριτίας ή ρητίνες πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου τα οποία περιέχουν ιοντικές ομάδες

- ΚΑΤΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΚΤΕΣ

-SO₃- H⁺ (ισχυρός κατιονανταλλάκτης)

-COO- H⁺ (ασθενής κατιονανταλλάκτης)

- ΑΝΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΚΤΕΣ

-N(CH₃)₃⁺ OH⁻ (ισχυρός ανιονανταλλάκτης)

-NH₃⁺ OH⁻ (ασθενής ανιονανταλλάκτης) [22]

Ανίχνευση στην ιοντική χρωματογραφία

Οι ακόλουθες μέθοδοι χρησιμοποιούνται στην ιοντική χρωματογραφία ανταλλαγής

- Ανίχνευση αγωγιμότητας
- Ηλεκτροχημική ανίχνευση
- Ποτενσιομετρική ανίχνευση
- Σπεκτροσκοπική ανίχνευση

Ανίχνευση αγωγιμότητας

Η μέθοδος της ανίχνευσης της αγωγιμότητας παρουσιάζει δύο βασικά πλεονεκτήματα για την ανάλυση ιόντων. Όλα τα ιόντα είναι ηλεκτρικά αγωγιμα, επομένως όλα μπορούν να ανιχνευθούν και οι ανιχνευτές είναι απλοί στην κατασκευή και λειτουργία τους.

7.3.1 Προσδιορισμός ανόργανων ανιόντων στο πόσιμο νερό με την χρήση ιοντικής χρωματογραφίας (Method 300.1)

Η συγκεκριμένη μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό των ακόλουθων ανόργανων ανιόντων στα επιφανειακά νερά, τα υπόγεια νερά, και τα πόσιμα ή εμφιαλωμένα νερά. Ανήκει δε στην ιοντική χρωματογραφία ανταλλαγής [7].

Σαν αποτέλεσμα του διαφορετικού όγκου ένεσης που απαιτείται για κάθε ανιόν, τα ανιόντα που προσδιορίζονται από την μέθοδο έχουν χωριστεί σε δύο κατηγορίες.

Στην πρώτη τοποθετούνται τα κοινά ανιόντα, ενώ στην δεύτερη τα ανόργανα υποπροιόντα τους .

Κοινά ανιόντα

Βρωμιούχα

Χλωριούχα

Φθοριούχα

Νιτρικά

Nitrite

Ορθοφωσφορικά

Θειικά

Ανόργανα υποπροιόντα

Βρωμικά

Βρωμιούχα

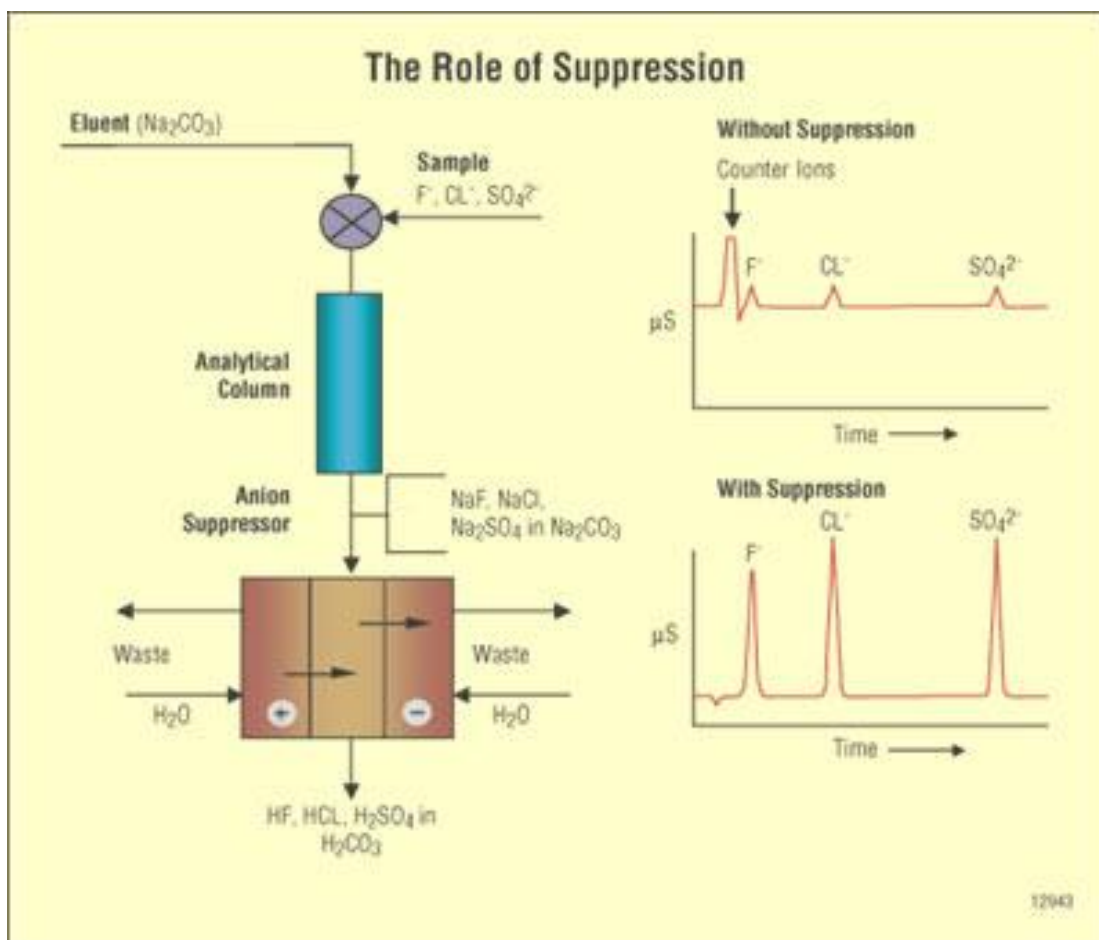
Χλωρικά

Χλωρίτες

Νιτρώδη

Για να επιτευχθούν συγκρίσιμα όρια ανίχνευσης, ένα σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας πρέπει να διαθέτει καταστολέα αγωγιμότητας ώστε να είναι ικανό να αναπαράγει μία baseline με θόρυβο μικρότερο από 5 nS ανά λεπτό ανταπόκρισης από την ανιχνευόμενη αγωγιμότητα.

- **Ιοντικός χρωματογράφος:** Πλήρες αναλυτικό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας με όλα τα απαιτούμενα αξεσουάρ, όπως δοσομετρικές σύριγγες, αναλυτικές στήλες και ανιχνευτή αγωγιμότητας.
1. **-Στήλη φύλαξης ανιόντων:** Dionex AG9-HC, 2mm (P/N 52248) ή όμοια.
Η συγκεκριμένη στήλη λειτουργεί ως προστατευτικό της στήλης διαχωρισμού ανιόντων. Εάν δεν συμπεριληφθεί στο σύστημα, οι χρόνοι κατακράτησης στην στήλη θα είναι μικρότεροι.
 2. **-Στήλη διαχωρισμού ανιόντων :** Dionex AS9-HC, 2mm (P/N 52248) ή όμοια.
 3. **-Καταστολέας αγωγιμότητας ανιόντων :** Dionex Anion Self Regenerating Suppressor (ASRS, P/N 43187) ή καταστολέας. Ο καταστολέας λειτουργεί με δύο τρόπους για να επιτύχει την μέγιστη δυνατή ευαισθησία και τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης για τα ανόργανα.
Αφ' ενός ενισχύει το σήμα του κάθε ιόντος ενισχύοντας την αγωγιμότητά του, και αφετέρου ελαχιστοποιεί τον θόρυβο του χρωματογραφήματος.



Εικόνα 7.2 : Ρόλος καταστολέα αγωγιμότητας (www.dionex.com)

Η **Εικόνα 7.2** δείχνει τον ρόλο του καταστολέα. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα ως ιόντα στο δείγμα λαμβάνονται τα F^- , Cl^- , και SO_4^{2-} , τα οποία όταν διαφεύγουν από την στήλη είναι ακόμα μέσα στον διαλύτη Na_2CO_3 .

Ο διαλύτης είναι πλήρως ιονισμένος επομένως παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα.

Εάν συνεπώς ο καταστολέας δεν χρησιμοποιηθεί, ο ανιχνευτής αγωγιμότητας θα δώσει το πάνω χρωματογράφημα στην **Εικόνα 7.2**.

Σε αυτό το χρωματογράφημα, οι κορυφές των ιόντων παρουσιάζονται μικρές αφού υπερκαλύπτονται από τον θόρυβο που δημιουργεί η υψηλή αγωγιμότητα του διαλύτη. Παρουσία καταστολέα, ο οποίος δρα ως ανταλλάκτης κατιόντων, αντικαθίστούνται τα νιτρικά του διαλύτη με ιόντα υδρογόνου. Τα ιόντα του δείγματος λοιπόν διαφεύγουν από τον καταστολέα βρισκόμενα μέσα σε διάλυμα νερού το οποίο παρουσιάζει χαμηλή αγωγιμότητα. Ο θόρυβος του διαλύτη που τώρα είναι το νερό, είναι αρκετά πιο χαμηλός φαινόμενο που απεικονίζεται στο κάτω χρωματογράφημα της **Εικόνας 7.2**. [23]



Εικόνα 7.3: Καταστολέας αγωγιμότητας, Dionex Anion Self Regenerating Suppressor (www.dionex.com)

4. -Ανιχνευτής αγωγιμότητας: Dionex CD20

- **Ηλεκτρονικός επιτραπέζιος υπολογιστής συνδεδεμένος με το όργανο**
- **Λογισμικό ‘Chemstation’** : Το λογισμικό αναπαράγει όλα τα δεδομένα του ιοντικού χρωματογράφου ανά πάσα στιγμή με δυνατότητα επεξεργασίας και ελέγχου τους.
- **Αναλυτικός ζυγός** : Με ακρίβεια $\pm 0,1$ mg, χρησιμοποιείται για την λεπτομερή ζύγιση αλάτων με σκοπό την προετοιμασία δειγμάτων βαθμονόμησης.
- **Δοσομετρικές σύριγγες** : Με όγκο 10-20 ml χρησιμοποιούνται κατά την προετοιμασία των δειγμάτων αλλά και κατά την εισαγωγή του δείγματος στον χρωματογράφο.
- **Κωνικές φιάλες** : Με όγκο από 30-250 ml χρησιμοποιούνται για την παρασκευή και αποθήκευση των δειγμάτων βαθμονόμησης.
- **Πιπέτες** : Με όγκο 5-10 ml χρησιμοποιούνται κατά την προετοιμασία των δειγμάτων

- **Φίλτρο Catridge :** Δύο φίλτρα (αργύρου και υδρογόνου) ενώνονται και αποτελούν το λεγόμενο Cartridge. Το Cartridge χρησιμοποιείται κατά την προεπεξεργασία του δείγματος στην μέτρηση των βρωμικών ιόντων. Συγκεκριμένα, η μεγάλη συγκέντρωση ιόντων χλωρίου εμποδίζει την ομαλή ανάλυση των βρωμικών ιόντων επειδή οι χρόνοι κατακράτησής τους από την χρωματογραφική στήλη δεν απέχουν πολύ. Για τον λόγο αυτό τα δείγματα προς ανάλυση φιλτράρονται μέσα από δύο ειδικές ρητίνες που βρίσκονται εν σειρά (Cartridge). Η πρώτη ρητίνη, είναι μία ισχυρά όξινη ρητίνη Ag, η οποία κατακρατεί τα ιόντα χλωρίου ως AgCl^- . Η δεύτερη ρητίνη, είναι ρητίνη H^+ , η οποία δεσμεύει τον Ag^+ που είναι πιθανό να έχει διαφύγει από την πρώτη ρητίνη και ο οποίος μπορεί να προκαλέσει φθορά στην στήλη διαχωρισμού.
- **Φιάλη πεπιεσμένου αερίου :** Συνήθως το αέριο που χρησιμοποιείται είναι αέριο άζωτο και χρησιμεύει στην μεταφορά του διαλύτη και του δείγματος μέσα από την χρωματογραφική στήλη και εν συνεχεία στον ανιχνευτή.

ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ

- **Υπερκάθαρο νερό :** Με αγωγιμότητα 18 MΩ-cm και πάνω
- **Διαλύτης :** Ανθρακικό νάτριο 9 mM. (Na_2CO_3)
Η παρασκευή του διαλύτη γίνεται με διάλυση 1,91 gr Na_2CO_3 σε 2 L υπερκάθαρο νερό. Ο διαλύτης αποθηκεύεται στο ψυγείο.
Στον ιοντικό χρωματογράφο, ο διαλύτης αφού ξεπαγώσει από την φύλαξή του στο ψυγείο, εισάγεται σε αναλογία 18ml / 1 υπερκάθαρου νερού.
- **Στάνταρντ δείγματα βαθμονόμησης :** Ανάλογα με τις συγκεντρώσεις που αναμένουμε να υπάρχουν στα δείγματα προς μέτρηση, προετοιμάζουμε δείγματα με στάνταρντ συγκεντρώσεις βρωμικών για την βαθμονόμηση της μεθόδου. Για την επίτευξη καλής γραμμικότητας της μεθόδου και άρα καλής προσαρμογής της ευθείας, τα εύρη των συγκεντρώσεων στην βαθμονόμηση κάθε ευθείας, δεν θα πρέπει να λαμβάνουν μεγάλες τιμές.

- **Διάλυμα συντήρησης των δειγμάτων :** Για την συντήρηση των δειγμάτων, φτιάχνουμε διάλυμα 10 ml ethylenediamine EDA(αιθυλενοδιαμίνης, Fluca) και 200 ml υπερκάθαρου νερού. Σε κάθε δείγμα εισάγουμε 1 ml ανά L αυτού του διαλύματος.

Η προσθήκη αιθυλενοδιαμίνης γίνεται για την εμπόδιση σχηματισμού βρωμικών από υποβρωμιώδες οξύ, το οποίο είναι προϊόν της οξόνωσης. Το EDA δηλαδή, δεσμεύεται με το υποβρωμιώδες οξύ και εμποδίζει τον περαιτέρω σχηματισμό βρωμικών.

Το συγκεκριμένο διάλυμα θα πρέπει να κατασκευάζεται εκ νέου ανά μήνα.

ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ, ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

- Όλα τα δείγματα θα πρέπει να συλλέγονται σε πλαστικά ή γυάλινα μπουκαλάκια με πώμα, τα οποία θα πρέπει να έχουν προηγουμένως αποστειρωθεί είτε με πλύση οξέος, είτε με παραμονή τους στον φούρνο για ένα χρονικό διάστημα τουλάχιστον 45 λεπτών στους 115 °C (γυάλινα μπουκάλια μόνο).
- Οι συνθήκες διατήρησης, καθώς και οι μέγιστοι επιτρεπόμενοι χρόνοι αποθήκευσης των δειγμάτων, δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

	Διατήρηση		Χρόνος αποθήκευσης
Βρωμιούχα	-	Στους 4°C	Ως 28 μέρες
Βρωμικά	1ml /l EDA	Στους 4°C	Ως 28 μέρες

ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

- **Έλεγχος ποιότητας δειγμάτων :** Ξεκινώντας την εφαρμογή της μεθόδου, πρέπει τα στάνταρντ δείγματα βαθμονόμησης να εξετάζονται σε συχνή βάση, ώστε να πιστοποιηθούν τυχόν διαφοροποιήσεις ή αποκλίσεις από τις αρχικά υπολογισμένες τιμές. Εάν οι διαφοροποιήσεις υπερβαίνουν το διάστημα $\pm 15\%$ των αρχικών τιμών, υπάρχει πρόβλημα επαναληψιμότητας και θα πρέπει να εντοπιστεί η φύση του λάθους.
- **Όρια ανίχνευσης μεθόδου(MDL) :** Τα όρια ανίχνευσης μεθόδου, πρέπει να υπολογιστούν για όλες τις προς εξέταση ουσίες.

Εύρεση ορίου ανίχνευσης

Αρχικά ένα τυφλό δείγμα (υπερκάθαρο νερό), ενισχύεται με μία συγκέντρωση της ουσίας η οποία κυμαίνεται από 3 έως 5 φορές την αναμενόμενη κατώτερη τιμή ανίχνευσης του οργάνου.

7 πανομοιότυπα δείγματα αυτής της συγκέντρωσης μετρούνται με την αναλυτική μέθοδο, σε ένα διάστημα 3 ημερών και υπολογίζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων για το καθένα.

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (MDL) ισούται

$$MDL=(t) \times (S)$$

t=Η τιμή της κατανομής Student's t για 99% επίπεδο εμπιστοσύνης και n-1 βαθμούς ελευθερίας (7-1=6 β.ε., t=3,14 για 7 δείγματα)

S=Τυπική απόκλιση των πανομοιότυπων δειγμάτων

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου θα πρέπει να υπολογίζεται κάθε 6 μήνες, είτε λόγω κάποιας σημαντικής αλλαγής του οργάνου, είτε λόγω φθοράς της στήλης.

Ανάλογα με τις συγκεντρώσεις που αναμένουμε να υπάρχουν στα δείγματα προς μέτρηση, προετοιμάζουμε δείγματα με στάνταρντ συγκεντρώσεις βρωμικών για την βαθμονόμηση της μεθόδου. Για την επίτευξη καλής γραμμικότητας της μεθόδου και άρα καλής προσαρμογής της ευθείας, τα εύρη των συγκεντρώσεων στην βαθμονόμηση κάθε ευθείας, δεν θα πρέπει να λαμβάνουν μεγάλες τιμές. Η ευθεία βαθμονόμησης δηλαδή, δεν θα πρέπει να επεκτείνεται σε παραπάνω από 2 τάξεις μεγέθους συγκέντρωσης. Για παράδειγμα, εάν θέλουμε να μετρήσουμε νιτρικά και η συγκέντρωση που αναμένουμε κυμαίνεται από 1 έως 10 mg/l, τότε το ελάχιστο σημείο βαθμονόμησης πρέπει να βασίζεται σε στάνταρ δείγμα 0,2 mg/l και το μέγιστο σημείο σε στάνταρ δείγμα 20 mg/l (2 τάξεις μεγέθους διαφορά). Για μία ευθεία βαθμονόμησης που επεκτείνεται σε τιμές συγκεντρώσεων μίας τάξης μεγέθους, ο ελάχιστος αριθμός των στάνταρ δειγμάτων που απαιτούνται είναι 3, ενώ για μία ευθεία βαθμονόμησης που επεκτείνεται σε τιμές συγκεντρώσεων 2 τάξεων μεγέθους, ο ελάχιστος αριθμός των στάνταρ δειγμάτων που απαιτούνται είναι 5. Επίσης, κάθε σετ μετρήσεων για την εξαγωγή μίας ευθείας βαθμονόμησης, πρέπει να επαναλαμβάνεται 3 φορές, ώστε να βρεθεί η τυπική απόκλιση και η διασπορά των αποτελεσμάτων.

- Στην παρασκευή των στάνταρντ δειγμάτων βαθμονόμησης για τα βρωμικά, πρέπει να προστεθεί EDA (ethylenediamine) σε συγκέντρωση 1 ml./l στάνταρντ βαθμονόμησης.

Αυτό γίνεται όχι για συντήρηση των δειγμάτων, αλλά για να εξισορροπηθούν οι παρεμβολές που είναι δυνατό να υφίστανται στις μετρήσεις από την παρουσία του EDA στα πειραματικά δείγματα και στα στάνταρντ βαθμονόμησης.

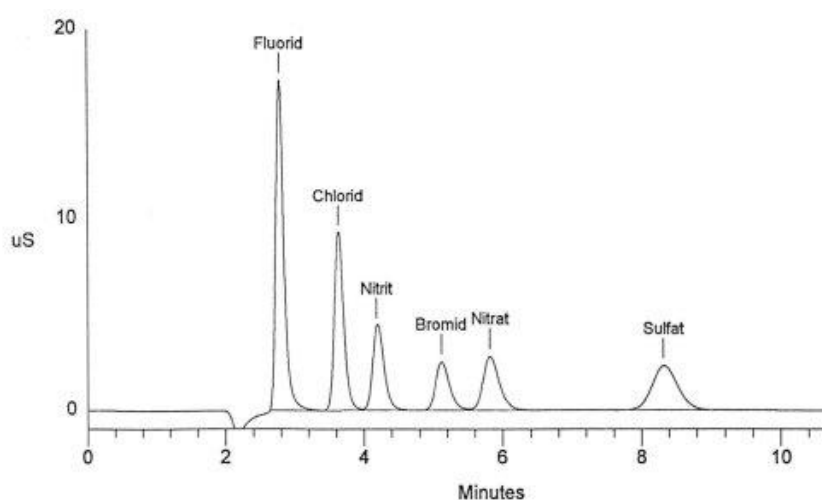
- Ευθεία βαθμονόμησης με καλή προσαρμογή θεωρείται αυτή η ευθεία με συντελεστή $R^2 > 0,99$

ΒΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ

- Άνοιγμα ηλεκτρονικού επιτραπέζιου υπολογιστή
- Εκκίνηση παροχής αερίου αζώτου στο σύστημα
- Ρύθμιση πίεσης του μανομέτρου της αντλίας στα 9 bar
- Εκκίνηση αντλίας
- Η πίεση του συστήματος κυμαίνεται στα όρια 2000-2500 psi
- Ρυθμίζεται η ροή του διαλύτη, που στην συγκεκριμένη μέθοδο πρέπει να είναι 1 ml/min
- Εκκίνηση ανιχνευτή
- Ρύθμιση του καταστολέα αγωγιμότητας στα 100 mA
- Ρύθμιση της ευαισθησίας ανίχνευσης στα 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Εκκίνηση λογισμικού DX 500 ONLINE στον υπολογιστή
- Επιλογή ανάλογης μεθόδου, με την προς μέτρηση ουσία, από το λογισμικό
Η μέθοδος μέτρησης των βρωμικών, περιλαμβάνει το loop των 500 μL . Το loop, είναι ένα καλώδιο το οποίο βρίσκεται στο σύστημα εισαγωγής του δείγματος και καθορίζει τον όγκο του δείγματος προς μέτρηση. Μεγαλύτερο loop, σημαίνει μεγαλύτερη ακρίβεια στα εξαγόμενα αποτελέσματα αλλά και μεγαλύτερο θόρυβο στην baseline. Συνήθως μεγαλύτερα loop χρησιμοποιούνται όταν αναμένονται μικρότερες συγκεντρώσεις. Η μέθοδος μέτρησης των βρωμιούχων περιλαμβάνει το loop των 200 μL .

- Ρυθμίζοντας τις κατάλληλες επιλογές από το λογισμικό, (Όπως όνομα καταχώρησης του χρωματογραφήματος και κάποια ειδικά σχόλια), το σύστημα τίθεται σε αναμονή για την εισαγωγή του δείγματος.
- Η προετοιμασία της ένεσης των δειγμάτων στο σύστημα εισαγωγής του χρωματογράφου, περιλαμβάνει την διήθηση περίπου 20 ml του δείγματος μέσα από φίλτρο αργύρου και υδρογόνου (Catridge) ώστε να διαχωριστούν τα βρωμικά και τα χλωριούχα ιόντα. Ο διαχωρισμός αυτός είναι αναγκαίος για την καλή αποτύπωση του χρωματογραφήματος, αφού ο χρόνος έκλουσης για τα βρωμικά και τα χλωριούχα είναι παρόμοιος. Η διήθηση πραγματοποιείται 2 φορές, με αργό ρυθμό, ώστε τα χλωριούχα να προλάβουν να δεσμευτούν από το φίλτρο. Το δείγμα πρέπει προηγουμένως να έχει διηθηθεί μέσα από μικρόφιλτρα 0,2 μm .
- Τελικά το δείγμα λαμβάνεται με μία δοσομετρική σύριγγα των 20 ml, και εγχύεται στο σημείο της εισαγωγής του δείγματος. Η θέση του διακόπτη θα πρέπει να είναι στην θέση “LOAD” πριν και κατά την διάρκεια της ένεσης του δείγματος στο σύστημα εισαγωγής. Μόλις το δείγμα εισαχθεί, ο διακόπτης πρέπει να γυρίσει στην θέση “INJECT” και το χρωματογράφημα αρχίζει. Θα πρέπει να υπάρχει απουσία φυσαλίδων αέρα μέσα στην σύριγγα, ώστε να μην επηρεαστεί το σήμα που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή.
- Με την έλευση περίπου 25 λεπτών που απαιτούνται για την ολοκλήρωση του χρωματογραφήματος, η διαδικασία έχει ολοκληρωθεί και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο λογισμικό χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ολοκλήρωσης για την εύρεση των συγκεντρώσεων οι οποίες συγκρίνονται με την ευθεία βαθμονόμησης που έχει αποθηκευτεί για αυτήν την μέθοδο. Κατά μέσο όρο, τα βρωμικά εξέρχονται από την στήλη και ανιχνεύονται περίπου στα 5,5 λεπτά, τα βρωμιούχα στα 9,5 ενώ τα νιτρώδη στα 7. Διαφοροποιήσεις οφείλονται στην φθορά της στήλης και στην παλαιότητά της.

- Το λογισμικό δίνει την δυνατότητα στον χρήστη να παρέμβει και να τροποποιήσει τα αποτελέσματα σε περιπτώσεις στις οποίες κρίνεται πως η ολοκλήρωση δεν είναι καλή, ή όταν μία ουσία δεν μπορεί να διαχωριστεί απόλυτα από μία άλλη που έχει παρόμοιο χρόνο απόκρισης.

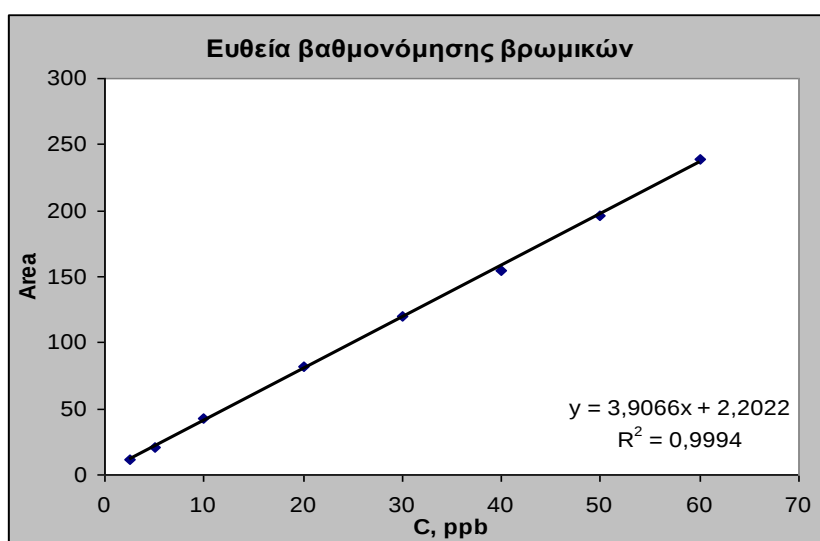


Εικόνα 7.4: Τυπικό χρωματογράφημα

(http://plastics.bayer.com/_cms_live/media/medias/0000/00/00/0a/2692.jpg)

7.3.1.1 Ευθεία βαθμονόμησης βρωμικών ιόντων

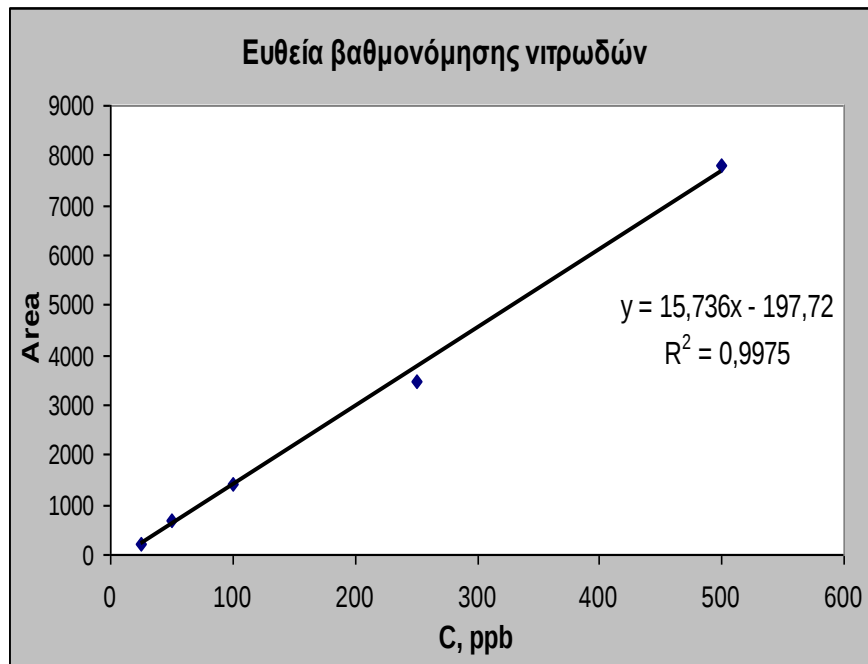
C (ppb)	Area
2,5	11,244
5	21,116
10	43,195
20	81,568
30	119,990
40	154,650
50	196,380
60	239,150



Σχήμα 7.3: Ευθεία βαθμονόμησης βρωμικών ιόντων

7.3.1.2 Ευθεία βαθμονόμησης νιτρικών ιόντων

C (ppb)	Area
25	193
50	697
100	1424
250	3470
500	7783



Σχήμα 7.4: Ευθεία βαθμονόμησης νιτρικών ιόντων

7.4 Κοκκομετρική ανάλυση στοιχειακού σιδήρου και ρινισμάτων σιδήρου

Οι κοκκομετρικές αναλύσεις για τον στοιχειακό σίδηρο και τα ρινίσματα σιδήρου, πραγματοποιήθηκαν από το ΤΕΙ Κοζάνης. Παρακάτω δίνονται οι πίνακες των αναλύσεων.

Πίνακας 7.2: Κοκκομετρική ανάλυση ρινισμάτων σιδήρου

D(μm)	% Σωματιδίων με διάμετρο
>2000	2,72
1600-2000	2,97
1250-1600	8,39
1000-1250	6,61
800-1000	10,53
630-800	17,67
500-630	20,28
200-500	30,63
0-200**	0,21

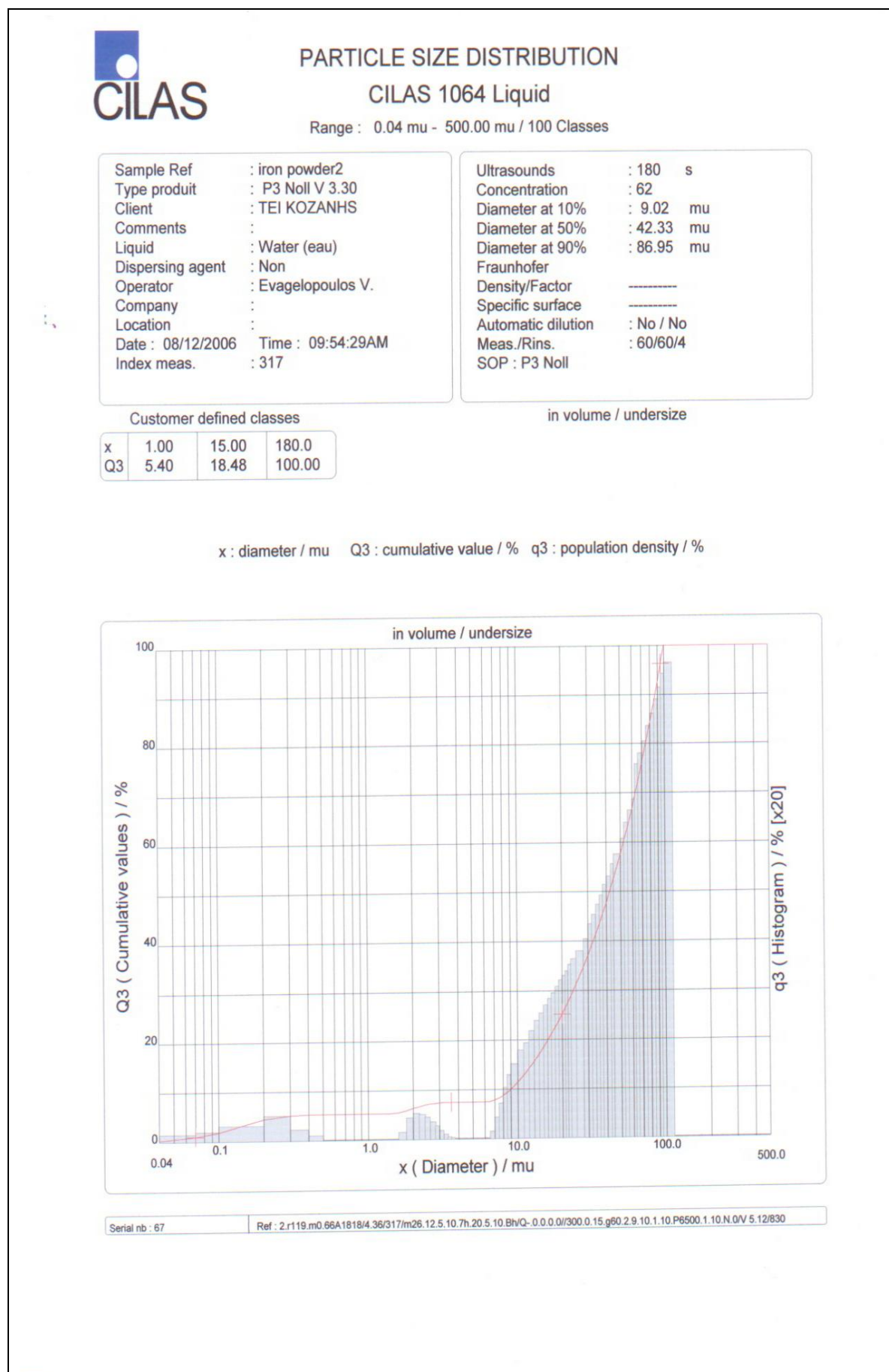
Μέση διάμετρος κόκκων = 730 μm

Πίνακας 7.3: Κοκκομετρική ανάλυση στοιχειακού σιδήρου

D(μm)	% Σωματιδίων με διάμετρο
0-25	31,23
25-50	26,25
50-75	22,65
75-100	19,87

Μέση διάμετρος κόκκων = 50 μm

Πίνακας 7.4: Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης στοιχειακού σιδήρου



Πίνακας 7.5: Τιμές διαγράμματος κοκκομετρικής ανάλυσης στοιχειακού σιδήρου



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1064 Liquid

Range : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref : iron powder2
Type produit : P3 Noll V 3.30
Client : TEI KOZANHS
Comments :
Liquid : Water (eau)
Dispersing agent : Non
Operator : Evagelopoulos V.
Company :
Location :
Date : 08/12/2006 Time : 09:54:29AM
Index meas. : 317

Ultrasounds : 180 s
Concentration : 62
Diameter at 10% : 9.02 mu
Diameter at 50% : 42.33 mu
Diameter at 90% : 86.95 mu
Fraunhofer
Density/Factor :
Specific surface :
Automatic dilution : No / No
Meas./Rins. : 60/60/4
SOP : P3 Noll

Standards classes

in volume / undersize

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.29	1.07	1.90	4.52	5.18	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40
q3	0.07	0.09	0.15	0.25	0.11	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40	5.55	5.94	6.35	6.71
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.22	0.26	0.25
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30
Q3	7.00	7.21	7.36	7.45	7.50	7.52	7.53	7.53	7.53	7.53
q3	0.22	0.17	0.13	0.09	0.05	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	7.53	7.53	7.53	7.53	7.53	7.62	7.86	8.23	8.73	9.32
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.21	0.35	0.51	0.64
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	9.97	11.39	12.78	14.21	15.65	17.07	18.48	19.86	21.21	22.54
q3	0.75	0.89	0.96	1.08	1.19	1.26	1.35	1.41	1.47	1.53
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	23.85	25.13	26.38	27.62	28.84	31.23	34.69	36.95	39.16	41.33
q3	1.60	1.64	1.69	1.76	1.81	1.89	2.01	2.16	2.26	2.36
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00
Q3	43.46	45.56	47.62	50.66	52.64	57.48	60.30	63.07	66.66	69.46
q3	2.46	2.56	2.65	2.77	2.87	3.03	3.19	3.31	3.43	3.78
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	72.21	76.66	80.13	84.34	88.43	92.39	96.25	100.00	100.00	100.00
q3	3.89	4.01	4.17	4.30	4.44	4.56	4.70	4.82	0.00	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %

7.5 Χημική ανάλυση εμφιαλωμένου νερού

Η Χημική ανάλυση του εμφιαλωμένου νερού, πραγματοποιήθηκε από το Ι.Γ.Μ.Ε. (Ινστιτούτο Γεωλογικών Μελετών Ελλάδας) το έτος 2007.

Πίνακας 7.6: Χημική ανάλυση εμφιαλωμένου νερού «SAMARIA» (Ι.Γ.Μ.Ε. 2007)

pH	7,8
Αγωγιμότητα (25°C)	282 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Στερεό υπόλειμμα (180 °C)	160 mg/lt
Σκληρότητα ολική	134 mg/lt (CaCO_3)
<i>Κατιόντα</i>	
Ασβέστιο	33,2 mg/lt
Μαγνήσιο	12,6 mg/lt
Νάτριο	6,3 mg/lt
Κάλιο	0,35 mg/lt
Αμμώνιο	<0,2 mg/lt
Μαγγάνιο	<5 $\mu\text{g}/\text{lt}$
Σίδηρος	<100 $\mu\text{g}/\text{lt}$
<i>Ανιόντα</i>	
Οξυανθρακικά	153 mg/lt
Χλωριούχα	11,7 mg/lt
Θειικά	5,7 mg/lt
Νιτρικά	<5 mg/lt
Νιτρώδη	<0,02 mg/lt

7.6 Πειραματικά αποτελέσματα

7.6.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου

7.6.1.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με στοιχειακό σίδηρο

Αριθμός πειράματος	Μάζα στοιχειακού σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
1	0,15	52	8	250	28±1

Χρόνος, min	Cbromates,ppb	pH	D.O. (ppm)
0	52	8	5
2	43	8,19	4,2
4	36	8,11	4,15
6	35	8,11	4,05
10	32	8,23	3,85
15	30	8,29	3,49
20	17	8,33	3,05
25	16	8,39	2,7
30	6	8,4	2,26
45	2	8,71	2,16
60	2	8,77	2,03

Αριθμός πειράματος	Μάζα στοιχειακού σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
2	0,06	57	8	250	25±1

Χρόνος, min	Cbromates,ppb	pH	D.O. (ppm)
0	57	8	5
2	55	8,31	4,22
4	54	8,36	4
6	54	8,41	3,64
10	50	8,44	3,55
15	45	8,34	3,53
20	43	8,45	3,28
25	34	8,44	2,68
30	29	8,48	3,7
45	10	8,45	2,99
60	5	8,5	3,3
75	2	8,6	3,29

Αριθμός πειράματος	Μάζα στοιχειακού σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
3	0,06	64	6,46	250	24±1

Χρόνος, min	Cbromates,ppb	pH	D.O. (ppm)
0	64	6,46	5
2	45	7,08	4,46
4	44	7,1	4,3
6	44	7,15	4,22
10	38	7,25	4,08
20	35	7,25	3,82
30	22	7,26	3,55
45	14	7,28	2,8
60	3	7,35	2,45
75	2	7,52	2,88

Αριθμός πειράματος	Μάζα στοιχειακού σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
4	0,06	57	8	100	25±1

Χρόνος, min	Cbromates,ppb	pH	D.O. (ppm)
0	57	8	5
15	45	8,32	3,08
30	25	8,38	2,8
60	24	8,44	3,12
90	10	8,64	2,8
120	9	8,57	3,11
150	12	8,62	2,56
180	2	8,71	2,7
260	2	8,73	2,9

7.6.1.2 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με ρινίσματα σιδήρου

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
5	0,3	61	8	250	25±1

Χρόνος,min	Cbromates, ppb	D.O. (ppm)	pH
0	61	5	8
15	37	3,81	8,52
30	39	3,5	8,45
45	28	3	8,31
60	31	2,63	8,41
90	16	2,37	8,25
120	13	2,11	8,32
150	12	3,4	8,25
180	11	2,95	8,26
210	6	2,3	8,18
260	9	3,19	8,26
300	9	2,77	8,19
330	9	2,72	8,21
360	5	2,65	8,27
390	6	2,59	8,31

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
6	0,35	57	8	250	26±1

Χρόνος, min	Cbromates, ppb	D.O. (ppm)	pH
0	57	5	8
15	45	4,1	8,25
30	36	3,29	8,29
45	37	2,85	8,34
60	26	2,73	8,35
90	24	3,57	8,24
120	12	3,23	8,13
150	6	2,74	8,25
180	6	2,76	8,35
210	-	2,45	8,2
240	-	3,3	8,05
270	3	-	-
300	2	3,06	8,05
330	2	-	-
360	2	-	8,35
390	2	-	8,53

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
7	0,35	64	6,35	250	21±1

Χρόνος, min	Cbromates, ppb	D.O. (ppm)	pH
0	64	5	6,35
15	54	4,3	6,85
30	45	4,6	6,9
45	38	4,63	6,93
60	15	4,3	6,86
90	9	4,35	6,85
120	6	4,1	6,9
150	2	4,3	6,9
180	2	4,1	6,86

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
8	0,35	57	8	100	20±1

Χρόνος, min	Cbromates, ppb	D.O. (ppm)	pH
0	57	5	8
15	54	4,4	8,25
30	53	4,1	8,27
45	50	4	8,34
60	48	3,9	8,35
90	45	3,2	8,3
120	37	3,23	8,28
180	22	3,4	8,35
240	8	3,1	8,35
270	6	3,05	8,25
300	5	3,3	8,41
360	2	3,2	8,43
420	2	3	8,37

7.6.1.3 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με ενεργό άνθρακα

Αριθμός πειράματος	Μάζα ενεργού άνθρακα (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
9	3	62	8	250	24±1

Χρόνος, hours	Cbromates, ppb	D.O. (ppm)	pH
0	62	5	8
0,5	35	4,2	8,66
1	32	3,72	8,75
2	29	3,83	8,65
6	27	3,8	8,75
22	22	3,9	8,5
71	10	3,92	8,35
78	9	3,44	8,56
83	9	3,63	8,28

Αριθμός πειράματος	Μάζα ενεργού άνθρακα (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
10	5	60	8	250	24±1

Χρόνος, hours	Cbromates, ppb	pH	D.O. (ppm)
0	60	8	5
0,25	25	8,89	3,15
0,5	20	8,98	4,2
1	20	8,76	3,98
2	19	8,87	3,77
4	17	8,77	2,98
6	14	8,73	3,1
21	13	8,62	3,66

Αριθμός πειράματος	Μάζα ενεργού άνθρακα (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
11	10	62	8	250	25±1

Χρόνος, hours	Cbromates, ppb	pH	D.O. (ppm)
0	62	8	5
0,25	22	8,81	4,04
0,5	19	8,92	3,84
1	17	8,91	3,5
2	16	8,9	3,44
4	14	9,21	2,79
22	11	8,96	3,63
30	8	8,92	3,6
49	2	8,85	3,4

Αριθμός πειράματος	Μάζα ενεργού άνθρακα (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)	Θερμοκρασία T °C
12	10	59	6,58	250	21±1

Χρόνος, hours	Cbromates, ppb	pH	D.O. (ppm)
0	59	6,58	5
0,25	33	8,55	3,95
0,5	31	8,57	3,51
1	28	8,45	3,5
2	19	8,46	3,44
3	17	8,57	3,2
5	14	8,49	3,63
21	9	8,32	3,6
25	9	8,3	3,4
42	2	8,26	3,32

7.6.2 Πειράματα στηλών

7.6.2.1 Στήλη με στοιχειακό σίδηρο

Πίνακας 7.7 : Αποτελέσματα στήλης με στοιχειακό σίδηρο

		ΕΞΟΔΟΣ ΣΤΗΛΗΣ		ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΕΞΟΔΟΥ		
	hours					
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ	ΒΡΩΜΙΚΑ (ppb)	pH	ΒΡΩΜΙΚΑ (ppb)	ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ (ppb)	ΟΛΙΚΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ (ppb)
8-Φεβ	1,5	0	8,35			
8-Φεβ	4	0	9,35			
9-Φεβ	18	0	8,6			
9-Φεβ	24	0	8,55			
10-Φεβ	48	0	7,95			
11-Φεβ	68	0	9,4			
11-Φεβ	73	0	8,9	<2	405	
12-Φεβ	93	0	8,05			
13-Φεβ	117	0	7,95	<2	746	
14-Φεβ	138	0	8,15			
15-Φεβ	164	0	8,12	<2	365	
16-Φεβ	187	0	8,05			
17-Φεβ	212	0	8,27	<2	339	
18-Φεβ	235	0	7,26			
19-Φεβ	259	0	8,2	<2	76	
20-Φεβ	282	0	8,19			
21-Φεβ	309	0	8,36	<2	74	
22-Φεβ	332	0	8,17			
23-Φεβ	355	0	8,22			
24-Φεβ	378	0	8,41	<2	222	
25-Φεβ	402	0	8,12			
26-Φεβ	426	0	8,08			
27-Φεβ	440	0	8,13	<2	60	
28-Φεβ	465	0	7,96			
29-Φεβ	490	0	8,09	<2	102	
1-Μαρ	515	0	8,16			
2-Μαρ	540	0	8,19	<2		
3-Μαρ	559	0	8,02			
4-Μαρ	586	0	8,17	<2	206	
5-Μαρ	606	0	8,02			
6-Μαρ	631	0	8	<2	153	
7-Μαρ	655	0	8,05			
8-Μαρ	677	0	8,14			
9-Μαρ	703	0	8,09			
10-Μαρ	725	0	8,2			
11-Μαρ	751	0	8,15			
12-Μαρ	773	0	7,95			
13-Μαρ	793	0	8,07	<2	256	
14-Μαρ	822	0	8,09			
15-Μαρ	846	0	7,99	<2	150	394
16-Μαρ	870	0	7,92			
17-Μαρ	893	0	7,97	<2	144	293

18-Μαρ	918	0	8,04			
19-Μαρ	946	0	8,09	<2	152	390
20-Μαρ	966	0	8			
21-Μαρ	994	0	8,02	<2	165	392
22-Μαρ	1012	0	8,06			
23-Μαρ	1040	0	7,8	<2	188	362
24-Μαρ	1061	0	7,71			
25-Μαρ	1085	0	7,78	<2	202	239
26-Μαρ	1112	0	7,6			
27-Μαρ	1135	0	8,04	<2	189	219
28-Μαρ	1161	0	7,95			
29-Μαρ	1183	0	8,03			
30-Μαρ	1211	0	7,9			
31-Μαρ	1232	0	7,79			
2-Απρ	1281	0	7,89			
3-Απρ	1305	0	7,84			
5-Απρ	1353	0	7,75			
7-Απρ	1401	0	7,75			
9-Απρ	1449	0	7,8			
14-Απρ	1569	0	7,95			
18-Απρ	1655	0	7,87			
21-Απρ	1730	0	7,95			

Κατά την διάρκεια του πειράματος, η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 15-25 °C .

7.6.2.2 Στήλη με ρινίσματα σιδήρου

Πίνακας 7.8 : Αποτελέσματα στήλης με ρινίσματα σιδήρου

		ΕΞΟΔΟΣ ΣΤΗΛΗΣ		ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΕΞΟΔΟΥ		
	hours					
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ	ΒΡΩΜΙΚΑ (ppb)	pH	ΒΡΩΜΙΚΑ (ppb)	ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ (ppb)	ΟΛΙΚΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ (ppb)
8-Φεβ	1,5	<2	7,45			
8-Φεβ	4	<2	7,75			
9-Φεβ	18	<2	8,2			
9-Φεβ	24	<2	8,35			
10-Φεβ	48	<2	8,15			
11-Φεβ	68	<2	8,15			
11-Φεβ	73	<2	8,26	<2	350	
12-Φεβ	93	<2	8			
13-Φεβ	117	<2	8,4	<2	1312	
14-Φεβ	138	<2	8,43			
15-Φεβ	164	<2	8,43	<2	295	
16-Φεβ	187	<2	8,1			
17-Φεβ	212	<2	8,1	<2	810	
18-Φεβ	235	<2	7,33			
19-Φεβ	259	<2	8,28	<2	111	
20-Φεβ	282	<2	8,29			
21-Φεβ	309	<2	8,32	<2	72	
22-Φεβ	332	<2	8,34			
23-Φεβ	355	<2	8,32			
24-Φεβ	378	<2	8,22	<2	103	
25-Φεβ	402	<2	8,42			
26-Φεβ	426	<2	8,48			
27-Φεβ	440	<2	8,36	<2	79	
28-Φεβ	465	<2	8,42			
29-Φεβ	490	<2	8,31	<2	40	
1-Μαρ	515	<2	8,29			
2-Μαρ	540	<2	8,31	<2	-	
3-Μαρ	559	<2	8,13			
4-Μαρ	586	<2	8,24	<2	50	
5-Μαρ	606	<2	8,28			
6-Μαρ	631	<2	8,2	<2	173	
7-Μαρ	655	<2	8,23			
8-Μαρ	677	<2	8,2			
9-Μαρ	703	<2	8,24			
10-Μαρ	725	<2	8,24			
11-Μαρ	751	<2	8,23			
12-Μαρ	773	<2	8,15			
13-Μαρ	793	<2	8,12	<2	745	
14-Μαρ	822	<2	8,17			
15-Μαρ	846	<2	8,19	<2	221	282
16-Μαρ	870	<2	8,24			
17-Μαρ	893	<2	7,92	<2	275	264
18-Μαρ	918	<2	8,18			
19-Μαρ	946	16	7,82	<2	259	278
20-Μαρ	966	19	7,73			
21-Μαρ	994	28	7,8	<2	279	271
22-Μαρ	1012	17	7,88			
23-Μαρ	1040	9	8,15	<2	279	291
24-Μαρ	1061	6	7,9			
25-Μαρ	1085	30	7,79	<2	296	278

26-Μαρ	1112	12	7,93			
27-Μαρ	1135	8	8,02	<2	307	316
28-Μαρ	1161	21	8,15			
29-Μαρ	1183	9	8,07			
30-Μαρ	1211	19				
31-Μαρ	1232	24	8,04			
1-Απρ						
2-Απρ	1281	15	8,14			
3-Απρ	1305					
4-Απρ						
5-Απρ	1353	30	8,25			
6-Απρ						
7-Απρ	1401	15				
8-Απρ						
9-Απρ	1449	61	8,06			

Κατά την διάρκεια του πειράματος, η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 15-25 °C .

7.6.2.3 Στήλη με ενεργό άνθρακα

Πίνακας 7.9 : Αποτελέσματα στήλης με ενεργό άνθρακα

	hours		
	ΧΡΟΝΟΣ	ΒΡΩΜΙΚΑ (ppb)	pH
15-Απρ	3	0	9,28
16-Απρ	21	0	9,15
17-Απρ	43	0	8,57
18-Απρ	69	0	8,25
19-Απρ	93	11	8,15
20-Απρ	116	16	8,08
21-Απρ	140	31	7,95
22-Απρ	167	49	7,81

Κατά την διάρκεια του πειράματος, η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 18-25 °C .

7.6.3 Πειράματα προσρόφησης

Η χρονική διάρκεια του πειράματος προσρόφησης ήταν 48 ώρες, ο οποίος είναι ο απαιτούμενος χρόνος για την επίτευξη της ισορροπίας. Η αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά ήταν 57 $\mu\text{g/l}$.

Πίνακας 7.10: Αποτελέσματα προσρόφησης με ενεργό άνθρακα

Ενεργός άνθρακας (gr)	Συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	qe ($\mu\text{g/gr}$)
1	21	36
2	17	20
3	14	14,33333
6	13	7,333333
7	10	6,714286
8	8	6,125
9	5	5,777778
10	5	5,2

7.6.4 Πειράματα εύρεσης πορώδους και πυκνότητας

7.6.4.1 Πορώδες και πυκνότητα στοιχειακού σιδήρου

Υπολογισμός πυκνότητας

Σε ογκομετρικό κύλινδρο, εισάγεται γνωστή μάζα στοιχειακού σιδήρου. Κατόπιν, έχοντας ως δεδομένα την μάζα και τον όγκο του υλικού, υπολογίζεται η πυκνότητα σύμφωνα με την σχέση, $\rho = m / V$

	Ογκομετρικός κύλινδρος 100 ml
Βάρος υλικού (kg)	0,3314
Φαινόμενη πυκνότητα υλικού (kg/m ³)	3314

Υπολογισμός πορώδους

Σε προχοίδα των 20 ml, εισάγεται γνωστή μάζα στοιχειακού σιδήρου. Η έξοδος της προχοίδας φράσσεται με g-wool, για την συγκράτηση του υλικού μέσα στην στήλη. Ακολούθως εισάγεται νερό μέχρι την πλήρωση του υλικού μέσα στην προχοίδα. Το νερό που εισάγεται στην προχοίδα ογκομετρείται. Γνωρίζοντας τον όγκο του υλικού και τον όγκο του νερού το οποίο έχει πλέον πληρώσει τα κενά του υλικού, υπολογίζεται το πορώδες, διαιρώντας τον όγκο του νερού που εισάγεται στην προχοίδα με τον όγκο του υλικού.

Βάρος υλικού (gr)	5
Όγκος υλικού (ml)	1,50
Όγκος νερού (ml)	0,88
Πορώδες	0,58

Υπολογισμός πορώδους στήλης στοιχειακού σιδήρου

Το πορώδες της στήλης επαναπροσδιορίζεται, αφού το μίγμα που πληρεί την στήλη, αποτελείται από στοιχειακό σίδηρο και χαλαζιακή άμμο. Η διαδικασία για την εύρεση του πορώδους της στήλης είναι ίδια με αυτήν για τον υπολογισμό του πορώδους του στοιχειακού σιδήρου, με την διαφορά πως το υλικό αποτελείται από ένα μείγμα άμμου-στοιχειακού σιδήρου, σε αναλογία 4 προς ένα.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ	(άμμος/στοιχειακός=4/1)
βάρος στοιχειακού σιδήρου (gr)	4
βάρος άμμου (gr)	16
όγκος μείγματος (ml)	12
όγκος νερού (ml)	6
πυκνότητα μείγματος (gr/ml)	1,67
πορώδες μείγματος	0,5

Τελικά ο χρόνος παραμονής στην στήλη μπορεί να ρυθμιστεί, μεταβάλλοντας την παροχή της στήλης ή την μάζα του μείγματος από την σχέση $t = V / Q$.

7.6.4.2 Πορώδες και πυκνότητα ρινισμάτων σιδήρου

Υπολογισμός πυκνότητας

	Ογκομετρικός κύλινδρος 100 ml
Βάρος υλικού (kg)	0,241
Φαινόμενη πυκνότητα υλικού(kg/m ³)	2410

Υπολογισμός πορώδους

Βάρος υλικού (gr)	15
Όγκος υλικού (ml)	6,22
Όγκος νερού (ml)	5,3
Πορώδες	0,85

Υπολογισμός πορώδους στήλης ρινισμάτων σιδήρου

Και σε αυτήν την περίπτωση, το υλικό αποτελείται από ένα μείγμα άμμου-ρινισμάτων σιδήρου, σε αναλογία 4 προς ένα

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ	(άμμος/ρινίσματα=4/1)
βάρος ρινισμάτων (gr)	4
βάρος άμμου (gr)	16
όγκος μείγματος (ml)	13,5
όγκος νερού (ml)	6,6
πυκνότητα μείγματος (gr/ml)	1,48
πορώδες μείγματος	0,49

7.6.4.3 Πορώδες και πυκνότητα ενεργού άνθρακα

Υπολογισμός πυκνότητας

	Ογκομετρικός κύλινδρος 100 ml
Βάρος υλικού (kg)	0,0194
Φαινόμενη πυκνότητα υλικού (kg/m ³)	497

Υπολογισμός πορώδους-πορώδες στήλης

Βάρος υλικού (gr)	20
Όγκος υλικού (ml)	40,2
Όγκος νερού (ml)	25,8
Πορώδες	0,64

7.7 Υπολογισμοί

7.7.1 Σχεδιασμός στηλών

7.7.1.1 Στήλη με στοιχειακό σίδηρο και χαλαζιακή άμμο

Βασιζόμενοι στα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου για τον στοιχειακό σίδηρο από το 2^ο πείραμα καθώς και στο πορώδες του μίγματος στοιχειακός σίδηρος-χαλαζιακή άμμος, επιλέχθηκε σαν χρόνος παραμονής της στήλης τα 50 λεπτά περίπου. Ο λόγος χαλαζιακής άμμου προς στοιχειακό σίδηρο προτιμήθηκε ίσος με 4 και οι αντίστοιχες μάζες επιλέχθηκαν στα 240 και 60 gr αντίστοιχα. Θεωρητικά και με βάση τα αποτελέσματα του κινητικού πειράματος 3, τα 60 gr στοιχειακού σιδήρου μπορούν να οξειδώσουν 9000 μg βρωμικών ιόντων τουλάχιστον, σε χρονικό διάστημα μίας ώρας. Γνωρίζοντας πως η αρχική συγκέντρωση βρωμικών του νερού που θα εισέρχεται στην στήλη θα είναι 60 μg/l, υπολογίζεται ο όγκος του νερού που θα πρέπει να περάσει από την στήλη ώστε ο σίδηρος να οξειδωθεί πλήρως. Ο όγκος του νερού που θα περάσει από την στήλη είναι $9000 \mu\text{g} / 60 \mu\text{g/l} = 150 \text{ lt}$. Επιλέγοντας την παροχή εισαγωγής του νερού στην στήλη ίση με 2 ml/min, ο αναμενόμενος χρόνος διαρροής της στήλης είναι ίσος με $150 \text{ lt} / 2 \text{ ml/min} = 75000 \text{ min}$ ή 52 μέρες. Ως συγκέντρωση διαρροής, επιλέγονται τα 3 μg/l βρωμικών ιόντων.

Πίνακας 7.11 : Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά στήλης με στοιχειακό σίδηρο

ΣΤΗΛΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	
ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
Μάζα στοιχειακού στην στήλη (kg)	0,06
Μάζα άμμου στην στήλη (kg)	0,24
Μάζα μείγματος (kg)	0,3
Όγκος μείγματος (ml)	210
Ύψος πλήρωσης της στήλης (cm)	12-13
Πορώδες μείγματος / στήλης	0,5
Παροχή νερού	2 ml/min
Ημερήσια παροχή	2,88 lt/min
Χρόνος παραμονής (min)	52,5

7.7.1.2 Στήλη με ρινίσματα σιδήρου και χαλαζιακή άμμο

Για να μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων της στήλης ρινισμάτων σιδήρου με αυτήν του στοιχειακού σιδήρου, επιλέθηκε και εδώ σαν χρόνος παραμονής της στήλης τα 50 λεπτά περίπου. Ίδιος επιλέχθηκε και ο λόγος χαλαζιακής άμμου προς ρινίσματα σιδήρου, δηλαδή ίσος με 4, όπως ίδιες επιλέχθηκαν οι αντίστοιχες μάζες, στα 240 και 60 gr αντίστοιχα. Ο λόγος χαλαζιακής άμμου προς ρινίσματα σιδήρου επιλέχθηκε ίδιος με αυτόν της χαλαζιακής άμμου προς τον στοιχειακό σίδηρο, αφού τα πορώδη των δύο μιγμάτων είναι σχεδόν ίσα, κάτι που διευκολύνει τους υπολογισμούς όσον αφορά τον χρόνο παραμονής ο οποίος μπορεί να είναι παρόμοιος στις δύο στήλες, έχοντας την ίδια παροχή νερού στις δύο στήλες. Θεωρητικά και με βάση τα αποτελέσματα του κινητικού πειράματος 7, τα 60 gr ρινισμάτων σιδήρου μπορούν να οξειδώσουν 1500 μg βρωμικών ιόντων τουλάχιστον, σε χρονικό διάστημα περίπου 5 ωρών. Γνωρίζοντας πως η αρχική συγκέντρωση βρωμικών του νερού που θα εισέρχεται στην στήλη θα είναι 60 μg/l, υπολογίζεται ο όγκος του νερού που θα πρέπει να περάσει από την στήλη ώστε ο σίδηρος να οξειδωθεί πλήρως. Ο όγκος του νερού που θα περάσει από την στήλη είναι $1500 \mu\text{g} / 60 \mu\text{g/l} = 25 \text{ lt}$. Επιλέγοντας την παροχή εισαγωγής του νερού στην στήλη ίση με 2 ml/min, ο αναμενόμενος χρόνος διαρροής της στήλης είναι ίσος με $25 \text{ lt} / 2 \text{ ml/min} = 12500 \text{ min}$ ή 9 μέρες. Ως συγκέντρωση διαρροής, επιλέγονται τα 3 μg/l βρωμικών ιόντων.

Πίνακας 7.12 : Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά στήλης με ρινίσματα σιδήρου

ΣΤΗΛΗ ΡΙΝΙΣΜΑΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ	
ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
Μάζα ρινισμάτων στην στήλη (kg)	0,06
Μάζα άμμου στην στήλη (kg)	0,24
Μάζα μείγματος (kg)	0,3
Όγκος μείγματος (ml)	202,5
Ύψος πλήρωσης της στήλης (cm)	12-13
Πορώδες μείγματος /στήλης	0,49
Παροχή νερού	2 ml/min
Ημερήσια παροχή	2,88 lt/day
Χρόνος παραμονής (min)	50

7.7.1.3 Στήλη με ενεργό άνθρακα

Βασιζόμενοι στα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου για τον ενεργό άνθρακα από το 11^ο πείραμα καθώς και στο πορώδες του ενεργού άνθρακα, επιλέχθηκε σαν χρόνος παραμονής της στήλης τα 180 λεπτά περίπου. Η μάζα του ενεργού άνθρακα επιλέχθηκε ίση με 270 gr. Θεωρητικά και με βάση τα αποτελέσματα κινητικού πειράματος 12, τα 270 gr στοιχειακού σιδήρου μπορούν να οξειδώσουν 245 μg βρωμικών ιόντων τουλάχιστον, σε χρονικό διάστημα δύο ημερών. Γνωρίζοντας πως η αρχική συγκέντρωση βρωμικών του νερού που θα εισέρχεται στην στήλη θα είναι 60 μg/l, υπολογίζεται ο όγκος του νερού που θα πρέπει να περάσει από την στήλη ώστε ο σίδηρος να οξειδωθεί πλήρως. Ο όγκος του νερού που θα περάσει από την στήλη είναι $245 \mu\text{g} / 60 \mu\text{g/l} = 4,1 \text{ lt}$. Επιλέγοντας την παροχή εισαγωγής του νερού στην στήλη ίση με 2 ml/min, ο αναμενόμενος χρόνος διαρροής της στήλης είναι ίσος με $4,1 \text{ lt} / 2 \text{ ml/min} = 2050 \text{ min}$ ή 1,5 μέρα. Ως συγκέντρωση διαρροής, επιλέγονται τα 3 μg/l βρωμικών ιόντων. Είναι φανερό από τα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου ακόμα, πως ο συγκεκριμένος ενεργός άνθρακας δεν παρουσιάζει προσροφητικές ικανότητες ως προς τα βρωμικά ιόντα.

Πίνακας 7.13 : Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά στήλης με ενεργό άνθρακα

ΣΤΗΛΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	
ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
Μάζα ενεργού άνθρακα στην στήλη (kg)	0,27
Όγκος άνθρακα (ml)	545
Ύψος πλήρωσης της στήλης (cm)	32
Πορώδες στήλης	0,64
Παροχή νερού	2 ml/min
Ημερήσια παροχή	2,88 lt/day
Χρόνος παραμονής (min)	180

7.7.2 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού

7.7.2.1 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με στοιχειακό σίδηρο

Πείραμα 2

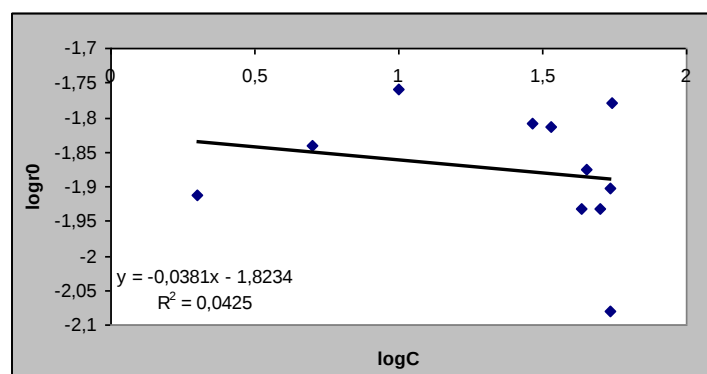
Μέθοδος ολοκλήρωσης

Cbromates,ppb	Χρόνος, min	0ης ταξης <i>Co-C</i>	1ης ταξης <i>-ln(C/Co)</i>	2ης ταξης <i>(1/C)-(1/Co)</i>
57	0	0	0	0
55	2	2	0,035718	0,000637959
54	4	3	0,054067	0,000974659
54	6	3	0,054067	0,000974659
50	10	7	0,131028	0,00245614
45	15	12	0,236389	0,004678363
43	20	14	0,281851	0,005711954
34	25	23	0,516691	0,011867905
29	30	28	0,675755	0,016938899
10	45	47	1,740466	0,08245614
5	60	52	2,433613	0,18245614
2	75	55	3,349904	0,48245614

Διαφορική μέθοδος

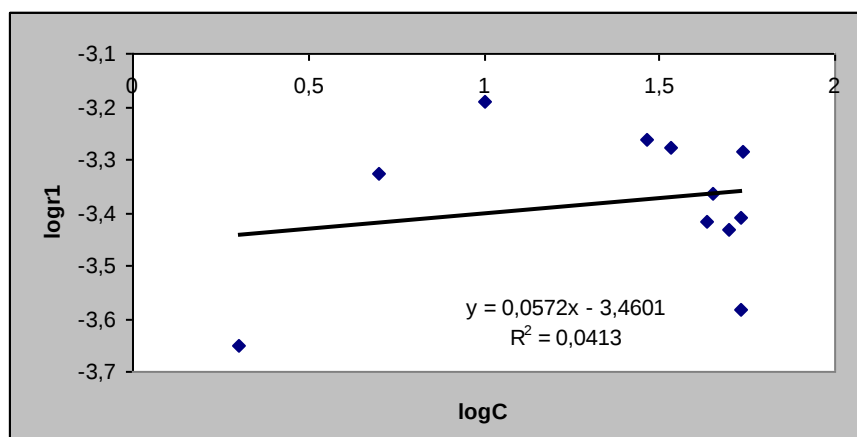
0ης τάξης

Cbromates,ppb	Χρόνος, min	k0 <i>Co-C / t</i>	logC	logr0 <i>logk0</i>
57	0	-	-	-
55	2	0,0166667	1,740362689	-1,77815125
54	4	0,0125	1,73239376	-1,903089987
54	6	0,00833333	1,73239376	-2,079181246
50	10	0,0116667	1,698970004	-1,93305321
45	15	0,0133333	1,653212514	-1,875061263
43	20	0,0116667	1,633468456	-1,93305321
34	25	0,0153333	1,531478917	-1,814363423
29	30	0,0155556	1,462397998	-1,808114474
10	45	0,0174074	1	-1,759265906
5	60	0,0144444	0,698970004	-1,840299157
2	75	0,0122222	0,301029996	-1,912849824



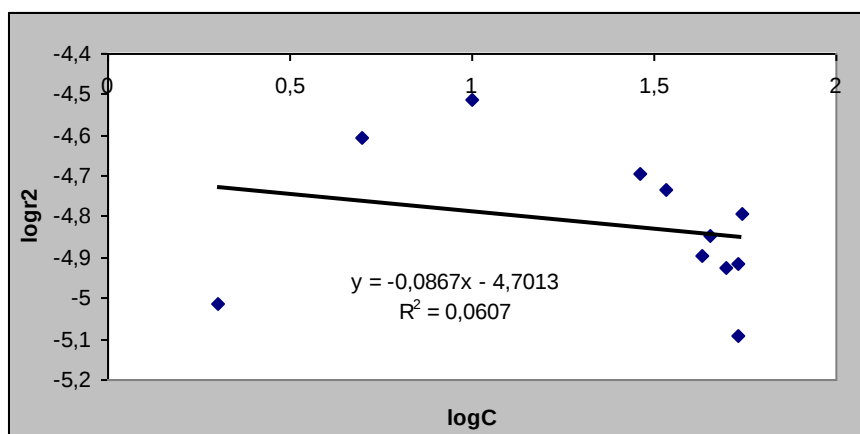
1ης τάξης

Cbromates,ppb	Χρόνος, min	k1	logC	logr1
		$-\ln(C/Co) / t$		$\log k_1 + \log C$
57	0	-	-	-
55	2	0,000298	1,740363	-3,28565
54	4	0,000225	1,732394	-3,40863
54	6	0,00015	1,732394	-3,58472
50	10	0,000218	1,69897	-3,4306
45	15	0,000263	1,653213	-3,36229
43	20	0,000235	1,633468	-3,41605
34	25	0,000344	1,531479	-3,27775
29	30	0,000375	1,462398	-3,26042
10	45	0,000645	1	-3,1907
5	60	0,000676	0,69897	-3,32559
2	75	0,000744	0,30103	-3,64957



2ης τάξης

Cbromates,ppb	Χρόνος, min	k2	logC	logr2
		$(1/C - 1/Co) / t$		$\log k2 + 2 \cdot \log C$
57	0	-	-	-
55	2	5,31632E-06	1,740363	-4,79311
54	4	4,06108E-06	1,732394	-4,91407
54	6	2,70739E-06	1,732394	-5,09016
50	10	4,09357E-06	1,69897	-4,92753
45	15	5,19818E-06	1,653213	-4,84749
43	20	4,75996E-06	1,633468	-4,89618
34	25	7,91194E-06	1,531479	-4,7315
29	30	9,4105E-06	1,462398	-4,69626
10	45	3,05393E-05	1	-4,51514
5	60	5,06823E-05	0,69897	-4,60623
2	75	0,000107212	0,30103	-5,01254



Πείραμα 4

Μέθοδος ολοκλήρωσης

Χρόνος, min	Cbromates,ppb	μετατροπή, %	0ης τάξης Co-C	1ης τάξης $-\ln(C/Co)$	2ης τάξης $(1/C)-(1/Co)$
0	57	0	0	0	0
15	45	0,210526316	12	0,236388778	0,004678363
30	25	0,561403509	32	0,824175443	0,02245614
60	24	0,578947368	33	0,864997437	0,024122807
90	10	0,824561404	47	1,740466175	0,08245614
120	9	0,842105263	48	1,84582669	0,093567251
180	2	0,964912281	55	3,349904087	0,48245614
260	2	0,964912281	55	3,349904087	0,48245614

7.7.2.2 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με ρινίσματα σιδήρου

Πείραμα 6

Μέθοδος ολοκλήρωσης

Cbromates, ppb	Χρόνος, min	0ης τάξης	1ης τάξης	2ης τάξης
		$Co-C$	$-\ln(C/Co)$	$(1/C)-(1/Co)$
57	0	0	0	0
45	15	12	0,236389	0,004678363
36	30	21	0,459532	0,010233918
37	45	20	0,432133	0,009483167
26	60	31	0,784955	0,020917679
24	90	33	0,864997	0,024122807
12	120	45	1,558145	0,065789474
6	150	51	2,251292	0,149122807
6	180	51	2,251292	0,149122807
3	270	54	2,944439	0,315789474
2	300	55	3,349904	0,48245614

Διαφορική μέθοδος

0ης τάξης

Cbromates, ppb	Χρόνος, min	k0	logC	logr0
		$Co-C / t$		$\log k0$
57	0	-	-	-
45	15	0,013333333	1,653212514	-1,87506
36	30	0,011666667	1,556302501	-1,93305
37	45	0,007407407	1,568201724	-2,13033
26	60	0,008611111	1,414973348	-2,06494
24	90	0,006111111	1,380211242	-2,21388
12	120	0,00625	1,079181246	-2,20412
6	150	0,005666667	0,77815125	-2,24667
6	180	0,004722222	0,77815125	-2,32585
3	270	0,003333333	0,477121255	-2,47712
2	300	0,003055556	0,301029996	-2,51491

1ης τάξης

Cbromates, ppb	Χρόνος, min	k1	logC	logr1
		$-\ln(C/Co) / t$		$\log k1 + \log C$
57	0	-	-	-
45	15	0,000263	1,653213	-3,36229
36	30	0,000255	1,556303	-3,40086
37	45	0,00016	1,568202	-3,60034
26	60	0,000218	1,414973	-3,51071
24	90	0,00016	1,380211	-3,65543
12	120	0,000216	1,079181	-3,63163
6	150	0,00025	0,778151	-3,71075
6	180	0,000208	0,778151	-3,78993
3	270	0,000182	0,477121	-4,06188
2	300	0,000186	0,30103	-4,25163

2ης τάξης

Cbromates, ppb	Χρόνος, min	k2	logC	logr2
		$(1/C - 1/C_0) / t$		$\log k_2 + 2 \cdot \log C$
57	0	-	-	-
45	15	5,2E-06	1,653213	-4,84749
36	30	5,69E-06	1,556303	-4,86104
37	45	3,51E-06	1,568202	-5,06361
26	60	5,81E-06	1,414973	-4,93429
24	90	4,47E-06	1,380211	-5,07007
12	120	9,14E-06	1,079181	-4,97299
6	150	1,66E-05	0,778151	-4,99857
6	180	1,38E-05	0,778151	-5,07775
3	270	1,95E-05	0,477121	-5,35286
2	300	2,68E-05	0,30103	-5,6146

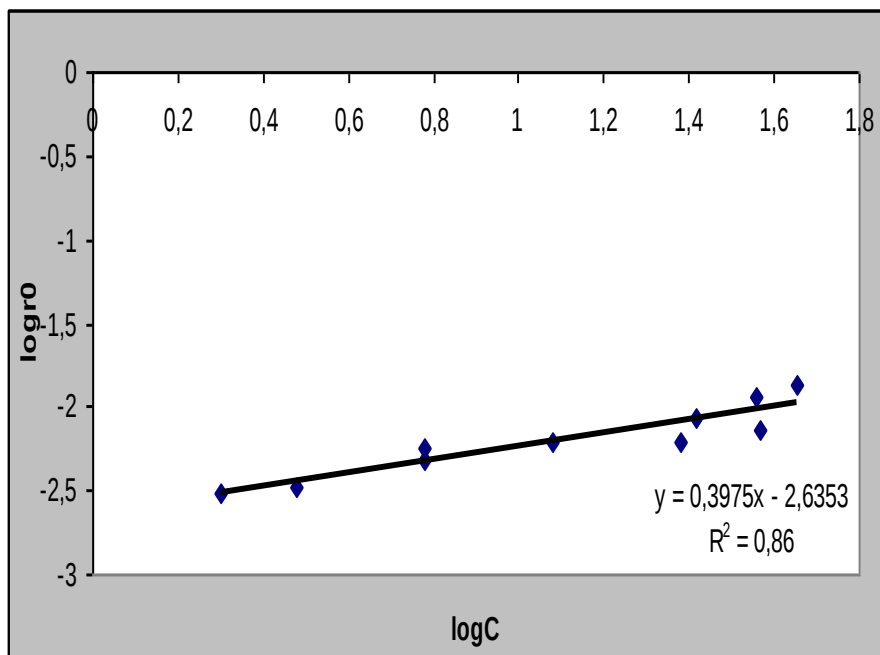
Μια κατάλληλη γραφική διαδικασία για τον προσδιορισμό της τάξης της αντίδρασης με τη μέθοδο της διαφόρισης συνίσταται στη γραφική απεικόνιση σε λογαριθμική μορφή της εξίσωσης του ρυθμού. Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_0 \quad (7.1)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$\log r_0 = \log k_0$$

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης (7.1) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του logC ως προς το logr₀.



Σχήμα 7.5: Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 6)

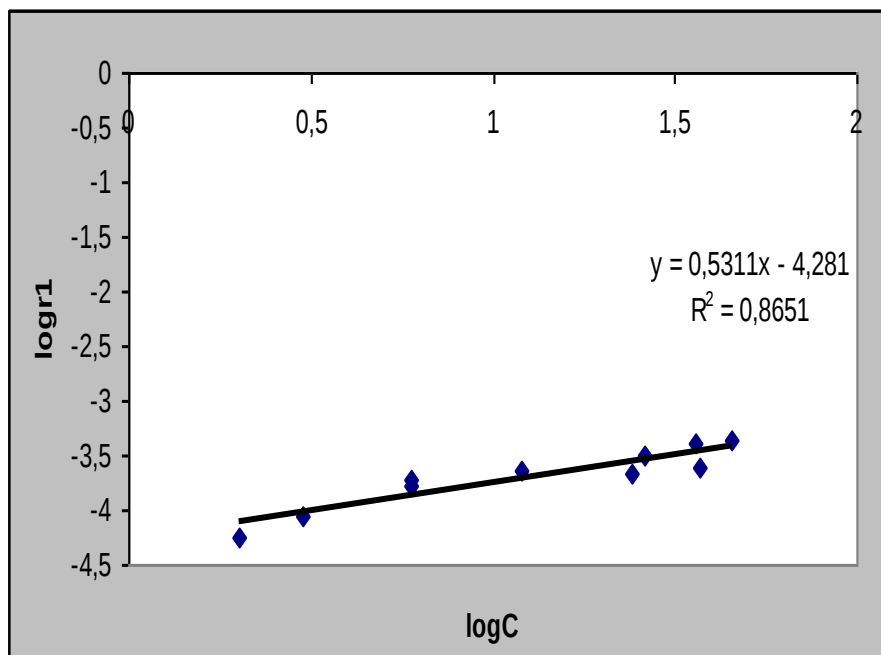
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (7.2)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$\log r_1 = \log k_1 + \log C$$

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης (7.2) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του $\log C$ ως προς το $\log r_1$.



Σχήμα 7.6: Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 6)

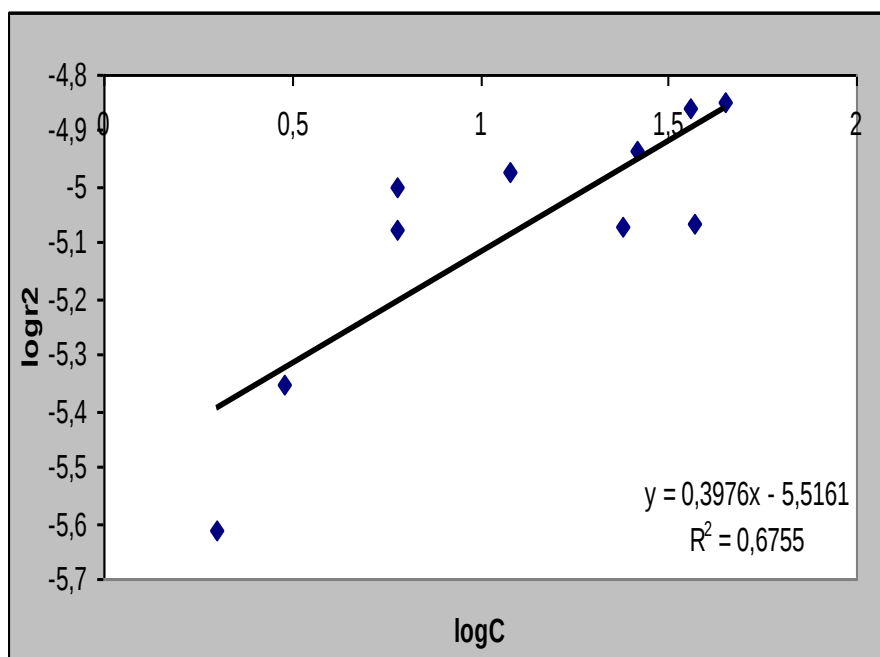
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι δεύτερης τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (7.3)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$\log r_2 = \log k_2 + 2 \cdot \log C$$

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης (7.3) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του $\log C$ ως προς το $\log r_2$.



Σχήμα 7.7: Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 6)

Πείραμα 7

Μέθοδος ολοκλήρωσης

		0ης τάξης	1ης τάξης	2ης τάξης
Χρόνος, min	Cbromates, ppb	Co-C	$-\ln(C/Co)$	$(1/C)-(1/Co)$
0	64	0	0	0
15	54	10	0,169899037	0,0028935
30	45	19	0,352220594	0,0065972
45	38	26	0,521296924	0,0106908
60	15	49	1,450832882	0,0510417
90	9	55	1,961658506	0,0954861
120	6	58	2,367123614	0,1510417
150	2	62	3,465735903	0,484375
180	2	62	3,465735903	0,484375

Πείραμα 8

Μέθοδος ολοκλήρωσης

		0ης τάξης	1ης τάξης	2ης τάξης
t, min	C	Co-C	$-\ln(C/Co)$	$(1/C) - (1/Co)$
0	57	0	0	0
15	54	3	0,054067221	0,0009747
30	53	4	0,072759354	0,0013241
45	50	7	0,131028262	0,0024561
60	48	9	0,171850257	0,0032895
90	45	12	0,236388778	0,0046784
120	37	20	0,432133355	0,0094832
180	22	35	0,952008814	0,0279107
240	8	49	1,963609726	0,1074561
270	6	51	2,251291799	0,1491228
300	5	52	2,433613355	0,1824561
360	2	55	3,349904087	0,4824561
420	2	55	3,349904087	0,4824561

7.7.2.3 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με ενεργό άνθρακα

Μέθοδος ολοκλήρωσης

Cbromates, ppb	Χρόνος, min	0ης τάξης	1ης τάξης	2ης τάξης
		$Co-C$	$-\ln(C/Co)$	$(1/C)-(1/Co)$
62	0	0	0	0
22	15	40	1,036092	0,029325513
19	30	43	1,182695	0,036502547
17	60	45	1,293921	0,042694497
16	120	46	1,354546	0,046370968
14	240	48	1,488077	0,055299539
11	1320	51	1,729239	0,074780059
8	1800	54	2,047693	0,108870968
2	2940	60	3,433987	0,483870968

Διαφορική μέθοδος

0ης τάξης

Cbromates, ppb	Χρόνος, min	k0	logC	logr0
		$Co-C / t$		$\log k0$
62	0	-	-	-
22	15	0,044444444	1,342423	-1,35218
19	30	0,023888889	1,278754	-1,6218
17	60	0,0125	1,230449	-1,90309
16	120	0,006388889	1,20412	-2,19457
14	240	0,003333333	1,146128	-2,47712
11	1320	0,000643939	1,041393	-3,19116
8	1800	0,0005	0,90309	-3,30103
2	2940	0,000340136	0,30103	-3,46835

1ης τάξης

Cbromates, ppb	Χρόνος, min	k1	logC	logr1
		$-\ln(C/Co) / t$		$\log k1 + \log C$
62	0	-	-	-
22	15	0,001151	1,342423	-2,81095
19	30	0,000657	1,278754	-3,07561
17	60	0,000359	1,230449	-3,35433
16	120	0,000188	1,20412	-3,64487
14	240	0,000103	1,146128	-3,9265
11	1320	2,18E-05	1,041393	-4,64326
8	1800	1,9E-05	0,90309	-4,76643
2	2940	1,95E-05	0,30103	-5,23209

2ης τάξης

Cbromates, ppb	Χρόνος, min	k2	logC	logr2
		$(1/C - 1/Co) / t$		$\log k_2 + 2 \cdot \log C$
62	0	-	-	-
22	15	3,26E-05	1,342423	-4,23122
19	30	2,03E-05	1,278754	-4,47938
17	60	1,19E-05	1,230449	-4,7458
16	120	6,44E-06	1,20412	-5,02975
14	240	3,84E-06	1,146128	-5,29717
11	1320	9,44E-07	1,041393	-5,98971
8	1800	1,01E-06	0,90309	-6,08505
2	2940	2,74E-06	0,30103	-6,60455

Διαφορική Μέθοδος

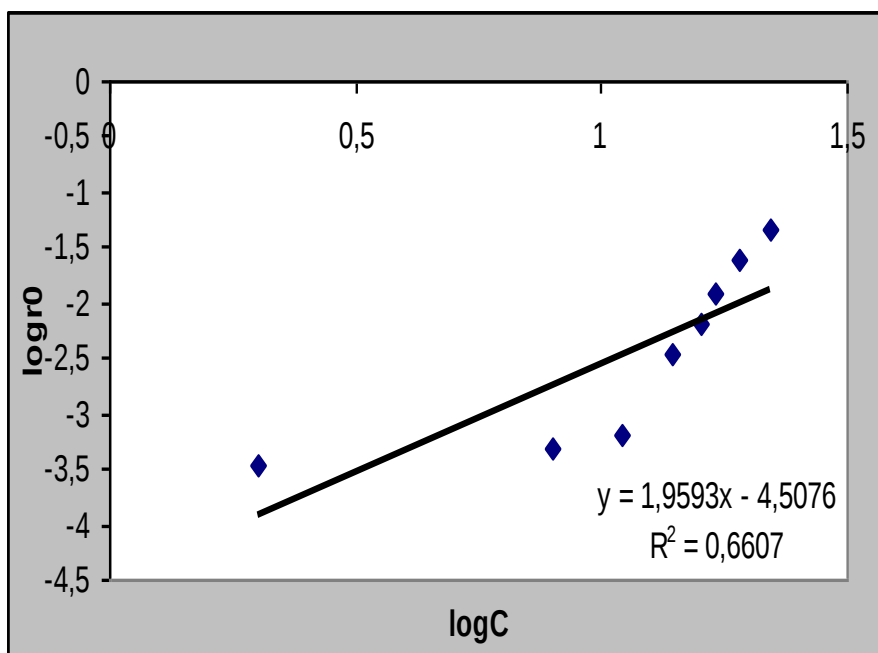
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_0 \quad (7.1)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$\log r_0 = \log k_0$$

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης (7.1) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του logC ως προς το logr₀.



Σχήμα 7.8: Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 11)

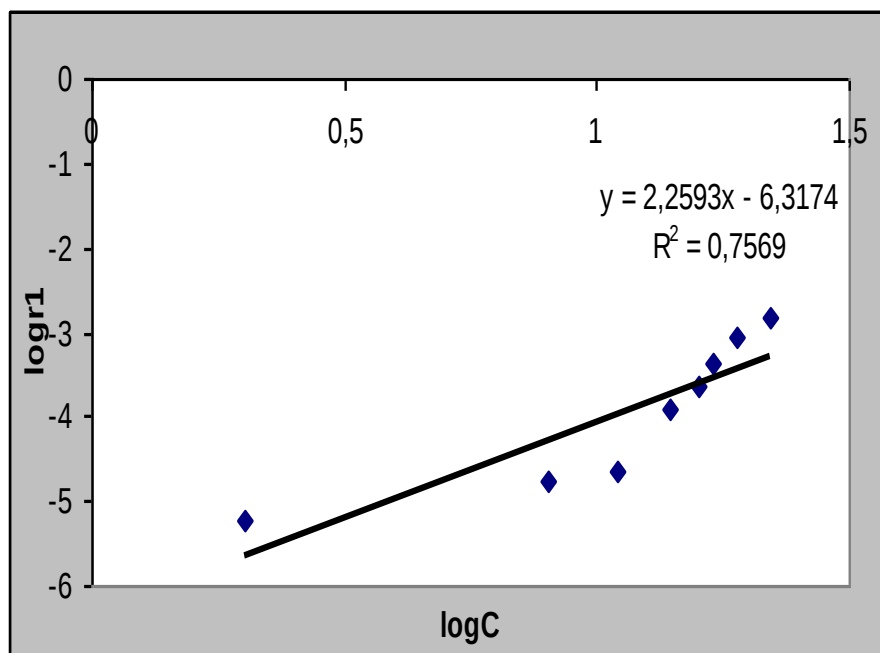
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (7.2)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$\log r_1 = \log k_1 + \log C$$

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης (7.2) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του $\log C$ ως προς το $\log r_1$.



Σχήμα 7.9: Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 11)

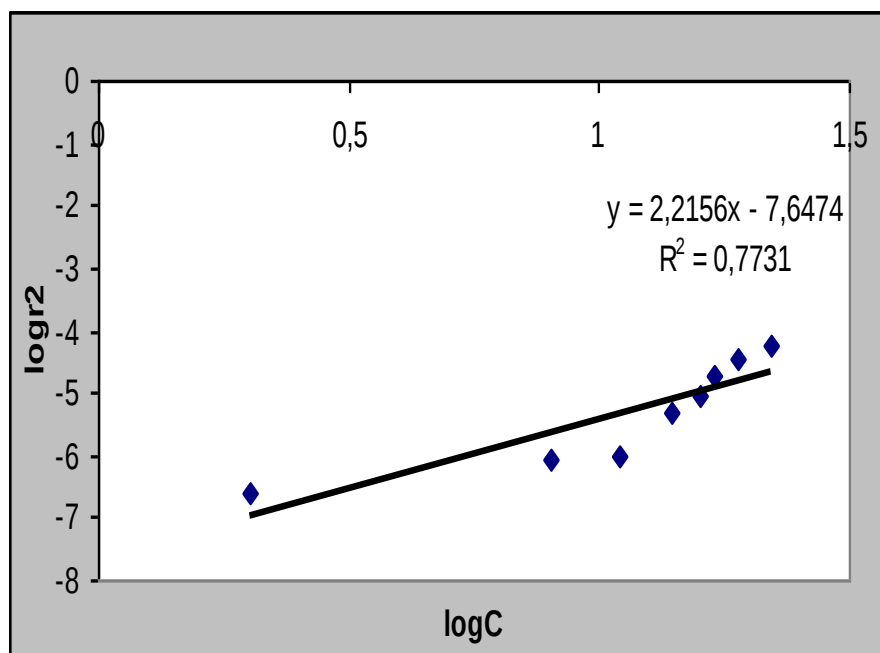
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι δεύτερης τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (7.3)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$\log r_2 = \log k_2 + 2 \cdot \log C$$

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης (7.3) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του $\log C$ ως προς το $\log r_2$.



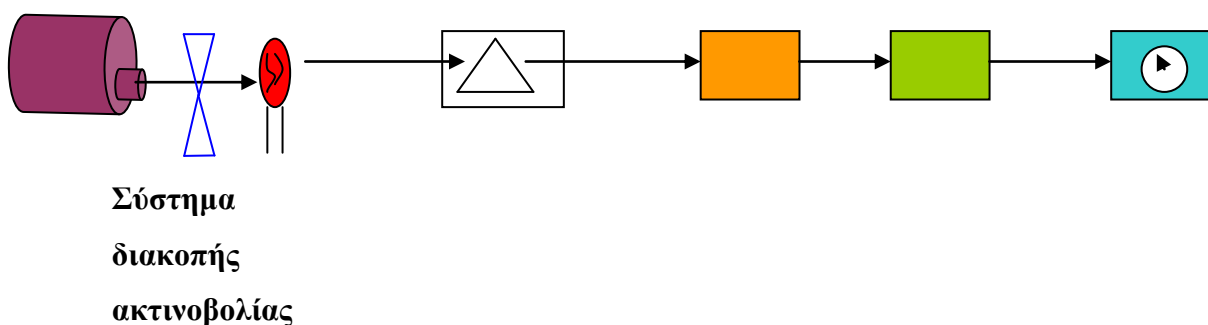
Σχήμα 7.10: Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 11)

7.8 Ατομική απορρόφηση

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας η οποία έχει ιδιότητες σωματιδίου και κύματος. Μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ύλη με διάφορους τρόπους. Εάν η αλληλεπίδραση έχει σαν αποτέλεσμα την μεταφορά ενέργειας από την δέσμη της ακτινοβολίας, ονομάζεται απορρόφηση. Στην ατομική απορρόφηση λοιπόν έχουμε απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Οι χρησιμοποιούμενες πηγές ακτινοβολίας είναι ίδιες με το στοιχείο προς ανίχνευση ή/και μέτρηση . Η φλόγα χρησιμοποιείται για τον «καθαρισμό» του δείγματος και την δημιουργία οπτικής επαφής μεταξύ της πηγής της ακτινοβολίας και των στοιχείων προς μέτρηση [6] .

Λυχνία Καυστήρας Μονοχρωμάτορας Ανιχνευτής Ενισχυτής Όργανο μέτρησης



Σχήμα 7.11: Αρχή λειτουργίας ατομικής απορρόφησης

Ατομισμός και ιονισμός

- Στάδιο 1. Το στοιχείο προς ανίχνευση (στην περίπτωση μας σίδηρος, Fe) μεταφέρεται στη φλόγα από τα αέρια καύσης που μπορεί να είναι μίγματα O_2/H_2 , O_2/C_2H_2 , αέρα/ C_2H_2 , Νιτρώδες οξείδιο/ C_2H_2 , οξείδιο του νατρίου/ C_2H_2 . Το διάλυμα βρίσκεται υπό μορφή νεφελώματος του οποίου το 95% των σταγονιδίων είναι πολύ μεγάλα για να είναι χρήσιμα γιατί ο διαλύτης δεν μπορεί να εξατμισθεί αρκετά γρήγορα. (υπερκορεσμός)
- Στάδιο 2. Ο διαλύτης απομακρύνεται και το στοιχείο διασκορπίζεται στα αέρια καύσης. Από την θερμότητα της καύσης και τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων παράγονται άτομα, ιόντα και ελεύθερες ρίζες.
- Στάδιο 3. Παράγονται ουδέτερα άτομα των μεταλλικών στοιχείων. Λόγω του ότι τα ουδέτερα άτομα χρειάζονται το ελάχιστο ποσό ενέργειας για να διεγερθούν σε επίπεδο υψηλότερης ενέργειας, κάθε παρεμβολή μειώνει την ευαισθησία της μέτρησης. Τέτοιες παρεμβολές προέρχονται από ενώσεις που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της καύσης ή και από άλλα στοιχεία ή ενώσεις που υπάρχουν μέσα στο καθεαυτού δείγμα. Αναμενόμενες αποδόσεις είναι ~ 10-20%)
- Στάδια 4,5. Η Απορροφημένη ακτινοβολία ανάγει το ουδέτερο άτομο (Fe^0) σε κατάσταση ενεργειακής διέγερσης (Fe^*) και εάν μετρηθεί αυτή η ακτινοβολία έχουμε ατομική απορρόφηση.

Φλόγες

Η επιλογή του καυσίμου και του οξειδωτικού εξαρτώνται από την απαιτούμενη θερμοκρασία φλόγας για την ατομοποίηση του δείγματος. Χρειάζεται προσοχή έτσι ώστε η εκπομπή του υποστρώματος να μην παρεμβάλει στην ανάλυση (Στην ΑΑ η παρεμβολή αυτή αποφεύγεται με την χρήση διακοπτόμενης δέσμης ακτινοβολίας). Οι μετρήσεις απορρόφησης σε φλόγα γίνονται συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω από $3000^\circ C$, όπου τα περισσότερα άτομα είναι στην θεμελιώδη κατάσταση.

Το σύστημα διακοπής διακόπτει την πηγή της ακτινοβολίας με σταθερή συχνότητα έτσι ώστε ο ανιχνευτής να δέχεται διαδοχικά το σήμα του υποστρώματος της φλόγας μόνο του και το σήμα του υποστρώματος της φλόγας συν την ακτινοβολία της πηγής η οποία έχει μερικώς απορροφηθεί από το δείγμα. Επίσης η επιλογή των μιγμάτων

καύσης πρέπει να γίνεται προσεκτικά έτσι ώστε τα μίγματα να μην παράγουν φλόγες μεγάλης θερμοκρασίας που να ιονίζουν το δείγμα ή μικρής θερμοκρασίας που να μην ατομίζουν τα μεταλλικά στοιχεία.

Για την φλογοφωτομετρία του σιδήρου, προτείνεται και χρησιμοποιείται η φλόγα του ακετυλενίου-αέρα (με καύσιμο το ακετυλένιο και οξειδωτικό τον αέρα) [6] .

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την ατομική απορρόφηση του σιδήρου, είναι η AAS 6 VARIO (Εικόνα 7.5)

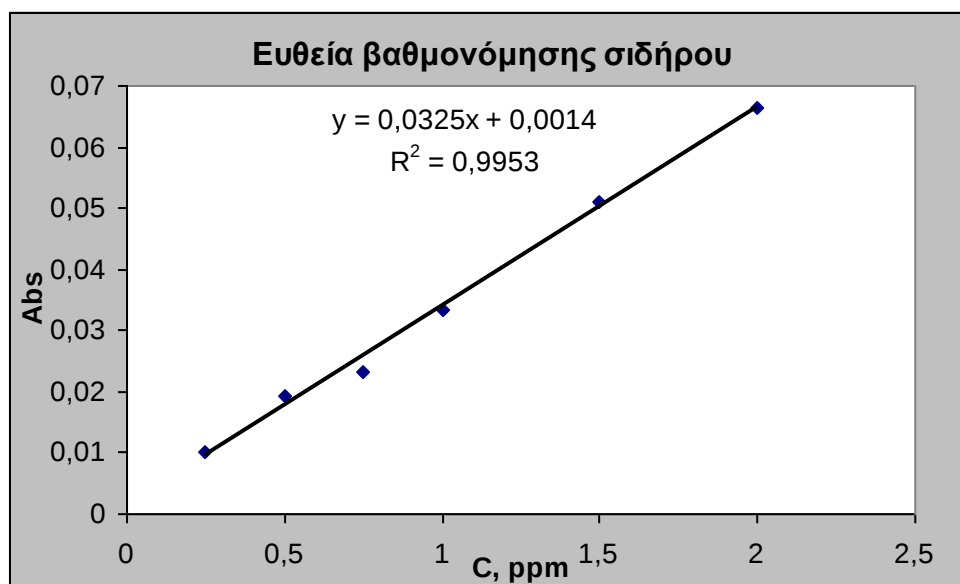


Εικόνα 7.5: Συσκευή ατομικής απορρόφησης, AAS 6 VARIO

7.8.1 Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου

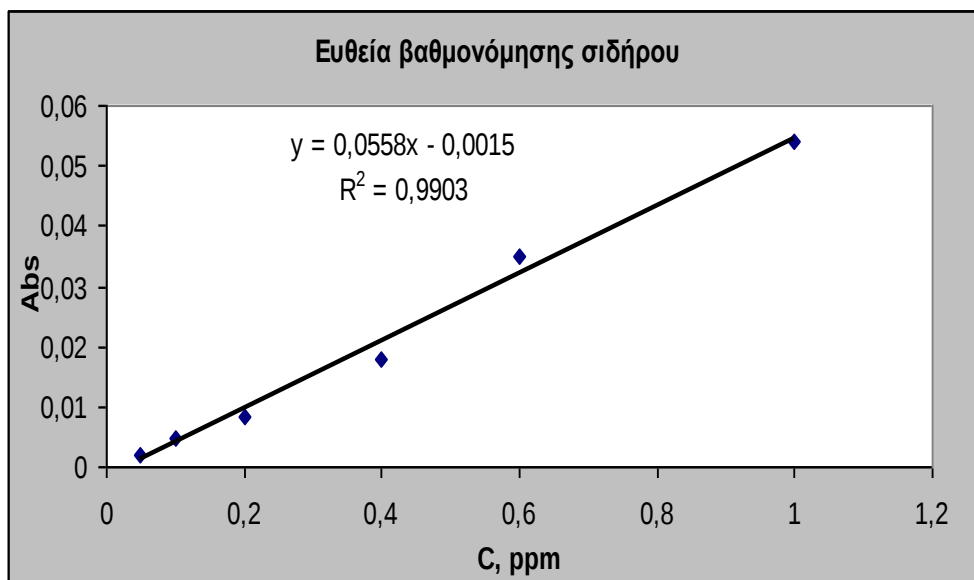
Διαφορετικές ευθείες βαθμονόμησης σιδήρου κατασκευάστηκαν για την εύρεση της συγκέντρωσης του σιδήρου, αφού οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε χρονικό φάσμα 2 μηνών στο οποίο η απόκριση της συσκευής ατομικής απορρόφησης διαφέρει.

C (ppm)	Abs
0,25	0,01002
0,5	0,01927
0,75	0,02327
1	0,0333
1,5	0,05118
2	0,06635



Σχήμα 7.12: Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου 1

C (ppm)	Abs
0,05	0,00213
0,1	0,00481
0,2	0,0085
0,4	0,01784
0,6	0,03486
1	0,05385



Σχήμα 7.13: Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου 2