

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**<<ΑΝΑΓΩΓΗ ΒΡΩΜΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ
ΣΙΔΗΡΟΥ>>**

ΔΗΜΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αναγωγή βρωμικών ιόντων (BrO_3^-), με χρήση δισθενούς σιδήρου(Fe^{2+}) . Η τεχνική που εφαρμόστηκε και εξετάστηκε είναι η απομάκρυνση βρωμικών ιόντων με χρήση δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}).

Με βάση την παραπάνω τεχνική, έλαβαν χώρα 4 κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch) με σκοπό την εύρεση της τάξης της αντίδρασης μείωσης των βρωμικών ιόντων αλλά και τον υπολογισμό της κινητικής σταθεράς. Η αρχική συγκέντρωση των βρωμικών ιόντων και στα 4 κινητικά πειράματα ήταν περίπου $60\mu\text{g/l}$. Επίσης παράμετροι όπως το αρχικό pH, η μάζα του Fe^{2+} και ο ρυθμός ανάδευσης διαφοροποιούνταν σε κάθε πείραμα ,με σκοπό την μελέτη της επίδρασης κάθε παραμέτρου στην κινητική της απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων.

Η κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων, με χρήση δισθενούς σιδήρου, βρέθηκε πως είναι 1^{ης} τάξης. Η μείωση του pH οδηγεί, εμφανώς, στην ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών. Η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης επηρεάζει θετικά την κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων.

Και στα τέσσερα πειράματα, με το πέρας 24 ωρών, παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις βρωμικών ιόντων, αρκετά πιο πάνω από τα $10\mu\text{g/l}$ (όριο μέγιστης επιτρεπόμενης συγκέντρωσης βρωμικών ιόντων στο πόσιμο νερό). Κατά την διάρκεια των πειραμάτων, μετρούσαμε την συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου σε κάθε δείγμα. Παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις διαλυτού σιδήρου των περισσότερων δειγμάτων ήταν αρκετά πιο πάνω από τα $200\mu\text{g/lit}$ (μέγιστο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1 Εισαγωγή	6
2.2 Σχηματισμός βρωμικών ιόντων	8
2.2.1 Παράγοντες σχηματισμού των βρωμικών ιόντων	10
2.3 Τεχνικές απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων	12
2.3.1 Απομάκρυνση βρωμικών ιόντων με σίδηρο	12
2.3.1.1 Παράγοντες απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων από σίδηρο	14
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.1 Υλικά	20
3.1.1 Δισθενής σίδηρος (Fe^{2+})	20
3.1.2 Βρωμικό Νάτριο (NaBrO_3)	20
3.1.3 Εμφιαλωμένο νερό (Samarina)	21
3.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	21
3.3 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+})	21
3.4 Μέτρηση διαλυτού σιδήρου	22
3.5 Αναλυτικές μέθοδοι	23
3.5.1 Ιοντική χρωματογραφία	23
3.5.3 Μέτρηση pH	24
3.5.4 Ατομική απορρόφηση	25
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
4.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch) με χρήση δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} και εύρεση του ρυθμού αντίδρασης	28
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	44
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
6.1 Ξένα βιβλιογραφία	45
6.2 Ελληνική βιβλιογραφία	46
6.3 Διαδίκτυο	46
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	
7.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με ρινίσματα σιδήρου	47

7.2 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με ρινίσματα σιδήρου.....	49
7.3 Μέθοδοι επεξεργασίας και απομάκρυνσης διαλυτού σιδήρου.....	55
7.4 Παράγοντες απομάκρυνσης σιδήρου.....	58

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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.

Μια από αυτές τις μεθόδους επεξεργασίας είναι η οζόνωση, η οποία αποτελεί μια 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-ρύπων και μακρο-ρύπων.

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.

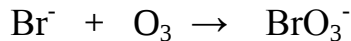
Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η αξιολόγηση και η σύγκριση τεχνικών απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων από το νερό, με τη χρήση δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}). Για την μελέτη της απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων, πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch) με σκοπό την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και την εξαγωγή των κινητικών σταθερών. Επίσης εξετάστηκαν οι παράμετροι οι οποίοι φαίνεται να έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στην απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων, σε κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch). Οι παράμετροι αυτοί που εξετάστηκαν για τον δισθενή σίδηρο είναι η μάζα του, το αρχικό pH του διαλύματος και ο ρυθμός ανάδευσης.

2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Τα βρωμικά ιόντα σχηματίζονται όταν αντιδρά το όζον (O_3) με τα βρωμιούχα ιόντα (Br^-) σύμφωνα με την κάτωθι 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 συναντώνται 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 65mg/l .

Το αποτέλεσμα της παραπάνω αντίδρασης είναι μη επιθυμητό, διότι τα βρωμικά ιόντα είναι καρκινογόνα. Επιπροσθέτως το BrO_3^- είναι ένα πανίσχυρο οξειδωτικό το οποίο έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί ζημιά στα νεφρά και ότι συμβάλλει επίσης στη δημιουργία όγκων. Τα παραπάνω είναι δυνατό να προκληθούν άμεσα ή έμμεσα, προκαλώντας οξείδωση των λιπιδίων στις κυτταρικές μεμβράνες, η οποία παράγει ενεργά οξυγονωμένα είδη τα οποία βλάπτουν μακρομόρια όπως το DNA. Τα βρωμιούχα εμφανίζονται στο πόσιμο νερό εξαιτίας φυσικών και ανθρωπογενών πηγών όπως η διεύσδυση 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 βάρους 70kg ο οποίος καταναλώνει 2l νερού ημερησίως με μια συγκέντρωση βρωμικών $5\mu\text{g/l}$. Ο δια βίου κίνδυνος να αναπτύξει καρκίνο εκτιμήθηκε να είναι ένας στους 10.000 , γεγονός που οφείλεται στην μόλυνση από βρωμικά.

Το συγκεκριμένο πρόβλημα έχει παρατηρηθεί σε αρκετές μονάδες επεξεργασίας εμφιαλωμένου νερού. Είναι δυνατό να επιλυθεί με την μείωση

των ποσοτήτων του όζοντος που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση των νερών. Επίσης ένας άλλος τρόπος επίλυσης του προβλήματος είναι η ελαχιστοποίηση του χρόνου επαφής του όζοντος με το νερό, καθώς και διακύμανση του pH σε τιμές από 5,9 έως 6,3.

Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων από το νερό. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για την μείωση των βρωμικών αμέσως μετά τον σχηματισμό τους, όπως η εισαγωγή Fe^{2+} ή ενεργού άνθρακα στο νερό, η διεργασία της αντίστροφης όσμωσης, 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. Η υψηλή επικινδυνότητα των βρωμικών σε συνδυασμό με το ότι πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να αποβούν καταστροφικές για την υγεία, είναι γεγονότα που οδήγησαν στη δημιουργία μιας αναλυτικής μεθόδου εντοπισμού τους με χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Η μέθοδος προσδιορισμού των βρωμικών εφαρμόζεται με τη 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.

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

- Τα 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.

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

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. **(15)**

➤ 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. **(12)**

➤ 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 $\text{pH}=7,5-8$, 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 $\text{pH}=7,5-8$, επικρατεί ο μηχανισμός των ριζών $\text{OH}^\cdot$ 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,

υψηλές δόσεις όζοντος, μεγάλοι χρόνοι επαφής) επιφέρουν σημαντική αύξηση στον σχηματισμό των βρωμικών ιόντων.(12)

➤ 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^- .(12)

➤ 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.(12)

➤ 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. (9) 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 μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, με την εφαρμογή της διεργασίας της αντίστροφης όσμωσης, με την προσρόφιση τους σε ενεργό άνθρακα και με προσθήκη στοιχειακού σιδήρου.

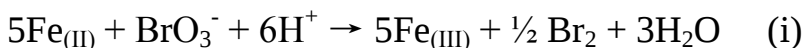
Στην παρούσα εργασία Θα εξεταστεί η αναγωγή των βρωμικών ιόντων με χρήση δισθενούς σιδήρου.

2.3.1 Απομάκρυνση βρωμικών με σίδηρο

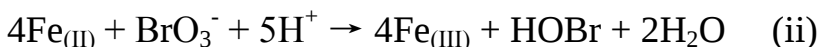
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων με χρήση σιδήρου είναι οξειδο-αναγωγικές. Ο σίδηρος οξειδώνεται ενώ τα βρωμικά ιόντα ανάγονται. Ο μηχανισμός που πραγματοποιείται εφόσον υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων, μπορεί να περιλαμβάνει είτε μεταφορά ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας, είτε μεταφορά ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας.

Στον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας, πραγματοποιείται ένωση της οξειδωτικής με την αναγωγική ουσία. Πιο συγκεκριμένα ένας δοτής ηλεκτρονίων ενώνει τα κέντρα των δυο ουσιών, κατά την διάρκεια της μεταφοράς των ηλεκτρονίων, από τη μια ουσία στην άλλη.

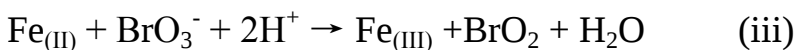
Στον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας, η οξειδωτική και η αναγωγική ουσία δεν ενώνονται και η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται από την μια ουσία στην άλλη εξωτερικά. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τον μηχανισμό αναγωγής των βρωμικών από τον διαλυτό σίδηρο δίδονται παρακάτω:



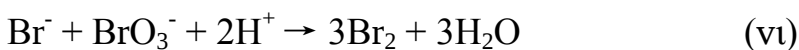
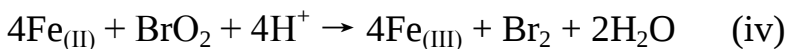
Όμως είναι δυνατό το προϊόν της αρχικής αντίδρασης να είναι HOBr και όχι Br₂. Σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση θα είναι:



Επίσης είναι δυνατό το προϊόν της αρχικής αντίδρασης να είναι BrO_2 . Άρα η αντίδραση θα είναι:



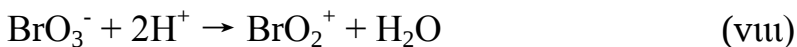
Μετά την αρχική διάσπαση των βρωμικών ακολουθούν οι κάτωθι αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις (i), (ii) και (iii) εγείρουν την αντίδραση, ενώ οι αντιδράσεις (iv), (v) και (vi) αυτοκαταλύουν τα βρωμικά ιόντα με την πάροδο του χρόνου. Σχεδόν όλος ο διαλυτός σίδηρος $\text{Fe}(\text{II})$ καταναλώνεται αφού μετατρέπεται σε καθιζάνοντα σίδηρο $\text{Fe}(\text{III})$, ενώ παράγονται βρωμιούχα ιόντα Br^- . Είναι δυνατό τα βρωμικά ιόντα να υποστούν αυτοκατάλυση, δηλαδή η συγκέντρωσή τους να μειωθεί χωρίς την επίδραση σιδήρου, αλλά αυτό απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αντίδραση που δίνει αυτοκατάλυση των βρωμικών ιόντων είναι:



ή



2.3.1.1 Παράγοντες απομάκρυνσης βρωμικών ιόντων από σίδηρο

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων όταν γίνεται χρήση σιδήρου σε κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου, αναφέρονται παρακάτω:

- Αρχική συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO)
- Τύπος σιδήρου
- Μέθοδος προεπεξεργασίας σιδήρου
- Επίδραση κοινών ανιόντων
- Ρυθμός ανάδευσης
- Χρόνος 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 στη 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 % καθαρότητά 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 (m ² 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

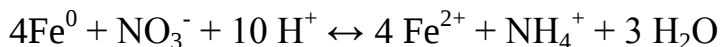
➤ Μέθοδος προεπεξεργασίας σιδήρου

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 0,5 mg/l**(22)**.

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} (min ⁻¹)	R^2	k_{obs} (min ⁻¹)	R^2
BrO ₃ ⁻ : 100 μg l ⁻¹	0.198 ± 0.011	0.929		
BrO ₃ ⁻ : 100 μg l ⁻¹	0.238 ± 0.016	0.933	0.007 ± 0.001	0.964
NO ₃ ⁻ : 7.5 mg l ⁻¹				
BrO ₃ ⁻ : 100 μg l ⁻¹	0.167 ± 0.003	0.985	0.043 ± 0.001	0.993
NO ₂ ⁻ : 4 mg l ⁻¹				
BrO ₃ ⁻ : 100 μg l ⁻¹	0.164 ± 0.007	0.942	0.062 ± 0.002	0.966
ClO ₃ ⁻ : 1 mg l ⁻¹				
BrO ₃ ⁻ : 100 μg l ⁻¹	0.147 ± 0.003	0.975	0.275 ± 0.003	0.993
H ₂ PO ₄ ⁻ : 0.5 mg l ⁻¹ as P				
BrO ₃ ⁻ : 100 μg 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 μg 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 νιτρώδων (NO₂⁻) και χλωρικών ιόντων (ClO₃⁻) 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 **(13)**. 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 στρώματά 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 μεγαλύτερο 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 $pH = 5$ υπολογίσθηκε 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) ($1 \text{ min}^{-1}\text{m}^{-2}$). Εκφράζει την συμμετοχή των ενεργών περιοχών μίας επιφανείας σε μια διεργασία προσρόφησης ή οξείδωσης.

3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Υλικά

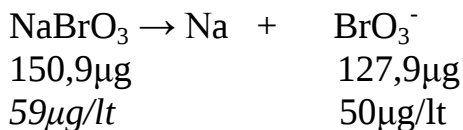
Για την απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε δισθενής σίδηρος Fe^{2+} .

3.1.1 Δισθενής Σίδηρος (Fe^{2+})

Ο δισθενής σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε 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 φαινόμενη πυκνότητα του δισθενούς σιδήρου, εκτιμήθηκε εισάγοντας γνωστή μάζα σιδήρου σε ογκομετρικό κύλινδρο. Σύμφωνα με τη σχέση $\rho = m/V$, όπου ρ η φαινόμενη πυκνότητα (kg/m^3), m η μάζα του δισθενούς σιδήρου στον ογκομετρικό κύλινδρο (kg), και V ο όγκος που αυτή καταλαμβάνει στον ογκομετρικό κύλινδρο (m^3), η φαινόμενη πυκνότητα του δισθενούς σιδήρου είναι ίση με $2410 \text{ kg}/\text{m}^3$.

3.1.2 Βρωμικό νάτριο (NaBrO_3)

Για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων με αρχικές συγκεντρώσεις βρωμικών το βρωμικό άλας NaBrO_3 . Η αρχική συγκέντρωση όλων των διαλυμάτων σε βρωμικά ιόντα $[\text{BrO}_3^-]$ ήταν $59 \mu\text{g}/\text{lt}$. Γνωρίζουμε από προηγούμενες μελέτες ότι η μέγιστη συγκέντρωση βρωμικών, που έχει καταγραφεί σε διεργασίες οζόνωσης φυσικών νερών τα οποία περιέχουν ιόντα βρωμίου, είναι τα $50 \mu\text{g}/\text{lt}$.



3.1.3 Εμφιαλωμένο νερό (SAMARIA)

Το εμφιαλωμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή όλων των αρχικών διαλυμάτων είναι το νερό SAMARIA.

Χαρακτηρισμός νερού SAMARIA

$\text{Cl}^- = 11,1\text{ppm}$

$\text{Br}^- < 0,2\text{ppm}$

$\text{NO}_3^- = 4,7\text{ppm}$

$\text{PO}_4^{3-} < 0,2\text{ppm}$

$\text{SO}_4^{2-} = 5,2\text{ppm}$

3.2 Περιγραφή περαμάτων

Αρχικά παρασκευάζουμε το διάλυμα NaBrO_3 . Σε κωνικές φιάλες των 250ml ζυγίζω 0,35gr FeO και στη συνέχεια προσθέτω 150ml από το διάλυμα NaBrO_3 . Ετοιμαζω 8 έως 11 δείγματα και τα τοποθετώ στον αναδευτήρα. Ανά καθορισμένο χρονικό διάστημα συλλέγω ένα από αυτά και κάνω διήθηση με ένα πρόφιλτρο.

Ένα μέρος από το διήθημα το φιλτράρω με φίλτρο 0,45μm μεγέθους πόρων για ανάλυση διαλυτού σιδήρου. Το δείγμα φυλάσσεται στο ψυγείο, σε φιαλίδιο που εμπεριέχει 60ml HNO_3 , για συντήρηση.

Επίσης ένα άλλο μέρος του διηθήματος το περνάω από φίλτρο 0,2μm μεγέθους πόρων για ανάλυση βρωμικών στην ιοντική χρωματογραφία.

Τα φίλτρα τα ξεπλένω με 2ml περίπου από το δείγμα πριν συλλέξω το δείγμα προς ανάλυση.

3.3 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch), με χρήση δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}).

Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εύρεση της κινητικής μείωσης των βρωμικών ιόντων από το Fe^{2+} . Σε ογκομετρική φιάλη 250ml προσθέταμε δεδομένη ποσότητα Fe^{2+} και στη συνέχεια εισαγόταν σε αυτή διάλυμα NaBrO_3 του οποίου η αρχική συγκέντρωση σε βρωμικά ήταν γνωστή. Ο όγκος του διαλύματος σε κάθε φιάλη ήταν 150ml. Σε κάθε πείραμα διαφοροποιούνταν οι αρχικές παράμετροι οι οποίες ήταν η μάζα του Fe^{2+} , το pH και οι στροφές

ανάδευσης ανά λεπτό. Συνολικά έγιναν τέσσερα πειράματα τα οποία δίδονται στον παρακάτω πίνακα.

Αριθμός πειράματος	Μάζα Fe^{2+} (gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης ανά λεπτό (rpm)
1	0,35	62	8,2	100
2	0,35	63,6	8,2	250
3	0,7	68,2	8,2	250
4	0,35	66,5	6,1	250

3.4 Μέτρηση διαλυτού σιδήρου

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

Η μέτρηση έγινε με την συσκευή ατομικής απορρόφησης AAS 6 VARIO σύμφωνα με τη μέθοδο της φλογοφωτομετρίας.

3.5 Αναλυτικές μέθοδοι

3.5.1 Ιοντική χρωματογραφία

Τα βρωμικά 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 βρωμικών ανιόντων δίδονται στον πίνακα που ακολουθεί.

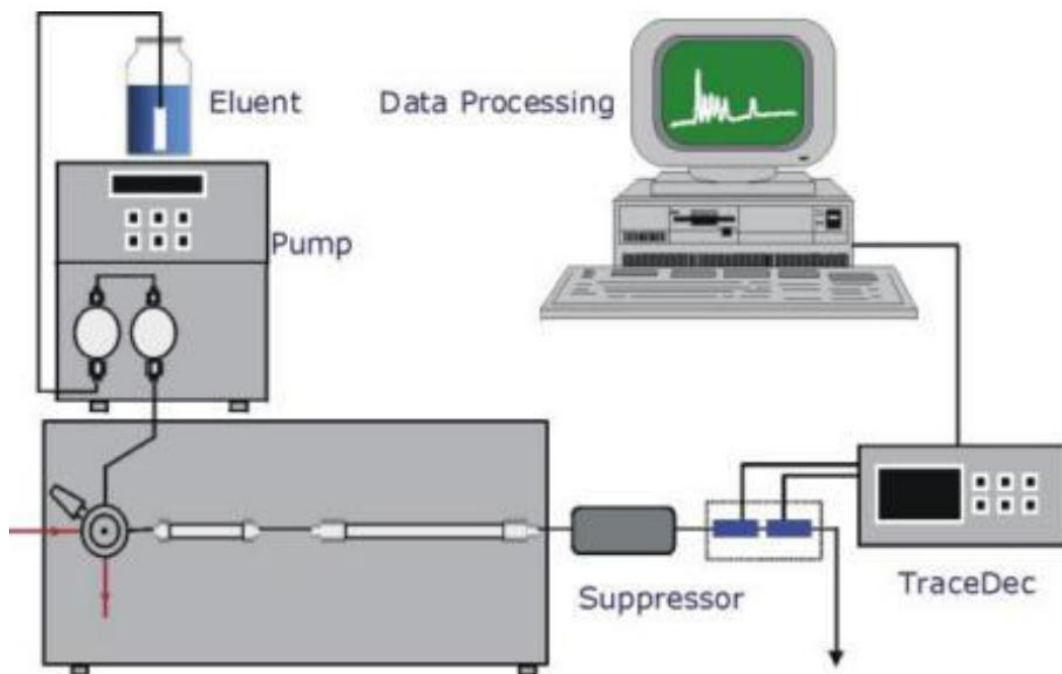
Πίνακας 2.2: Τμήματα του συστήματος ιοντικής χρωματογραφίας και συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού των ανιόντων BrO_3^-

Όργανα	
Αντλία	Ισοκρατική αντλία, τυπος 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
Λειτουργικές παράμετροι	
Διαλύτης	9mM Na_2CO_3
Ροή διαλυτή	1mL/min
Όγκος δείγματος προς εισαγωγή	500μL
Ευαισθησία ανίχνευσης (Range)	10μS/cm
Επίπεδο καταστολέα αγωγιμότητας	100mA
Λογισμικό αποθήκευσης και επεξεργασίας δεδομένων	Chemstation

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 έως 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 3.1: Σύστημα υγρής χρωματογραφίας (www.istech.gr/images/ionchl.jpg)

3.5.2 Μέτρηση pH

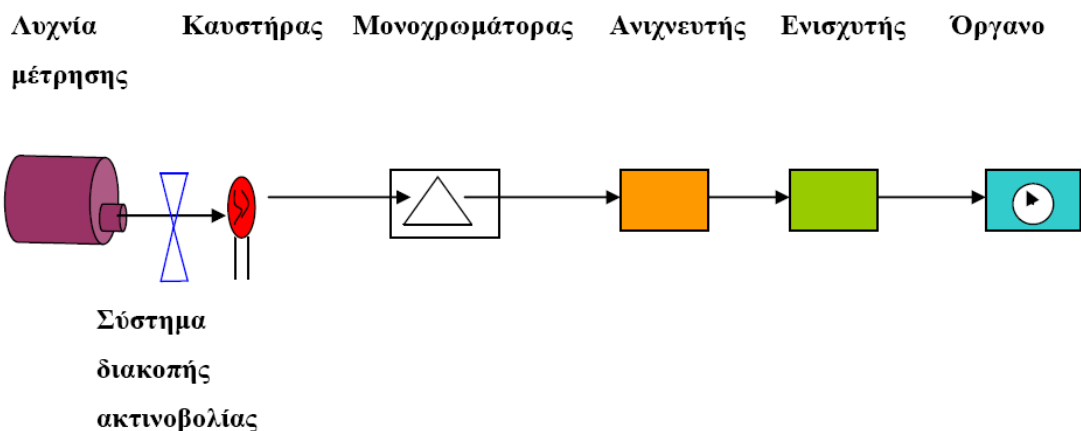
Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με την συσκευή micropH 2002 της εταιρίας CRISON.

3.5.3 Ατομική απορρόφηση

Με χρήση της ατομικής απορρόφησης έγινε η μέτρηση του διαλυτού σιδήρου σε κάθε δείγμα. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των δειγμάτων ήταν η AAS 6 VARIO.

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].



Σχήμα 3.5.3: 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 . Το διάλυμα βρίσκεται υπό μορφή νεφελώματος του οποίου το 95% των σταγονιδίων είναι πολύ

μεγάλα για να είναι χρήσιμα για τι 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°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 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.

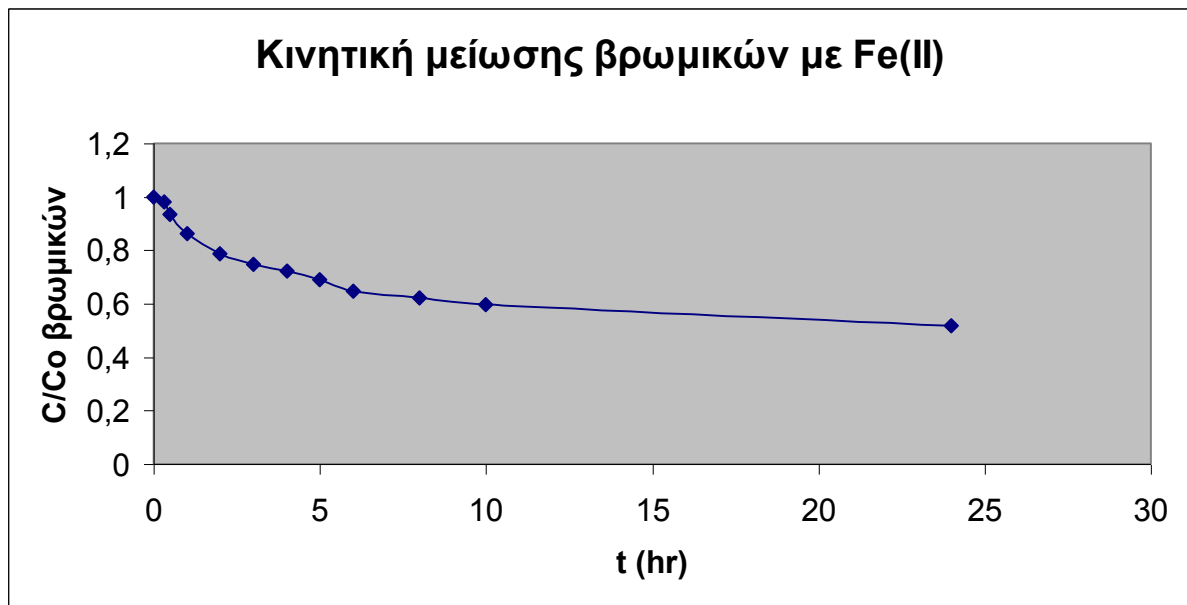


Εικόνα 3.5: Συσκευή ατομικής απορρόφησης, AAS 6 VARIO

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

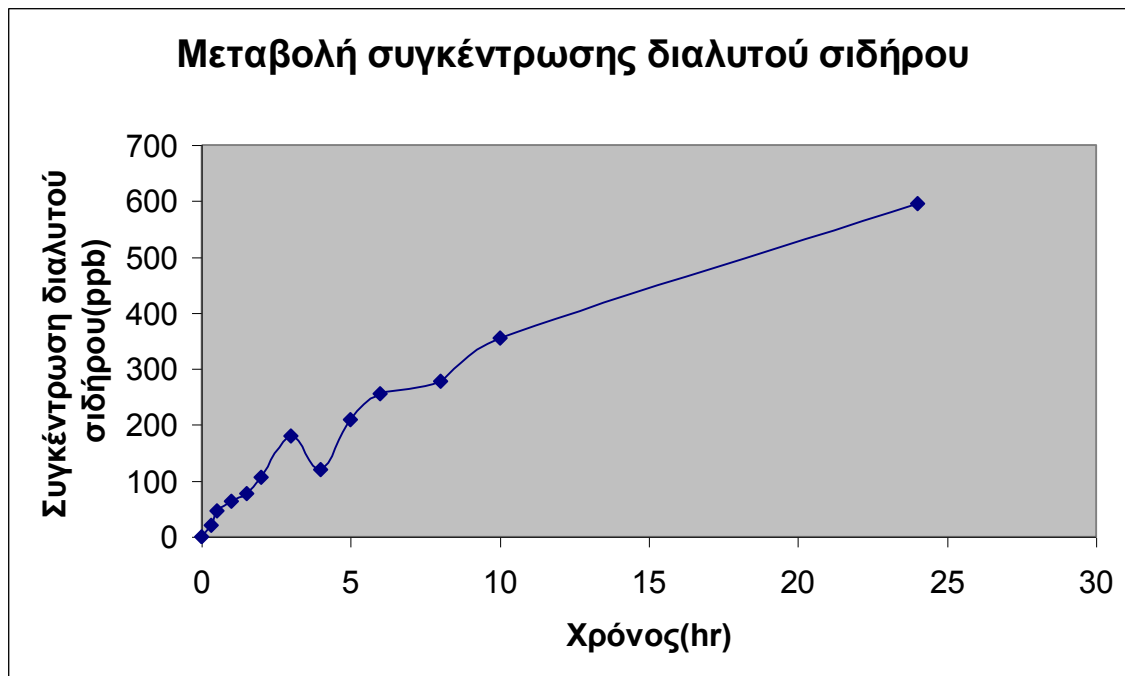
4.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch) με χρήση δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} και εύρεση του ρυθμού αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με χρήση δισθενούς σιδήρου, φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν:



Σχήμα 1.1: Κινητική μείωσης βρωμικών με Fe^{2+}
(Πείραμα 1: $m_{\text{Fe(II)}}=0,35$ $[\text{BrO}_3^-]=62\text{ppb}$ $\text{pH}=8,2$ $\text{rpm}=100$)

Στο **Σχήμα 1.1** φαίνεται η απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 24 ωρών, για τις δεδομένες συνθήκες του πειράματος 1. Επίσης στο πείραμα 1 εξετάστηκε και η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου. Στο **σχήμα 1.2** που ακολουθεί φαίνεται η μεταβολή του διαλυτού σιδήρου:



Σχήμα 1.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου σε χρονικό διάστημα 24 ωρών

(Πείραμα 1: $C_{\text{Fe(II)}}$ =2,33gr/lit $[\text{BrO}_3^-]$ =62ppb pH=8,2 rpm=100)

Για το πείραμα1 έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση είναι δυνατό είτε με την μέθοδο της ολοκλήρωσης είτε με την διαφορική μέθοδο.Εξετάστηκαν και οι δυο μέθοδοι για την σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η εφαρμογή της διαφορικής μεθόδου δίδεται στο παράρτημα.

Μέθοδος ολοκλήρωσης

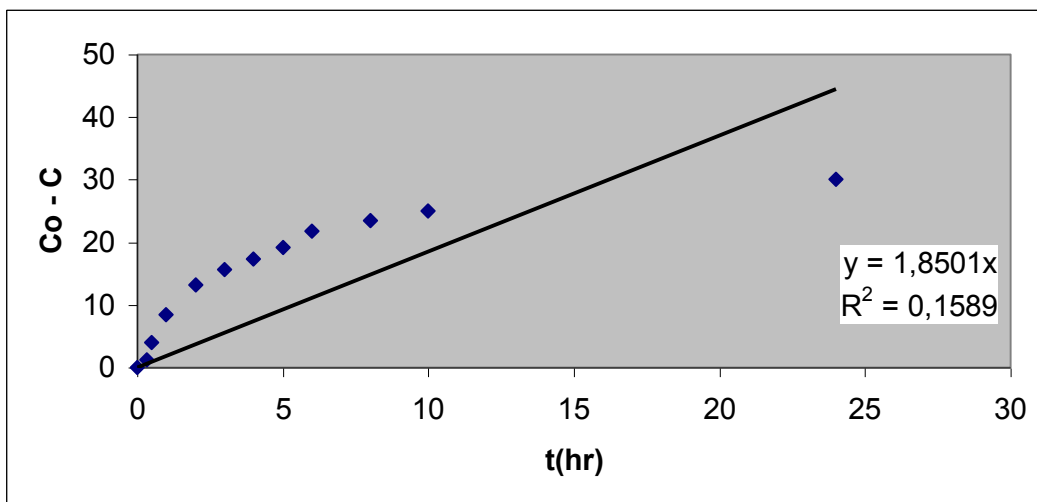
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίδεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r = -dC/dt = k_0 \quad (3.1)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση ισχύει :

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

Για την εφαρμογή της μεθόδου ολοκλήρωσης ολοκληρώνεται η εξίσωση (3.1) και κατασκευάζεται της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 1.3: Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης.(Πείραμα 1)

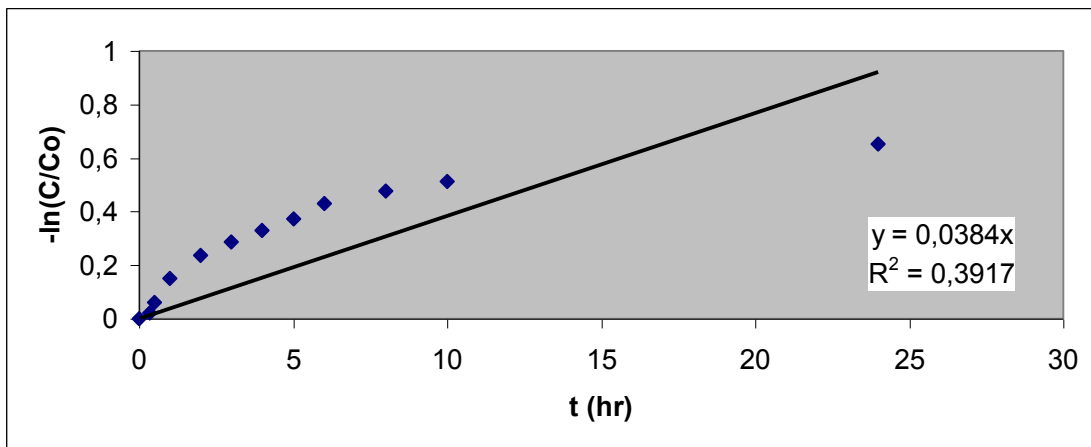
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίδεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r = -dC/dt = k_1 C \rightarrow -dC/C = k_1 dt \quad (3.2)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση, ισχύει :

$$-\ln(C/C_0) = k_1 t$$

Από την ολοκλήρωση της σχέσης (3.2) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 1.4: Αντίδραση πρώτης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης. (Πείραμα 1)

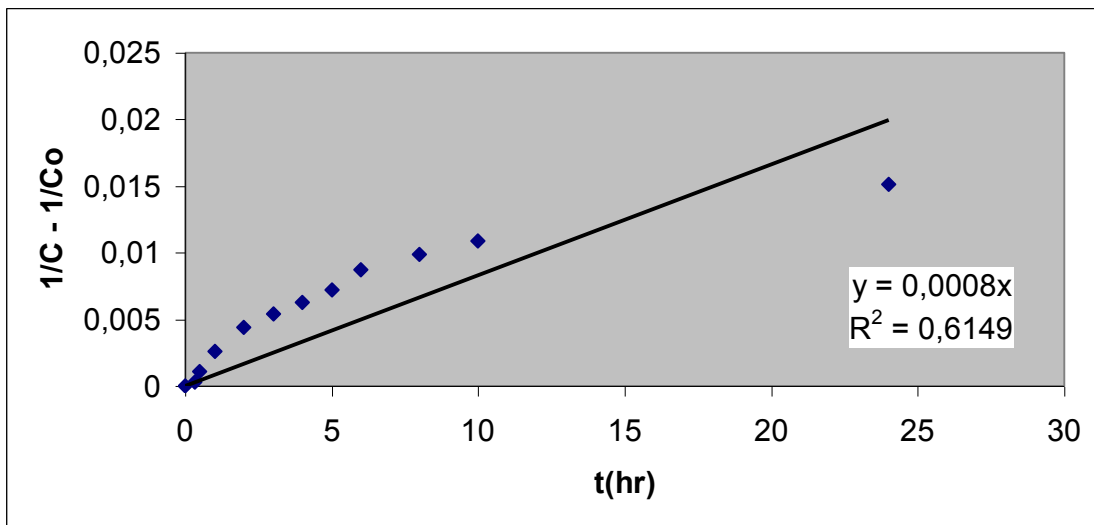
Σε περίπτωση που ο ρυθμός αντίδρασης είναι δεύτερης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίδεται από την παρακάτω σχέση:

$$r = -dC/dt = k_2 C^2 \rightarrow -dC/C^2 = k_2 dt \quad (3.3)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση ισχύει :

$$(1/C) - (1/C_0) = k_2 t$$

Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (3.3) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.

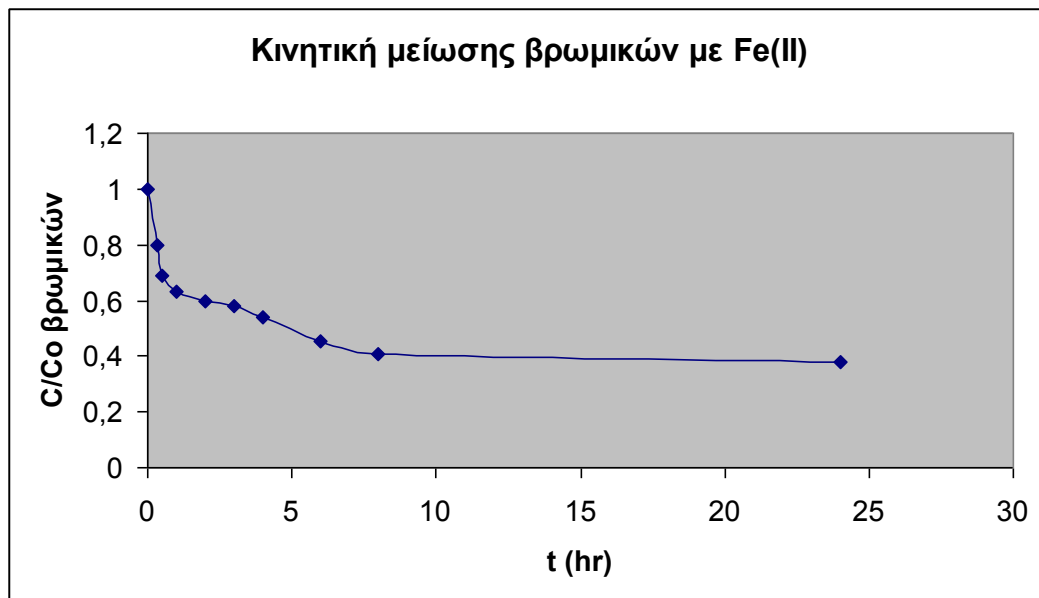


Σχήμα 1.5: Αντίδραση δεύτερης τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης

Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις είναι φανερό πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης. Δηλαδή η εξίσωση πρώτης τάξης συμφωνεί περισσότερο με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_1 δίδεται από την κλίση της ευθείας του **σχήματος 1.4** και είναι ίση με **0,0384 min⁻¹**.

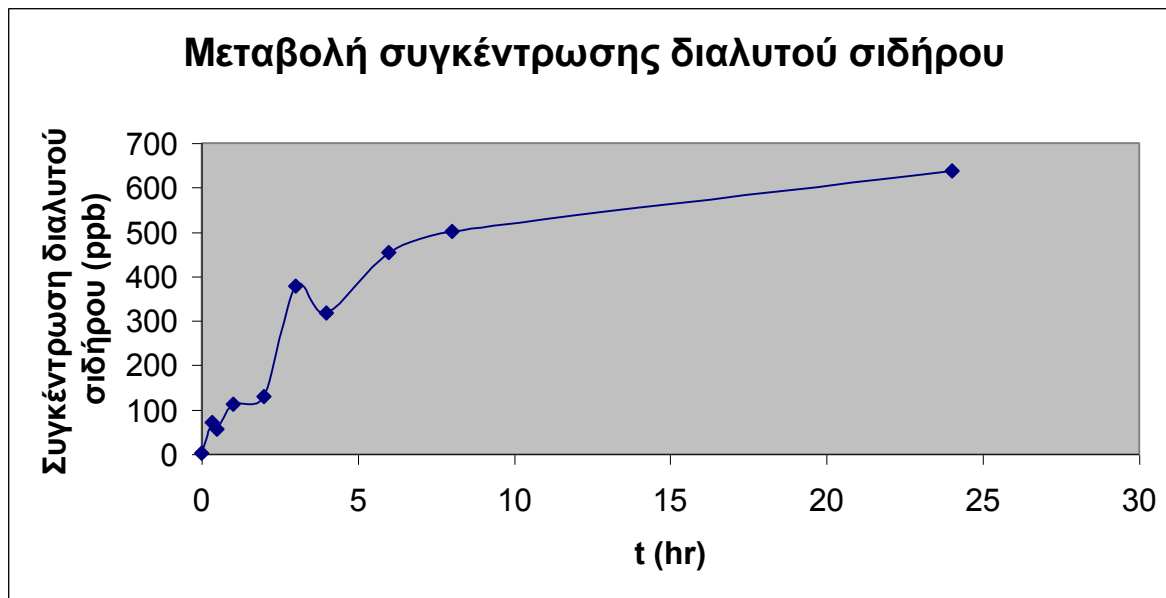
Επίσης και η διαφορική μέθοδος συνηγορεί στο ίδιο συμπέρασμα. Όμως η μέθοδος ολοκλήρωσης δίνει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες , ο ρυθμός μείωσης των βρωμικών από διάφορους τύπους στοιχειακού σιδήρου, βρέθηκε πως περιγράφεται από ένα κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης. Οι κινητικές σταθερές αυτού του μοντέλου κυμαίνονταν από $0,042\text{min}^{-1}$ έως $1,456\text{min}^{-1}$, ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο τύπο στοιχειακού σιδήρου και τις αρχικές συνθήκες του πειράματος.



Σχήμα 2.1: Κινητική μείωσης βρωμικών με χρήση δισθενούς σιδήρου Fe(II) (Πείραμα 2: $m_{Fe} = 0,35\text{gr}$ $[BrO_3^-] = 63,6\text{ppb}$ $pH = 8,2$ $rpm = 250$)

Στο σχήμα 2.1 φαίνεται η απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 24 ωρών ,για τις δεδομένες αρχικές συνθήκες του πειράματος 2. Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στην απομάκρυνση των βρωμικών από στοιχειακό σίδηρο. Η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης, από 100 σε 250 rpm, επηρεάζει θετικά την κινητική απομάκρυνσης βρωμικών. Με το πέρας των 24 ωρών παρατηρούμε μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης των βρωμικών σε σχέση με το πείραμα 1.

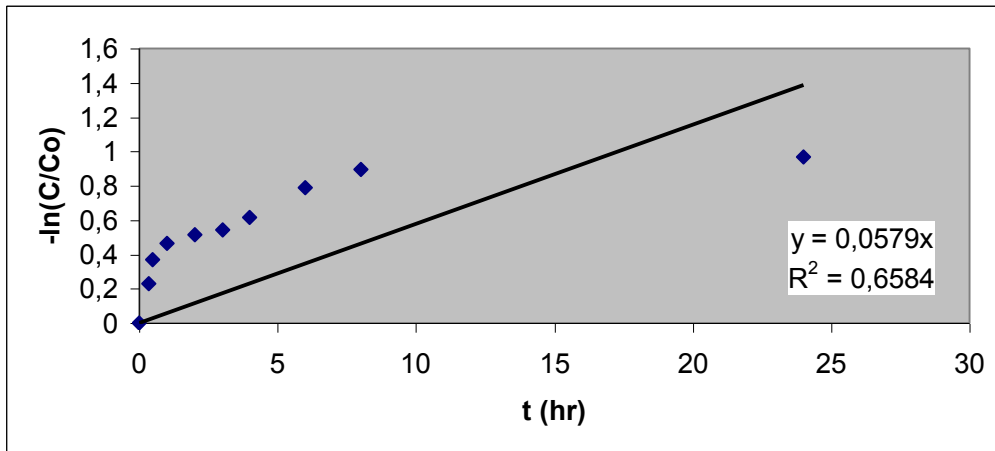


Σχήμα 2.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου σε χρονικό διάστημα 24 ωρών

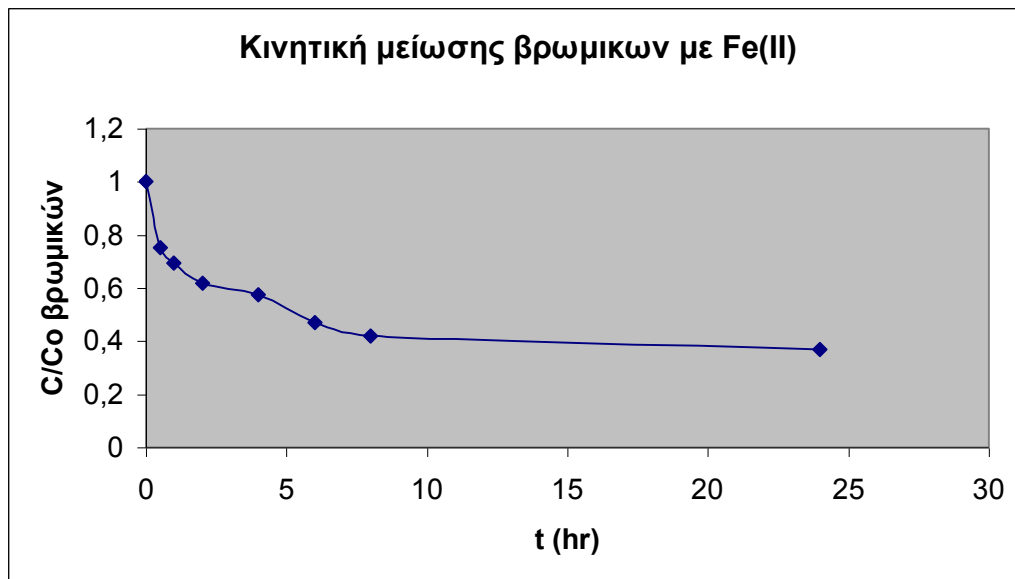
(Πείραμα 2: $C_{\text{Fe(II)}}$ =2,33gr/lit $[\text{BrO}_3^-]$ =63,6ppb pH=8,2 rpm=250)

Στο **σχήμα 2.2** φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου στα δείγματα του πειράματος 2, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρούμε ανοδική τάση των τιμών της συγκέντρωσης του διαλυμένου σιδήρου με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που σχετίζεται με την αύξηση του ρυθμού ανάδευσης.

Στο πείραμα 2 έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση έγινε με τον ίδιο τρόπο που δίνεται στο πείραμα 1. Χρησιμοποιώντας την μέθοδο ολοκλήρωσης προέκυψε πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης.

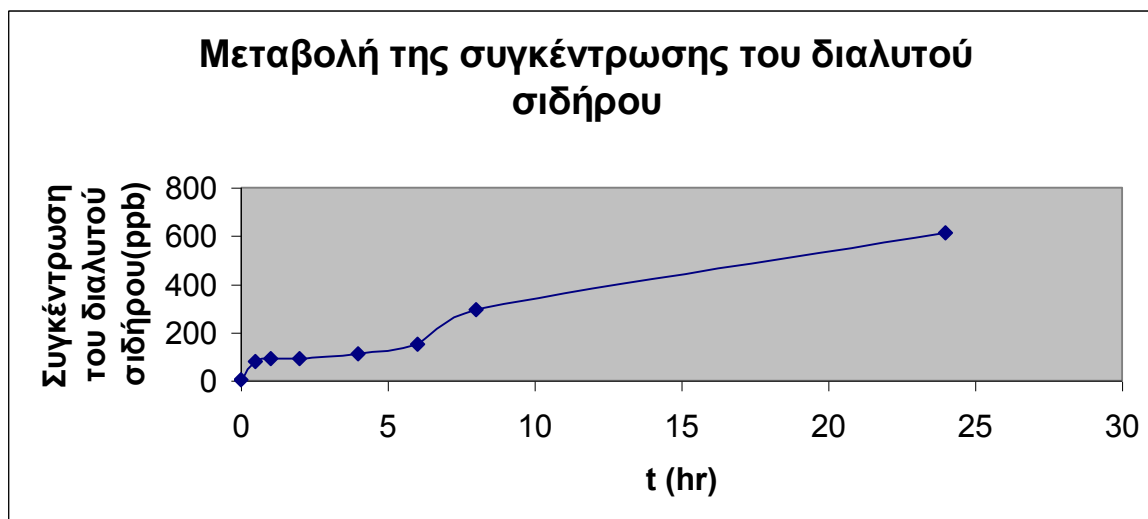


Σχήμα 2.3: Αντίδραση 1^{ης} τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης.(Πείραμα 2)
Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_2 είναι ίση με **0,0579min⁻¹**.



Σχήμα 3.1: Κινητική μείωσης βρωμικών με χρήση δισθενούς σιδήρου Fe(II) (Πείραμα 3: $m_{\text{Fe}} = 0,70\text{gr}$ $[\text{BrO}_3^-] = 68,2\text{ppb}$ $\text{pH} = 8,2$ $\text{rpm} = 250$)

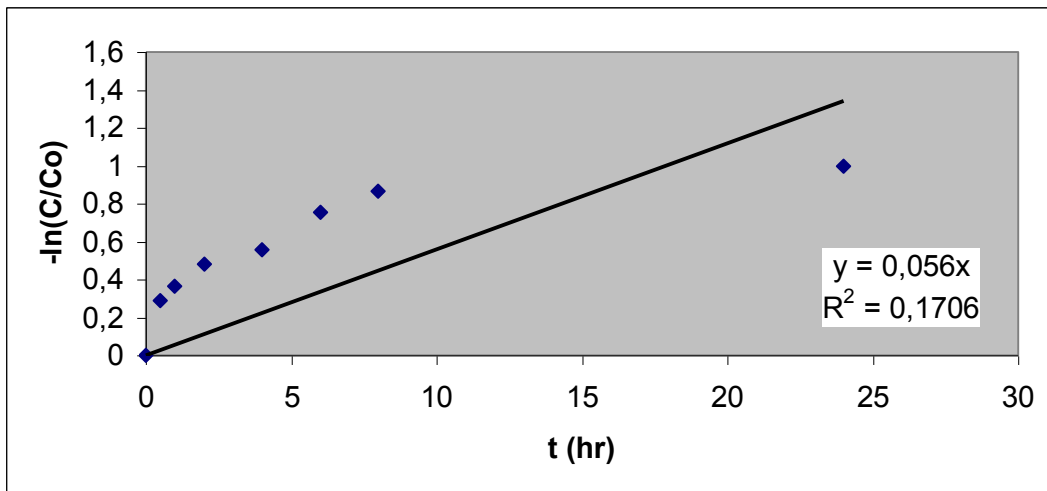
Στο **Σχήμα 3.1** φαίνεται η απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 24 ωρών, για τις δεδομένες συνθήκες του πειράματος 3. Παρατηρούμε ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών συγκρινόμενη με αυτή του **σχήματος 1.1** ($0,35\text{gr Fe}^{2+}$, 100rpm) .



Σχήμα 3.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου σε χρονικό διάστημα 24 ωρών (Πείραμα 3: $C_{\text{Fe(II)}} = 4,66\text{gr/lit}$ $[\text{BrO}_3^-] = 68,2\text{ppb}$ $\text{pH} = 8,2$ $\text{rpm} = 250$)

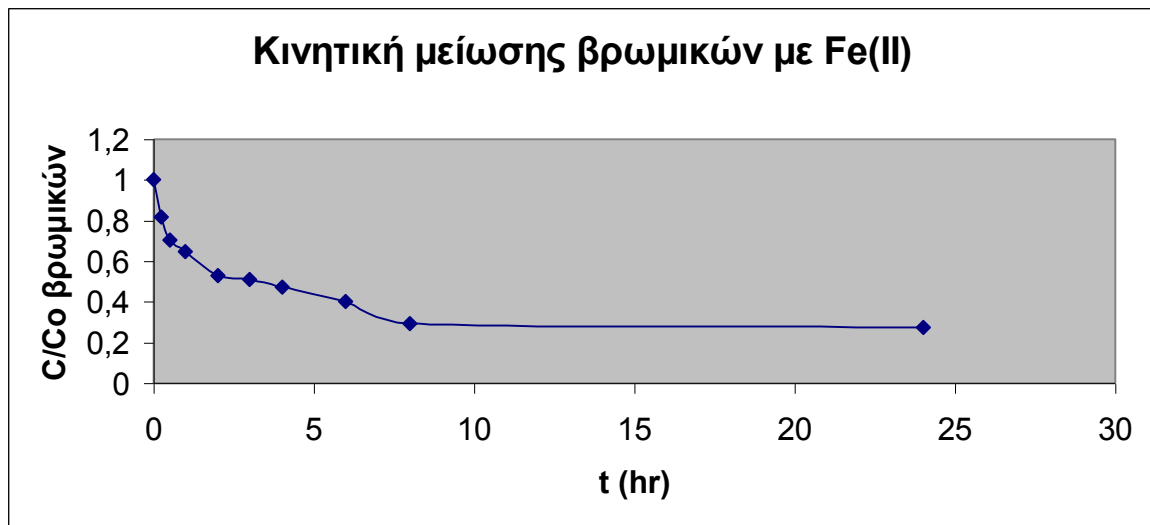
Στο **σχήμα 3.2** φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου στα δείγματα του πειράματος 3, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρούμε μειωτική τάση των τιμών της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου συγκρινόμενη με αυτή του **σχήματος 2.2**, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της αρχικής ποσότητας του Fe^{2+} στα 0,70gr.

Στο πείραμα 3 έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση έγινε με τον ίδιο τρόπο που δίνεται στο πείραμα 1. Χρησιμοποιώντας την μέθοδο ολοκλήρωσης προέκυψε πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης.



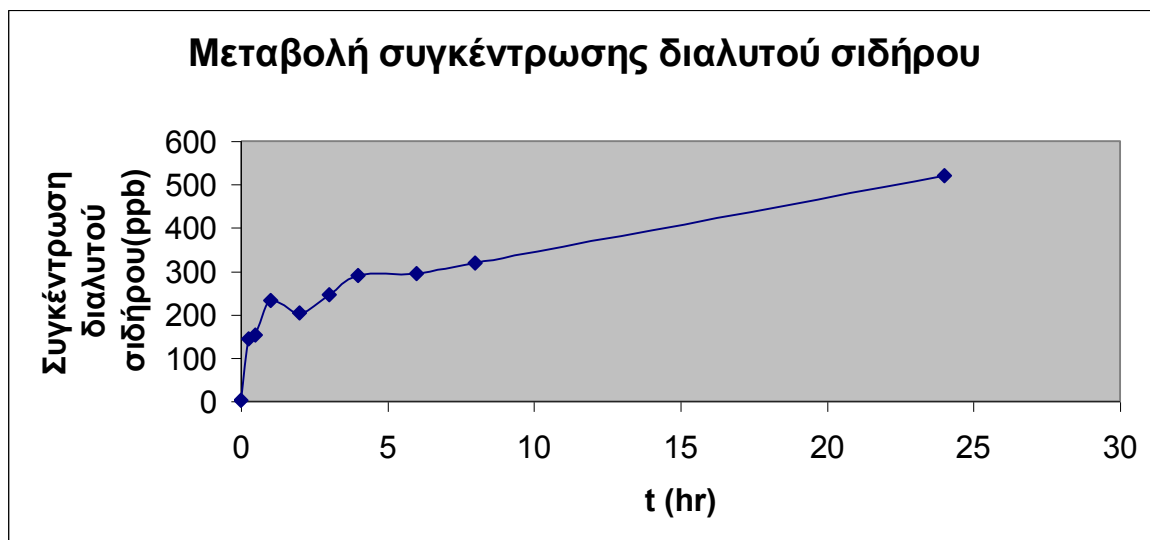
Σχήμα 3.3: Αντίδραση 1^{ης} τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης.(Πείραμα 3)

Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_3 είναι ίση με **0,056min⁻¹**.



Σχήμα 4.1: Κινητική μείωσης βρωμικών με χρήση δισθενούς σιδήρου Fe(II) (Πείραμα 4: $m_{Fe} = 0,35\text{gr}$ $[BrO_3^-] = 66,5\text{ppb}$ $pH = 6,1$ $rpm = 250$)

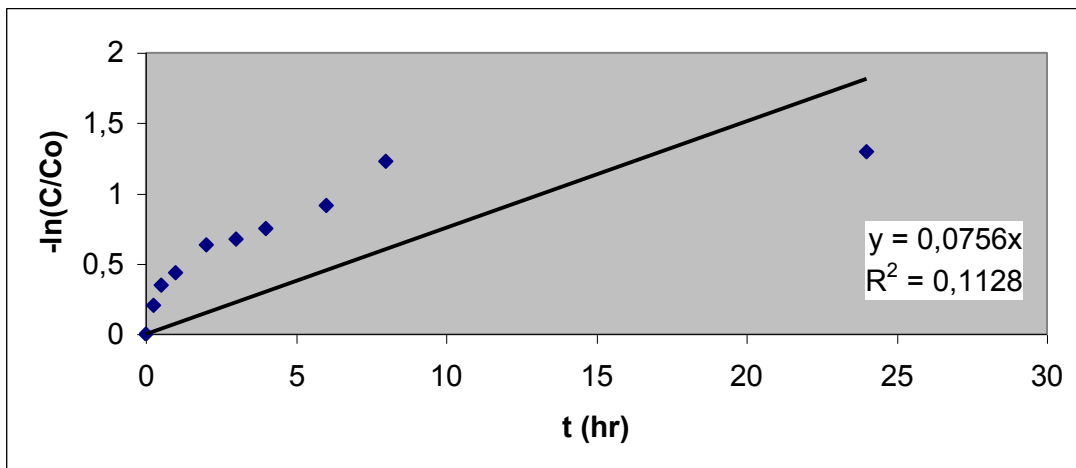
Στο **Σχήμα 4.1** φαίνεται η απομάκρυνση των βρωμικών σε χρονικό διάστημα 24 ωρών, για τις δεδομένες συνθήκες του πειράματος 4. Παρατηρούμε ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών συγκρινόμενη με αυτή των προηγούμενων **σχημάτων 1.1, 2.1 και 3.1**, γεγονός που οφείλεται στην μείωση του pH από 8,2 σε 6,1.



Σχήμα 4.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου σε χρονικό διάστημα 24 ωρών (Πείραμα 4: $C_{Fe(II)} = 2,33\text{gr/lit}$ $[BrO_3^-] = 66,5\text{ppb}$ $pH = 6,1$ $rpm = 25$)

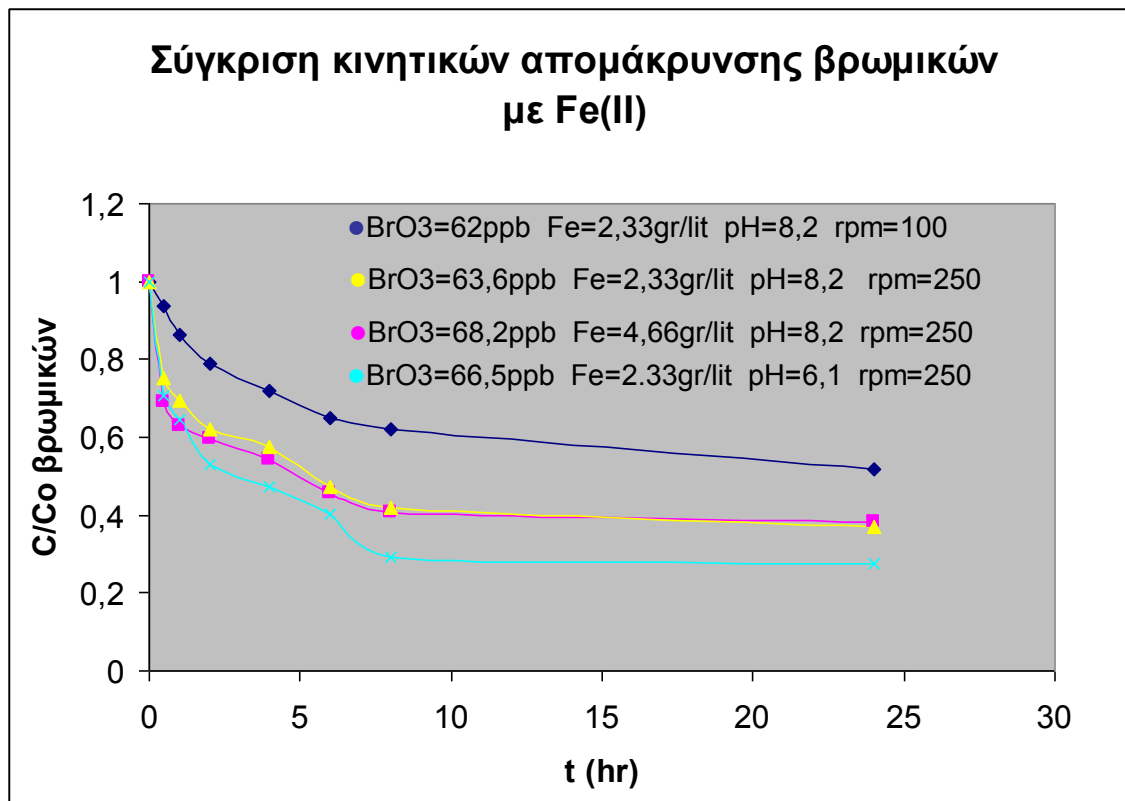
Στο **σχήμα 4.2** φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυμένου στα δείγματα του πειράματος 4, συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρούμε αρχικά ,με το πέρας μιας ώρας, μια ανοδική τάση των τιμών της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου συγκρινόμενη με τα προηγούμενα σχήματα. Στη συνέχεια παρατηρούμε μια συγκρατημένη άνοδο της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου έως τα 519,7ppb.

Στο πείραμα 4 έγινε σύγκριση της πειραματικής κινητικής με τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού. Η σύγκριση έγινε με τον ίδιο τρόπο που δίνεται στο πείραμα 1. Χρησιμοποιώντας την μέθοδο ολοκλήρωσης προέκυψε πως τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό πρώτης τάξης.



Σχήμα 4.3: Αντίδραση 1^{ης} τάξης εφαρμόζοντας την μέθοδο ολοκλήρωσης.(Πείραμα 4)

Η τιμή της κινητικής σταθεράς k_4 είναι ίση με **0,0756min⁻¹**.



Σχήμα 5.1: Σύγκριση κινητικών απομάκρυνσης βρωμικών με χρήση Fe^{2+} .

Στο **σχήμα 5.1** συγκρίνονται οι κινητικές απομάκρυνσης βρωμικών των πειραμάτων 1, 2, 3 και 4.

Διακρίνεται η αρνητική επίδραση της μείωσης του ρυθμού ανάδευσης (100rpm) στην κινητική απομάκρυνσης βρωμικών η οποία συμβολίζεται με το μπλε χρώμα και εκφράζει τα αποτελέσματα του πειράματος 1.

Επίσης διακρίνεται η θετική επίδραση της μείωσης του pH, από 8,2 σε 6,1, στην κινητική απομάκρυνσης βρωμικών η οποία συμβολίζεται με το γαλάζιο χρώμα και εκφράζει τα αποτελέσματα του πειράματος 4, καθώς παρατηρείται εμφανώς ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών σε σχέση με τις κινητικές απομάκρυνσης των πειραμάτων 1, 2 και 3 (pH=8,2).

Στα πειράματα 2 (κίτρινο) και 3 (μωβ) μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του Fe^{2+} στην κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών. Στο πείραμα 2 χρησιμοποιήθηκαν 0,35gr Fe^{2+} σε κάθε κωνική φιάλη, ενώ στο πείραμα 3 χρησιμοποιήθηκαν 0,70gr Fe^{2+} . Από το **σχήμα 4.4** φαίνεται ότι οι κινητικές απομάκρυνσης των πειραμάτων 2 και 3 σχεδόν συμπίπτουν. Λαμβάνοντας υπόψη τις σταθερές κινητικής των πειραμάτων 2 και 3, τις οποίες έχουμε

υπολογίσει, (Θεωρώντας ότι τα κινητικά αποτελέσματα εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό 1^{ης} τάξης) , παρατηρούμε ότι $k_2=0,0579\text{min}^{-1} \approx 0,056\text{min}^{-1}=k_1$, γεγονός που σημαίνει ότι η αρχική ποσότητα του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) δεν επηρεάζει την κινητική απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων.

Εφαρμόζοντας τις προτεινόμενες εξισώσεις ρυθμού, με χρήση της μεθόδου ολοκλήρωσης αλλά και της διαφορικής μεθόδου ,τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 1 εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό 1^{ης} τάξης (**Σχήμα 1.4**), με την τιμή της κινητικής σταθεράς k_1 να ισούται με **0,0384min⁻¹**. Και η διαφορική μέθοδος συνηγορεί στο ίδιο συμπέρασμα, με την μέθοδο ολοκλήρωσης όμως να δίνει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

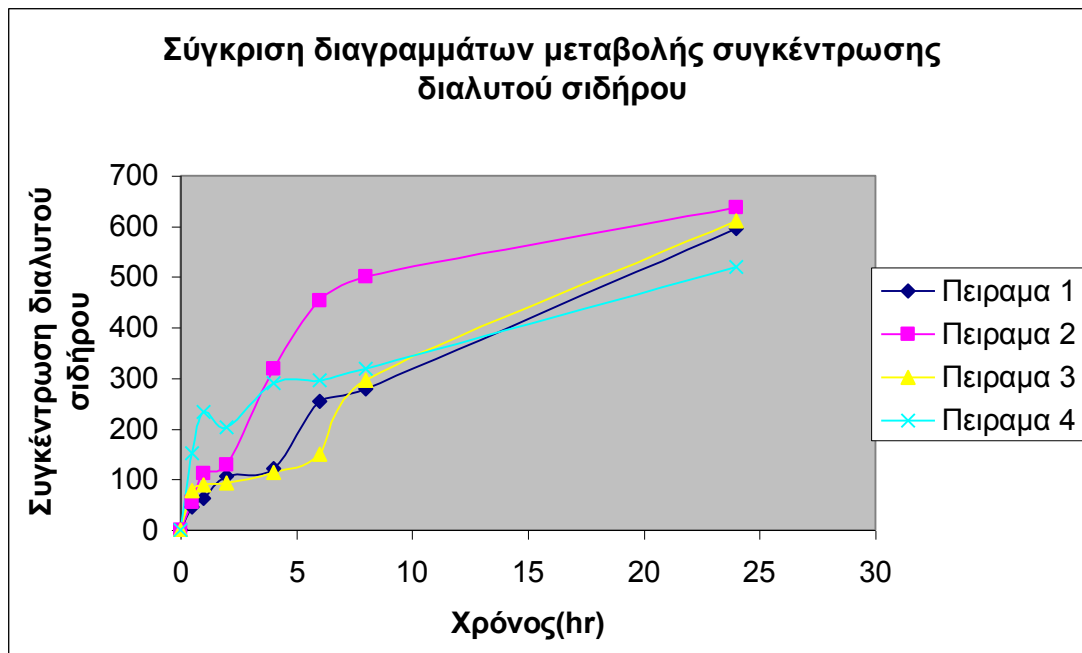
Τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 2, όπου αυξήθηκε ο ρυθμός ανάδευσης (rpm=250), εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό 1^{ης} τάξης (**Σχήμα 2.3**), με την τιμή της κινητικής σταθεράς k_2 να ισούται με **0,0579min⁻¹**. Παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της κινητικής σταθεράς.

Τα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 3, όπου αυξήθηκε η ποσότητα του Fe^{2+} ($m_{\text{Fe(II)}}=0,70\text{gr}$), εξηγούνται ικανοποιητικότερα από τον μηχανισμό 1^{ης} τάξης (**Σχήμα 3.3**), με την τιμή της κινητικής σταθεράς k_3 να ισούται με **0,056min⁻¹**. Παρατηρήθηκε μείωση της τιμής της κινητικής σταθεράς.

Αντιθέτως στα κινητικά αποτελέσματα του πειράματος 4, όπου μειώθηκε το pH σε 6,1, η κινητική σταθερά απομάκρυνσης των βρωμικών αυξήθηκε στην τιμή **$k_4=0,0756$** .

Πίνακας 4.1: Σύγκριση κινητικών σταθερών

Υλικό	gr/lit	pH	Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	K(min ⁻¹)
Δισθενής σίδηρος Fe(II)	2,33	8,2	100	0,384
	2,33	8,2	250	0,0579
	4,66	8,2	250	0,056
	2,33	6,1	250	0,0756



(Πείραμα 1: $C_{Fe(II)}=2,33\text{gr/lit}$ $[BrO_3^-]=62\text{ppb}$ $pH=8,2$ $rpm=100$)
 (Πείραμα 2: $C_{Fe(II)}=2,33\text{gr/lit}$ $[BrO_3^-]=63,6\text{ppb}$ $pH=8,2$ $rpm=250$)
 (Πείραμα 3: $C_{Fe(II)}=4,66\text{gr/lit}$ $[BrO_3^-]=68,2\text{ppb}$ $pH=8,2$ $rpm=250$)
 (Πείραμα 4: $C_{Fe(II)}=2,33\text{gr/lit}$ $[BrO_3^-]=66,5\text{ppb}$ $pH=6,1$ $rpm=250$)

Σε μικρότερα pH, αυξάνεται η διαλυτότητα του σιδήρου, άρα αυξάνεται και η συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου στο νερό, επομένως η απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων είναι μεγαλύτερη.(πείραμα 4)

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch), συμπεραίνεται ότι:

1. Η μείωση του pH έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων και την αύξηση της κινητικής σταθεράς. Επίσης με την μείωση του pH αυξάνεται η διαλυτότητα του σιδήρου, με συνέπεια να αυξάνεται και η συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου στο νερό, επομένως η απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων είναι μεγαλύτερη.
2. Η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη απομάκρυνση των βρωμικών ιόντων και την αύξηση της κινητικής σταθεράς.
3. Το μειονέκτημα της μεθόδου απομάκρυνσης των βρωμικών ιόντων με χρήση δισθενούς σιδήρου, έγκειται στο ότι συγκεντρώσεις των βρωμικών σε όλα τα δείγματα που συλλέξαμε ήταν αρκετά ανώτερες του μεγίστου επιτρεπτού ορίου ασφαλείας(10μg/l), γεγονός που καθιστά απαγορευτική την εφαρμογή της μεθόδου σε μια εγκατάσταση καθαρισμού νερού.
4. Οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου σιδήρου ήταν σε πολλές περιπτώσεις αρκετά ανώτερες του μεγίστου επιτρεπτού ορίου ασφαλείας(200μg/l), γεγονός που καθιστά απαγορευτική την εφαρμογή της μεθόδου σε μια εγκατάσταση καθαρισμού νερού.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1 Ξένα βιβλιογραφία

- [1] Mohamed Siddiqui, Wenyi Zhai, Cary Amy, Chandrakath 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
- [5] Seunghye Choe, Yoon-Young Chang. Kyung-Yub Hwang, Jeehyeong Khim, “Kinetics of reductive denitrication by nano scale-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 Cincinatti 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(bipyridl)iron(II) complexes”, Inorganic Chemistry ,17(5) , 1186-1191, 1978
- [9] Siddiqui S.M., Amy Gary L., Rise R.G., “Bromate Ion Formation : A Critical Review “, Journal AWWA , 58-70,1995
- [10] Amy G., Siddiqui M., Zhai W., Debroux J., “ National surve of Br in drinking waters” , American Water Works Association Annual Conference Proceedings , San Antonio , Texas , 1993
- [11] Krasner S. W., Glaze W., Weinberg H.S., Daniel P.A., Najm I., “Formation and control of BrO_3^- during ozonation of waters containing bromide” , Journal of American Water Works Association ,85 ,96-103 , 1993

6.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

- [12]. Τυροβολά Κωνσταντίνα, «Παραγωγή βρωμικών ιόντων κατά την οζόνωση υφάλμυρων υπόγειων νερών», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2001
- [13]. Τυροβολά Κωνσταντίνα, «Αποκατάσταση υδάτων και ρυπασμένων εδαφών από αρσενικό με χρήση ρινισμάτων σιδήρου:Διερεύνηση διεργασιών», Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2007
- [14]. Ε.Διαμαντόπουλος, «Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων», Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004
- [15]. 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
- [16]. Γεντεκάκης Ι., «Φυσικές διεργασίες», Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, 1999
- [17]. Γιδάρκος Ε., «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους», Εκδόσεις Ζυγός, 2002

6.3 Διαδίκτυο

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

7 Παράρτημα

7.1 Κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου με ρινίσματα σιδήρου

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου(gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)
1	0,35	62	8,2	100

Χρόνος(hr)	Συγκέντρωση Fe^{2+} (ppb)	Συγκέντρωση βρωμικών(ppb)
0		62
0,33	20,7	60,8
0,5	46,3	58
1	63,3	53,5
2	106	48,8
3	181	46,4
4	120,5	44,7
5	209,5	42,8
6	255	40,2
8	278	38,5
10	355	37
24	595	32

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου(gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)
2	0,35	63,6	8,2	250

Χρόνος(hr)	Συγκέντρωση Fe^{2+} (ppb)	Συγκέντρωση βρωμικών (ppb)
0		63,6
0,33	71,3	50,6
0,5	55,6	44
1	111,9	40
2	129,2	38
3	378,1	37
4	317,9	34,4
6	453,4	28,9
8	500,8	26
24	638,3	24,2

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου(gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)
3	0,70	68,2	8,2	250

Χρόνος(hr)	Συγκέντρωση Fe^{2+} (ppb)	Συγκέντρωση βρωμικών (ppb)
0		68,2
0,5	78	51,2
1	90	47,4
2	92,5	42,2
4	113	39,1
6	150,5	32,1
8	295	28,7
24	611,5	25,2

Αριθμός πειράματος	Μάζα ρινισμάτων σιδήρου(gr)	Αρχική συγκέντρωση βρωμικών (ppb)	Αρχικό pH	Στροφές ανάδευσης (rpm)
4	0,35	66,5	6,1	250

Χρόνος (hr)	Συγκέντρωση Fe^{2+} (ppb)	Συγκέντρωση βρωμικών(ppb)
0		66,5
0,25	145	54,3
0,5	152	46,9
1	233,5	42,9
2	203,5	35,2
3	245	33,9
4	289,5	31,3
6	295	26,7
8	319,5	19,4
24	519,7	18,2

7.2 Υπολογισμοί εύρεσης ρυθμού κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου με ρινίσματα σιδήρου.

Πείραμα 1

Μέθοδος ολοκλήρωσης

C_{BrO_3} (ppb)	Χρονος (hr)	0ης τάξης $C_o - C$	1ης τάξης $-\ln(C/C_o)$	2ης τάξης $(1/C)-(1/C_o)$
62	0	0	0	0
60,8	0,33	1,2	0,019545	0,000318
58	0,5	4	0,066691	0,001112
53,5	1	8,5	0,147453	0,002563
48,8	2	13,2	0,239404	0,004363
46,4	3	15,6	0,289835	0,005423
44,7	4	17,3	0,327161	0,006242
42,8	5	19,2	0,370596	0,007235
40,2	6	21,8	0,433267	0,008747
38,5	8	23,5	0,476476	0,009845
37	10	25	0,516216	0,010898
32	24	30	0,661398	0,015121

Διαφορική μέθοδος

0ης τάξης

C_{BrO_3} (ppb)	t(hr)	k_0 (C_o-C)/t	logC	log(r_0) log(K_0)
62	0	-	-	-
60,8	0,33	0,00101	1,783904	-2,99564
58	0,5	0,002222	1,763428	-2,65321
53,5	1	0,002361	1,728354	-2,62688
48,8	2	0,001833	1,68842	-2,73676
46,4	3	0,001444	1,666518	-2,8403
44,7	4	0,001201	1,650308	-2,92032
42,8	5	0,001067	1,631444	-2,97197
40,2	6	0,001009	1,604226	-2,996
38,5	8	0,000816	1,585461	-3,08832
37	10	0,000694	1,568202	-3,15836
32	24	0,000347	1,50515	-3,45939

1^{ης} τάξης

$C_{BrO_3}(ppb)$	$t(hr)$	k_1 $-\ln(C/Co)/t$	$\log C$	$\log(r_1)$ $\log k_1 + \log C$
62	0	-	-	-
60,8	0,33	1,63E-05	1,783904	-3,00425
58	0,5	3,71E-05	1,763428	-2,66777
53,5	1	4,1E-05	1,728354	-2,6593
48,8	2	3,33E-05	1,68842	-2,78978
46,4	3	2,68E-05	1,666518	-2,90476
44,7	4	2,27E-05	1,650308	-2,99329
42,8	5	2,06E-05	1,631444	-3,05493
40,2	6	2,01E-05	1,604226	-3,09347
38,5	8	1,65E-05	1,585461	-3,19589
37	10	1,43E-05	1,568202	-3,27527
32	24	7,66E-06	1,50515	-3,6109

2^{ης} τάξης

$C_{BrO_3}(ppb)$	$t(hr)$	k_2 $(1/C-1/Co)/t$	$\log C$	$\log(r_2)$ $\log k_2 + 2\log C$
62	0	-	-	-
60,8	0,33	2,6528E-07	1,783904	-3,00848
58	0,5	6,17971E-07	1,763428	-2,68217
53,5	1	7,11821E-07	1,728354	-2,69092
48,8	2	6,0594E-07	1,68842	-2,84073
46,4	3	5,02101E-07	1,666518	-2,96617
44,7	4	4,33495E-07	1,650308	-3,06240
42,8	5	4,0197E-07	1,631444	-3,13291
40,2	6	4,04935E-07	1,604226	-3,18416
38,5	8	3,4184E-07	1,585461	-3,29525
37	10	3,02722E-07	1,568202	-3,38255
32	24	1,75011E-07	1,50515	-3,74663

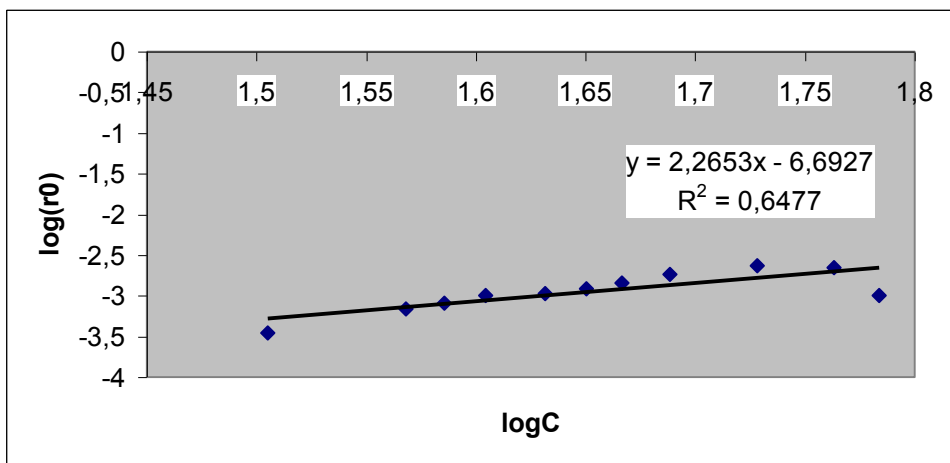
Μια κατάλληλη γραφική διαδικασία για τον προσδιορισμό της τάξης της αντίδρασης με τη μέθοδο της διαφορίσης συνίσταται στη γραφική απεικόνιση σε λογαριθμική μορφή της εξίσωσης του ρυθμού. Σε περίπτωση που ο ρυθμός αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίδεται από την κάτωθι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

$$r = -dC/dt = k_0 \quad (5.1)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω σχέση ισχύει:

$$\log r_0 = \log k_0$$

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης **(5.1)** κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του $\log C$ ως προς το $\log r_0$.



Σχήμα 7.1: Αντίδραση μηδενικής τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 1)

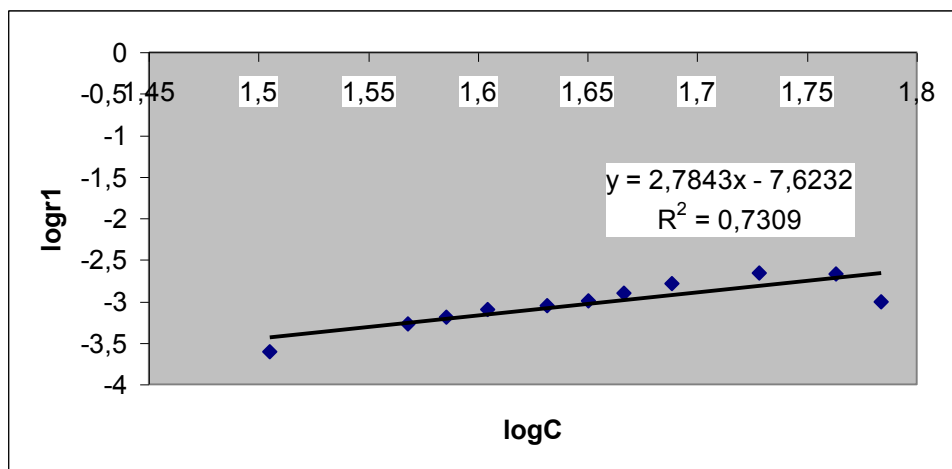
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι 1^{ης} τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίδεται από την κάτωθι εξίσωση:

$$r = -dC/dt = k_1 C \quad (5.2)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω σχέση ισχύει:

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

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης (5.2) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του $\log C$ ως προς το $\log r_1$.



Σχήμα 7.2: Αντίδραση 1ης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 1)

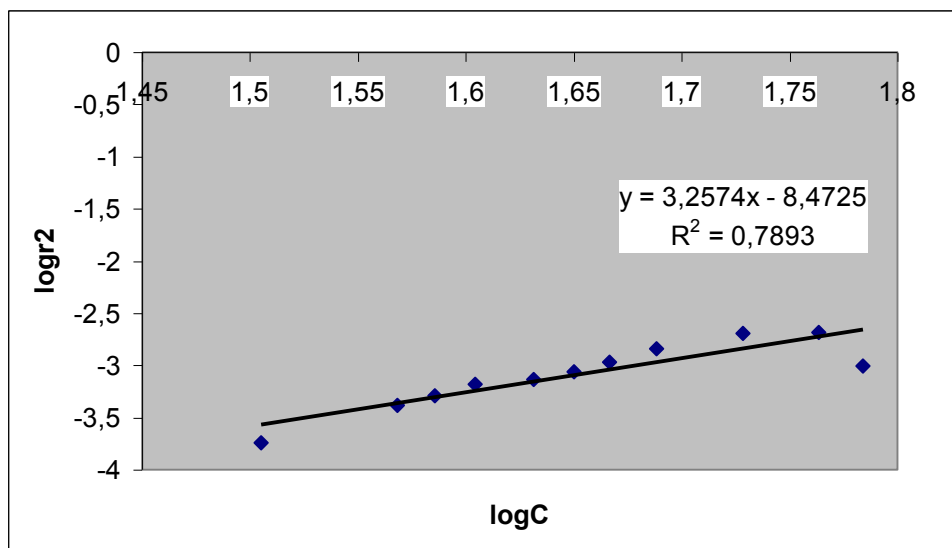
Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι 2^{ης} τάξης, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίδεται από την κάτωθι εξίσωση:

$$r = -dC/dt = k_2 C^2 \quad (5.3)$$

Λογαριθμώντας την παραπάνω σχέση ισχύει:

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

Από την λογαρίθμηση της εξίσωσης (5.3) κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του $\log C$ ως προς το $\log r_2$.



Σχήμα 7.3: Αντίδραση 2ης τάξης εφαρμόζοντας την διαφορική μέθοδο (Πείραμα 1)

Πείραμα 2

Μέθοδος ολοκλήρωσης

C_{BrO_3} (ppb)	Χρονος (hr)	0ης ταξης $C_o - C$	1ης ταξης $-\ln(C/C_o)$	2ης ταξης $(1/C)-(1/C_o)$
63,6	0	0	0	0
50,6	0,33	13	0,228662	0,00404
44	0,5	19,6	0,368424	0,007004
40	1	23,6	0,463734	0,009277
38	2	25,6	0,515027	0,010593
37	3	26,6	0,541696	0,011304
34,4	4	29,2	0,614557	0,013346
28,9	6	34,7	0,788772	0,018879
26	8	37,6	0,894517	0,022738
24,2	24	39,4	0,966261	0,025599

Πείραμα 3

Μέθοδος ολοκλήρωσης

C_{BrO_3} (ppb)	Χρονος (hr)	0ης ταξης $C_o - C$	1ης ταξης $-\ln(C/C_o)$	2ης ταξης $(1/C)-(1/C_o)$
68,2	0	0	0	0
51,2	0,5	17	0,286705	0,004868
47,4	1	20,8	0,363822	0,006434
42,2	2	26	0,480024	0,009034
39,1	4	29,1	0,556322	0,010913
32,1	6	36,1	0,753589	0,01649
28,7	8	39,5	0,865547	0,02018
25,2	24	43	0,995601	0,02502

Πείραμα 4

Μέθοδος ολοκλήρωσης

C_{BrO_3} (ppb)	Χρονος (hr)	0ης ταξης $C_o - C$	1ης ταξης $-\ln(C/C_o)$	2ης ταξης $(1/C)-(1/C_o)$
66,5	0	0	0	0
54,3	0,25	12,2	0,202678	0,003379
46,9	0,5	19,6	0,349184	0,006284
42,9	1	23,6	0,43833	0,008272
35,2	2	31,3	0,636156	0,013371
33,9	3	32,6	0,673787	0,014461
31,3	4	35,2	0,753584	0,016911
26,7	6	39,8	0,912538	0,022416
19,4	8	47,1	1,231929	0,036509
18,2	24	48,3	1,29578	0,039907

7.3 Μέθοδοι επεξεργασίας και απομάκρυνσης διαλυτού σιδήρου

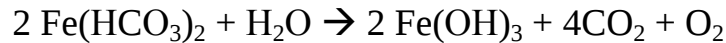
- **Διαλυτός σίδηρος-** Διάφορες μέθοδοι υπάρχουν για την απομάκρυνση το διαλυτού σιδήρου, οι οποίες γενικά διαχωρίζονται στις κατηγορίες της ανταλλαγής ιόντων και της οξειδωσης-φιλτραρίσματος.

1. Ανταλλαγή ιόντων : Χρησιμοποιείται για μικρές υπάρχουσες συγκεντρώσεις διαλυτού σιδήρου (<5 mg/l). Ο διαλυτός σίδηρος μπορεί με αυτή τη 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 $Fe(OH)_3$, οπότε σχηματίζονται αδιάλυτα συσσωματώματα. Γίνεται δηλαδή μεταφορά ηλεκτρονίων από το 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.

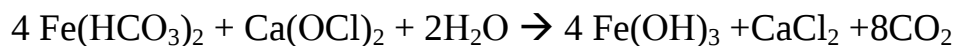
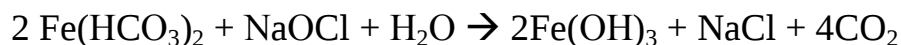
- **Οζόνωση** – Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό το οποίο αντιδρά πολύ γρήγορα με τον διαλυτό σίδηρο οξειδώνοντας τον. Η διαδικασία

της οξόνωσης 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.



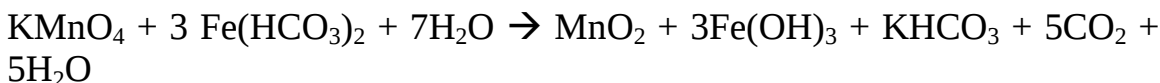
- **Αερισμός** – Με την διαδικασία του αερισμού ο διαλυτός σίδηρος μετατρέπεται σε αδιάλυτο σίδηρο. Το pH και η θερμοκρασία του νερού επηρεάζουν την διαδικασία του αερισμού καθώς μικρότερες τιμές pH και θερμοκρασίας απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους αερισμού του νερού για οξείδωση του διαλυτού σιδήρου και καθίζησης 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, υποχλωρίτης του ασβεστίου ή αέριο χλώριο. 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:



Εν τούτοις 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 παρασκευασθεί 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 μιας 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.

7.4 Παράγοντες απομάκρυνσης σιδήρου

Το pH του νερού παίζει σημαντικό ρόλο στο πόσο γρήγορα ο διαλυτός σίδηρος μετατρέπεται σε αδιάλυτο , αλλά και το αντίστροφο. Όσο υψηλότερο 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. **(21)**

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.