



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Ανάπτυξη και εφαρμογή κατάλληλων προσροφητικών μέσων για την απομάκρυνση βρωμικών ιόντων από ψυκτικά νερά

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΑΤΡΙΒΗ

ΣΑΡΑΝΤΟΣ-ΦΟΙΒΟΣ Α. ΜΕΓΑΛΟΠΟΥΛΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ MSc
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ
ΜΑΡΙΑ ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ
ΟΜΟΤΙΜΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2022

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Ochsenkuehn – Πετροπούλου Μαρία, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών (Επιβλέπουσα)
2. Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής και Πρύτανης Πολυτεχνείου Κρήτης
3. Γρηγοροπούλου Ελένη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Ochsenkuehn – Πετροπούλου Μαρία, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών
2. Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής και Πρύτανης Πολυτεχνείου Κρήτης
3. Γρηγοροπούλου Ελένη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών
4. Παππά Αθηνά, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών
5. Χαραλάμπους Αικατερίνη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών
6. Μαλαμής Συμεών, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών
7. Τσόπελας Φώτης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)

*Στον αγαπημένο μου πατέρα, τον άνθρωπο
που με μύησε στην τεχνολογία και χημεία του
νερού*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | Σελ. |
|--|------|
| Πρόλογος | |
| Περίληψη/Abstract | |
| Σκοπός, πρωτοτυπία και χρησιμότητα διατριβής | |

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

| | |
|---|----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΤΟ ΒΡΩΜΙΚΟ ΙΟΝ | 1 |
| 1.1. Υγειονομικά χαρακτηριστικά του BrO_3^- | 1 |
| 1.2. Επίδραση του βρωμικού ιόντος στα ζώα | 2 |
| 1.2.1. Άμεση οξεία έκθεση | 3 |
| 1.2.2. Βραχυχρόνια έκθεση | 4 |
| 1.2.3. Μακροχρόνια έκθεση | 5 |
| 1.2.4. Επιπτώσεις στην ανάπτυξη και στην αναπαραγωγή | 7 |
| 1.2.5. Μεταλλαξιγέννεση – Καρκινογέννεση | 7 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΤΟ ΒΡΩΜΙΚΟ ΙΟΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ | 12 |
| 2.1. Βρωμικό ιόν στο πόσιμο νερό | 12 |
| 2.1.1. Οξονισμός πόσιμου νερού που περιέχει Br^- | 12 |
| 2.1.2. BrO_3^- σε απολυμαντικό διάλυμα NaOCl | 15 |
| 2.2. Βρωμικό ιόν στο ψυκτικό νερό | 16 |
| 2.2.1. Χλωρίωση ψυκτικού νερού υπό την παρουσία Br^- | 16 |
| 2.2.2. Βρωμίωση | 21 |
| 2.3. Παράγοντες που ευνοούν τη δημιουργία BrO_3^- στο ψυκτικό νερό | 24 |
| 2.3.1. Παρουσία CuO | 24 |

| | |
|--|----|
| 2.3.2. Παρουσία NiO | 26 |
| 2.3.3. Ηλιακό φως | 27 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΡΩΜΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ | 32 |
| 3.1. Ιοντική χρωματογραφία | 32 |
| 3.2. Ιοντική χρωματογραφία σε σύζευξη με ICP/MS | 33 |
| 3.3. Ιοντική χρωματογραφία με παραγοντοποίηση | 35 |
| 3.4. Φασματοφωτομετρικές μέθοδοι | 36 |
| 3.5. Άλλες μέθοδοι | 36 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΒΡΩΜΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ | 41 |
| 4.1. Ενεργός άνθρακας | 42 |
| 4.2. Ερυθρά ιλύς | 49 |
| 4.2.1. Εμπλουτισμός της ερυθράς ιλύος με τασιενεργές ουσίες | 55 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΨΥΚΤΙΚΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ | 57 |
| 5.1. Κλειστά κυκλώματα ανακυκλοφορίας | 58 |
| 5.2. Ανοικτά κυκλώματα ανακυκλοφορίας | 58 |
| 5.3. Ανοικτά κυκλώματα μοναδικής διέλευσης | 59 |
| 5.4. Τύποι και λειτουργία ανοικτών ψυκτικών κυκλωμάτων ανακυκλοφορίας | 60 |
| 5.4.1. Κυκλώματα με πύργο φυσικής ανακυκλοφορίας αέρα | 61 |
| 5.4.2. Κυκλώματα με πύργο μηχανικής ανακυκλοφορίας αέρα | 61 |
| 5.5. Θεωρία της εξατμιστικής ψύξης | 62 |
| 5.6. Βασικά μεγέθη λειτουργίας του ψυκτικού πύργου | 64 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΤΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΠΟΛΛΑΠΛΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ | 67 |

| | |
|--|-----|
| 6.1. Παρουσίαση του μοντέλου | 67 |
| 6.2. Συσχέτιση δύο μεταβλητών | 68 |
| 6.3. Ανάλυση της μεταβλητότητας | 69 |
| 6.4. Εφαρμογή του μοντέλου | 70 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΤΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΝΕΡΟ | 72 |
| 7.1. Το συμπληρωματικό νερό | 74 |
| 7.2. Υλικά κατασκευής ψυκτικών κυκλωμάτων | 77 |
| 7.3. Το βρωμικό ιόν ως παραπροϊόν της προσθήκης βρωμίου στο ψυκτικό νερό και η ανάγκη απομάκρυνσής του | 78 |
| ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 –ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ | 82 |
| 8.1. Αντιδραστήρια | 86 |
| 8.2. Οργανολογία | 87 |
| 8.2.1. Συσκευές θέρμανσης | 88 |
| 8.2.2. Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα | 89 |
| 8.2.3. Μέτρηση ρύθμιση του pH | 90 |
| 8.2.4. Ιοντική χρωματογραφία | 91 |
| 8.2.5. Φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier | 97 |
| 8.2.6. Φασματοφωτομετρία | 98 |
| 8.2.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) | 99 |
| 8.3. Μέθοδοι προσδιορισμού | 100 |
| 8.3.1. Μέτρηση ολικού βρωμίου | 100 |
| 8.3.2. Μέτρηση βρωμικού ιόντος | 103 |

| | |
|--|-----|
| 8.4 Ειδικές μέθοδοι προσδιορισμού | 107 |
| 8.4.1. Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός BrO_3^- | 107 |
| 8.4.2. Προσδιορισμός δισθενούς σιδήρου | 108 |
| 8.4.3. Προσδιορισμός CetylTrimethylAmmonium Chloride στο νερό | 109 |
| 8.4.4. Προσδιορισμός pH μηδενικού επιφανειακού φορτίου του ροφητικού μέσου | 110 |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

| | |
|---|-----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 – ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ ΚΑΤΑΣΤΡΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ | 112 |
| 9.1. Εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό | 112 |
| 9.2. Εκτίμηση της ροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα | 115 |
| 9.2.1. Εκλογή τύπου ενεργού άνθρακα | 115 |
| 9.2.2. Χημικό προφίλ δείγματος ψυκτικού νερού – παρασκευή δειγμάτων | 116 |
| 9.3. Εκτίμηση της ροφητικής ικανότητα ερυθράς ιλύος | 120 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 – ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΥ ΒΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΨΥΚΤΙΚΟ ΝΕΡΟ | 126 |
| 10.1. Μοντέλο γραμμική παλινδρόμησης για εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό | 126 |
| 10.2. Επικύρωση (validation) του στατιστικού μοντέλου | 137 |
| 10.3. Σχετική βιβλιογραφική έρευνα | 140 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 – ΡΟΦΗΣΗ BrO_3^- ΑΠΟ ΨΥΚΤΙΚΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ | 143 |
| 11.1. Ρόφηση του BrO_3^- από ενεργό άνθρακα | 143 |
| 11.2. Συνθετικά δείγματα ψυκτικού νερού | 145 |
| 11.3. Ισόθερμες ρόφησης BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα από ψυκτικό νερό | 146 |

| | |
|---|-----|
| 11.4. Επίδραση παραγόντων που επηρεάζουν τη ροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα | 153 |
| 11.4.1. Επίδραση του pH | 154 |
| 11.4.2. Επίδραση του Cu^{2+} | 155 |
| 11.4.3. Επίδραση των αντικαθαλατωτικών ουσιών PA/NMPA | 157 |
| 11.4.4. Επίδραση του υπολειμματικού Br_2 | 159 |
| 11.5. Ποσοτικός προσδιορισμός επίδρασης παραγόντων στη ρόφιση BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα από ψυκτικό νερό | 160 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 – ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΗΣ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ BrO_3^- | 164 |
| 12.1. Μηχανισμός δράσης του CTAC στη ρόφιση ανιόντων | 164 |
| 12.2. Εμπλουτισμός της EI με CTAC | 165 |
| 12.2.1. Φάσματα FT-IR | 168 |
| 12.3. Διακύμανση ροφητικής ικανότητας AARM και CTAC-AARM ως προς το pH | 170 |
| 12.3.1. pH στο σημείο μηδενικού καθαρού φορτίου για τα διάφορα είδη EI | 170 |
| 12.3.2. Μεταβολή της ροφητικής ικανότητας των διαφόρων ειδών EI σε συνάρτηση με το pH | 171 |
| 12.4. Μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων ρόφισης BrO_3^- σε διάφορα είδη EI | 172 |
| 12.5. Ισόθερμες ρόφισης του BrO_3^- από AARM και CTAC-AARM | 177 |
| 12.6. Απομάκρυνση BrO_3^- από ψυκτικό νερό με χρήση AARM και CTAC-AARM | 181 |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΡΑΚΤΙΚΗ | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 188 |
| 13.1. Σημασία των συμπερασμάτων στη βιομηχανική πρακτική | 190 |
| 13.2. Περιορισμοί της παρούσας εργασίας | 193 |

13.3. Προοπτικές για περαιτέρω έρευνα 195

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 197

Ευρετήριο Σχημάτων & Πινάκων

Βιογραφικό Σημείωμα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή με τίτλο «**Ανάπτυξη και εφαρμογή κατάλληλων προσροφητικών μέσων για την απομάκρυνση βρωμικών ιόντων από ψυκτικά νερά**», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου και εμπίπτει στα γνωστικά πεδία της Αναλυτικής Χημείας, της Περιβαλλοντικής Χημείας, της Χημικής Μηχανικής, της Εφαρμοσμένης Φυσικοχημείας και της Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας. Η έναρξη της διδακτορικής διατριβής έγινε τον Απρίλιο του 2009, στη βάση περιορισμένου χρόνου (part-time) συνεργασίας με το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, χωρίς την αναζήτηση κάποιας υποτροφίας. Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Δρ. Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ, νυν Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ.

Το ερευνητικό αντικείμενο επιλέχθηκε βάσει της προσοχής που όλο και περισσότερο λαμβάνει το βρωμικό ιόν ως καρκινογόνος ουσία για τα ζώα όσο και πιθανώς καρκινογόνος ουσία (possible carcinogen) για τον άνθρωπο, με οδό εισόδου στον οργανισμό το πόσιμο νερό στο οποίο η συγκέντρωση του ελέγχεται αυστηρά. Η ψύξη και ειδικότερα η ψύξη με νερό είναι η βασικότερη βοηθητική βιομηχανική διεργασία. Λόγω εξάντλησης των υδάτινων αποθεμάτων (γλυκού νερού) και κόστους επεξεργασίας του, το νερό πρέπει να επιτελεί το ψυκτικό του έργο επί όσο το δυνατό μακρύτερο χρονικό διάστημα ενώ οι απομαστεύσεις «προσβάλουν» φυσικούς αποδέκτες με βρωμικό ιόν μετά την έξοδό του από το ψυκτικό κύκλωμα.

Η Διατριβή αυτή αποτελεί ένα νέο ερευνητικό πεδίο για το γνωστικό αντικείμενο της περιβαλλοντικής χημείας και ανάλυσης, ενώ εμπίπτει στα ερευνητικά ενδιαφέροντα του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ.

Η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής έγκειται γενικά στο ότι εστιάζει στα παραπροϊόντα της απολύμανσης με αλογόνο στο ψυκτικό νερό, το οποίο δεν έχει μέχρι σήμερα τύχει ιδιαίτερης διερεύνησης, τουλάχιστον σε σύγκριση με το πόσιμο, παρά το γεγονός ότι η απομάστευσή του στο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει σοβαρές και πολλές φορές μη αναστρέψιμες αλλαγές. Το ψυκτικό νερό αποτελεί ένα πολύ ειδικό υδάτινο σώμα καθώς η συνεχής μεταβολή του χημικού προφίλ του το κάνει δύσκολα προβλέψιμο. Αναπτύχθηκε αρχικά ένα στατιστικό μοντέλο βασισμένο στην πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (multiple linear regression) για την εκτίμηση της συγκέντρωσης του υπολειμματικού βρωμίου (το οποίο αποτελεί πρόδρομη ουσία του βρωμικού ιόντος) στο ψυκτικό νερό. Ακολούθησε η εξεύρεση και βελτιστοποίηση αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό ιχνών βρωμικών (ακόμα και <math><10\text{ppb}</math>) στο ψυκτικό νερό παρουσία άλλων ιόντων – παραπροϊόντων της απολύμανσης με βρώμιο. Στη συνέχεια μελετήθηκε η απομάκρυνση του βρωμικού ιόντος από το ψυκτικό νερό με τη χρήση ενεργού άνθρακα σε διάφορες μορφές, ο οποίος είναι ένα από τα πιο κοινά ροφητικά μέσα στη βιομηχανία και βασικό εργαλείο στην απομάκρυνση παραπροϊόντων απολύμανσης μετά από χρήση οξειδωτικών αλογόνων, από το πόσιμο νερό. Τέλος η παρούσα Διατριβή εστίασε στη χρησιμοποίηση της ενεργοποιημένης (με οξύ) και εν συνεχεία εμπλουτισμένης με τασιενεργό (επιφανειοδραστική) ουσία ερυθράς ιλύος (η οποία επίσης αποτελεί βιομηχανικό παραπροϊόν) για την απομάκρυνση του βρωμικού ιόντος τόσο από υπερκαθαρό όσο και από ψυκτικό νερό. Η παρούσα ερευνητική δουλειά δίνει στους μηχανικούς στο πεδίο σημαντικά εργαλεία πρόβλεψης της συγκέντρωσης του υπολειμματικού βρωμίου καθώς και απομάκρυνσής του βρωμικού ιόντος πριν αυτό απομακρυνθεί από τη βιομηχανική εγκατάσταση προς το φυσικό αποδέκτη. Πιο

εκτενής αναφορά στο σκοπό, στην πρωτοτυπία και στη χρησιμότητα της Διατριβής γίνεται σε επόμενο σχετικό κεφάλαιο.

Από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή προέκυψαν τρεις (3) δημοσιεύσεις σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά. Είναι οι εξής:

1. Megalopoulos F, Ochsenkuehn-Petropoulou M, Estimation of the residual bromine concentration after disinfection of cooling water by statistical evaluation. 2015. Journal of Environmental Science and Health, Part A 50, 144-150
2. Megalopoulos F, Ochsenkuehn-Petropoulou M, Factors affecting activated carbon's bromate removal ability from concentrated organic load rich cooling water, in the presence of residual bromine. 2017. Desalination and Water Treatment 70, 269-274.
3. Megalopoulos F, Ochsenkuehn-Petropoulou M, Bromate removal from water by acid activated and surfactant enriched red mud - the case of cooling water. 2019. Environmental Technology 41:28, 3756-3766.

Επιπροσθέτως, μέρη των αποτελεσμάτων της διδακτορικής αυτής διατριβής ανακοινώθηκαν σε επτά (7) συνέδρια (6 διεθνή και 1 ελληνικό):

1. Συμμετοχή στο 8^ο Διεθνές Συνέδριο «Aegean Analytical Chemistry Days» που πραγματοποιήθηκε στη Σμύρνη της Τουρκίας στις 16-20 Σεπτεμβρίου 2012. Αναρτήθηκε ανακοίνωση (poster) με τίτλο «Bromine demand of cooling water: Patterns by which chemical and operational parameters are affecting it». F. Megalopoulos and M Ochsenkuehn-Petropoulou (p2-52)
2. Συμμετοχή στο 9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής που πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα στις 23-25 Μαΐου 2013. Αναρτήθηκε

- ανακοίνωση (poster) με τίτλο «Ανάπτυξη μοντέλου για τον προσδιορισμό του υπολειμματικού βρωμίου κατά την απολύμανση ψυκτικού νερού». Φοίβος Α. Μεγαλόπουλος και Μαρία Θ. Οξενκιουν-Πετροπούλου (EN0201).
3. Συμμετοχή στο 8^ο Διεθνές Συνέδριο «IMA 2013 – 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications” που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη στις 15-19 Σεπτεμβρίου 2013. Έλαβε χώρα παρουσίαση της Εργασίας «Spectrophotometrical determination of trace levels of bromate in bromine processed cooling water» F. Megalopoulos and M. Ochsenkuehn-Petropoulou (p3-20)
 4. Συμμετοχή στο Διεθνές Συνέδριο IWA Balkan Young Water Professionals που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη στις 10-12 Μαΐου 2015. Έλαβε χώρα παρουσίαση της Εργασίας «Bromate removal from industrial cooling water with the use of granular activated carbon» F. Megalopoulos and M. Ochsenkuehn-Petropoulou.
 5. Συμμετοχή στο 9^ο Διεθνές Συνέδριο «IMA 2015 – 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications” που πραγματοποιήθηκε στην Καλαμάτα στις 20-24 Σεπτεμβρίου 2015. Έλαβε χώρα παρουσίαση της Εργασίας «Influence of elevated pH and strong organic load presence on granular activated carbon’s bromated removal ability» F. Megalopoulos and M. Ochsenkuehn-Petropoulou (TH06)
 6. Συμμετοχή στο 10^ο Διεθνές Συνέδριο «IMA 2017 – 10th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications” που πραγματοποιήθηκε στο Ηράκλειο στις 17-21 Σεπτεμβρίου

2017. Έλαβε χώρα παρουσίαση της Εργασίας «Bromate removal from water using surfactant modified red mud» F. Megalopoulos and M. Ochsenkuehn-Petropoulou (MO20, p.93)

7. Συμμετοχή στο Διεθνές Συνέδριο «3rd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference (BR2020)» που πραγματοποιήθηκε διαδικτυακά στις 29/9 – 1/10 του 2020. Έλαβε χώρα παρουσίαση της εργασίας «Acid activated and CTAC enriched red mud as bromate adsorber from water», F.A. Megalopoulos, LA V. Tsakanika and M. T. Ochsenkuehn-Petropoulou (Conf. Proceed. p.p. 113-118)

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Ομότιμη Καθηγήτρια του ΕΜΠ για τη βοήθειά της υλική, ηθική και συμβουλευτική στην ολοκλήρωση της παρούσας Διατριβής. Πάνω απ' όλα όμως θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την αμέριστη εμπιστοσύνη που έδειξε στην ανάθεση ενός δύσκολου και περίπλοκου θέματος αναλυτικής/περιβαλλοντικής χημείας, χημικής μηχανικής και ανόργανης χημικής τεχνολογίας, σε ένα μηχανικό παραγωγής & διοίκησης και μάλιστα με πολύ περιορισμένους χρονικούς πόρους στη διάθεσή του. Κοιτώντας πίσω, κάποιος θα μπορούσε να χαρακτηρίσει την προσπάθεια η οποία ξεκίνησε το 2009, από τιτάνια έως αδύνατη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα δύο άλλα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής, τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο Πρύτανη του Πολυτεχνείου Κρήτης (του οποίου υπήρξα προπτυχιακός φοιτητής) και την κα Ελένη Γρηγοροπούλου Καθηγήτρια στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για τη συνεχή τους παρακολούθηση και τις πολύτιμες συμβουλές τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής αυτής. Τόσο εκείνες που δίδονταν σε κρίσιμα σημεία της ερευνητικής δουλειάς (όπως για παράδειγμα κατά την αποστολή εργασιών προς

δημοσίευση) όσο και εκείνες που δίδονταν περιοδικά όταν ετίθεντο υπ' όψιν τους οι Αναφορές Προόδου της Διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής κ.κ. Αικατερίνη Χαραλάμπους – Καθηγήτρια στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Αθηνά Παππά – Καθηγήτρια στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Συμεών Μαλαμή – Αναπληρωτή Καθηγητή στη Σχολή Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ και Φώτη Τσόπελα – Επίκουρο Καθηγητή στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για τις πολύτιμες συμβουλές και σχόλιά τους στη διαδικασία διόρθωσης της διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την καλή συνάδελφο και φίλη Αρετή – Λαμπρινή Τσακανίκα, - ΕΔΙΠ του ΕΜΠ για τη βοήθειά της σε διάφορα εργαστηριακά θέματα που συνεχώς προέκυπταν λόγω της δυσκολίας μου να βρίσκομαι όπως θα ήθελα στους χώρους του ΕΜΠ σε εργάσιμες ώρες.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ηλία Χατζηθεοδωρίδη – Καθηγητή ΕΜΠ στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, του οποίου είναι διευθυντής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου στην TEXNE AE (της οποίας είμαι Πρόεδρος του ΔΣ & Διευθύνων Σύμβουλος από το 2006) για την άριστη κάλυψη που μου παρείχαν κατά τις εργάσιμες μέρες και ώρες που αναγκαστικά ήμουν απών από την επαγγελματική θέση μου, εκτελώντας τα καθήκοντά μου ως Υποψήφιος Διδάκτορας.

Θα ήθελα τέλος να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου Σπυριδούλα και την κόρη μου Άλκηστη για τη στήριξη και την υπομονή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης του πειραματικού έργου, των ταξιδιών για συνέδρια, του διαβάσματος, της συγγραφής των δημοσιεύσεων και τελικά την συγγραφή της παρούσας, σε ώρες και μέρες που κανονικά θα έπρεπε να αφιερώσω σε αυτές.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ψύξη είναι η σημαντικότερη βοηθητική βιομηχανική διεργασία. Το νερό είναι το βασικό ψυκτικό μέσο, με τη βοήθεια του οποίου απάγεται θερμότητα από θερμαινόμενο εξοπλισμό και αποδίδεται στο περιβάλλον. Λόγω την σπανιότητας και του κόστους του ζωτικού αυτού πόρου, το νερό πρέπει να μπορεί να επιτελεί το ψυκτικό έργο για όσο το δυνατό περισσότερο χρόνο, παραμένοντας παράλληλα εντός του ψυκτικού κυκλώματος. Στα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα ανακυκλοφορίας, που είναι ο συνηθέστερος ψυκτικός εξοπλισμός, η διατήρηση του νερού εντός του κυκλώματος προκαλεί κατά βάσει τρία φαινόμενα: καθαλατώσεις, διαβρώσεις και μικροβιακή ανάπτυξη.

Για την αντιμετώπιση της μικροβιακής ανάπτυξης χρησιμοποιείται ποικιλία βιοκτόνων διαφορετικής φύσης (ανόργανα, οργανικά), τρόπου δράσης (εναντίον της κυτταρικής μεμβράνης ή του κυτταροπλάσματος των μικροοργανισμών) και ταχύτητας δράσης (άμεση ή πιο αργή). Το κοινότερο μικροβιοκτόνο, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα τόσο για την απολύμανση του πόσιμου όσο και του ψυκτικού νερού, είναι το χλώριο ενώ στα ψυκτικά κυκλώματα, στα οποία το νερό στοχευμένα διατηρείται σε υψηλότερο pH προκειμένου να μην καθίσταται διαβρωτικό για τον εξοπλισμό, χρησιμοποιείται ευρέως και το βρώμιο στη μορφή HOBr/OBr^- . Το βρώμιο στη μορφή HOBr/OBr^- το οποίο μπορεί να υπάρξει στο ψυκτικό νερό είτε τροφοδοτούμενο το ίδιο είτε με την μέσω της χλωρίωσης ψυκτικού νερού με υψηλή περιεκτικότητα σε Br^- , αποσυντίθεται (οξειδώνεται) προς το καρκινογόνο για τα ζώα και πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο, βρωμικό ιόν - BrO_3^- . Η μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωσή του στο πόσιμο νερό είναι 10 $\mu\text{g/L}$, τιμή τεθείσα τόσο από το Αμερικανικό Environmental Protection Agency (EPA) όσο και από τις αντίστοιχες υπηρεσίες της ΕΕ. Το BrO_3^- καθίσταται επικίνδυνο για το

περιβάλλον μόλις το νερό επιτελέσει το ψυκτικό του έργο και απομαστευθεί από το κύκλωμα προς το φυσικό του αποδέκτη (λίμνες, ποτάμια, θάλασσα κλπ.). Η οξείδωση του HOBr/OBr⁻ προς BrO₃⁻ είναι φυσική εξέλιξη η οποία επιταχύνεται (καταλύεται) στις συνθήκες του ψυκτικού κυκλώματος όπου ενυπάρχουν οξείδια του χαλκού και του νικελίου, άπλετο ηλιακό φως και υπολειμματικό Cl₂.

Η αναλυτική μέθοδος που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε κατάλληλα για τον προσδιορισμό των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων (ιχνών) BrO₃⁻ στο νερό και ειδικότερα στο ψυκτικό νερό, είναι η ιοντική χρωματογραφία. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα προσδιορισμού ανιόντων στήλης/προ-στήλης με ειδικές τεταρτοταγείς αμίνες, ικανές να συγκρατούν το BrO₃⁻, σε συνδυασμό με αγωγιμομετρικό ανιχνευτή. Σε συνθήκες ψυκτικού νερού, όπου υπάρχει πληθώρα ανταγωνιστικών ανιόντων λόγω των χημικών προσθηκών αλλά και της συγκέντρωσης που το νερό υφίσταται στον ψυκτικό πύργο, το χλωριόν (Cl⁻) και το χλωριώδες ιόν (ClO₂⁻) μπορούν δυνητικά να αποτελέσουν παρενοχλητικούς παράγοντες στη μέτρηση του BrO₃⁻. Σε αριθμό πραγματικών δειγμάτων ψυκτικού νερού που αυτή η δυσκολία παρουσιάστηκε, αντιμετωπίστηκε κατάλληλα.

Η διατριβή αυτή πραγματεύεται αρχικά την ανάπτυξη ενός στατιστικού μοντέλου βασισμένου στην πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (multiple linear regression) για την πρόβλεψη της συγκέντρωσης του υπολειμματικού βρωμίου, το οποίο είναι η πρόδρομος ουσία των BrO₃⁻, στο ψυκτικό νερό μετά από μια εφαρμογή του βιοκτόνου. Ως εξαρτημένη μεταβλητή λαμβάνεται η συγκέντρωση του υπολειμματικού βρωμίου και ως ανεξάρτητες η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ψυκτικού νερού, ο χρόνος επαφής βρωμίου – ψυκτικού νερού, το οργανικό φορτίο, η θερμοκρασία του ψυκτικού νερού και η δόση του βιοκτόνου Br₂. Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε δείγμα ψυκτικού νερού από βιομηχανία παραγωγής

ενέργειας και σε κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή δόθηκε στο εργαστήριο μία χαμηλή και μια υψηλή τιμή προκειμένου να προσομοιωθούν όσο γίνεται οι πραγματικές λειτουργικές συνθήκες και τα χημικά προφίλ του ψυκτικού νερού. Το κάθε συνθετικό δείγμα τροφοδοτήθηκε με σειρά δόσεων βρωμίου και στο πέρας του πειράματος μετρήθηκε το υπολειμματικό βρώμιο με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). Αποδείχθηκε ότι η συγκέντρωση του υπολειμματικού βρωμίου μπορεί να προβλεφθεί επαρκώς αφού το R^2 του μοντέλου υπολογίστηκε μεγαλύτερο του 0,8 ενώ μετά την συμπερίληψη και των αλληλεπιδράσεων των ανεξαρτήτων μεταβλητών το σταθμισμένο (adjusted) R^2 μετρήθηκε μεγαλύτερο του 0,9. Η επικύρωση (validation) του μοντέλου έγινε χρησιμοποιώντας το αντίστροφο ως εργαλείο πρόβλεψης της απαίτησης σε βρώμιο, δηλαδή της δόσης Br_2 που είναι απαραίτητη να εφαρμοσθεί προκειμένου να οξειδωθούν οι αναγωγικές ουσίες του ψυκτικού νερού, πάλι σε πραγματικό δείγμα αυτού από βιομηχανία παραγωγής ενέργειας. Τα αποτελέσματα είναι επίσης ικανοποιητικά αν και το μοντέλο τείνει στην πλειοψηφία των περιπτώσεων να υποεκτιμά ελαφρώς την απαίτηση αυτή.

Στη συνέχεια διερευνήθηκε η συμπεριφορά του ενεργού άνθρακα ως ροφητικού μέσου για την απομάκρυνση του βρωμικού ιόντος από το ψυκτικό νερό. Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί μια προφανή επιλογή καθώς πρόκειται για το πιο κοινό ροφητικό μέσο στη βιομηχανική πρακτική και ευρύτατα χρησιμοποιήσιμο στην απομάκρυνση παραπροϊόντων απολύμανσης από πόσιμο νερό. Αρχικά έγινε επιλογή τύπου ενεργού άνθρακα από ένα σύνολο υλικών που περιελάμβανε τόσο ενεργούς άνθρακες σε μορφή σκόνης (PAC) όσο και άλλους σε μορφή κόκκων (GAC). Για την εκτέλεση και αυτής της ομάδας των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε επίσης πραγματικό δείγμα ψυκτικού νερού από βιομηχανία κατεργασίας μετάλλου και βάσει αυτού

παρασκευάστηκαν συνθετικά δείγματα μεταβάλλοντας το pH, τη συγκέντρωση του ιόντος Cu^{2+} , τη δόση του Br_2 και τη δόση των πολυακρυλικών/φωσφονικών αλάτων που αποτελούν τα συνήθως χρησιμοποιούμενα αντικαθαλατωτικά/αντιδιαβρωτικά ειδικά χημικά πρόσθετα ενώ η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου ρυθμίστηκε και έμεινε σταθερή. Το εργαλείο σύγκρισης των μεταβολών της ροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα ήταν η ισόθερμη ρόφησης, η οποία βρέθηκε ότι εκφράζεται καλύτερα από το μοντέλο Freundlich. Βρέθηκε ότι η ισχυρότερη επίδραση στη ροφητική επίδοση του ενεργού άνθρακα προέρχεται από τις μεταβολές του pH ακολουθούμενη από τις μεταβολές στη συγκέντρωση του Cu^{2+} , των αντικαθαλατωτικών/αντιδιαβρωτικών προσθέτων και τις μεταβολές στη συγκέντρωση της δόσης του Br_2 οι οποίες είχαν τη μικρότερη επίδραση.

Στην τρίτη πειραματική ενότητα μελετήθηκε η χρήση της ερυθράς ιλύος τόσο μετά από ενεργοποίηση με HCl όσο και μετά από εμπλουτισμό με την επιφανειοδραστική ουσία CetylTrimethylAmmonium Chloride (CTAC), για την απομάκρυνση του BrO_3^- τόσο από υπερκαθαρό όσο και από ψυκτικό νερό. Το CTAC χρησιμοποιήθηκε καθώς έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει τις ιδιότητες ρόφησης του BrO_3^- από ενεργό άνθρακα. Αρχικά βρέθηκε πειραματικά η μέγιστη ποσότητα CTAC που μπορεί να προσροφήσει η ερυθρά ιλύς επεξεργασμένη με HCl, ενώ ελήφθησαν και υπέρυθρα φάσματα (FT-IR) προκειμένου να αποδειχθεί η επιτυχία του εμπλουτισμού. Στη συνέχεια έγιναν συγκρίσεις στην ροφητική ικανότητα των δύο υλικών (της ενεργοποιημένης με οξύ και της εμπλουτισμένης με CTAC ερυθράς ιλύος) με βάση την χημική κινητική, τις ισόθερμες ρόφησης και τις μεταβολές του pH. Τελικά έγινε η σύγκρισή τους στη ρόφηση BrO_3^- από ψυκτικό νερό. Σε όλες τις περιπτώσεις η εμπλουτισμένη με CTAC ερυθρά ιλύς βρέθηκε αποτελεσματικότερη της (απλώς) ενεργοποιημένης με οξύ.

Συμπερασματικά προέκυψε ότι η πρόβλεψη της συγκέντρωσης του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό είναι δυνατή και μπορεί να γίνει με ακρίβεια, εφοδιάζοντας τους λειτουργούς των κυκλωμάτων με ένα εργαλείο πρόβλεψης της προδρόμου ουσίας του βρωμικού ιόντος στα κυκλώματά τους. Η απομάκρυνση του βρωμικού ιόντος με ενεργό άνθρακα είναι επίσης δυνατή αν και στις τιμές του pH που συνήθως ρυθμίζονται τα ψυκτικά νερά η απομάκρυνση με αυτό τον τρόπο παρουσιάζει προκλήσεις. Τέλος αποδείχθηκε ότι η ερυθρά ιλύς μπορεί να εισέλθει στον οικονομικό κύκλο ως ροφητικό μέσο του BrO_3^- , από ψυκτικό νερό και μάλιστα υπο συνθήκες που επικρατούν σε ένα ψυκτικό κύκλωμα όπως αυξημένοι κύκλοι συμπύκνωσης, υψηλά pH αλλά και καθαλατωτικές τάσεις άλλων ιόντων. Προτείνονται τέλος και βιομηχανικές διατάξεις μέσω των οποίων η εφαρμογή είναι εφικτή.

ABSTRACT

Cooling is the most important auxiliary function in industry. Water is the prominent cooling media, abducting heat from heated equipment which is subsequently released in the environment. Due to scarcity and cost of this very important resource, water must be in position to carry out cooling for as long as possible, remaining in the cooling circuit. In open recirculating cooling circuits, which are the most common cooling equipment, keeping water within the circuit gives birth to three fundamental phenomena: creation of scale, corrosion and microbial growth.

A variety of biocides are used to deal with microbial growth, of different nature (organic, inorganic), mode of action (active against cell membrane or cytoplasm) and speed (acute or slower). Chlorine is the most commonly used biocide for the disinfection of both drinking and cooling water. In cases, however, where cooling water is intentionally maintained at higher values, to render it less corrosive to the equipment, bromine in the form of HOBr/OBr⁻ is also a common strategy. Bromine in the form of HOBr/OBr⁻, which can be found in the cooling water after being directly fed or after chlorination of Br⁻ rich water bodies, decays (oxidizes) to (the carcinogenic to animals and possibly carcinogenic to humans) bromate ion - BrO₃⁻. BrO₃⁻ becomes dangerous for the broad environment after water has fulfilled its cooling duty and is released to its downstream final recipient (lakes, rivers, the sea etc.). Both the American Environmental Protection Agency (EPA) and the European Union Commission have set the maximum contaminant level for bromate in drinking water at 10μg/L. The oxidation of HOBr/OBr⁻ to BrO₃⁻ is a natural process which is being accelerated (catalyzed) under the conditions prevailing in a cooling circuit

where copper and nickel oxides are found along with abundant sunlight and residual Cl_2 .

The analytical method developed and used for trace level determination of bromate in cooling water, was ion chromatography. The chromatographic system comprised of anion determining quaternary ammonium columns (guard and measurement) able to bond bromate in combination with conductivity detector. Under cooling water conditions, where many competitive anions are present due to various chemical additions as well as due to concentration at the cooling tower, chloride (Cl^-) as well as chlorite (ClO_2^-) ion can be co-eluted and thus impeding bromate determination. In a number of actual cooling water samples where this phenomenon caused noise, it was properly dealt with.

The development of a statistical model based on multiple linear regression to predict the concentration of residual bromine (which is the precursor of bromate in disinfected cooling water) is the initial research step of this thesis. The concentration of residual bromine is taken as the dependent variable whereas the electric conductivity of cooling water, the contact time between bromine and cooling water, its organic load, its temperature and the applied Br_2 dose are taken as the independent ones. A cooling water sample was taken from an electric energy producing plant in the Greek territory. A low and a high value were given to each independent variable in order to simulate actual functional conditions as well as the chemical profiles cooling water tends to take. Each synthetic aliquot was fed with various bromine concentrations and after the specified contact time, residual bromine was measured using the N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method. It was proven that the residual bromine concentration can be fairly adequately predicted, provided that the R^2 of the derived model was calculated greater than 0,8. After incorporation of

independent variable interactions, the adjusted R^2 was found to be greater than 0,9. The validation of the model was carried out by using it inversely as bromine demand (i.e. the bromine dose required to oxidize all reducing substances in the cooling water and achieve specific bromine residual) prediction tool. Results were again satisfactory even though the derived model tends to slightly under-estimate the level of bromine demand in the majority of cases.

Activated carbon's (AC) behavior as bromate adsorber from cooling water, was investigated in the second part. Activated carbon is an obvious choice for the removal of bromate from cooling water since is widely used in industrial practice for the removal of disinfection by-products. The most effective AC among a group of Granular (GAC) and Powder (PAC) types, was initially selected. A sample of actual cooling water from the metal processing industry was used for this series of experiments, as well. Synthetic aliquots were prepared varying the pH value, Cu^{2+} concentration, Br_2 dose as well as the dose of polyacrylate/phosphonate additives which are commonly used for the protection of the cooling circuit against scale and corrosion. The organic load concentration was adjusted and maintained constant. The tool used for the evaluation of AC's bromate adsorbing ability was the isotherm curve. The experimental data were found to fit the Freundlich model best. pH was found to be the strongest influence on AC bromate removal ability, followed by Cu^{2+} concentration, polyacrylate/phosphonate additive concentration and bromine presence which is the weakest impact factor among the ones studied.

The third part reports the findings of the study involving Red Mud (RM) as bromate adsorber from ultra-pure as well as cooling water, after HCl activation and CetylTrimethylAmmonium Chloride (CTAC) enrichment. CTAC was chosen as bromate adsorption enhancer after its proven effectiveness when combined with AC,

as reported in literature. Initially the quantity of CTAC that can be loaded on HCl activated RM was experimentally determined. Infra Red (IR) spectra of the composed material were taken in order to verify the success of the enrichment process. Adsorption ability comparison (between HCl activated and CTAC enriched RM) was then carried out using kinetic study, isotherm curves and pH value alterations. The final step was the evaluation of bromate removal ability of each material from cooling water. In all cases CTAC enriched RM was proved more effective than HCl activated RM in adsorbing bromate.

The conclusion is that residual bromine concentration in cooling water is possible and can be done relatively accurately, providing cooling circuit operators with a bromate precursor prediction tool. Bromate removal using AC is also possible even though this strategy at cooling water pH values presents challenges. Finally it was proven that RM can re-enter the economic cycle as bromate adsorber even under cooling circuit conditions such as increased concentration at the cooling tower, high pH values and strong scale forming environment. Industrial schemes through which RM in either form can be used in practice, are presented.

ΣΚΟΠΟΣ, ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η ψύξη γενικότερα είναι η σημαντικότερη βοηθητική (auxiliary) διεργασία στη βιομηχανία. Είναι δύσκολο να βρει κάποιος κάποια βιομηχανική εγκατάσταση η οποία δεν χρησιμοποιεί ψύξη από σημεία που άπτονται της παραγωγικής της διαδικασίας μέχρι ακόμα και τον κλιματισμό χώρων. Το δε νερό είναι το σημαντικότερο ψυκτικό μέσο, αυτό δηλαδή που θα «πάρει» θερμότητα από ένα σημείο και θα την αποδώσει σε ένα άλλο, συνηθέστατα στο περιβάλλον. Σε σημεία όπου αυτό είναι δυσεύρετο, αρκετά κοινή είναι και η χρήση του αέρα ως ψυκτικό μέσο, πλην όμως ο αέρας απαιτεί ψυκτικές εγκαταστάσεις πολύ μεγαλύτερου εμβαδού και όγκου (λόγω της μικρότερης δυνατότητάς του να απάγει θερμότητα) και ως εκ τούτου περιορισμένης αποτελεσματικότητας.

Το ψυκτικό νερό είναι ένα είδος βιομηχανικού νερού στο οποίο πρέπει να αποδοθούν ιδιότητες τις οποίες από τη φύση του δεν έχει, προκειμένου να μην καταστρέφει τον εξοπλισμό με τον οποίο έρχεται σε επαφή και να μην υποβαθμίζει το γύρω περιβάλλον, εν όσο επιτελεί το έργο του. Για τους λόγους αυτούς, οι χρήστες των ψυκτικών εγκαταστάσεων εφαρμόζουν σχήματα επεξεργασίας του ψυκτικού νερού με τους παρακάτω στόχους:

- Την προστασία έναντι της διάβρωσης που καταστρέφει τον εξοπλισμό
- Την προστασία έναντι των επικαθίσεων που αποστερεί από τον εξοπλισμό τη δυνατότητα να επιτελέσει το ψυκτικό του έργο
- Την προστασία έναντι της μικροβιακής ανάπτυξης, η οποία εκτός του ότι είναι άμεσα συνυφασμένη με τα φαινόμενα της ανάπτυξης επικαθίσεων και της διάβρωσης, η αντιμετώπισή της υιοθετεί μέσα (κυρίως χημικά πρόσθετα) τα

οποία είναι σε θέση να υποβαθμίσουν το γύρω περιβάλλον με την αναπόφευκτη διαρροή τους σε αυτό.

Η Διατριβή αυτή, εστιάζει σε ένα επικίνδυνο παραπροϊόν σχημάτων επεξεργασίας που εφαρμόζονται για την αντιμικροβιακή προστασία των ψυκτικών κυκλωμάτων, το βρωμικό ιόν (BrO_3^-). Το βρωμικό ιόν μπορεί να βρεθεί με διάφορους τρόπους στο ψυκτικό νερό αφού είναι προϊόν οξειδωσης του βρωμιόντος (Br^-) το οποίο είτε ενυπάρχει στο συμπληρωματικό (και κατά συνέπεια στο ψυκτικό) νερό είτε προστίθεται επί τούτου. Την οξειδωτική δράση επί του βρωμιόντος ασκούν ανόργανα οξειδωτικά βιοκτόνα όπως το υποχλωριώδες ιόν (OCl^-) και το όζον (O_3)

Τρόποι εμφάνισης του βρωμικού ιόντος στο ψυκτικό νερό είναι οι εξής:

- Χλωρίωση ή οζόνωση θαλασσινού νερού ή γενικά νερού πλούσιου σε Br^-
- (Χλωρο-)Βρωμίωση ψυκτικού νερού υψηλού pH
- Χρήση ως απολυμαντικού μέσου διαλύματος NaOCl με ενυπάρχουσα υψηλή συγκέντρωση BrO_3^- .

Οι σκοποί της Διατριβής αυτής είναι οι εξής:

- Να βρεθεί ένας τρόπος να γίνει πρόβλεψη της συγκέντρωσης του υπολειμματικού βρωμίου (ως OBr^-/HOBr) στο ψυκτικό νερό μετά από μια εφαρμογή απολυμαντικού σχήματος με διάφορους βαθμούς επιθετικότητας (aggressiveness), μέσω στατιστικού μοντέλου. Δεδομένου ότι το OBr^-/HOBr είναι η πρόδρομος ουσία του BrO_3^- , θα πρέπει να τονισθεί ότι BrO_3^- μπορεί να εμφανισθεί τόσο εντός του κυκλώματος όσο και εκτός αυτού (δηλ. στον τελικό φυσικό αποδέκτη) ανάλογα με το που οι συνθήκες θα είναι πιο ευνοϊκές.

- Να διερευνηθεί η δυνατότητα απομάκρυνσης BrO_3^- από ψυκτικό νερό χρησιμοποιώντας τόσο ένα κοινό ροφητικό μέσο στη βιομηχανία όπως ο ενεργός άνθρακας όσο και ένα λιγότερο κοινό όπως η ερυθρά ιλύς.

Η πρωτοτυπία της Διατριβής αυτή έγκειται αρχικά στον τύπο (matrix) του νερού στο οποίο εστιάζει. Το ψυκτικό νερό, όπως τονίστηκε παραπάνω, είναι ένας τύπος βιομηχανικού νερού που ερευνητικά έχει δεχθεί πολύ λιγότερη προσοχή από το πόσιμο, από διάφορα φυσικά νερά ή ακόμα και το θαλασσινό νερό. Λόγω της επεξεργασίας όμως που υφίσταται όσο βρίσκεται εντός του ψυκτικού κυκλώματος και του δυναμικού προφίλ που αναπτύσσει εντός αυτού, αποκτά συνεχώς μεταβαλλόμενες ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται από πλήθος παραγόντων με μεγάλη τυχαιότητα, όπως η ηλιοφάνεια, η διεύθυνση των ανέμων, η παράπλευρη βιομηχανική διεργασία και φυσικό περιβάλλον, η εξωτερική θερμοκρασία κλπ. Δεδομένου όμως ότι αναπόφευκτα θα καταλήξει σε φυσικό αποδέκτη, οι ρύποι που θα μεταφέρει εκεί είναι κρίσιμης σημασίας, με το BrO_3^- να είναι ένας από αυτούς.

Το BrO_3^- είναι μια καρκινογόνος ουσία για τα ζώα και μία πιθανώς καρκινογόνος (possible carcinogen) για τον άνθρωπο, η οποία βρίσκεται δυνητικά στο ψυκτικό νερό. Η απομάκρυνσή του με οποιοδήποτε τρόπο από αυτό δεν είχε διερευνηθεί πριν από αυτή τη Διατριβή σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία που μελετήθηκε διεξοδικά. Πιο συγκεκριμένα η πρωτοτυπία της Διατριβής έγκειται στα εξής:

- Αναπτύσσεται αναλυτική μέθοδος με βάση την ιοντική χρωματογραφία για τη μέτρηση BrO_3^- στο ψυκτικό νερό. Η ιδιαιτερότητα του ψυκτικού νερού ως matrix σε σχέση με πόσιμα και άλλα φυσικά νερά είναι η ισχυρή παρουσία Cl^- σε συγκέντρωση που ενδέχεται να ξεπερνά τα 100mg/L, αλλά κυρίως η παρουσία ClO_2^- το οποίο συν-εκλούεται (co-eluted) με το BrO_3^- . Το

πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με τη χρήση Fe^{2+} και εν συνεχεία απομάκρυνση του υπολειμματικού Fe^{2+} με ιονεναλλαγή για την προστασία της προ-στήλης και της στήλης της ιοντικής χρωματογραφίας.

- Αναπτύσσεται ένα στατιστικό μοντέλο πρόβλεψης της συγκέντρωσης του υπολειμματικού βρωμίου (πρόδρομης ουσίας του BrO_3^-) στο ψυκτικό νερό με βάση την μέθοδο της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης. Λαμβάνονται υπ' όψιν διάφοροι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη λεγόμενη «απαίτηση σε οξειδωτικό μέσο» (oxidant demand) του ψυκτικού νερού και τελικά αποδεικνύεται ότι το οργανικό του φορτίο είναι ο παράγων που καθορίζει στο μεγαλύτερο βαθμό τη συγκέντρωση του υπολειμματικού βρωμίου. Το στατιστικό μοντέλο που βρέθηκε έχει ικανοποιητική προβλεπτική ικανότητα (όπως αυτή μετρείται από την παράμετρο R^2) και μέσω αυτού αποδεικνύεται ότι η απαίτηση σε βρώμιο (δηλ. οξειδωτικό μέσο) μπορεί να προβλεφθεί λαμβάνοντας υπ' όψιν σχετικά λίγες και εύκολα μετρήσιμες παραμέτρους του ψυκτικού νερού.
- Διερευνάται η αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα στην απομάκρυνση του BrO_3^- από το ψυκτικό νερό. Αν και ο ενεργός άνθρακας είναι ένα κοινό ροφητικό μέσο στη βιομηχανική πρακτική, η χρήση του είναι βασικότατη στην απομάκρυνση παραπροϊόντων χρήσης οξειδωτικών μικροβιοκτόνων (π.χ. χλωρίωση) και η απόδοσή του στην απομάκρυνση BrO_3^- από το πόσιμο νερό έχει διερευνηθεί εξαντλητικά, η απόδοσή του στο ψυκτικό νερό – ένα matrix με αρκετές ιδιαιτερότητες – δεν είχε διερευνηθεί μέχρι τη δουλειά που έγινε στη Διατριβή αυτή. Αποδείχθηκε ότι το μοντέλο Freundlich περιγράφει καλύτερα τη ρόφηση από ψυκτικό νερό σε σχέση με το μοντέλο Langmuir

που είναι χρησιμότερο στην περιγραφή της ίδιας ρόφησης από πόσιμο ή υπερκάθαρο.

- Διερευνάται η χρήση της ερυθράς ιλύος ως ροφητικό μέσο για την απομάκρυνση του BrO_3^- τόσο από υπερκάθαρο όσο και από ψυκτικό νερό. Το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ έχει μεγάλη πείρα στην έρευνα με χρήση ερυθράς ιλύος για διάφορους σκοπούς. Η ερυθρά ιλύς είναι ένα επικίνδυνο βιομηχανικό απόβλητο, με αποδεδειγμένη ροφητική ικανότητα σε ανιόντα, μετά την ενεργοποίησή της με βρασμό σε οξύ. Δεν είχε όμως μέχρι την έρευνα που έλαβε χώρα στη Διατριβή αυτή, χρησιμοποιηθεί για να ροφήσει BrO_3^- τόσο από υπερ-κάθαρο νερό όσο και από ψυκτικό. Αποδείχθηκε ότι μπορεί να το κάνει και άρα να αποκτήσει υπεραξία εισερχόμενη πάλι στον οικονομικό κύκλο.
- Γίνεται πλήρης διερεύνηση της δυνατότητας ρόφησης BrO_3^- καθώς και το κατά πόσο επέρχεται επαύξησή της μετά από ενεργοποίησή της με υδροχλωρικό οξύ και εμπλουτισμό της (της ερυθράς ιλύος) με CetylTrimethylAmmonium Chloride (CTAC). Το εμπλουτισμένο υλικό αποδείχθηκε ικανό να ροφήσει BrO_3^- από το ψυκτικό νερό και μάλιστα ικανότερο της ενεργοποιημένης με οξύ ΕΙ. Δίνονται τέλος τρόποι χρήσης των ροφητικών αυτών μέσων (ενεργοποιημένης και εμπλουτισμένης ΕΙ) σε βιομηχανική κλίμακα.

Η χρησιμότητα της παρούσας Διατριβής είναι επίσης πολυεπίπεδη:

- Δίδεται στους λειτουργούς ψυκτικών κυκλωμάτων ένα εργαλείο πρόβλεψης του υπολειμματικού βρωμίου (υπό μορφή HOBr/OBr^-) στο ψυκτικό νερό με τη χρήση μερικών κοινών παραμέτρων του, οι οποίες έτσι και αλλιώς

καταγράφονται τακτικά στην καθημερινή πρακτική. Είναι δηλαδή σε θέση να εκτιμήσουν πόση πρόδρομη (του BrO_3^-) ουσία θα ελευθερώσουν πριν εφαρμόσουν ένα απολυμαντικό σχήμα. Όπως τονίστηκε ήδη BrO_3^- μπορεί να δημιουργηθεί τόσο εντός του ψυκτικού κυκλώματος όσο και έξω από αυτό, στον τελικό/φυσικό αποδέκτη του ψυκτικού νερού μετά την απομάστευσή του από το κύκλωμα.

- Χρησιμοποιώντας το παραπάνω στατιστικό μοντέλο αντίστροφα, δίδεται επίσης ένα εργαλείο εκτίμησης της «απαίτησης σε βρώμιο» (bromine demand), η οποία είναι η καμπύλη Εφαρμοζόμενη Δόση HOBr/OBr^- vs. Υπολειμματικό HOBr/OBr^- . Η καμπύλη απαίτησης σε βρώμιο είναι μια εργαστηριακή ανάλυση που πρέπει να καταστρωθεί πριν εφαρμοσθεί ένα σχήμα βρωμίωσης, έτσι ώστε ο χρήστης να γνωρίζει τη δόση του βιοκτόνου που πρέπει να εφαρμόσει προκειμένου να πετύχει συγκεκριμένη συγκέντρωση υπολειμματικού βιοκτόνου.
- Εξάγονται και δημοσιεύονται συμπεράσματα για τη συμπεριφορά του ενεργού άνθρακα ως μέσο απομάκρυνσης του BrO_3^- από το ψυκτικό νερό. Αυτό βοηθά τους λειτουργούς ψυκτικών κυκλωμάτων τόσο ως προς την αξιολόγηση της χρήσης του ενεργού άνθρακα έναντι άλλων ροφητικών μέσων για την απομάκρυνση BrO_3^- , όσο και για τη διαστασιολόγηση βοηθητικού εξοπλισμού (auxiliary equipment), όπως φίλτρα παράπλευσης διήθησης (side filtration), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν παραπλεύρως του κυκλώματος έτσι ώστε συνεχώς να διηθείται ποσότητα (κλάσμα του όγκου του) ψυκτικού νερού. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να διατηρείται σταθερή η συγκέντρωσή του BrO_3^- εντός του κυκλώματος.

- Προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για τη χρήση της ερυθράς ιλύος ως ροφητικού μέσου του BrO_3^- , είτε μετά από ενεργοποίησή της με οξύ είτε μετά (και) από εμπλούτισμό της με CTAC. Με τον τρόπο αυτό η ερυθρά ιλύς, η οποία είναι εν γένει ένα επικίνδυνο βιομηχανικό απόβλητο, επανέρχεται στον οικονομικό κύκλο βοηθώντας στην απομάκρυνση ενός άλλου επικίνδυνου βιομηχανικού παραπροϊόντος από το ψυκτικό νερό. Η ερυθρά ιλύς δεν μπορεί προφανώς να χρησιμοποιηθεί για απομάκρυνση BrO_3^- από πόσιμο νερό αλλά η χρήση της στη βιομηχανία για την επεξεργασία του ψυκτικού νερού, είναι εφικτή και οικονομική ειδικά σε μέρη που βρίσκεται σε αφθονία και υπάρχουν τα μέσα επεξεργασίας της.
- Προτείνονται βιομηχανικές διεργασίες χρήσης της ερυθράς ιλύος στο πεδίο ως ροφητικού μέσου του BrO_3^- . Η ερυθρά ιλύς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κλίνη αλλά ως αιώρημα με παράπλευρη μερική επεξεργασία κλάσματος του όγκου του ψυκτικού νερού. Η διεργασία περιλαμβάνει ανάμιξη του αιωρήματος ερυθράς ιλύος με ψυκτικό νερό, κροκκίδωση – συσσωμάτωση – καθίζησή και τελική διήθηση πριν αυτό επιστρέψει στο κύκλωμα.

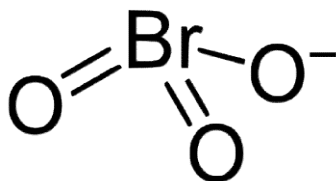
Η Διατριβή αυτή μέσα από τη διερεύνηση των μέσων απομάκρυνσης του BrO_3^- από το ψυκτικό νερό ανοίγει νέα μονοπάτια στην έρευνα για τη συνολική βιομηχανική διαχείρισή του. Για παράδειγμα αποκτά ενδιαφέρον η διερεύνηση του είδους (speciation) του οργανικού άνθρακα σε σχέση με την αναγωγή των πρόδρομων του BrO_3^- ουσιών αλλά και το πώς το κάθε είδος (οργανικού άνθρακα) επηρεάζει τη ροφητική συμπεριφορά του εκάστοτε μέσου που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του. Ενδιαφέρον επίσης έχει επίσης το πως επηρεάζουν την ταχύτητα των αντιδράσεων δημιουργίας του BrO_3^- από HOBr/OBr^- τα υλικά κατασκευής του ψυκτικού κυκλώματος. Η «υιοθεσία» ενός πραγματικού ψυκτικού κυκλώματος για

ερευνητικούς σκοπούς θα μπορούσε να «χαρτογραφήσει» την επίδραση εξωγενών παραγόντων (κλίμα, περιρρέουσες βιομηχανικές συνθήκες) στην παρουσία BrO_3^- στο ψυκτικό νερό. Τέλος από μια καθαρά οικονομοτεχνική πλευρά, ενδιαφέρον έχει και το κόστος που προσθέτει η επεξεργασία του ψυκτικού νερού για την απομάκρυνση του BrO_3^- ανά απαγόμενο KJ θερμότητας.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΤΟ ΒΡΩΜΙΚΟ ΙΟΝ

Ο τύπος του βρωμικού ιόντος (σε 2 διαστάσεις) φαίνεται στην Εικόνα 1.1:



Εικόνα 1.1: Το βρωμικό ιόν (Πηγή: www.wikipedia.org)

Το βρωμικό ιόν (BrO_3^-) είναι ένα ανόργανο ιόν, μέλος της ομάδας των οξει-αλογόνων (oxyhalides) η οποία περιλαμβάνει επίσης ιόντα όπως το υποχλωριώδες (OCl^-), το χλωρικό (ClO_3^-), το υπερχλωρικό (ClO_4^-), το ιωδικό (IO_3^-) και άλλα. Περιέχει βρώμιο στην οξειδωτική βαθμίδα (+5) και ως εκ τούτου είναι ιδιαίτερος οξειδωτικό. Είναι άγευστο, άοσμο και (πρακτικά) μη πτητικό. Το BrO_3^- μπορεί να εμφανιστεί υπό τη μορφή διαφόρων αλάτων κυριότερα εκ των οποίων είναι το βρωμικό νάρτιο (NaBrO_3) και το βρωμικό κάλιο (KBrO_3). Αμφότερα είναι λεπτοκρυσταλλικές σκόνες ευδιάλυτες στο νερό. Χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές βαφές και σε ενισχυτικές ουσίες της ζύμης. Στη δεύτερη περίπτωση, αν και το BrO_3^- αποδομείται κατά το ψήσιμο/μαγείρεμα, και ως εκ τούτου δεν είναι επικίνδυνο, έχει πρακτικά αντικατασταθεί από άλλες ουσίες (όπως το ασκορβικό οξύ). Το βρωμικό ιόν δεν ανιχνεύεται κάπου στη φύση (με φυσικό τρόπο – π.χ. ως συστατικό κάποιου πετρώματος).

1.1. Υγειονομικά χαρακτηριστικά BrO_3^-

Το βρωμικό ιόν είναι καταχωρημένο από την Αμερικανική EPA (Environmental Protection Agency) σαν B2 Probable Human Carcinogen και επιβάλλει μέγιστη συγκέντρωσή του στο πόσιμο νερό (MCL: Maximum Contaminant Level) στα 10 $\mu\text{g/L}$. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας κατά του Καρκίνου (IARC) δεν θεωρεί ότι υπάρχουν αρκετές αποδείξεις έτσι ώστε το βρωμικό ιόν να χαρακτηριστεί «καρκινογόνο» για τον άνθρωπο. Σχετική έρευνα έχει δείξει ότι το BrO_3^- ανάγεται

ταχέως, κυρίως από το H_2S , σε στομαχικά οξέα [Keith et al, 2006] [Cotruvo et al, 2010].

Οι περισσότερες καταγεγραμμένες περιπτώσεις δηλητηρίασης από βρωμικό ιόν προέρχονται από την εκούσια ή ακούσια κατάποση μεγάλων δόσεων προϊόντων περιποίησης μαλλιών στο σπίτι (περιέχουν συνήθως 2% $KBrO_3$ ή 10% $NaBrO_3$). Σε παιδιά, βαριές περιπτώσεις δηλητηρίασης έχουν αναφερθεί σε περιπτώσεις κατάποσης 60-120ml δ/τος 2% κ.β. σε βρωμικό κάλιο (για ένα παιδί 20 κιλών). Μετά από επώαση μίγματος βρωμικού καλίου σε ανθρώπινο γαστρικό υγρό στους $38^\circ C$ για 3 ημέρες, δεν ανιχνεύθηκε ούτε βρωμικό ιόν ούτε βρωμιόν, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το βρωμικό ιόν μετά την κατάποση απορροφάται ως έχει [Parker & Barr, 1951]. Παρ' όλα αυτά νεότερες μελέτες, έδειξαν ότι το βρωμικό ιόν είναι δυνατό να μετατραπεί (αναχθεί) σε υποβρωμιώδες οξύ από το υδροχλωρικό οξύ του στομάχου [Kutom et al, 1990].

In vitro μελέτες έχουν δείξει ότι το BrO_3^- ανάγεται σε Br^- στους ιστούς του σώματος [Tanaka et al, 1984] αν και άλλα αποτελέσματα οδηγούν σε αντικρουόμενα συμπεράσματα σχετικά με τη σταθερότητα του BrO_3^- στο ανθρώπινο σώμα, καθώς μικροποσότητες μόνο ανάγονται σε Br^- [Kutom et al, 1990].

Δηλητηρίαση από βρωμικό ιόν επιφέρει ναυτία, εμέτους, κοιλιακό άλγος, διάρροια και διαφορετικής έντασης κατάπτωση του κεντρικού νευρικού συστήματος, αιμολυτική αναιμία και πνευμονικό οίδημα τα οποία όμως είναι αναστρέψιμα. Μη αναστρέψιμες επιπτώσεις είναι η κώφωση και η νεφρική ανεπάρκεια που προκαλείται από άμεση (acute) κατανάλωση 240-500mg $KBrO_3$ ανά kg σωματικού βάρους [Quick, 1975]. Η θανατηφόρα δόση βρωμικού καλίου εκτιμάται στα 200-500mg/kg σωματικού βάρους [Mack, 1988].

1.2. Επίδραση του βρωμικού ιόντος στα ζώα

Το BrO_3^- είναι αποδεδειγμένα καρκινογόνο στα ζώα. Η επίδραση του στην πανίδα είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος της όλης προσέγγισης του θέματος, καθώς το ψυκτικό νερό απομαστεύομενο από το ψυκτικό κύκλωμα ελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω του τελικού αποδέκτη του. Δεδομένων των συνθηκών, καθώς

διερευνάται μια βιομηχανική εφαρμογή, η επίδραση που μπορεί να έχει το βρωμικό ιόν στο ζωικό βασίλειο είναι σε πρώτη φάση ουσιαστικότερη από αυτή που μπορεί να έχει στον άνθρωπο.

1.2.1. Άμεση οξεία έκθεση

Θανατηφόρα δόση (LD_{50}) 223-363 και 136 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους χορηγήθηκε σε ποντίκια από το στόμα [Nakajima et al 1989] και ενδοπεριτοναϊκά [Hayashi et al, 1989] ως βρωμικό κάλλιο. Αντίστοιχα θανατηφόρα δόση 280-495 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους χορηγήθηκε σε αρουραίους, ποντίκια και ινδικά χοιρίδια, πάλι ως βρωμικό κάλλιο αλλά σε τρώσιμο σκεύασμα αυτή τη φορά [Kurokawa et al, 1990].

Εικοσιτέσσερις ώρες μετά από χορήγηση σε αρουραίους 100 mg BrO_3^- σε μορφή βρώσιμου βρωμικού καλίου ανά kg σωματικού βάρους, Br^- αλλά όχι BrO_3^- ανιχνεύθηκε στα νεφρά, στο πάγκρεας, στο στομάχι, στο λεπτό έντερο, στα ερυθρά αιμοσφαίρια και στο πλάσμα [Fujii et al 1984]. Σε άλλη μελέτη [Fujie et al 1988], δόσεις από 0 έως 385mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους, χορηγήθηκε πάλι με βρώσιμο τρόπο σε Long-Evans αρουραίους. Ζώα στα οποία χορηγήθηκαν οι υψηλότερες δόσεις εμφάνισαν διάρροια, κατατονία, μετά από 6 ώρες από τη λήψη.

Αντίστοιχα, σε νέους, ενήλικους F344 αρουραίους χορηγήθηκε εφ' άπαξ, με βρώσιμο τρόπο, δόση βρωμικού από 0 έως 924 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους. Όλα τα άτομα (individuals) στα οποία χορηγήθηκε δόση 924 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους και το 80% των ατόμων στα οποία χορηγήθηκε δόση 462 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους, πέθαναν εντός 24 ωρών και το 20% των ατόμων στα οποία χορηγήθηκε δόση 231 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους, πέθανε μετά από 6 ημέρες. Όλα τα άτομα διαγνώστηκαν με νέκρωση μέρους των νεφρών (proximal tubule necrosis). Στα υπόλοιπα άτομα έγινε νεκροτομή μετά από 4 εβδομάδες όπου και καταγράφηκε αύξηση του βάρους των νεφρών σε αυτά που δέχθηκαν τις υψηλότερες δόσεις, ενώ βασικόφιλη αναγέννηση και συσσώρευση εοσινοφιλικών σταγονιδίων στα νεφρά, καταγράφηκε στα άτομα που χορηγήθηκαν 231 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους [Kurata et al, 1992].

Το BrO_3^- απομακρύνεται από το σώμα μέσω των ούρων είτε ως έχει είτε ως Br^- . Η ποσότητα του BrO_3^- που απομακρύνεται συσχετίζεται με τη δόση του που θα χορηγηθεί. Σε σχετική μελέτη [Fujii et al 1984], 24 ώρες μετά τη χορήγηση βρώσιμης ποσότητας (50 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους) σε αρσενικούς αρουραίους, 30% αυτής ανιχνεύθηκε στα ούρα.

1.2.2. Βραχυχρόνια έκθεση

Σε αρσενικά Specific Pathogen Free (SPF) ποντίκια, χορηγήθηκε βρωμικό κάλιο μέσω του πόσιμου νερού σε δόσεις από 0 έως 540 mg ανά kg σωματικού βάρους, για 2 εβδομάδες. Απώλεια βάρους παρατηρήθηκε στις ομάδες που χορηγήθηκαν οι υψηλότερες δόσεις καθώς επίσης και αύξηση στο βάρος των νεφρών, των πνευμόνων και του συκωτιού, χωρίς όμως η δόση με τη αύξηση του βάρους των οργάνων να συσχετίζεται. Βασικοί καρκινικοί δείκτες όπως η αλκαλική φωσφατάση, η γ-γλουταμυλ-τρανπεπτιδάση και η α-φετοπρωτεΐνη σημείωσαν αύξηση επίσης στις ομάδες ζώων που χορηγήθηκαν οι υψηλότερες δόσεις. Η υψηλότερη δόση στην οποία δεν παρατηρήθηκαν επιβαρυντικά φαινόμενα (No Observed Adverse Effect Level - NOAEL) στην υγεία των ατόμων, ήταν τα 108 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους ανά ημέρα σε σύγκριση με αλλαγές στις ενζυματικές δράσεις που παρατηρήθηκαν πάνω από τα 270 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους ανά ημέρα [Kawana et al 1991].

Σε αντίστοιχη μελέτη [Kurokawa et al 1990], χορηγήθηκε βρωμικό κάλιο πάλι μέσω του πόσιμου νερού σε F344 αρουραίους σε δόσεις από 0 έως 1080 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους ανά ημέρα για 13 εβδομάδες. Όλα τα άτομα στα οποία χορηγήθηκε δόση μεγαλύτερη των 270 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους, πέθαναν εντός 7 εβδομάδων. Εμφανή σημάδια επιβάρυνσης, όπως οξεία απώλεια βάρους, εμφανίστηκαν στα αρσενικά άτομα που δέχθηκαν δόση μεγαλύτερη των 63 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους ανά ημέρα. Στο συγκεκριμένο εύρος δόσεων παρατηρήθηκε επιβάρυνση σε όλους τους αιματολογικούς δείκτες που μαρτυρούν δυσμενείς επιπτώσεις στα νεφρά και στο συκώτι. Η συγκεκριμένη μελέτη κατέληξε ότι τα 63 mg BrO_3^- ανά kg σωματικού βάρους ανά ημέρα είναι η δόση πάνω από την οποία αρχίζουν να καταγράφονται δυσμενείς επιπτώσεις στα άτομα, χωρίς όμως να υπάρχουν επαρκείς αποδείξεις ότι κάτω από αυτή δεν υπάρχουν καθόλου επιπτώσεις.

1.2.3. Μακροχρόνια έκθεση

Η μακροχρόνια (συστημική) έκθεση σε βρωμικό ιόν έτσι ώστε να εκτιμηθεί ή πιθανότητα εκδήλωσης καρκίνου (carcinogenicity), έχει μελετηθεί σε F344 αρουραίους και B6C3F₁ ποντίκια [Kurokawa et al, 1983], [Kurokawa et al 1986a] [Kurokawa et al, 1986b], [Nakano et al 1989], [De Angelo et al 1998]. Ο τρόπος έκθεσης είναι κυρίως μέσω της χρήσης βρωμικού καλίου στο πόσιμο νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το όργανο που κυρίως επηρεάζεται είναι τα νεφρά.

Αρσενικοί και θηλυκοί F344 αρουραίοι εκτέθηκαν σε συγκεντρώσεις από 0 έως 33mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους, διαμέσου του πόσιμου νερού για 110 εβδομάδες [Kurokawa et al 1983]. Σημαντική μείωση του σωματικού βάρους καταγράφηκε σε αρσενικά με έκθεση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Μη νεοπλασματικές αλλαγές που παρατηρήθηκαν περιελάμβαναν εκφύλιση και νέκρωση του νεφρικού σωληναρίου, σχηματισμό υαλωδών (hyaline) σταγονιδίων στα εγγύς νεφρικά σωληνάκια, διόγκωση του μεταβατικού επιθηλίου της νεφρικής πυέλου και θηλοειδή υπερπλασία. Η συγκεκριμένη μελέτη δεν κατάληξε σε κάποια συγκεκριμένη ανώτερη δόση στην οποία δεν παρατηρήθηκαν επιβαρυντικά φαινόμενα (NOAEL).

Σε αντίστοιχη μελέτη [Kurokawa et al 1986a] σε αρσενικούς F344 αρουραίους χορηγήθηκαν με τον ίδιο τρόπο δόσεις από 0 έως 33mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους για 104 εβδομάδες. Μετά την 70^η εβδομάδα παρατηρήθηκε μείωση του σωματικού βάρους και θάνατοι σε άτομα των ομάδων υψηλής έκθεσης. Η μόνη μη νεοπλασματική παρατήρηση που έγινε, αφορούσε την συσχέτιση της δόσης του BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους με την ένταση των νεφροπαθειών. Δεν αναφέρθηκε κάποια συγκεκριμένη NOAEL.

Σε παράλληλη μελέτη [Kurokawa et al 1986b], πάλι βρωμικά χορηγήθηκαν μέσω του πόσιμου νερού σε F344 αρουραίους, σε χρονικά σταθμισμένες ημερήσιες δόσεις από 0 έως 21,3mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους, για 104 εβδομάδες. Μετά την 70^η εβδομάδα παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του σωματικού βάρους και θάνατοι στα αρσενικά στις ομάδες υψηλής έκθεσης (μεγάλες δόσεις), τα οποία μπορεί να οφείλονταν στην εκδήλωση καρκίνου. Στα αντίστοιχα θηλυκά των ομάδων υψηλής

έκθεσης παρατηρήθηκε σημαντική υποβάθμιση των αιματολογικών παραμέτρων. Οι παραπάνω παρατηρήσεις σχετικά με την κατάσταση των νεφρών επιβεβαιώθηκαν. Ούτε και αυτή η μελέτη κατέληξε σε κάποιο ποσοτικό NOAEL.

Σε αρσενικούς Wistar αρουραίους χορηγήθηκε δόση (περίπου) 30mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα για 15 μήνες [Nakano et al 1989]. Τα αποτελέσματα και εδώ αφορούσαν στο σωματικό βάρος (παρεμπόδιση αύξησής του) σε όλα τα άτομα καθώς και σειρά νεφροπαθειών. Η δόση αυτή ήταν και η μοναδική που διερευνήθηκε, οπότε και χαρακτηρίζεται ως LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) για τη συγκεκριμένη μελέτη.

Στην πιο σημαντική ίσως μελέτη που έχει γίνει στον τομέα αυτό [DeAngelo et al 1998], βρωμικό δια μέσου του πόσιμου νερού χορηγήθηκε σε αρσενικούς F344 αρουραίους σε δόσεις από 0 έως 28,7mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα, για 100 εβδομάδες. Χαμηλή επιβιωσιμότητα και σημαντική πτώση του σωματικού βάρους παρατηρήθηκε στα άτομα της ομάδας υψηλής έκθεσης μετά την 79^η εβδομάδα και μετά την 88^η εβδομάδα για τα άτομα της ομάδας αμέσως χαμηλότερης έκθεσης, φαινόμενα τα οποία αποδόθηκαν στην εμφάνιση καρκίνου. Σειρά μη νεοπλασιακών νεφροπαθειών επίσης παρατηρήθηκε. Συσχέτιση της δόσης του βρωμικού και της εκδήλωσης ουροθηλικής υπερπλασίας παρατηρήθηκε σε δόσεις μεγαλύτερες των 6,1mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα. Στη μελέτη αυτή προσδιορίστηκε NOAEL 1,1mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα σε σχέση με τις παρατηρηθείσες νεφροπάθειες. Σε συμπληρωματική μελέτη των ίδιων ερευνητών [DeAngelo et al 1998] σε αρσενικά B6C3F₁ ποντίκια, χορηγήθηκε στο πόσιμο νερό δόση από 0 έως 59,6mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα για 100 εβδομάδες. Δεν παρατηρήθηκε κάποια επιπλοκή στην υγεία ατόμων και κατά συνέπεια η NOAEL της μελέτης αυτής καθορίστηκε στα 59,6mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους.

Τέλος σε αντίστοιχη παλαιότερη μελέτη [Kurokawa et al 1986] σε θηλυκά ποντίκια B6C3F₁, πάλι καμία επιπλοκή δεν παρατηρήθηκε για δόσεις 0 έως 91,6mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα για 78 εβδομάδες περίοδο έκθεσης.

1.2.4. Επιπτώσεις στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή

Σε σχετική μελέτη [Wolf & Kaiser 1996] με χορήγηση βρωμικού διαμέσου του πόσιμου νερού σε αρουραίους Sprague-Dawley, προσδιορίστηκε ποσοτικά NOAEL 7,7mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα με οδηγό τις επιπτώσεις στην πυκνότητα του σπέρματος. Οι δόσεις στις οποίες χορηγήθηκε το βρωμικό ήταν από 0 έως 22mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα για περίοδο 35 ημερών. Σε μια ομάδα θηλυκών χορηγήθηκε βρωμικό από την 1^η έως την 34^η ημέρα για να γίνει μελέτη κατά τη σύλληψη και την κυοφορία. Σε μια άλλη ομάδα θηλυκών χορηγήθηκε από την 6^η μέρα κύησης έως την 1^η μετά τον τοκετό έτσι ώστε να μελετηθούν οι επιπτώσεις κατά την περίοδο αυτή. Μια ομάδα αρσενικών χωρίς καμία έκθεση σε βρωμικό συγκατοίκησε με τη δεύτερη ομάδα των θηλυκών για 5 ημέρες πριν την έναρξη χορήγησης έως την 34^η μέρα του πειράματος. Καμία επίπτωση δεν παρατηρήθηκε στην επιβιωσιμότητα των ενηλίκων ατόμων, στο βάρος των ζωτικών τους οργάνων και στην ιστοπαθολογία τους. Σε δόση 22mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα παρατηρήθηκε υποβάθμιση της σπερματικής πυκνότητας των αρσενικών.

Σε μελέτη που έγινε σε ποντίκια και αρουραίους με χορήγηση βρωμικών διαμέσου της τροφής – σε ψωμί, το αλεύρι του οποίου είχε υποστεί επεξεργασία με πρόσθετα που περιείχαν βρωμικό σε συγκέντρωση 15mg ανά κιλό – για 5 έως 8 γενιές, δεν φάνηκε κάποια επίπτωση στην επιβιωσιμότητα ή την αναπαραγωγική δράση των ατόμων [Kurokawa et al 1990]. Θα πρέπει να συνυπολογιστεί όμως ότι το βρωμικό ιόν στις συνθήκες παρασκευής του ψωμιού διασπάται προς βρωμιόν και άρα είναι αμφίβολο το κατά πόσο τα άτομα αυτά εκτέθηκαν σε βρωμικό σε οποιαδήποτε δόση.

1.2.5. Μετάλλαξιγένεση - Καρκινογένεση

Μετάλλαξη (mutagenicity) ταυτοποιείται κυρίως μέσω της δημιουργίας μικροπυρήνων (micronuclei). Μικροπυρήνας είναι η ονομασία που αποδίδεται στον μικρού μεγέθους πυρήνα που δημιουργείται όταν ένα χρωμόσωμα δεν ενσωματώνεται στο θυγατρικό πυρήνα που σχηματίζεται κατά την κυτταρική διαίρεση. Ο σχηματισμός μικροπυρήνα είναι σημάδι γενοτοξικών ανωμαλιών και

χρωμοσωματικής αστάθειας. Η δημιουργία μικροπυρήνων είναι μια κλασσική αντίδραση των καρκινικών κυττάρων.

Η γονιδιωματική καταστροφή (genomic damage) που προκαλεί η έκθεση σε βρωμικό ιόν έχει αποδειχθεί τόσο σε *in vitro* όσο και σε *in vivo* μελέτες. Για το λόγο αυτό το βρωμικό έχει χαρακτηριστεί ως μεταλλαξιογόνα (mutagenic) ουσία.

Όσον αφορά τις *in vitro* μελέτες, αυτές στις οποίες βασίζεται ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) προκειμένου να χαρακτηρίσει το βρωμικό ως μεταλλαξιογόνο είναι από τους [Ishidate et al 1984] και [Speit et al 1999]. Στην πρώτη το βρωμικό αποδείχθηκε μεταλλαξιογόνο (προκάλεσε χρωμοσωματικές ανωμαλίες) σε καλλιεργημένα ινοβλαστικά κύτταρα προερχόμενα από Κινεζικά χοιρίδια. Στη δεύτερη, μελετήθηκαν κύτταρα από ωοθήκες V79 Κινεζικών χοιριδίων. Μετά την έκθεση σε βρωμικό παρατηρήθηκε αύξηση στη συχνότητα εμφάνισης μικροπυρήνων, χρωμοσωματικών ανωμαλιών και διακοπών (breaks) στην αλυσίδα του DNA ενώ προκάλεσε μεταλλάξεις στο γονιδίωμα HPRT1 το οποίο δίνει οδηγίες για την παραγωγή του ενζύμου Hypoxanthine PhosphoRibosylTransferase. Το ένζυμο αυτό επιτρέπει στα κύτταρα να ανακυκλώσουν πουρίνες οι οποίες αποτελούν δομικό υλικό του DNA και του RNA.

Η μεταλλαξιογόνα δράση του βρωμικού έχει αποτυπωθεί και σε *in vivo* μελέτες. Οι [Fujie et al, 1988], διαπίστωσαν ότι ο αριθμός των ανωμαλιών σε κύτταρα στη φάση της μετάφασης (metaphase) αυξήθηκε σε Long-Evans αρουραίους μετά από χορήγηση βρωμικού καλίου από το στόμα. Οι [Hayashi et al, 1988], [Hayashi et al, 1989], [Nakajima et al, 1989] και [Awogi et al, 1992] αναφέρουν αύξηση του αριθμού των μικροπυρήνων σε MS/Ae και CD-1 ποντίκια στα οποία χορηγήθηκε βρωμικό είτε με διαπεριτοναϊκή ένεση είτε με καθετήρα. Οι [Sai et al, 1992] αναφέρουν αύξηση των μικροπυρήνων των δικτυοκυττάρων F344 αρουραίων στους οποίους χορηγήθηκαν διαπεριτοναϊκά (με ένεση) βρωμικά. Τέλος οι [Kasai et al, 1987] παρατήρησαν καταστροφή του DNA (μέσω της αύξησης των επιπέδων της 8-υδροξυ-δεοξυγκουανωσίνης) σε αρουραίους στους οποίους χορηγήθηκε βρωμικό κάλιο από το στόμα.

Οι βασικές μελέτες που αφορούν στην καρκινογένεση από έκθεση στο βρωμικό ιόν έχουν ήδη παρουσιαστεί στην Παράγραφο 1.11.2.3. Εκεί παρουσιάστηκαν συμπεράσματα που αφορούσαν κυρίως άλλες παθήσεις, παρ' όλα αυτά βασική αιτία της καρκινογένεσης είναι η μακροχρόνια έκθεση στην καρκινογόνο ουσία. Τα κύρια συμπεράσματα προέρχονται από έρευνα σε F344 αρουραίους.

Οι [Kurokawa et al, 1983], παρατήρησαν ότι υπήρξε στατιστικά σημαντική αύξηση των όγκων στα νεφρά (αδενώματα και αδενοκαρκινώματα) τόσο σε αρσενικά όσο και σε θηλυκά άτομα. Περιτοναϊκά μεσοθηλιώματα παρατηρήθηκαν σε αρσενικά άτομα όλων των ομάδων παρατήρησης. Με βάση αυτά τα ευρήματα, οι ερευνητές κατέληξαν ότι το βρωμικό ιόν είναι καρκινογόνος ουσία τόσο για τους αρσενικούς όσο και για τους θηλυκούς F344 αρουραίους.

Οι [Kurokawa et al, 1986a], παρατήρησαν ότι η συχνότητα εκδήλωσης όγκου στα νεφρά όλων των ατόμων (αρσενικών και θηλυκών όλων των ομάδων έκθεσης) αυξάνεται με την αύξηση της δόσης βρωμικών στο πόσιμο νερό ενώ στα αρσενικά αυξήθηκε αρκετά και η συχνότητα εμφάνισης περιτοναϊκών μεσοθηλιωμάτων. Στα θηλυκά ποντίκια B6C3F₁, δεν παρατηρήθηκε αύξηση στη συχνότητα εκδήλωσης καρκίνων (με βάση ιστολογικές εξετάσεις που έγιναν σε διάφορα άτομα την εβδομάδα 104 του πειράματος) σε σύγκριση με τα άτομα στα οποία δεν χορηγήθηκε βρωμικό. Οι ερευνητές κατέληξαν ότι το βρωμικό δεν είναι καρκινογόνο στα θηλυκά ποντίκια.

Οι [Kurokawa et al, 1986b], παρατήρησαν αύξηση στη συχνότητα εκδήλωσης καρκίνου (αδενώματα και καρκινώματα) σε αρσενικούς F344 αρουραίους η οποία αυξάνεται με την αύξηση της δόσης. Η αύξηση αυτή βρέθηκε στατιστικά σημαντική σε δόση $\geq 5,6\text{mg BrO}_3^-$ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα. Η συχνότητα εκδήλωσης δυσπλασικών εστιών στα νεφρά (οι οποίες θεωρούνται προπομποί της νεοπλασίας) επίσης αυξήθηκε και έγινε στατιστικά σημαντική σε δόση $\geq 1,3\text{mg BrO}_3^-$ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα. Τα περιστατικά εκδήλωσης καρκίνου στον θυρεοειδή αδένα και εμφάνισης περιτοναϊκών μεσοθηλιωμάτων, παρατηρήθηκαν

μόνο σε άτομα των υψηλών ομάδων έκθεσης (12 και 336mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα).

Οι [Kurokawa et al 1987], παρατήρησαν την πορεία εκδήλωσης καρκινικών συμπτωμάτων σε F344 αρσενικούς αρουραίους στους οποίους χορηγήθηκε βρωμικό σε διάφορες δόσεις στο πόσιμο νερό. Άτομα θανατώθηκαν την 13^η, 26^η, 39^η, 52^η και 104^η εβδομάδα του πειράματος. Δυσπλασικές εστίες και νεφρικά αδενώματα παρατηρήθηκαν σε άτομα μετά την 26^η εβδομάδα χωρίς όμως το εύρημα να αποδειχθεί στατιστικά σημαντικό, πράγμα που συνέβη μετά από 52 εβδομάδες. Στο τέλος του πειράματος καταγράφηκαν αδενώματα στο 30% του πληθυσμού και αδενοκαρκινώματα στο 15%. Ταυτόχρονη εκδήλωση αδενωμάτων και αδενοκαρκινωμάτων του θυρεοειδούς εμφάνισε το 35% του πληθυσμού. Οι ερευνητές κατέληξαν ότι ο ελάχιστον χρόνος ανάπτυξης αδενωμάτων στα νεφρά είναι 26 εβδομάδες. Στην ίδια μελέτη διερευνήθηκε επίσης η ελάχιστη περίοδος έκθεσης και η συνολική δόση βρωμικού που είναι απαραίτητη ώστε να εκδηλωθεί καρκίνος στα νεφρά των F344 αρουραίων. Οι ερευνητές κατέληξαν ότι η ελάχιστη περίοδος έκθεσης και η συνολική δόση είναι 13 εβδομάδες και 3,1mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους αντίστοιχα.

Οι [De Angelo et al 1998], παρατήρησαν ότι σε αρσενικούς αρουραίους που χορηγήθηκε βρωμικό δια μέσου του πόσιμου νερού υπήρξε στατιστικά σημαντική συσχέτιση της δόσης του βρωμικού με την αύξηση της συχνότητας ταυτόχρονης εκδήλωσης νεφρικών αδενωμάτων και καρκινωμάτων (το πείραμα περιελάμβανε μόνο τελική και όχι κατά περιόδους θυσία των ατόμων). Σημαντική επίσης υπήρξε η αύξηση της συχνότητας εκδήλωσης (σε σχέση πάντα με τη δόση) αδενωμάτων και καρκινωμάτων του θυρεοειδούς αδένου και εμφάνισης μεσοθηλιωμάτων. Καρκίνος στα νεφρά και μεσοθηλιώματα εμφανίστηκαν μετά από 52 εβδομάδες ενώ όγκοι στον θυρεοειδή αδένου μετά από 26 εβδομάδες. Κάτω από (περίπου) τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στην ταυτόχρονη εκδήλωση αδενωμάτων και καρκινωμάτων σε αρσενικά B6C3F₁ ποντίκια σε δόση $\geq 6,9$ mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα αλλά δεν σημειώθηκε μεταβολή στη συχνότητα

των συμπτωμάτων σε άτομα που δέχθηκαν πολύ μεγαλύτερες δόσεις (32,5 και 59,6mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα).

Οι [Matsushima et al, 1986] δεν παρατήρησαν εκδήλωση καρκίνου σε αρσενικά ή θηλυκά νεογέννητα ICR ποντίκια και F344 αρουραίους μετά από χορήγηση μιας και μόνης δόσης βρωμικού καλίου 24 ώρες μετά τη γέννηση. Οι [Kurata et al, 1992] επίσης δεν παρατήρησαν κάποια καρκινική δράση σε αρσενικούς F344 αρουραίους στους οποίους χορηγήθηκε εφάπαξ δόση 231mg BrO₃⁻ ανά kg σωματικού βάρους με χρήση καθετήρα και εν συνεχεία ποσότητα βαρβιτάλης νατρίου (η θυσία έγινε μετά από 104 εβδομάδες).

Τα γενικά συμπεράσματα είναι ότι οι αρσενικοί αρουραίοι είναι πιο ευαίσθητοι από τους θηλυκούς στην εμφάνιση καρκινωμάτων στα νεφρά, στο θυρεοειδή και στο περιτόναιο. Στα θηλυκά άτομα ο κίνδυνος εστιάζεται μόνο στα νεφρά και είναι γενικά αποδεκτό ότι η συχνότητα εμφάνισης σχετίζεται με τη δόση του βρωμικού που λαμβάνεται. Τα ευρήματα αυτών των βιο-πειραμάτων είναι αρκετά ώστε να χαρακτηριστεί το βρωμικό ως πιθανή (potential) καρκινογόνος ουσία και για τον άνθρωπο.

2. ΤΟ ΒΡΩΜΙΚΟ ΙΟΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Το βρωμικό ιόν έχει έντονα προσελκύσει την προσοχή τόσο των αρχών όσο και της επιστημονικής κοινότητας λόγω της πιθανής ύπαρξής του στο πόσιμο νερό ως παραπροϊόν απολύμανσης του (Disinfection By Product – DBP) με χλώριο, που είναι και ο πλέον κοινός τρόπος. Στο ψυκτικό νερό, αν και η πιθανότητα εμφάνισής του είναι μεγαλύτερη, η έρευνα είναι σε πολύ πρώιμα στάδια. Για την πανίδα, όπου το βρωμικό είναι αποδεδειγμένα καρκινογόνο, ο κίνδυνος είναι σοβαρός από τη στιγμή που νερό θα απομακρυνθεί από το κύκλωμα για να κρατηθεί σε ελεγχόμενα επίπεδα η συμπίκνωση στον ψυκτικό πύργο. Η είσοδος σε φυσικούς αποδέκτες από τους οποίους υδρεύονται ζώα και φυτά οδηγεί στην είσοδό του στην τροφική αλυσίδα.

Η πιθανή ύπαρξη βρωμικών στο πόσιμο νερό και η πολύ αυστηρή νομοθεσία που το περιβάλλει, έχει οδηγήσει στη σημαντική εξέλιξη των μεθόδων προσδιορισμού του ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

2.1. Βρωμικό ιόν στο πόσιμο νερό

Η πιθανή ύπαρξη BrO_3^- στο πόσιμο νερό είναι μια από τις κύριες οδούς εισόδου του στον ανθρώπινο οργανισμό. Το BrO_3^- μπορεί να βρεθεί στο νερό με δύο (κυρίως) τρόπους:

- Από την απολύμανση του πόσιμου νερού, που ήδη περιέχει ποσότητα Br^- , με όζον.
- Από ύπαρξη BrO_3^- σε διάλυμα NaOCl που έχει παραχθεί με ηλεκτρόλυση άλμης (πυκνού διαλύματος NaCl).

2.1.1. Οξονισμός πόσιμου νερού που περιέχει Br^-

Το O_3 , ως πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο, χρησιμοποιείται ευρέως για απολυμαντικούς σκοπούς. Η βασική οδός μέσω της οποίας το O_3 οξειδώνει το Br^- προς BrO_3^- ,

περιλαμβάνει 4 βασικά βήματα και φαίνεται παρακάτω [Antoniou & Andersen, 2012] (Εξισώσεις 2.1):

1. Αρχικά το O_3 οξειδώνει το Br^- προς OBr^- : $Br^- + O_3 \rightarrow OBr^- + O_2$
2. Το OBr^- οξειδώνεται από την ρίζα OH^\bullet προς την αντίστοιχη ρίζα:

$$OBr^- \xrightarrow{OH^\bullet} OBr^\bullet$$
3. Η ρίζα OBr^\bullet ταυτόχρονα ανάγεται και οξειδώνεται (disproportionation reaction) προς OBr^- και BrO_2^- : $2OBr^\bullet \rightarrow OBr^- + BrO_2^-$
4. Το βρωμιώδες ιόν (BrO_2^-) οξειδώνεται από το O_3 προς BrO_3^- :
 $BrO_2^- + O_3 \rightarrow BrO_3^- + O_2$.

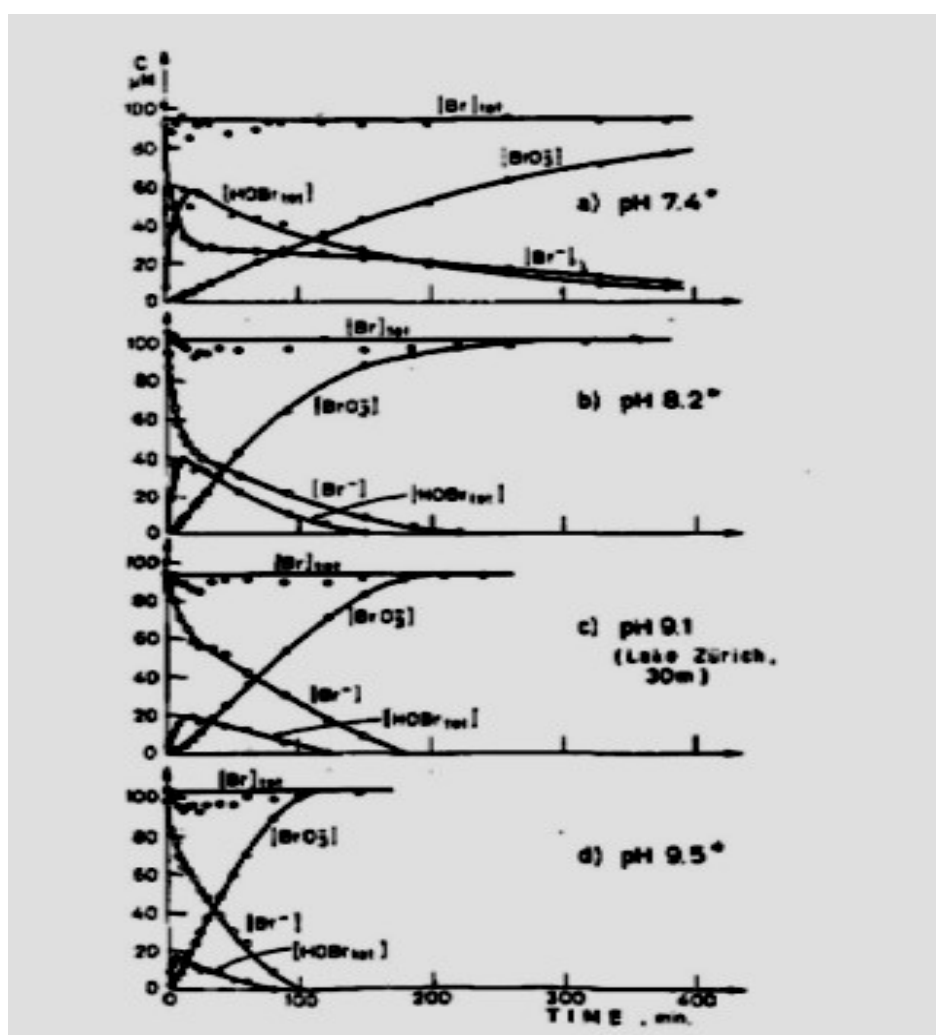
Δευτερεύων μηχανισμός ο οποίος επίσης μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή BrO_3^- περιλαμβάνει αντιδράσεις ριζών ως εξής (Εξισώσεις 2.2):

1. $Br^- \xrightarrow{OH^\bullet} Br^\bullet$
2. $Br^\bullet + O_3 \rightarrow OBr^\bullet + O_2$
3. $2OBr^\bullet \rightarrow OBr^- + BrO_2^-$
4. $BrO_2^- + O_3 \rightarrow BrO_3^- + O_2$.

Στο Σχήμα 2.1 φαίνονται οι διάφορες μορφές (species) του βρωμίου (bromine) ανάλογα με το pH όπου λαμβάνει χώρα ο οζονισμός του νερού [Haag & Hoigne, 1983]. Τα βασικά συμπεράσματα είναι τα εξής:

- Οι βασικές μορφές του βρωμίου που ανιχνεύονται αναλυτικά είναι το $[Br^-]$, το $[HOBr]$ και το $[BrO_3^-]$ των οποίων το άθροισμα είναι σταθερό ανεξάρτητα από το pH. Αυτό σημαίνει ότι άλλες μορφές του βρωμίου δεν ανιχνεύονται σε αξιοσημείωτες ποσότητες.
- Το σύνολο του $[Br^-]$ που υπάρχει θα γίνει τελικά BrO_3^- .
- Όσο χαμηλότερο είναι το pH τόσο πιο αργή είναι η οξείδωση του $[Br^-]$ προς $[BrO_3^-]$. Ο λόγος είναι ότι η ισορροπία $HOBr/OBr^-$ μετατοπίζεται προς το $HOBr$ το οποίο δεν λαμβάνει μέρος άμεσα στις παραπάνω αντιδράσεις.

- Το σύστημα συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο ανεξάρτητα αν το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις (νερό) είναι υπερκάθαρο (εργαστηριακές συνθήκες) ή φυσικό (Διάγραμμα 2.1, c).
- Σε συνθήκες επεξεργασίας του πόσιμου νερού (pH ~7,0) η συγκέντρωση του $[\text{BrO}_3^-]$ προσεγγίζεται ασυμπτωτικά. Σε υψηλότερα pH, η οξείδωση του Br^- από το O_3 περιορίζεται από την επίδραση της ρίζας $\text{OH}\cdot$ (δευτερεύον μηχανισμός που περιγράφεται παραπάνω), πράγμα το οποίο κάνει την οξείδωση σαφώς γρηγορότερη.

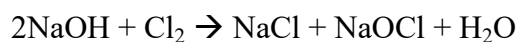


Σχήμα 2.1: Ισορροπία των $[\text{Br}^-]$, $[\text{HOBr}]$ και $[\text{BrO}_3^-]$ σε διάφορα pH σε συνάρτηση με το χρόνο. (Πηγή Haag & Hoigne, 1983, Environ Sci Technol)

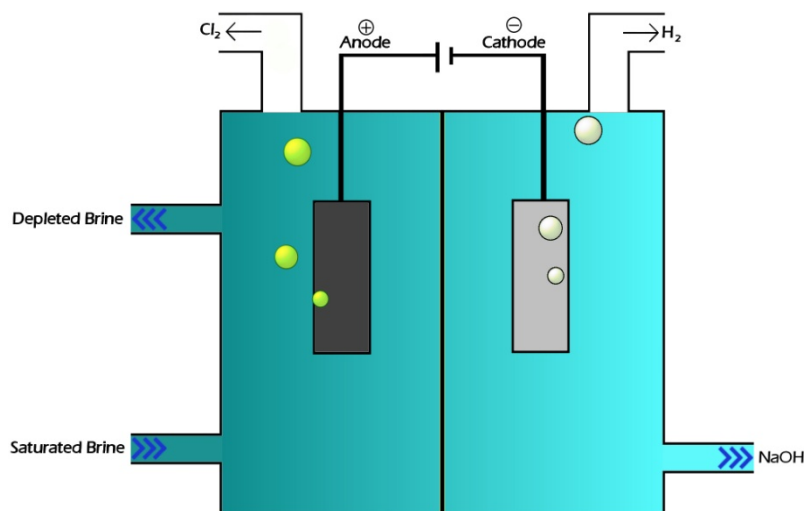
2.1.2. BrO_3^- σε απολυμαντικό διάλυμα $NaOCl$

Η χλωρίωση του πόσιμου νερού είναι από τις βασικές μεθόδους απολύμανσής του, πολύ παλιότερη, απλούστερη και φθηνότερη στην εφαρμογή από τον οζονισμό που περιγράφεται παραπάνω. Αν και υπάρχουν διάφοροι τρόποι χλωρίωσης του νερού (με αέριο Cl_2 , ClO_2 κλπ) ο κλασικότερος είναι με την προσθήκη διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου (bleach). Το υποχλωριώδες νάτριο μπορεί να παραχθεί με διάφορους τρόπους. Ο πλέον διαδεδομένος είναι η ηλεκτρόλυση πυκνού διαλύματος $NaCl$ (chloralkali method) σε διάταξη που ονομάζεται ηλεκτρολυτικό κελί μεμβράνης. Στην Εικόνα 2.1, φαίνεται η αρχή λειτουργίας μιας τέτοιας διάταξης.

Από την ηλεκτρόλυση, στην άνοδο παράγεται αέριο Cl_2 ενώ στην κάθοδο H_2 και $NaOH$. Φέρνοντας σε επαφή το αέριο χλώριο με το $NaOH$ παράγεται υποχλωριώδες νάτριο ως εξής (Εξίσωση 2.3):

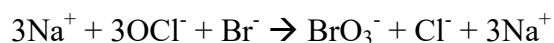


Πάνω από τους $60^\circ C$ η αντίδραση οδηγεί προς την παραγωγή ClO_3^- που είναι ανεπιθύμητο (Εξίσωση 2.4):



Εικόνα 2.1: Ηλεκτρολυτικό κελί μεμβράνης για ηλεκτρόλυση άλμης (brine)

Το βρωμίδιο υπάρχει σχεδόν πάντα ως έκδοχο στο στερεό NaCl και οξειδώνεται από το OCl⁻ προς βρωμικό [The Chlorine Institute, 1999] (Εξίσωση 2.5):



Σε χαρακτηριστικές μελέτες που έχουν γίνει [Weinberg et al, 2003] έχουν βρεθεί διαλύματα NaOCl παραχθέντα με αυτόν τον τρόπο να περιέχουν BrO₃⁻ από 0,135 mg/L έως 104,6mg/L, με διάμεση τιμή τα 26,9mg/L. Πρέπει να σημειωθεί πάντως ότι τα διαλύματα υποχλωριώδους νατρίου που παράγονται στο πεδίο (in situ) είναι κατά πολύ αραιότερα σε (ισοδύναμο) χλώριο από αυτά που αγοράζονται στο εμπόριο τα οποία έχουν υποστεί συμπύκνωση. Αντίστοιχα τα βρωμικά που ενυπάρχουν σε αραιότερα διαλύματα αναμένονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

2.2. Βρωμικό ιόν στο ψυκτικό νερό

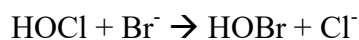
Όχι όλοι οι τρόποι απολύμανσης του ψυκτικού νερού μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία βρωμικών. Οι πιθανές μέθοδοι απολύμανσης που μπορεί να έχουν αυτό το αποτέλεσμα είναι η χλωρίωση/οζόνωση – εφόσον το ψυκτικό νερό περιέχει βρωμιόντα – και η βρωμίωση. Σε όλες τις περιπτώσεις η βασική οδός (pathway) δημιουργίας βρωμικών είναι η αποσύνθεση (decay) του υποβρωμιώδους HOBr/OBr⁻.

Η οζόνωση, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω μπορεί να έχει ως παρενέργεια τη δημιουργία βρωμικών στο πόσιμο νερό, δεν είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σε ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα λόγω της πτητικότητας του όζοντος και της απομάκρυνσής του στον πύργο ψύξης.

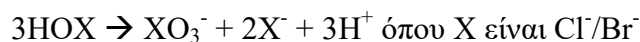
2.2.1. Χλωρίωση ψυκτικού νερού υπό την παρουσία Br⁻

Στην περίπτωση αυτή το Br⁻ εισέρχεται στο ψυκτικό κύκλωμα μέσω του συμπληρωματικού νερού. Λόγω της συμπύκνωσης που το ψυκτικό νερό υφίσταται στον πύργο η συγκέντρωση του Br⁻ αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση του βαθμού

συμπύκνωσης. Η χλωρίωση του ψυκτικού νερού οδηγεί στην παραγωγή HOBr κατά την αντίδραση (Εξίσωση 2.6):

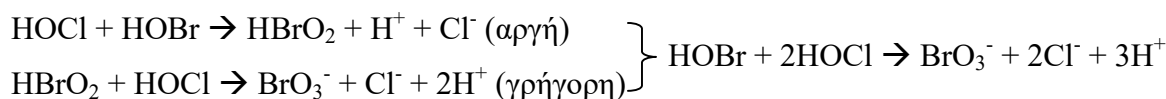
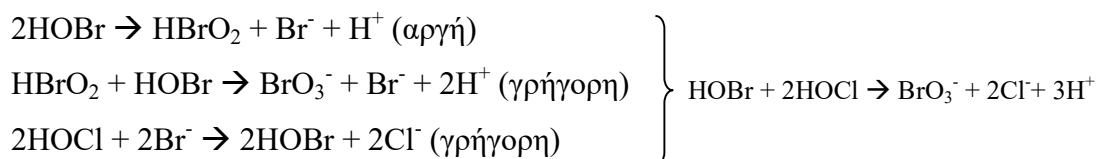
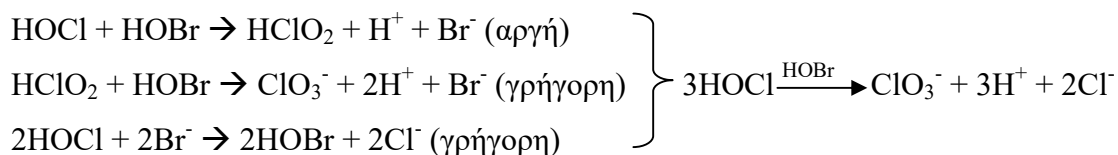


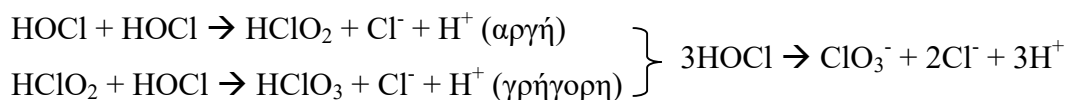
Δεδομένου ότι και τα δυο υποαλογονώδη (hypohalites – υποχλωριώδες/ υποβρωμιώδες) ενυπάρχουν, η τελική τους αποδόμηση θα οδηγήσει στα αντίστοιχα αλογονικά (halates - χλωρικά/βρωμικά) κατά την (γενική) αντίδραση (Εξίσωση 2.7):



Η αντίδραση του [HOCl] με το [Br⁻] έχει μελετηθεί εκτενώς και υπάρχει διαφορετική προσέγγιση για το αν λαμβάνει χώρα απευθείας αντίδραση του HOCl και του HOBr [Lewin & Avrahami 1955] ή όχι [Margerum & Huff Hartz, 2002]. Οι δεύτεροι υποστηρίζουν ότι η αποσύνθεση του HOCl καταλύεται από άλλες ενώσεις του βρωμίου αλλά όχι από το HOBr. Αμφότερες οι προσεγγίσεις σε κάθε περίπτωση συμφωνούν ότι ο ρυθμός αποσύνθεσης του HOCl είναι κατά πολύ ταχύτερος κατά την παρουσία του HOBr παρά εν τη απουσία του. Οι [Lewin & Avrahami 1955] αναφέρουν ότι υπό την παρουσία του HOBr, ο χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης του HOCl είναι μικρότερος κατά τρεις τάξεις μεγέθους.

Ο μηχανισμός που προτείνουν οι [Lewin & Avrahami 1955] είναι ο ακόλουθος (Εξισώσεις 2.8):





Η αυτό-αποσύνθεση (χωρίς καταλύτη) του HOCl είναι πολύ αργή και αναφέρεται μόνο για πληρότητα.

Σε αντίθεση με την αποσύνθεση του υποχλωριώδους που επιταχύνεται σημαντικά υπό την παρουσία του υποβρωμιώδους, το αντίθετο δεν φαίνεται να ισχύει. Ο χρόνος ημιζωής του υποβρωμιώδους είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του υποχλωριώδους. Στο εύρος του pH που αφορά το ψυκτικό νερό (7-10), το παραπάνω σύστημα αντιδράσεων αποδίδει ταχύτερα όσο το pH είναι μικρότερο (πλησιέστερα στο 7).

Όσον αφορά τη δημιουργία του BrO_3^- , αυτή μπορεί να συντελεστεί είτε από αυτό-αποσύνθεση του HOBr είτε από το σύστημα HOCl/HOBr. Είτε στη μια είτε στην άλλη περίπτωση, ενδιάμεσο στάδιο είναι η δημιουργία του HBrO_2 που είναι και το βήμα που καθορίζει τη συνολική ταχύτητα του συστήματος των αντιδράσεων, όντας το πιο αργό. Η δημιουργία του BrO_3^- σύμφωνα με τους [Lewin & Avrahami 1955] ευνοείται περισσότερο από την οξειδωση του HOBr από το HOCl σε σχέση με την αυτό-αποσύνθεση του HOBr. Σε κάθε περίπτωση ευνοείται αποφασιστικά με την προσέγγιση του pH στο 7. Στα πλαίσια της ίδιας έρευνας διερευνήθηκε η επίδραση που έχει η αύξηση του Cl^- στο σύστημα HOCl/HOBr. Το Cl^- είναι μια κρίσιμη παράμετρος που ελέγχεται εντατικά στα πλαίσια προγραμμάτων επεξεργασίας του ψυκτικού νερού καθώς η αύξηση της συγκέντρωσής του, ένεκα της συμπύκνωσης στον ψυκτικό πύργο, είναι σημαντική και οδηγεί στην αύξηση της διαβρωτικότητας του ψυκτικού νερού. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Cl^- επιταχύνει την αποσύνθεση του HOCl δεν έχει όμως επίδραση στην αποσύνθεση του HOBr.

Σε ανάλογη μελέτη οι [Margerum & Huff Hartz, 2002] προτείνουν το μηχανισμό που δίδεται στον παρακάτω Πίνακα 2.1:

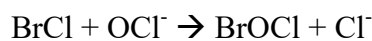
Πίνακας 2.1: Αποδόμηση του HOCl υπό την παρουσία Br⁻.

| ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ | ΣΤΑΘΕΡΑ | ΑΝΑΦΟΡΑ |
|---|--|-----------------------------|
| $\text{HOCl} + \text{Br}^- \xrightarrow{k1} \text{BrCl} + \text{OH}^-$ | $1,55 \times 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Kumar & Margerum, 1987 |
| $\text{HOCl} + \text{Br}^- \xleftarrow{k1'} \text{BrCl} + \text{OH}^-$ | $5,2 \times 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Liu & Margerum, 2001 |
| $\text{BrCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k2} \text{HOBr} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ | $3,0 \times 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Liu & Margerum 2001 |
| $\text{BrCl} + \text{H}_2\text{O} \xleftarrow{k2'} \text{HOBr} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ | $2,3 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | |
| $\text{BrCl} + \text{OCl}^- \xrightarrow{k3} \text{BrOCl} + \text{Cl}^-$ | $k3 > 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Margerum & Huff Hartz, 2002 |
| $\text{HOBr} + \text{HOBr} \xrightarrow{k4} \text{BrO}_2^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+$ | $2 \times 10^{-3} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Beckwith & Margerum, 1997 |
| $\text{BrOCl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OCl}^- \xrightarrow{k5} \text{ClO}_2^- + \text{Br}^- + \text{H}^+$ HOCl | $k5 > 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Margerum & Huff Hartz, 2002 |
| $\text{BrCl} + \text{OBr}^- \xrightarrow{k6} \text{BrOBr} + \text{Cl}^-$ | $k6 > 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Margerum & Huff Hartz, 2002 |
| $\text{BrOCl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OBr}^- \xrightarrow{k7} \text{BrO}_2^- + \text{Br}^- + \text{H}^+$ HOCl | $k7 > 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Margerum & Huff Hartz, 2002 |
| $\text{BrOBr} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OX}^- \xrightarrow{k8} \text{XO}_2^- + \text{Br}^- + \text{H}^+$ HOBr | $k8 > 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Margerum & Huff Hartz, 2002 |
| $\text{HOBr} + \text{ClO}_2^- \xrightarrow{k9} \text{BrO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ | $\sim 97,0 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Furman & Margerum, 1998 |
| $\text{HOCl} + \text{BrO}_2^- \xrightarrow{k10} \text{ClO}_3^- + \text{Br}^- + \text{H}^+$ | $17,0 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Perrone 1999 |

Η αποδόμηση του HOCl είναι πρώτης τάξεως αντίδραση ενώ η αντίστοιχη του HOBr δευτέρας. Η αποδόμηση του HOCl είναι ταχύτερη και δεν έχει καμία αλληλεπίδραση με το παραγόμενο HOBr. Η διαπίστωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του HOBr δεν παραμένει σταθερή, άρα το HOBr δεν μπορεί να είναι

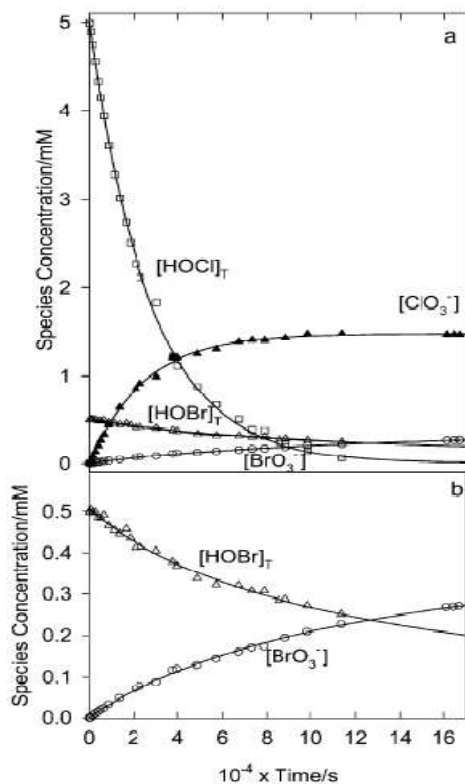
καταλύτης. Παρ' όλα αυτά η αποδόμηση του HOCl επηρεάζεται από τη συνολική συγκέντρωση των ενώσεων του Br. Οι [Margerum & Huff Hartz, 2002] καταλήγουν συνεπώς ότι άλλες ενώσεις του Br είναι αυτές που επηρεάζουν την αποσύνθεση του HOCl. Πιο συγκεκριμένα η εκκίνηση της σειράς των αντιδράσεων είναι η αντίδραση του HOCl με το Br⁻ προς παραγωγή χλωρο-βρωμίου (BrCl), το βρωμίου δηλαδή μεταπηδά στην οξειδωτική βαθμίδα +1 μεταβαλλόμενο σε κατιόν.

Το BrCl είναι πολύ ενεργή ουσία και είτε υδρολύεται προς HOBr (επιστρέφοντας το Br⁻ στην οξειδωτική βαθμίδα -1) είτε αντιδρά με το OCl⁻ προς υποχλωριώδες βρωμίο (BrOCl) όπου το βρωμίου συμπεριφέρεται πάλι ως κατιόν (οξειδωτική βαθμίδα +1). Το BrOCl είναι γνωστό αέριο [Burkholder et al, 2000]. Η αντίδραση (Εξίσωση 2.9)



είναι στην πραγματικότητα μεταφορά κατιόντος (cation transfer) με παράλληλη αποδέσμευση ενός χλωριόντος. Το ένυδρο BrOCl στη συνέχεια αντιδρά είτε με το OCl⁻ είτε με το OBr⁻ προς το αντίστοιχο XO₂⁻ το οποίο είναι το τελευταίο βήμα πριν τη δημιουργία XO₃⁻ (όπου X: Br/Cl). Ο μηχανισμός μεταφοράς κατιόντος είναι ίδιος και στη περίπτωση που το BrCl αντιδράσει με OBr⁻ προς δημιουργία BrOBr.

Η κινητική του συστήματος HOCl/Br δίδεται στο Σχήμα 2.2:



Σχήμα 2.2: Κινητική του συστήματος HOCl/Br (τα ενδιάμεσα προϊόντα πριν το τελικό σχηματισμό XO_3^- παραλείπονται). Συνθήκες αντίδρασης $[\text{HOCl}]_T$ 5,03mM, $[\text{Br}]_T$ 0,508mM, $T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,0$. Η αποσύνθεση του HOCl και ο σχηματισμός του ClO_3^- είναι πρώτης τάξης αντιδράσεις. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις που αφορούν το σύστημα HOBr/ BrO_3^- είναι δεύτερης τάξης. (Πηγή Margerum & Huff Hartz, 2002, *J Environ Monitor*)

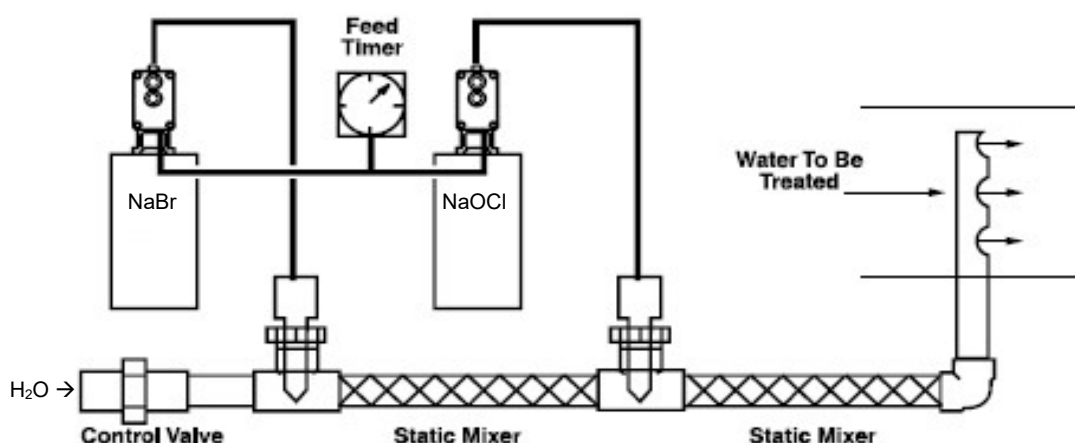
Το HOBr αποσυντίθεται μόνο του εκτός και αν η παρουσία του HOCl είναι ισχυρή. ClO_3^- και BrO_3^- σχηματίζονται από τις (γρήγορες) αντιδράσεις του HOCl με το BrO_2^- και του HOBr με το ClO_2^- . Υπο την παρουσία HOCl, το HOBr αντιδρά στοιχειομετρικά προς BrO_3^- σε εναλογία 1:1. Η τελικές παραγόμενες ποσότητες ClO_3^- και BrO_3^- εξαρτώνται από το pH με τη γενική παραδοχή να είναι ότι σε μεγαλύτερα pH ευνοείται η παραγωγή BrO_3^- και σε χαμηλότερα η παραγωγή ClO_3^- . Σε κάθε περίπτωση η συνολική παρούσα ποσότητα αλογονικού (halite) είναι σταθερή. Σύμφωνα με την εν θέματι μελέτη, σε φυσικά νερά (όπως το ψυκτικό) όπου η ρυθμιστική ικανότητα εξαρτάται από την παρουσία ανθρακικών, η αποσύνθεση του HOBr ευνοείται σε χαμηλότερα pH, για το λόγο αυτό η αύξηση του pH του προγράμματος επεξεργασίας μπορεί να περιορίσει την παρουσία BrO_3^- .

2.2.2. Βρωμίωση

Σε πολλές περιπτώσεις στην πράξη, οι λειτουργοί των ψυκτικών κυκλωμάτων προτιμούν να διατηρούν το pH του ψυκτικού νερού σε ελαφρά αλκαλικές τιμές προκειμένου να είναι όσο το δυνατό λιγότερο επιθετικό στον μεταλλικό εξοπλισμό με τον οποίο έρχεται σε επαφή. Πέραν αυτού με την αύξηση του βαθμού συμπύκνωσης,

λόγω της εξάτμισης στον ψυκτικό πύργο, το pH του νερού τείνει ούτως ή άλλως να αποκτά αλκαλικό προφίλ λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης της αλκαλικότητας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η βιοκτόνα δράση του HOCl περιορίζεται καθώς αυξάνεται το pH και η ισορροπία HOCl/OCl⁻ μετατοπίζεται προς το πολύ ασθενέστερο υποχλωριώδες ιόν. Στην περίπτωση αυτή προτιμάται από πολλούς λειτουργούς η χρήση βρωμίου (Br₂) με τη μορφή HOBr/OBr⁻. Το βρώμιο παράγεται επί τόπου με την ανάμιξη βιομηχανικών διαλυμάτων υποχλωριώδους νατρίου και βρωμιούχου νατρίου, είτε ως έχουν είτε μετά από αραίωση (με την παράλληλη χρήση νερού συνοδείας).

Μια διάταξη παραγωγής και δοσιμέτρησης βρωμίου από NaOCl και NaBr, δίδεται στην Εικόνα 2.2:



Εικόνα 2.2: Διάταξη παραγωγής και δοσιμέτρησης βρωμίου (HOBr/OBr⁻) (Πηγή www.wateradditives.com)

Στη βιομηχανική πρακτική χρησιμοποιούνται πυκνά διαλύματα NaOCl (περιεκτικότητας 12,5% κ.β. σε Cl₂) και NaBr (περιεκτικότητας 40% κ.β.) σε αναλογία 5:1. Στοιχειομετρικά αυτό συνεπάγεται ελαφρά περίσσεια χλωρίου προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η αντίδραση αντικατάστασης:



θα προχωρήσει μέχρι πλήρους μετατροπής του OCl^- σε OBr^- . Αν τα διαλύματα του υποχλωριώδους νατρίου και του βρωμιούχου νατρίου έρθουν σε επαφή αναρραίωτα τότε το pH στο οποίο θα λάβει χώρα η αντίδραση θα είναι 12,5-13,0. Αν λάβει χώρα αραιώση (όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2.), το pH αναμένεται να είναι 1,0-1,5 μονάδα χαμηλότερο. Βρωμικό ιόν είναι δυνατό να σχηματιστεί σε δυο σημεία:

- Στη διαδρομή προς το ψυκτικό κύκλωμα.
- Εντός του ψυκτικού κυκλώματος

Στη διαδρομή προς το ψυκτικό κύκλωμα οι σειρές των αντιδράσεων που περιγράφονται τόσο από τους [Lewin & Avrahami 1955] όσο και από τους [Margerum & Huff Hartz, 2002] επιταχύνονται ραγδαία λόγω των πολύ υψηλών συγκεντρώσεων των αντιδρόντων και του υψηλού pH (είτε λαμβάνει χώρα αραιώση είτε όχι). Ο χρόνος επαφής των διαλυμάτων εξαρτάται στην πράξη από την απόσταση του μίκτη των διαλυμάτων από το ψυκτικό κύκλωμα (όσο μεγαλύτερη τόσο μεγαλύτερος και ο χρόνος επαφής). Δεν υπάρχει μέχρι στιγμής ερευνητική δουλειά σχετική με τη διερεύνηση των αντιδράσεων μεταξύ τόσο πυκνών διαλυμάτων OCl^- και Br^- και συνεπώς δεν είναι ξεκάθαρο το ύψος της συγκέντρωσης του BrO_3^- που αναμένεται να παραχθεί.

Εντός του ψυκτικού κυκλώματος το βρωμικό ιόν δημιουργείται ως προϊόν της αποσύνθεσης του υποβρωμιώδους οξέος (συνήθως υπο την παρουσία υποχλωριώδους οξέος το οποίο όπως προαναφέρθηκε εφαρμόζεται σε περίσσεια). Η δόση του Br_2 (ως υποβρωμιώδες) που εφαρμόζεται εξαρτάται από την απαίτηση του νερού σε βρώμιο. Ως «απαίτηση του νερού σε βρώμιο» (ή γενικότερα σε οξειδωτικό μικροβιοκτόνο) είναι η δόση του βρωμίου που πρέπει να εφαρμοστεί έτσι ώστε να οξειδωθούν όλες οι αναγωγικές ουσίες που το (ψυκτικό) νερό περιέχει. Η δόση όμως που τελικά εφαρμόζεται περιλαμβάνει και μια περίσσεια βρωμίου η οποία ανάλογα με την επιθετικότητα του σχήματος αντιμικροβιακής προστασίας που εφαρμόζεται είναι στην πράξη 1-5mg/L. Δεδομένου ότι το HOBr όταν οξειδώσει, το ίδιο αναγεται προς Br^- , είναι η εφαρμοζόμενη περίσσεια αυτή που θα δώσει BrO_3^- μέσω των μηχανισμών που ήδη έχουν περιγραφεί.

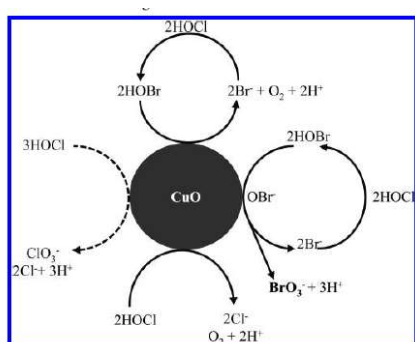
2.3. Παράγοντες που ευνοούν την δημιουργία BrO_3^- στο ψυκτικό νερό

Πέραν των παραπάνω αντιδράσεων μεταξύ των κύριων χημικών παραγόντων που οδηγούν στη δημιουργία βρωμικού στο ψυκτικό νερό, υπάρχουν και συνθήκες εγγενείς στο ψυκτικό κύκλωμα οι οποίες επίσης παίζουν ρόλο. Βασικότερες εξ αυτών είναι οι εξής:

- Παρουσία CuO
- Παρουσία NiO
- Ηλιακό φως

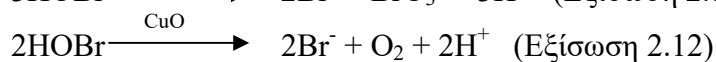
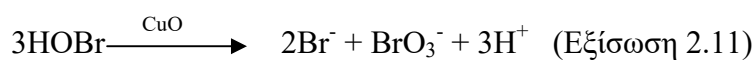
2.3.1. Παρουσία CuO

Ο χαλκός (και τα κράματά του) είναι ένα από τα πιο κοινά υλικά κατασκευής των εναλλακτών θερμότητας με τους οποίους έρχεται σε επαφή το ψυκτικό νερό. Τα οξειδία του χαλκού όντας προϊόντα διάβρωσης του εν θέματι εξοπλισμού, ενυπάρχουν σε μεγαλύτερη ή μικρότερη αφθονία στο υδάτινο σώμα. Οι [Liu et al, 2012] απέδειξαν ότι το CuO λειτουργεί ως καταλύτης στην αποσύνθεση (decay) του υποβρωμιώδους οξέος προς BrO_3^- . Ο μηχανισμός που προτείνεται, φαίνεται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3.: Κατάλυση της αποσύνθεσης του HOBr προς BrO_3^- από CuO (Πηγή Liu et al, 2012, Environ Sci Technol)

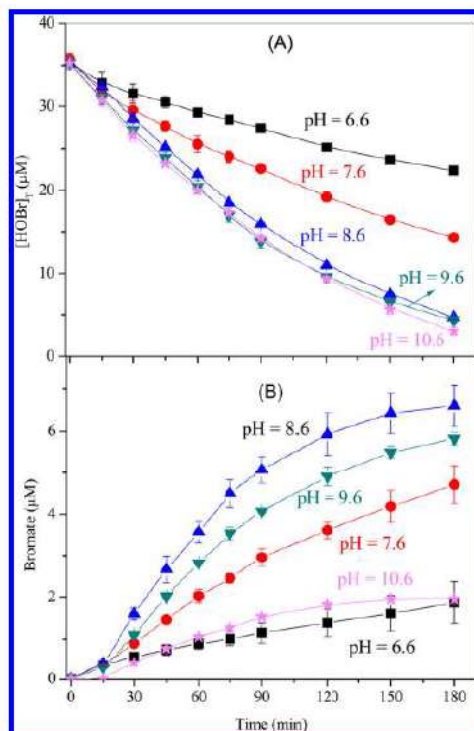
Υπό την παρουσία CuO η αποσύνθεση του HOBr λαμβάνει χώρα με δυο οδούς (pathways) οι οποίοι φαίνονται στις εξισώσεις 2.11 και 2.12:



Για εύρος pH από 7,6 έως 9,6, η αντίδραση που οδηγεί στη δημιουργία BrO_3^- (Εξίσωση 2.11) είναι η κύρια εκ των δυο παραπάνω. Η καταλυτική δράση του CuO ξεκινά από την ρόφηση του HOBr/OBr^- στην επιφάνεια του CuO δημιουργώντας σύμπλοκο (complex). Η συμπλοκοποίηση του HOBr/OBr^- οδηγεί σε πόλωσή του μορίου και αύξηση της ηλεκτροφιλικότητάς (electrophilicity) του και τελικά στην αύξηση της δραστηριότητάς του. Η αντίδραση μεταξύ του συμπλόκου CuO-OBr^- και HOBr είναι η βασική οδός, καθώς η σταθερά της αντίδρασης μεταξύ του συμπλόκου CuO-HOBr και HOBr υπολείπεται κατά δυο τάξεις μεγέθους. Η αντίδραση μεταξύ του συμπλόκου CuO-HOBr και HOBr είναι σημαντική οδός όταν το pH γίνει πιο όξινο, και το HOBr είναι η βασική μορφή του βρωμίου σε σχέση με το OBr^- . Η αντίδραση μεταξύ του συμπλόκου CuO-OBr^- και HOBr οδηγεί στη δημιουργία βρωμώδους (BrO_2^-) η οξειδωση του οποίου προς βρωμικό επίσης καταλύεται από το CuO και όχι από το ενυπάρχον HOCl (όπως αναφέρθηκε παραπάνω η παρουσία του είναι δυνατή λόγω της περίσσειας OCl^- που χρησιμοποιείται στην παραγωγή HOBr/OBr^- από NaBr) το οποίο οξειδώνει το Br^- προς HOBr και αυτο-αποσυντίθεται (self decay) προς οξυγόνο. Με το μηχανισμό αυτό γίνεται προφανές ότι πρακτικά ολόκληρη η ποσότητα του Br^- που υπάρχει τελικά θα μετατραπεί σε BrO_3^- , υπο την προϋπόθεση ότι η περίσσεια HOCl επιτρέπει κάτι τέτοιο.

Η οδός προς τη δημιουργία O_2 (Εξίσωση 2.12) είναι σημαντική σε pH εκτός του προαναφερθέντος εύρους (ειδικότερα στην αλκαλική περιοχή) που όμως δεν απαντώνται εύκολα σε ψυκτικά κυκλώματα. Δεν επηρεάζει δε την τελική ποσότητα BrO_3^- που θα παραχθεί, καθώς ανακυκλώνει το Br^- το οποίο οξειδώνεται προς HOBr από το HOCl .

Η παρουσία CuO οδηγεί σε αύξηση της σταθεράς αντίδρασης της αποσύνθεσης του HOBr κατά 10^4 τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με την απουσία του. 180min μετά την έναρξη της αντίδρασης υπο την παρουσία CuO σε συγκέντρωση 0,2g/L, 6,6μM BrO_3^- ανιχνεύονται με αρχική συγκέντρωση 35μM HOBr σε pH 8,6 (βλ. Σχήμα 2.3). Στο σύστημα $\text{HOCl} - \text{Br}^- - \text{CuO}$ (με περίσσεια δηλαδή HOCl) η μετατροπή του Br^- σε BrO_3^- φτάνει το 90% της αρχικής συγκέντρωσης, ενώ στο σύστημα HOBr-CuO το αντίστοιχο ποσοστό είναι μόλις 26% καθώς δεν λαμβάνει χώρα η «ανακύκλωση» του Br^- προς HOBr .



Σχήμα 2.3: Αποσύνθεση HOBr (A) και δημιουργία BrO₃⁻ (B) υπό την παρουσία CuO σε συνάρτηση με το pH Πειραματικές συνθήκες: T=21°C, CuO=0,2g/L C_{0(HOBr)}=35μM (Πηγή Liu et al, 2012, Environ Sci Technol)

2.3.2. Παρουσία NiO

Το νικέλιο είναι και αυτό ένα από τα βασικά υλικά κατασκευής εναλλακτών θερμότητας, και ως εκ τούτου το NiO είναι ένα οξείδιο που συχνά απαντάται στο ψυκτικό νερό. Οι [Liu et al, 2013] απέδειξαν ότι το NiO επιταχύνει την παραγωγή BrO₃⁻ είτε μέσω της κατάλυσης της αυτό-αποσύνθεσης του HOBr είτε μέσω της κατάλυσης της οξείδωσης του HOBr παρουσία HOCl. Ο μηχανισμός μέσω του οποίου επιταχύνεται η δημιουργία BrO₃⁻ υπο την παρουσία NiO είναι πρακτικά ο ίδιος με εκείνον που σχετίζεται με την παρουσία CuO στην Εξίσωση 2.11



Η αντίδραση είναι πρώτης τάξης (pseudo first order) και η σταθερά της προσδιορίστηκε από τους [Liu et al 2013] σε $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ για παρουσία 0,2g/L NiO και $6,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ για παρουσία 0,05g/L NiO για C_{0HOBr} = 2,5mg/L ως Cl₂, ενώ για

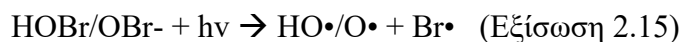
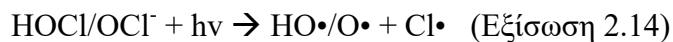
παρουσία παρόμοιας επιφάνειας (μετρημένης κατά BET) σκόνης CuO και NiO, το NiO επιτυγχάνει υψηλότερη ταχύτητα αποσύνθεσης του HOBr. Στην ίδια έρευνα αναφέρεται ότι το 3% και 12% του καταλυτικά αποσυντεθημένου HOBr γίνεται τελικά BrO_3^- για περιεχόμενες ποσότητες 0,2g/L και 0,05g/L NiO αντίστοιχως (δόσεις πάντως που στην πράξη μπορούν να επιτευχθούν μόνο υπο καθεστώς ακραίας διάβρωσης).

Το NiO μπορεί να επιταχύνει την αποσύνθεση του HOBr σε μεγάλο εύρος pH. Για pH 7,6, 8,6, 9,6, και 10,6 μετρήθηκαν σταθερές αντίδρασης $3,9 \pm 0,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $6,6 \pm 0,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $6,2 \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και $3,8 \pm 0,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα. Φαίνεται δηλαδή ότι η αντίδραση είναι ταχύτερη για $8,6 < \text{pH} < 9,6$ ενώ οι [Liu et al, 2013] αναφέρουν το μέγιστο δυναμικό παραγόμενου BrO_3^- είναι στο εύρος $7,6 < \text{pH} < 8,6$. Αυτό το εύρος των τιμών του pH καταγράφεται συχνά στα ψυκτικά νερά. Η αποσύνθεση του HOBr παρουσία HOCl (ο μηχανισμός έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενη παράγραφο) επίσης καταλύεται από το NiO, το οποίο επιταχύνει παράλληλα και την οξείδωση του Br^- προς HOBr από το HOCl.

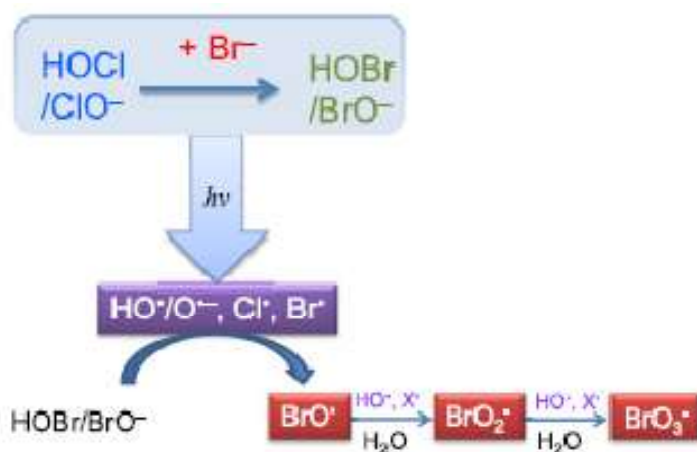
2.3.3. Ηλιακό Φως

Τα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα, ως υπαίθριος βιομηχανικός εξοπλισμός, βρίσκονται υπό το ηλιακό φως αρκετές ώρες της ημέρας. Όπως έχουν δείξει οι [Fang et al, 2017] το ηλιακό φως μέσω της υπεριώδους ακτινοβολίας του παίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία βρωμικών επιταχύνοντας την οξείδωση του υποβρωμιώδους. Όπως έχει ήδη τονισθεί HOBr/OBr⁻ στο ψυκτικό νερό μπορεί να σχηματισθεί είτε από τη χλωρίωση νερών που περιέχουν βρωμιόντα είτε από τη βρωμίωση του ψυκτικού νερού (όπου και αναπόφευκτα βάσει της βιομηχανικής πρακτικής, ενυπάρχει και χλώριο σε μορφή HOCl/OCl⁻).

Σύμφωνα με τους [Nowell and Hoigne, 1992] η φωτόλυση του HOCl/OCl⁻ από την υπεριώδη ακτινοβολία παράγει ελεύθερες ρίζες OH• και Cl• [Buxton et al, 1972], [Watts and Linden, 2007], [Fang et al, 2014], [Wu et al, 2016]. Μέρος του HOBr/OBr⁻ επίσης οξειδώνεται προς τις αντίστοιχες ρίζες του βρωμίου σύμφωνα με τους [Kläning and Wolff, 1985]



Οι ρίζες αυτές είναι πολύ δραστικές και ειδικά αυτή του υδροξυλίου επηρεάζει την οξείδωση του HOBr/OBr⁻ προς BrO₃⁻ [Von Gunten et al, 1996], [Symons & Zheng, 1997], [von Gunten & Oliveras, 1998]. Η γενική περιγραφή της οδού σχηματισμού του βρωμικού περιλαμβάνει την αρχική οξείδωση του βρωμιόντος από το HOCl/OCI⁻ προς HOBr/OBr⁻. Η φωτόλυση της περίσσειας HOCl/OCI⁻ αλλά και μέρους του HOBr/OBr⁻ δίνει ρίζες Cl[•]/Br[•] και OH[•] οι οποίες οξειδώνουν το HOBr/OBr⁻ προς BrO₃⁻. Σχηματικά ο μηχανισμός σχηματισμού του βρωμικού δίνεται στην Εικόνα 2.4 ενώ η εκτενής του περιγραφή στον Πίνακα 2.2.

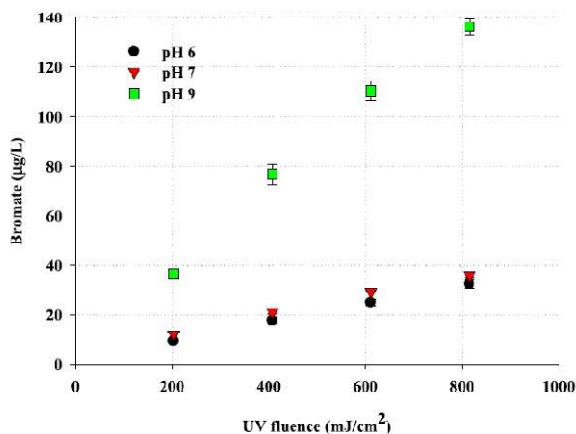


Εικόνα 2.4: Γενικός μηχανισμός οξείδωσης του HOBr/OBr⁻ υπό την παρουσία HOCl/OCI⁻ και ακτινοβολίας UV προς BrO₃⁻ (Πηγή Fang et al, 2017, Chemosphere)

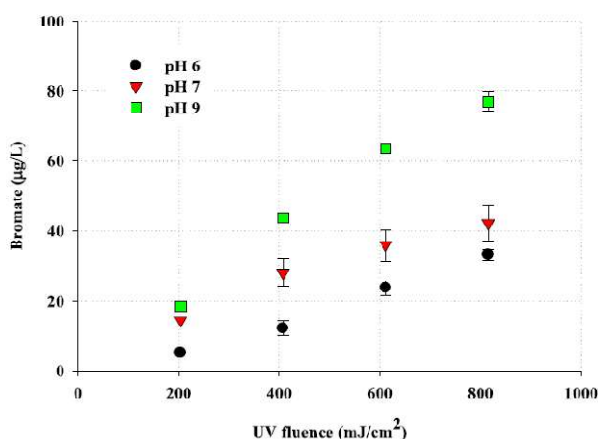
Πίνακας 2.2: Αναλυτικός μηχανισμός οξειδωσης του HOBr/OBr⁻ υπό την παρουσία HOCl/OCl⁻ και ακτινοβολίας UV προς BrO₃⁻ (Πηγή Fang et al, 2017, Chemosphere)

| A/A | ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ | ΣΤΑΘΕΡΑ | ΑΝΑΦΟΡΑ |
|-----|---|---|-----------------------------|
| 1 | HOCl + hv → OH· + Cl· | | Goldstone et al, 2002 |
| 2 | OCl + hv → O· + Cl· | | Goldstone et al, 2002 |
| 3 | OCl ⁻ + hv → O + Cl ⁻ | | Wang et al, 2002 |
| 4 | HOCl + Br ⁻ → HOBr + Cl ⁻ | 15,50 M ⁻¹ s ⁻¹ | Buxton et al, 1972 |
| 5 | OCl ⁻ + Br ⁻ → OBr ⁻ + Cl ⁻ | 0,09 M ⁻¹ s ⁻¹ | Buxton et al, 1972 |
| 6 | HOBr/OBr + hv → Br· + OH·/O· | | Von Gunten & Oliveras, 1998 |
| 7 | Br· + OBr → BrO· + Br ⁻ | 4,1 X 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹ | Von Gunten & Oliveras, 1998 |
| 8 | Br· + HOBr → BrO· + Br ⁻ + H ⁺ | | Von Gunten & Oliveras, 1998 |
| 9 | Cl· + OBr ⁻ → BrO· + Cl ⁻ | | Fang et al, 2017 |
| 10 | Cl· + HOBr → BrO· + Cl ⁻ | | Fang et al, 2017 |
| 11 | Cl ₂ ⁻ + OBr ⁻ → BrO· + 2Cl ⁻ | | Fang et al, 2017 |
| 12 | Cl ₂ ⁻ + HOBr → BrO· + 2Cl ⁻ + H ⁺ | | Fang et al, 2017 |
| 13 | OH· + OBr ⁻ → BrO· + OH ⁻ | 4,5 X 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹ | Von Gunten & Oliveras, 1998 |
| 14 | OH· + HOBr → BrO· + H ₂ O | 2 X 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹ | Von Gunten & Oliveras, 1998 |
| 15 | 2BrO· + H ₂ O/OH ⁻ → HBrO/BrO ⁻ + HBrO ₂ /BrO ₂ ⁻ | 5 X 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹ | Sedlak & Von Gunten, 2011 |
| 16 | BrO· + BrO ₂ ⁻ → OBr ⁻ + BrO ₂ · | 3,4 X 10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹ | Sedlak & Von Gunten, 2011 |
| 17 | OH· + BrO ₂ ⁻ → BrO ₂ · + OH ⁻ | 1,9 X 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹ | Sedlak & Von Gunten, 2011 |
| 18 | OH· + BrO ₂ · → BrO ₃ ⁻ + H ⁺ | 2 X 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹ | Sedlak & Von Gunten, 2011 |
| 19 | 2BrO ₂ · → Br ₂ O ₄ | 1,4 X 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹ | Sedlak & Von Gunten, 2011 |
| | 2BrO ₂ · ← Br ₂ O ₄ | 7 X 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹ | Sedlak & Von Gunten, 2011 |
| 20 | Br ₂ O ₄ + OH ⁻ BrO ₃ ⁻ + BrO ₂ ⁻ + H ⁺ | 7 X 10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹ | Sedlak & Von Gunten, 2011 |
| 21 | HOCl + BrO ₂ ⁻ ↔ HOClOBrO ⁻ → ClOBrO | 160 M ⁻¹ s ⁻¹ | Weinberg et al, 2003 |
| 22 | ClOBrO + H ₂ O → ClO ₃ ⁻ + Br ⁻ + 2H ⁺ | | Weinberg et al, 2003 |
| 23 | ClOBrO + H ₂ O → BrO ₃ ⁻ + Cl ⁻ + 2H ⁺ | | Weinberg et al, 2003 |

Το pH και η συγκέντρωση του χλωρίου (σε μορφή HOCl/OCl⁻) επηρεάζουν το παραπάνω σύστημα αντιδράσεων. Στα Σχήματα 2.4α και β δίνεται η παραγωγή του βρωμικού σε συνάρτηση με το pH και την ένταση της UV ακτινοβολίας, για δυο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωρίου.



Σχήμα 2.4α: Συγκέντρωση BrO₃⁻ σε συνάρτηση με την ένταση της UV ακτινοβολίας σε διάφορα pH. C_{O(HOCl)} 70μM, C_{O(Br⁻)} 25μM, MPUV lamp (μέσης πίεσης λυχνία UV) – (Πηγή Fang et al, 2017, Chemosphere)



Σχήμα 2.4 β: Συγκέντρωση BrO₃⁻ σε συνάρτηση με την ένταση της UV ακτινοβολίας σε διάφορα pH. C_{O(HOCl)} 25μM, C_{O(Br⁻)} 25μM, MPUV lamp (μέσης πίεσης λυχνία UV) – (Πηγή Fang et al, 2017, Chemosphere)

Η αρχική συγκέντρωση του HOCl επηρεάζει ευθέως ανάλογα την παραγωγή BrO₃⁻ όπως αναμένεται. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του HOCl επιταχύνει το σύστημα των αντιδράσεων του Πίνακα 2.2. Η αύξηση του pH επίσης δρα υποστηρικτικά στην αύξηση της παραγωγής BrO₃⁻. Οι τρόποι είναι αρχικά μέσω της αύξησης της απορροφησιμότητας (absorptivity) της ακτινοβολίας UV από το HOCl/OCl⁻ και το HOBr/OBr⁻. Είναι επίσης μέσω της αύξησης της δραστηριότητας του HOCl/OCl⁻ και του HOBr/OBr⁻ με τις δημιουργούμενες ρίζες. Το OBr⁻ (η δημιουργία του οποίου ευνοείται στα υψηλότερα pH) είναι πιο δραστικό με τις ρίζες OH[·], Cl[·], Br[·] και Cl₂^{·-} προς BrO[·] που είναι η πρόδρομος ουσία του BrO₃⁻. Όσον

αφορά τις συνθήκες που επικρατούν στο ψυκτικό κύκλωμα, όπου το pH εύκολα μπορεί να προσεγγίσει το 9, γίνεται αντιληπτό ότι η παραγωγή BrO_3^- ευνοείται ιδιαίτερα.

Οι [Fang et al, 2017] ερεύνησαν επίσης την επίδραση του οργανικού φορτίου (NOM) στην παραγωγή BrO_3^- υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας. Ως ισχυρό αναγωγικό, το οργανικό φορτίο περιορίζει την παραγόμενη ποσότητα BrO_3^- δρώντας ανταγωνιστικά σε όλες τις οξειδώσεις του Πίνακα 2.2.

Όσον αφορά τέλος έρευνα που έχει γίνει σε πραγματικές συνθήκες οι [Macalady et al, 1977], αναφέρουν ποσοστό μετατροπής ~50% του Br^- σε BrO_3^- , σε χλωριωμένο θαλασσινό νερό υπό ηλιακή ακτινοβολία ενώ οι [Huang et al, 2008] αναφέρουν ότι σε φυσικό νερό περιεκτικότητας 56mg/L σε Br^- παρατηρήθηκαν ποσοστά μετατροπής 6,6-32% μετά την προσθήκη 5mg/L χλωρίου (ως Cl_2) και ένταση επιδρώσας UV ακτινοβολίας 800mj/cm².

3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΡΩΜΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Λόγω της επικινδυνότητάς του, η ανάλυση του BrO_3^- στο νερό έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον με βασικό στόχο τον προσδιορισμό του στο πόσιμο νερό. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί είναι πολλές και έχουν ομαδοποιηθεί και αξιολογηθεί ενδελεχώς από τους [Michalski and Lyko, 2013]. Μια συνοπτική παρουσίασή τους γίνεται στις παρακάτω παραγράφους:

3.1. Ιοντική Χρωματογραφία (Ion chromatography)

Η ιοντική χρωματογραφία είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται εκτενώς για τον προσδιορισμό του βρωμικού ιόντος στο νερό. Εκτός της μεγάλης της αποδοχής ως αξιόπιστης μεθόδου από τη διεθνή βιβλιογραφία είναι και η μέθοδος που γίνεται ευρύτερα αποδεκτή από τις δημόσιες αρχές διεθνώς. Στον Πίνακα 3.1 δίδονται κάποιες από τις μεθόδους ιοντικής χρωματογραφίας που έχουν αναπτυχθεί. Ειδικά το Αμερικανικό EPA έχει εξελίξει και αποδέχεται τη μέθοδο [EPA Method 300.1] ([Hautman and Munch, 1997])

Πίνακας 3.1: Μέθοδοι προσδιορισμού BrO_3^- με ιοντική χρωματογραφία [Michalski and Lyko, 2013]

| Column | Eluent | Sample matrix | Limit of detection | Reference |
|--|--|--|--------------------------------|--------------------------------|
| Dionex IonPac AS19 + Dionex IonPac AS24 | KOH | Seawater | 60 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Zakaria et al., 2011 |
| ProSwift™ SAX-1S | KOH, KCl | Seawater | 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Evenhuis et al., 2008 |
| Dionex IonPac AS19 | 8–45 mM KOH | Drinking water | 0.68 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Yang et al., 2007 |
| Metrosep A Supp 5 | 1.0 mM Na_2CO_3 + 3.2 mM NaHCO_3 | Swimmig pool water | 6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Michalski and Mathews, 2007 |
| Dionex IonPac AS19 | KOH | Natural mineral water | 0.31 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | De Borba and Rohrer, 2007 |
| Dionex IonPac AS19 | KOH | Flour and related foods | 0.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Shi et al., 2006 |
| Dionex Ion Pac AS16 | KOH | Drinking water, soil extracts | 0.6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Barron and Paull, 2006 |
| Dionex IonPac AS19 | KOH | Drinking water | 0.2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Shi et al., 2005 |
| Dionex IonPac AA9-HC | 9 mM Na_2CO_3 | Municipal and bottled drinking water | 0.34 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | De Borba et al., 2005 |
| Dionex IonPac AS4A | 9 mM Na_2CO_3 | Municipal and bottled drinking water | 0.34 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Cavalli et al., 2005 |

| | | | | |
|----------------------------------|--|--|--------------------------|------------------------------|
| Dionex IonPac AS 9-HC | 9 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 1.9 µg/dm ³ | Michalski, 2005 |
| Metrohm Metrosep A Supp 7 | 3.5 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water, bottled water | 0.023 µg/dm ³ | Lawal et al., 2010 |
| Dionex IonPac AS 9-HC | 11.5 mM Na ₂ CO ₃ | Spring water, natural water, tap water | 0.06 µg/dm ³ | Liu and Mou, S. 2004 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9.0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 0.31 µg/dm ³ | Michalski, 2003 |
| Dionex IonPac AS16 | 5–100 mM NaOH | Drinking water | 0.1 µg/dm ³ | Liu et al., 2002 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9.0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 3.0 µg/dm ³ | Wagner et al., 2002 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9.0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 5 µg/dm ³ | Urbansky et al., 2000 |
| Phenomenex Star Ion A 300 | 4 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 0.7 µg/dm ³ | Schminke and Seubert, 2000b |
| Dionex IonPac AS9-HC | 1.7 mM NaHCO ₃ + 1.8 mM Na ₂ CO ₃ or 9.0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 1.73 µg/L | Jackson et al., 2000a |
| Dionex IonPac AS9-HC | 25 mM Na ₂ B ₄ O ₇ | Drinking water | 0.5 µg/dm ³ | Valsecchi et al., 1999 |
| Dionex IonPac AS11-HC | 11.5 mM NaOH | Drinking water | 2.5 µg/dm ³ | Huang et al., 1999 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9.0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 1 µg/dm ³ | Colombini et al., 1999 |
| Dionex IonPac AS9-SC | 1.7 mM NaHCO ₃ + 1.8 mM Na ₂ CO ₃ or 9.0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 1.73 µg/dm ³ | Jackson et al., 1998 |
| Dionex IonPac AS9 HC | 11 mM Na ₂ CO ₃ | Water | 5 µg/dm ³ | Kuldvee et al., 1997 |
| ZurbaX SAX or Dionex IonPac AS11 | 60 mM NaClO ₄ | Bread and flour | 100 µg/kg | Jao et al., 1996 |
| Biotronik BT I ANS | 1.7 mM Na ₂ CO ₃ + 1.5 mM NaHCO ₃ | Drinking water | 15 µg/dm ³ | Michalski and Olsinska, 1996 |
| Dionex IonPac AS9-SC | 5 mM Na ₂ B ₄ O ₇ | Drinking water | 0.5 µg/dm ³ | Weinberg, 1994 |
| Dionex IonPac AS9-SC | 40 mM H ₃ BO ₃ + 20 mM NaOH | Drinking water | 1 µg/dm ³ | Joyce and Dhillon, 1994 |
| Dionex IonPac AS9-SC | 1.7 mM NaHCO ₃ + 1.8 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 7.3 µg/dm ³ | Hautman and Bolyard, 1992 |
| Dionex IonPac AS16 | 5–100 mM NaOH | Drinking water | 0.1 µg/dm ³ | Liu et al., 2002 |
| Graphitized carbon column | 2 mM Na ₂ CO ₃ + 1 mM TBA-OH + acetonitrile | Drinking water | 1 µg/dm ³ | Isoizaki et al., 1999 |
| Dionex IonPac AS4A-SC | 1–30 mM KOH | Drinking water | 1 µg/dm ³ | Jackson et al., 2000b |
| Dionex IonPac AS9-HC | 1.7 mM NaHCO ₃ + 1.8 mM Na ₂ CO ₃ or 9.0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 1.73 µg/dm ³ | Pastore et al., 1989 |
| Dionex IonPac AS20 | KOH | Drinking water | 1.6 µg/dm ³ | Tyrrell et al., 2008 |
| Shodex IC SI-52 4E | 3.6 mM Na ₂ CO ₃ | Flour | 2.1 µg/kg | Lu et al., 2010 |
| Metrohm Metrosep A Supp 5 | 3.2 mM Na ₂ CO ₃ + 1.0 mM NaHCO ₃ | Drinking water | 0.5 µg/dm ³ | Ying et al., 2006 |

3.2. Ιοντική Χρωματογραφία σε σύζευξη με ICP/MS

Μετά το «πέρασμα» από τη στήλη της ιοντικής χρωματογραφίας, όπου η προς προσδιορισμό ουσία (στην περίπτωση μας το BrO₃⁻) διαχωρίζεται από το δείγμα, το έκλουσμα περνά από επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (inductively coupled plasma) όπου και ιονίζεται. Δημιουργούνται μονοατομικά και μικρά πολυατομικά ιόντα τα οποία και ανιχνεύονται. Η μέθοδος αυτή ευνοεί τον προσδιορισμό (κυρίως) μετάλλων αλλά και κάποιων αμετάλλων ουσιών σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Το Αμερικανικό EPA έχει επίσης καταχωρήσει αυτή τη μέθοδο ως αποδεκτή για τη μέτρηση BrO₃⁻ σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις [EPA Method 321.8] ενώ σημαντική δουλειά στο θέμα έχει γίνει και από τους [Creed et al, 1996]. Στον Πίνακα 3.2 δίδεται

για σύνοψη των μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί με βάση το συνδυασμό ιοντικής χρωματογραφίας και ICP/MS.

Πίνακας 3.2: Μέθοδοι προσδιορισμού BrO_3^- με ιοντική χρωματογραφία συζευγμένη με ICP-MS [Michalski and Lyko, 2013]

| Column | Eluent | Sample matrix | Limit of detection | Reference |
|--|--|---|---------------------------------|------------------------------|
| Dionex IonPac AS7 | 175 mM NH_4NO_3 + 15% (v/v) methanol | Edible seaweeds | 123 ng/g | Romaris-Hortas et al., 2012 |
| Dionex Acclaim Trinity P1 | 20 mM $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (40:60 with 0.05% CH_3COOH) or 200 mM $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (90:10 with 0.5% CH_3COOH) | Drinking water | 0.2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Kosaka et al., 2011 |
| Hamilton PRP X 100 | 10 mM NH_4NO_3 | Waters and beverages | 0.35 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Li et al., 2010 |
| Dionex IonPac AS 19 | 20 mM NaOH | Bottled drinking water | 0.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Othman et al., 2010 |
| Excellpak ICS-A23 | 0.03 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | Flour | 0.052 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Perez and Leon, 2010 |
| G3154A/101 | 20 mM NH_4NO_3 | Seawater | 2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Chen et al., 2007 |
| Dionex Ion Pac AS16 | KOH | Drinking water, soil extracts | 39 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Barron and Paul, 2006 |
| Dionex CarboPac PA-100 | 5 mM NH_4NO_3 | Drinking water | 0.027 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Shen et al., 2005 |
| Dionex IonPac AS 19 | Bottled water | Bottled water | 0.045 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Snyder et al., 2005 |
| Column type 1 was filled with a self-made PS/DVB-type anion exchanger that was agglomerated with latex particles having DMEA functionality. Column: type 2 contained an anion exchanger from PS/DVB-type that was surface-functionalized with DMEA | 25 or 125 mM HNO_3 | Bottled water, tap water, reagent water | 0.066 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Fieckhorst and Seubert, 2004 |
| Dionex IonPac AS11-HC | 100 mM NH_4NO_3 | Drinking water | 0.13 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Cai et al., 2003 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 11.5 mM Na_2CO_3 | Mineral bottled water | 0.08 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Liu and Mou, 2003 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9.0 mM Na_2CO_3 | Drinking water | 0.057 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Cai et al., 2003 |
| GL-IC-A15 column | 30 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | Bread | 0.3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Akiyama et al., 2002 |
| Dionex IonPac AS9-HC or IonPac AS16 | 9.0 mM Na_2CO_3 or NaOH | Drinking water | 0.4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Roehl et al., 2002 |
| Waters IC-Pak Anion HR | 5.0 mM Na_2CO_3 | Surface water | 0.06 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Seubert et al., 2000 |
| Phenomenex Star Ion A 300 | 75 mM NH_4NO_3 | Drinking water | 0.06 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Schminke and Seubert, 2000b |
| Dionex IonPac AS12 | 11 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | Drinking water | 0.67 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Divjak et al., 1999 |
| Homemade high capacity PS/DVB anion exchanger functionalized with DEMA | 60 mM NH_4NO_3 | Drinking water | 0.05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Seubert and Nowak, 1998 |
| Dionex IonPac AS10 or IonPac AS12 | 100 mM NaOH | Drinking water | 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Brockhoff and Creed, 1997 |
| Dionex IonPac AS10 or IonPac AS12 | 100 mM NaOH | Ozonated drinking water | 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Creed et al., 1997 |

| | | | | |
|---|---|--|--|--|
| Dionex IonPac AS10 or IonPac AS12 Column filled with Dowex AG1-X8 | 100 mM NaOH 0.25 M NH_4NO_3 | Drinking water Drinking water | 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 0.03 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Creed et al., 1996 Diemer and Heumann, 1997 |
| Dionex IonPac AS9-SC | 27.5 mg/L $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ + water:methanol (v/v 10:90) | Drinking water | 0.05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Charles and Pepin, 1998 |
| Waters IC-Pak Anion HR | 5.0 mM Na_2CO_3 | Drinking water | 0.05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Ahrer and Buchberger, 1999 |
| Dionex IonPac AS9-SC | 27.5 mg/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + water:methanol (v/v 10:90) | Drinking water | 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Charles et al., 1996 |
| Dionex IonPac AS12A | 7.0 mM NaHCO_3 + 15.0 mM Na_2CO_3 | Drinking water | 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Fernandez et al., 2001 |
| Acquity BEH C18 Eclipse Plus C18 | 0.1% HCOOH in water 0.1% HCOOH in water or acetonitrile | Drinking water Mineral water, table salt | 0.01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 0.02 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Alsohaimi et al., 2012 Kim et al., 2012 |
| Dionex IonPac AS19 Excelpack ICS-A23 | KOH 0.03 mM NH_4CO_3 | Vegetables Flour | 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 0.052 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Yang et al., 2012 Liu et al., 2009 |

3.3. Ιοντική Χρωματογραφία με παραγοντοποίηση

Στην περίπτωση αυτή μετά το «πέρασμα» από τη στήλη ένα αντιδραστήριο τροφοδοτείται (συνήθως πνευματικά) στο έκλουσμα μετά από αυτή. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα, σε πολλές περιπτώσεις υπο θέρμανση σε μεταλλικό αγωγό, και το

δείγμα περνά από ανιχνευτή UV/Vis (υπεριώδους/ορατής ακτινοβολίας), όπου και μετράται μέσω της απορρόφησης η συγκέντρωση της ουσίας ενδιαφέροντος (στην περίπτωση μας το BrO_3^-). Η σύζευξη της ιοντικής χρωματογραφίας με την φασματοφωτομετρία θεωρείται επίσης μια αποδεκτή μέθοδος από το Αμερικανικό EPA, [EPA Method 326.0] ([Wagner and Pepich, 2002]) η οποία περιλαμβάνει παραγοντοποίηση μετά τη στήλη (post column derivatization) με αντιδραστήριο ιωδιούχο κάλιο αλλά και [EPA Method 317.0] ([Wagner and Pepich, 2000]) η οποία περιλαμβάνει παραγοντοποίηση μετά τη στήλη με αντιδραστήριο o-dianisidine. Σημαντική δουλειά έχει γίνει και από σειρά ερευνητών όπως [Wagner et al, 2002], [Yokota et al, 2012], [Fotsing et al, 2011] κλπ. Στον Πίνακα 3.3 (σελ. 38) δίδεται μια σύνοψη των μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί με βάση το συνδυασμό ιοντικής χρωματογραφίας και φασματοφωτομετρίας.

3.4. Φασματοφωτομετρικές μέθοδοι

Οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι (χωρίς τη σύζευξη με ιοντική χρωματογραφία που παρουσιάζεται παραπάνω), έχουν επίσης έλξει τον ενδιαφέρον πολλών ερευνητών λόγω του χαμηλού κόστους εξοπλισμού που απαιτούν, της ταχύτητας του προσδιορισμού (συνήθως ταχύτερος από ένα χρωματογράφημα με ή χωρίς παραγοντοποίηση) και της φορητότητας τους. Σημειώνεται πάντως ότι οι μέθοδοι αυτές έχουν μεγαλύτερο όριο ανίχνευσης. Στον Πίνακα 3.4 (σελ.40) δίδεται επίσης μια σύνοψη κάποιων από αυτές.

3.5. Άλλες μέθοδοι

Πέρα των παραπάνω που είναι οι πιο κοινές μέθοδοι και χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα διατριβή, στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές ακόμα, λιγότερο όμως πρακτικές ή/και εφαρμόσιμες για σκοπούς ανίχνευσης και μέτρησης BrO_3^- σε πραγματικά δείγματα νερών (πόσιμα, βιομηχανικά, απόνερα, υφάλμυρα κλπ). Ως παραδείγματα μπορούν να αναφερθούν οι παρακάτω:

- Αμπερομετρία [Thangamuthu et al, 2009]
- Βολταμμετρία [Koscielna and Ren, 2004]

- Συμπλοκοποίηση με χρήση μεμβρανών και ανίχνευση με X-Ray fluorescence [Hatzistavros et al, 2007]

Ως πιο σύγχρονες μέθοδοι μπορούν, πάλι επιγραμματικά, να παρατεθούν οι εξής:

- Χημειοφωταύγεια (chemiluminescence) [Li et al, 2018]
- Βολταμετρία με χρήση ειδικών τροποποιημένων ηλεκτροδίων [Tamiji and Nezamzadeh-Ejhih, 2019]
- Με LC-ESI-MS/MS (Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry) [Constantinou et al, 2019]
- Υπερ-υψηλής απόδοσης ιοντική χρωματογραφία [Wang et al, 2018]

Πίνακας 3.3: Μέθοδοι προσδιορισμού BrO_3^- με ιοντική χρωματογραφία με παραγοντοποίηση συζευγμένη με φασματοφωτομετρία [Michalski and Lyko, 2013]

| Column | Eluent | Sample matrix | UV/Vis wavelength [nm] | Limit of detection | Reference |
|--|---|---|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Dionex IonPac AS19 | 9 mM Na_2CO_3 | Ozonated municipal and bottled drinking water | 352 | 0.89 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Fotsing et al., 2011 |
| Dionex IonPac AS19 | 20 mM NaOH | Bottled drinking water | 450 | 0.56 $\mu\text{g}/\text{L}$ | Musa et al., 2010 |
| Phenomenex Star Ion A300 | 100 mM MH_2SO_4 | Ozonated drinking water, mineral water, swimming pool water | 352 | 0.4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Michalski and Lyko, 2010 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9 mM Na_2CO_3 | Natural, chlorinated, and ozonated waters | 450 | 1.6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Mitrakas, 2007 |
| Dionex Ion Pac AS9-HC | 8 mM Na_2CO_3 | Drinking water | 450 | 0.023 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Zhu et al., 2006 |
| Dionex IonPac AS19 | KOH | Municipal and bottled drinking water | 450 | 0.11 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | De Borba et al., 2005 |
| Dionex IonPac AS4A | KOH | Municipal and bottled drinking water | 450 | 0.11 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Cavalli et al., 2005 |
| Dionex IonPac AS4A | 1.7 mM Na_2CO_3 + 1.8 mM NaHCO_3 | Flour | 220 | 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Dallago et al., 2005 |
| Dionex IonPac AS 9-HC | 9 mM Na_2CO_3 | Drinking water | 267 | 0.3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Michalski, 2005 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9.0 mM Na_2CO_3 | Bottled water | 450 | 0.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ | Matsis and Nikolaou, 2008 |
| Phenomenex Star Ion A 300 | 100 mM H_2SO_4 | Drinking water | 352 | 0.2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Rumi et al., 2007 |
| Tosh IC Anton-SW | 10 mM Na_2SO_4 | Bottled and drinking water | 253 or 265 | 1.6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Kitamaki and Takeuchi, 2004 |
| TSKgel IC-Anion PW _{xl} | 1.0 mM Na_2SO_4 | River water | 287 or 352 | 0.2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Kitamaki et al., 2003 |
| Zorbax SB C18 | 0.5% NaNO_3 | Bread | 450 | 2 ng/g | Kawasaki et al., 2002 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9.0 mM Na_2CO_3 | Reagent water, high inorganic and organic water | 352 | 0.17 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Wagner et al., 2002 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9.0 mM Na_2CO_3 | Drinking water | 450 | 0.24 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Wagner et al., 2002 |
| Dionex IonPac AS4A-SC | 2.7 mM Na_2CO_3 + 0.3 mM NaHCO_3 | Drinking water | 539 | 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Achilli and Romele, 2000 |
| Self-made high-capacity polystyrene-divinylbenzene copolymer | 70 mM NaOH + 0.5 mM HClO_4 | Drinking water | 530 | 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Schminke and Seubert, 2000a |
| Zorbax SAX | 60 mM NaClO_4 | Bread | 450 | 5 ng/g | Himata et al., 2000 |
| Phenomenex Star Ion A 300 | 4.75 mM NaOH + 0.5 mM HClO_4 | Drinking water | 450 | 0.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Schminke and Seubert, 2000b |
| Dionex IonPac AS9-HC | 25 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | Drinking water | 520 | 0.3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ | Valsecchi et al., 1999 |

Συνέχεια στην επόμενη σελίδα

| | | | | | |
|---|--|-------------------------|------------------|--|-----------------------------|
| Dionex IonPac AS9-HC | 9,0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 352 | 0.1 µg/dm ³ | Salhi and von Gunten, 1999 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9,0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 450 | 0.5 µg/dm ³ | Wagner et al., 1999 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 50 mM Na ₂ B ₄ O ₇ + 6 mM HCOONa | Drinking water | 288 | 0.1 µg/dm ³ | Nowack and von Gunten, 1999 |
| Dionex IonPac AS4-SC | 2.7 mM Na ₂ CO ₃ + 0.3 mM NaHCO ₃ | Drinking water | 539 | 0.1 µg/dm ³ | Achilli and Romele, 1999 |
| Dionex IonPac AS11-HC | 11.5 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 521/585 | 0.06 µg/dm ³ | Gahr et al., 1998 |
| Self-made high-capacity poly-styrene-divinylbenzene copolymer | 60 mM NH ₄ NO ₃ | Drinking water | 521/585 | 0.05 µg/dm ³ | Nowak and Seubert, 1998 |
| Dionex IonPac AS4-SC | 2.7 mM Na ₂ CO ₃ + 0.3 mM NaHCO ₃ | Drinking water | 539 | 0.1 µg/dm ³ | Romele and Achilli, 1998 |
| Dionex IonPac AS12 | 0.145 mM NaNO ₂ + 2 M NaBr | Drinking water | 267 | 0.2 µg/dm ³ | Weinberg and Yamada, 1998 |
| Excelpack ICS-A13 (x2) | 1.0 mM NaHCO ₃ + 5.0 mM Na ₂ CO ₃ | Ozonated drinking water | 268 | 0.35 µg/dm ³ | Inoue et al., 1997 |
| BioS3A400CM functionalized with DMEA | 3 mM HClO ₄ | Drinking water | 216 | 15 µg/dm ³ | Kohler et al., 1997 |
| BioS3A400CM functionalized with DMEA | 3 mM HClO ₄ | Swimming pool water | 216 | 15 µg/dm ³ | Bohme et al., 1997 |
| Zorbax SAX or Dionex IonPac AS11 | 0.25 mM NaOH | Bread and flour | 355 | 100 mg/kg | Jao et al., 1996 |
| Hamilton PRX100 | Methanol:water (20:80 v/v) | Bottled water | 450 | 1 µg/dm ³ | Wamer et al., 1996 |
| Dionex IonPac AS12 | 2.7 mM Na ₂ CO ₃ + 0.3 mM NaHCO ₃ | Drinking water | 267 | 0.2 µg/dm ³ | Weinberg et al., 1998 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9,0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 267, 450, or 352 | (267 nm) 0.17 µg/dm ³ , (450 nm) 0.24 µg/dm ³ , (352 nm) 0.19 µg/dm ³ | Echigo et al., 2001 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9,0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 267 | 0.05 µg/dm ³ | Delcomyn et al., 2001 |
| Dionex IonPac AS9-SC | 30 mM NaOH + 120 mM H ₃ BO ₃ | Drinking water | 268 | 10.3 µg/dm ³ | Hautman and Bolyard, 1992 |
| Dionex IonPac AS9-SC | NaOH + H ₃ BO ₃ | Drinking water | 530 | 0.5 µg/dm ³ | Walters et al., 1997 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9,0 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 450 | 0.24 µg/dm ³ | Wagner et al., 2000 |
| Dionex IonPac AS9-HC | 9 mM Na ₂ CO ₃ | Drinking water | 267 | 0.1 µg/dm ³ | Zhou et al., 2007 |

Πίνακας 3.4: Μέθοδοι προσδιορισμού BrO_3^- με φασματοφωτομετρία υπεριώδους/ορατού (UV/Vis) σε διάφορους τύπους νερού

| Αντιδραστήριο | Μήκος κύματος (nm) | Όριο ανίχνευσης $\mu\text{g/L}$ | Αναφορά |
|--|--------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Φαινοθειαζίνες (10H-phenothiazine Chlorpromazine Trifluoperazine) | 518 527 504 | 6,0 2,0 0,67 | Farrell et al, 1995 |
| Φαινοθειαζίνες (Chlorpromazine Trifluoperazine) | 527 504 | 2,0 3,5 | Mitrakas et al 1999 |
| Φουξίνη | 530 | 1,0 | Romele and Achilli, 1998 |
| Ιώδιο | 352 | 8,6 | Afkhami et al, 2001 |
| Θειοκυάνιο (SCN^-) + 5-bromo-PADAP | 550 | 150 | Van Staden et al, 2004 |
| Ιώδιο | 352 | 10 | Afkhami et al, 2005 |
| Ιώδιο | 352 | 140 | Brookman et al, 2011 |
| Promethazin Hydrochloride | 515 | 27 | El Harti et al, 2011 |
| Φαινοθειαζίνες (chlorpromazine) | 525 | 6 | Oliveira et al, 2011 |

4. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΒΡΩΜΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ

Σημαντική έρευνα έχει γίνει τόσο ως προς την απομάκρυνση του βρωμικού από το νερό [Siddiqui et al, 1994] [Kedir & Vohra, 2017] [Xiao et al, 2017], όσο και ως προς την πρόληψη της δημιουργίας του σε αυτό [Krasner et al, 1993] [Sagehashi et al, 2005] [Zhang et al, 2008] [Antoniou et al, 2017].

Οι τεχνικές απομάκρυνσης του βρωμικού ιόντος περιλαμβάνουν μεθόδους προχωρημένης αναγωγής (advanced reduction) [Xiao et al, 2017] [Vellanki et al, 2013], βιο-διήθηση [Butler et al, 2006] [Liu et al, 2012], ηλεκτροχημικά [Ding et al, 2010] [Matziaris et al, 2013], αναγωγή με χουμικές ουσίες [Xie et al, 2008], αναγωγή από ακτινοβολία UV [Huang et al, 2008] [Huang et al, 2014], συμπλοκοποίηση από μεμβράνες εκλεκτικές στα ανιόντα [Hatzistavros et al, 2007], αναγωγή από υδρογόνο είτε σε βιο-αντιδραστήρες [Downing and Nerenberg, 2007] [Zhong et al, 2016] είτε με τη βοήθεια καταλυτών ευγενών [Restivo et al, 2015] [Restivo et al, 2015b] [Sun et al 2018] [Zhang et al, 2018] και μη ευγενών [Chen et al, 2020], [Tuan et al, 2021] μετάλλων, αναγωγή από θειώδη/σιδηρούχα ιόντα [Xiao and Yu, 2021], φωτο-αναγωγή με εμπλουτισμένο βαναδικό βισμούθιο (BiVO_4) [Chen et al, 2016], [Liu et al, 2021], ηλεκτροχημική αναγωγή [Yao et al, 2020], [Yao et al, 2020], φωτοκατάλυση [Liu et al, 2019], ετερογενή φωτοκατάλυση [Morais et al, 2021], νανοδιήθηση [Mustapha and Benamar, 2019], [Lin et al, 2020]. Καθώς επίσης με τη βοήθεια μικροβιακών αποικιών [Zhong et al, 2018], με χρήση διπλού υδροξειδίου Mg-Al [Yang et al, 2018] και νανοσωλήνων αιματίτη [Shen et al, 2017].

Πέραν όλων των προαναφερθέντων τεχνικών απομάκρυνσης του βρωμικού ιόντος από το νερό, μια ειδική κατηγορία αυτών είναι οι ροφήσεις σε ροφητικά μέσα. Ο λόγος είναι ότι οι ροφήσεις είναι η κύρια μέθοδος που σήμερα ακολουθείται τόσο στη βιομηχανία όσο και στην επεξεργασία του πόσιμου νερού για την απομάκρυνση παραπροϊόντων απολύμανσης του (disinfection by products – DPBs). Το βρωμικό ιόν λοιπόν μπορεί να ροφηθεί σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα (Granular Activated Carbon – GAC), είτε ως έχει [Bao et al, 1999] [Kiristis et al, 2000] [Huang and Cheng, 2008] [Naushad et al, 2015] είτε εμπλουτισμένο [Chen et al, 2012] [Hou et al, 2013] [Xu et al, 2014] [Han et al, 2018] [Xu et al, 2019], [Feng et al. 2019], [Xu et al, 2019] σε

ενεργό άνθρακα σε μορφή πούδρας (Powdered Activated Carbon – PAC) είτε ως έχει [Wang et al, 2010] είτε εμπλουτισμένο [Restivo et al, 2017], σε στοιχειακό σίδηρο είτε ως έχει [Westerhoff, 2003] [Xie and Shang, 2005] [Xie and Shang, 2007] [Zhang et al, 2016] είτε τροποποιημένο [Wang et al, 2009], σε στοιχειακό αργίλιο [Lin and Lin, 2016] [Chiu et al, 2018], σε εμπλουτισμένα όργανο-μεταλλικά πλέγματα [Han and Xia, 2018], σε εμπλουτισμένη χαλαζιακή άμμο [Xu et al, 2012], σε κοκκώδη $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [Bhatnagar et al, 2009], σε οργανο-μοντομοριλλονίτη [Chitrakar et al, 2011], σε κρυσταλλικό αργαενίτη [Chitrakar et al, 2008], σε νανο- Al_2O_3 [Bhatnagar and Sillanpää, 2012], σε μακροπορώδη ανιονική ρητίνη είτε ως έχει [Chen et al, 2014] [Naushad et al, 2015] [Xu et al, 2018] είτε εμπλουτισμένη [Sibei et al, 2016] και σε κοκκώδη ερυθρά ιλύ [Chen et al, 2016].

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδικά ροφητικά μέσα για την απομάκρυνση του βρωμικού ιόντος από το (ψυκτικό) νερό με βάση τον ενεργό άνθρακα και την ερυθρά ιλύ.

4.1. Ενεργός άνθρακας

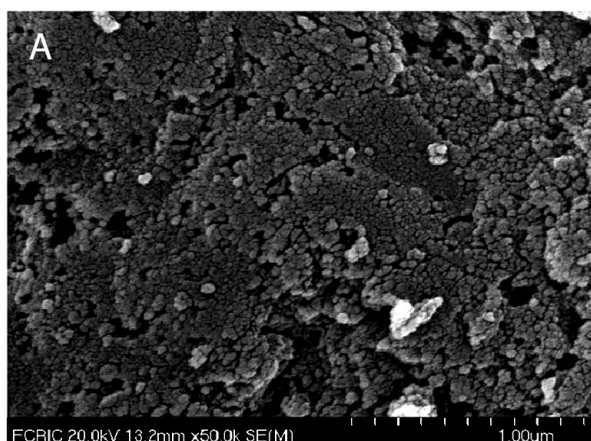
Ο ενεργός άνθρακας είτε σε μορφή κόκκων (Granular Activated Carbon – GAC) είτε σε μορφή πούδρας (Powder Activated Carbon – PAC) είναι μαζί με τις ιονεναλλακτικές ρητίνες τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα ροφητικά μέσα τόσο στην επεξεργασία του πόσιμου όσο και στην επεξεργασία του βιομηχανικού νερού. Βασικό χαρακτηριστικό του ενεργού άνθρακα είναι η μικροπορώδης μορφή του (microporosity), η οποία επιτρέπει στο υλικό να έχει μεγάλο πλήθος ενεργών κέντρων (active sites) διαθέσιμα είτε για ρόφηση (adsorption) είτε για χημικές αντιδράσεις. Υπάρχουν είδη ενεργού άνθρακα των οποίων η ειδική επιφάνεια μπορεί να φτάσει ή και να ξεπεράσει τα 3000m^2 ανά γραμμάριο.

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται από διάφορα ανθρακούχα υλικά όπως καρύδα, μπαμπού, ιτιά, διάφορα άλλα είδη ξύλου, λιγνίτη, γαιάνθρακα ή παραπροϊόντα του πετρελαίου. Οι τρόποι ενεργοποίησης της πρώτης ύλης είναι δυο: φυσική και χημική.

- Η φυσική ενεργοποίηση περιλαμβάνει πυρόλυση (στους 600-900°C) σε αδρανή ατμόσφαιρα (συνήθως αζώτου) και ενεργοποίηση σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (οξυγόνου ή ατμού) σε θερμοκρασίες από 900-1200°C.
- Η χημική ενεργοποίηση περιλαμβάνει τον «εμβολιασμό» (impregnation) της πρώτης ύλης με διάφορες χημικές ουσίες προ της πυρόλυσης η οποία γίνεται σε ελαφρά χαμηλότερες θερμοκρασίες (450-900°C). Η χημική ενεργοποίηση δεν απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία όπως η φυσική.

Τα βασικά είδη ενεργών ανθράκων που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού είναι τα εξής:

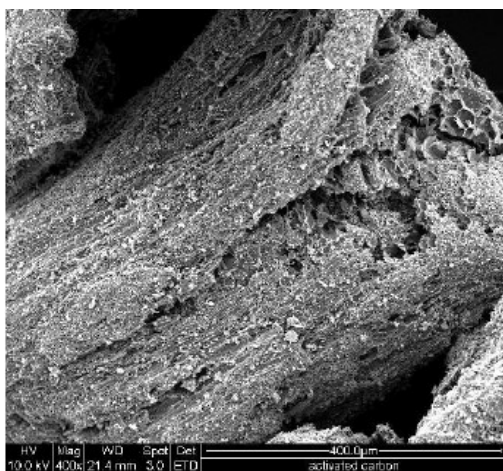
- **Ενεργός άνθρακας σε μορφή πούδρας (Powdered Activated Carbon – PAC):** Σύμφωνα με το American Society for Testing and Materials (ASTM) International, PAC χαρακτηρίζεται ο ενεργός άνθρακας με μέγεθος κόκκου που μπορεί να περάσει από κόσκινο (sieve) μεγέθους 80 (0,177mm) κατά US Standard Mesh Size ή μικρότερο. Ο PAC έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από όλα τα υπόλοιπα είδη ενεργού άνθρακα. Ο PAC δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κλίνη λόγω της μεγάλης πτώσης πίεσης (head loss) που επιφέρει στο προς διήθηση ρευστό και έτσι προστίθεται ως έχει σε αυτό. Στην Εικόνα 4.1 φαίνεται η δομή του PAC σε εικόνα που έχει ληφθεί από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)



Εικόνα 4.1: Εικόνα Ενεργού Άνθρακα σε μορφή πούδρας (PAC) ληφθείσα από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Διακρίνεται καθαρά η μικρο-πορώδης δομή του υλικού (Πηγή *Li et al, 2017, Environ Sci Pollut R*)

- **Ενεργός Άνθρακας σε μορφή κόκκων (Granular Activated Carbon – GAC):** Ως GAC χαρακτηρίζεται ένας ενεργός άνθρακας τα σωματίδια

(κόκκοι) του οποίου μπορούν να περάσουν από κόσκινο μεγέθους 50 (0,297mm) κατά US Standards Mesh Size ή μεγαλύτερο. Η εξωτερική επιφάνειά του είναι μεγαλύτερη του PAC και γι' αυτό η διάχυση της προς ρόφηση ουσίας δια μέσου των πόρων του είναι κρίσιμης σημασίας παράμετρος. Ο GAC χρησιμοποιείται σε κλίνες, καθώς η πτώση πίεσης που επιφέρει στο προς διήθηση ρευστό είναι μικρότερη του PAC και λειτουργικά αποδεκτή. Συνήθη μεγέθη κόκκων ανθράκων 8X30 US mesh και το 12X40 US mesh. Στην Εικόνα 4.2 φαίνεται η μορφή του κόκκου του GAC με χρήση SEM.



Εικόνα 4.2: Εικόνα Ενεργού Άνθρακα σε μορφή κόκκου (GAC) ληφθείσα από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Διακρίνεται η μακρο-πορώδης μορφή του υλικού σε σχέση με τον PAC στην Εικόνα 4.1 (Πηγή *Ramaseshan et al, 2006, Nanotechnology*)

Άλλα είδη ενεργού άνθρακα είναι σε μορφή κυλίνδρου (extruded activated carbon), σε μορφή σφαιριδίου (bead activated carbon) σε μορφή υφάσματος (woven activated carbon) κλπ. Οι εφαρμογές αυτών των τύπων ενεργού άνθρακα έχουν να κάνουν με την επεξεργασία αερίων (π.χ. για απόσμηση) λόγω των χαμηλότερης πτώσης πίεσης που έχουν οι αντίστοιχες κλίνες καθώς και της ισχυρής μηχανικής τους αντοχής.

Τα βασικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν έναν ενεργό άνθρακα (πέραν της κοκκομετρίας που ήδη έχει παρουσιαστεί) είναι τα εξής:

- Πυκνότητα (density) σε kg/m^3 : Λόγω της ιδιαίτερης δομής του ενεργού άνθρακα (ιδιαίτερα πορώδες υλικό), όταν γίνεται αναφορά στην πυκνότητα του, περαιτέρω διευκρινίσεις χρειάζονται προς το ποια «πυκνότητα» είναι η εξεταζόμενη, αφού διάφορες «πυκνότητες» χρησιμοποιούνται. Πιο συγκεκριμένα:

- Πραγματική πυκνότητα (real density): Είναι η πυκνότητα του υλικού εξαιρουμένου του πορώδους του. Αυτή συνήθως είναι από 2.100 – 2.200kg/m³.
- Πυκνότητα σωματιδίων (particle density): Είναι η πυκνότητα του υλικού όπως αυτό καταλαμβάνει έναν καθορισμένο χώρο εξαιρουμένων των κενών μεταξύ των σωματιδίων. Αυτή συνήθως είναι από 700-750kg/m³.
- Πυκνότητα ενυδατωμένων σωματιδίων (wetted particle density): Είναι η πυκνότητα του υλικού όπως αυτό καταλαμβάνει έναν καθορισμένο χώρο εξαιρουμένων των κενών μεταξύ των σωματιδίων, περιλαμβανομένου όμως του βάρους του νερού που μπορούν τα σωματίδια να κατακρατήσουν. Αυτή συνήθως είναι από 1200-1400kg/m³.
- Φαινόμενη πυκνότητα (apparent density): Είναι η πυκνότητα του υλικού όπως αυτό καταλαμβάνει έναν καθορισμένο χώρο συμπεριλαμβανομένων των κενών μεταξύ των σωματιδίων αφού έχει γίνει όμως προσπάθεια (π.χ. ελαφρές δονήσεις σε ένα ογκομετρικό κύλινδρο) να «τακτοποιηθούν» τα σωματίδια στο χώρο με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα κενά μεταξύ τους. Αυτή είναι συνήθως από 250-650kg/m³.
- Χύδην πυκνότητα (bulk density): Είναι η πυκνότητα του υλικού συμπεριλαμβανομένων των κενών μεταξύ των σωματιδίων, όπως αυτό συσκευάζεται για τη μεταφορά του. Αυτή είναι συνήθως το 90% της φαινόμενης πυκνότητας. Το μέγεθος αυτό αφορά κατά βάση ενεργό άνθρακα σε μορφή κόκκων (GAC) ή κυλινδρικών σωματιδίων (Extruded AC).
- Πυκνότητα συμπιεσμένων σωματιδίων (tamped density): Είναι η πυκνότητα του υλικού όπως αυτό καταλαμβάνει έναν καθορισμένο χώρο συμπεριλαμβανομένων των κενών μεταξύ των σωματιδίων αφού έχει συμπιεστεί (με τη μέθοδο DIN ISO 787-11). Αυτή είναι συνήθως από 80-100% της φαινόμενης πυκνότητας
- Πυκνότητα πλυμένης κλίνης (backwashed and drained density): Είναι η πυκνότητα μιας κλίνης ενεργού άνθρακα αφού αυτή έχει υποστεί

αντίστροφη πλύση (συνήθως και με διαβίβαση αέρα), τα λεπτότερα των σωματιδίων έχουν πάει στο πάνω μέρος και το νερό της πλύσης έχει αποστραγγιστεί. Η πυκνότητα πλυμένης κλίνης είναι συνήθως το 85% της φαινόμενης πυκνότητας. Το μέγεθος αυτό χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές επεξεργασίας πόσιμου νερού.

- Βαθμός Ιωδίου (Iodine number) σε mg/g: Είναι το βασικότερο μέγεθος που χαρακτηρίζει την ικανότητα ρόφησης ενός ενεργού άνθρακα. Μετράται σε mg στοιχειακού ιωδίου που μπορεί να ροφήσει ο ενεργός άνθρακας από υδατικό διάλυμα. Είναι επίσης ένα μέτρο του μικροπορώδους του άνθρακα (αφορά πόρους μεγέθους μέχρι και 20Å) λόγω του μικρού μεγέθους των μορίων του Ιωδίου που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση. Ο Βαθμός Ιωδίου είναι μια ένδειξη της ειδικής επιφάνειας του άνθρακα. Όσο μεγαλύτερος είναι ο Βαθμός Ιωδίου τόσο μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα έχει ο άνθρακας. Τυπικές τιμές είναι από 600-1100mg Ιωδίου/g Άνθρακα. Η μέθοδος μέτρησης του Βαθμού Ιωδίου είναι η D4607 της American Society of Testing and Materials (ASTM).
- Βαθμός Κυανού του Μεθυλενίου (Methylene Blue Number) σε mL/g: Είναι μέτρο του μεσοπορώδους του άνθρακα λόγω του μέσου μεγέθους μορίου που έχει η συγκεκριμένη βαφή. Μετράται σε mL standard διαλύματος κυανού του μεθυλενίου που ροφώνται ανά 0,1g ενεργού άνθρακα. Ο Βαθμός Κυανού του Μεθυλενίου μπορεί να καταδείξει το πλήθος των πόρων με μέγεθος 20Å-50Å. Τυπικές τιμές είναι από 150-250mL/g. Η μέθοδος μέτρησης του Βαθμού Κυανού του Μεθυλενίου που χρησιμοποιείται/περιγράφεται από το European Council of Chemical Manufacturer's Federations (CEFIC). Άλλες αντίστοιχες μέθοδοι που στοχεύουν να καταδείξουν την ικανότητα ενός άνθρακα να ροφά μόρια συγκεκριμένων μεγεθών είναι ο Βαθμός Μελάσσας (Molasses Number) και ο Βαθμός Ταννίνης (Tannin Number) ενώ σημαντική ένδειξη για τη ροφητική ικανότητα ενός άνθρακα για σκοπούς επεξεργασίας του νερού δίνει και η ικανότητά του στη ρόφηση φαινολών.
- Περιεκτικότητα σε πτητικά (Volatile Matter Content) σε % κ.β. Αφορά τις πτητικές ουσίες που περιέχει ένας ενεργός άνθρακας οι οποίες μετρώνται

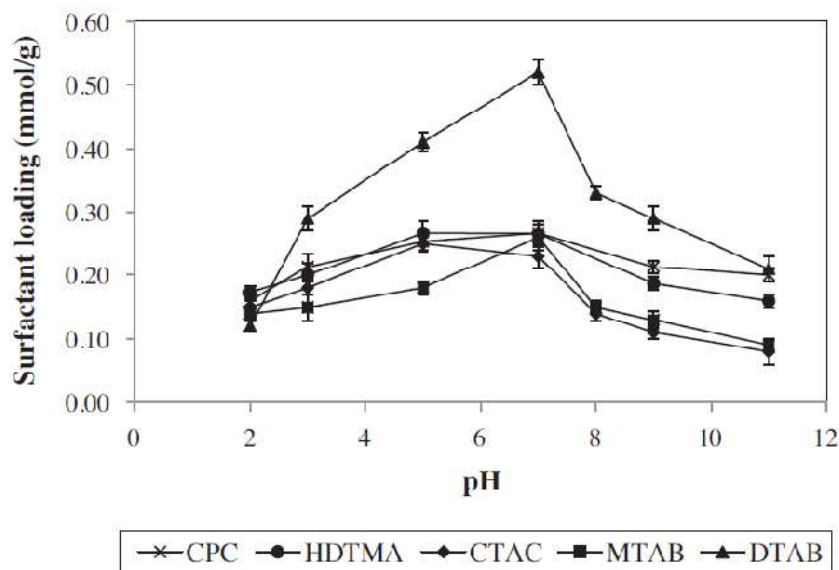
μέσω της διαφοράς βάρους μετά από θέρμανση του υλικού στους 900°C για 7min (CEFIC).

- Περιεκτικότητα σε υγρασία (Moisture Content) σε % κ.β. Αφορά το ποσοστό του βάρους του άνθρακα που χάνεται μετά από θέρμανσή με αέρα στους 150°C μέχρι σταθερού βάρους (CEFIC). Η μέτρηση αυτή γίνεται αφού διασφαλιστεί ότι η μόνη πτητική ουσία που περιέχει ο άνθρακας προς διερεύνηση είναι το νερό.
- Περιεκτικότητα σε τέφρα (Ash Content) σε % κ.β. Μετράται μέσω της απώλειας πυράκτωσης (ignition loss).
- pH: Χρησιμοποιείται για την κατάδειξη της παρουσίας ανόργανων ουσιών και χημικά ενεργών ομάδων στην επιφάνεια του άνθρακα. Το pH του ενεργού άνθρακα νοείται ως το pH του νερού αφού το υλικό βραστεί σε απεσταγμένο νερό.

Άλλα μεγέθη που επίσης χαρακτηρίζουν έναν ενεργό άνθρακα είναι η περιεκτικότητά του σε υδατοδιαλυτές ουσίες, η περιεκτικότητά του σε ουσίες διαλυτές σε οξύ, η περιεκτικότητά του σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες καθώς και η περιεκτικότητά του σε βαρέα μέταλλα. Σημαντική έρευνα έχει γίνει στον εμπλουτισμό του GAC με τασιενεργές ουσίες [Lin et al, 2013]. Το σύνθετο υλικό παρουσιάζει βελτιωμένες ικανότητες σε σύγκριση με τον «κοινό» ενεργό άνθρακα στη ρόφηση ανιόντων μεταξύ των οποίων και βρωμικών [Chen et al, 2012].

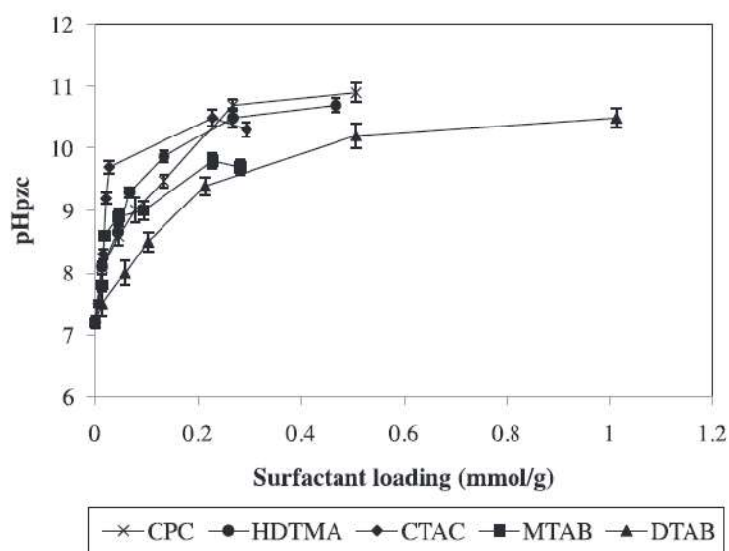
Στο Σχήμα 4.1 δίνεται η ποσότητα (mmol) διαφόρων τασιενεργών υλικών που μπορούν να «φορτωθούν» ανά γραμμάριο ενεργού άνθρακα σε συνάρτηση με το pH. Για τα συγκεκριμένα ροφητικά μέσα προκύπτει ότι το βέλτιστο pH του διαλύματος εμπλουτισμού είναι ~7.

Σημείωση: Στα Σχήματα 4.1 & 4.2 CPC: CetylPyridiniumChloride monohydrate, HDTMA: HexaDecylTriMethylAmmonium Bromide, CTAC: CetylTrimethylAmmonium Chloride, MTAB: MyristylTrimethylAmmonium Bromide, DTAB: DecylTrimethylAmmonium Bromide



Σχήμα 4.1: Ποσότητα από διάφορα τασιενεργά υλικά που μπορεί να «φορτωθεί» σε ενεργό άνθρακα σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος εμπλουτισμού (Πηγή *Lin et al, 2013, Colloids Surf A Physiochem Eng Asp*)

Σύμφωνα πάλι με τους [Lin et al, 2013] όσο μεγαλύτερη ποσότητα τασιενεργού ουσίας «φορτώνεται» στον GAC τόσο περισσότερο αλκαλικότερο γίνεται το pH στο σημείο μηδενικού καθαρού φορτίου (βλ. Σχήμα 4.2 όπου φαίνεται η μεταβολή του pH_{Hzc} σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τασιενεργού ανά g ενεργού άνθρακα

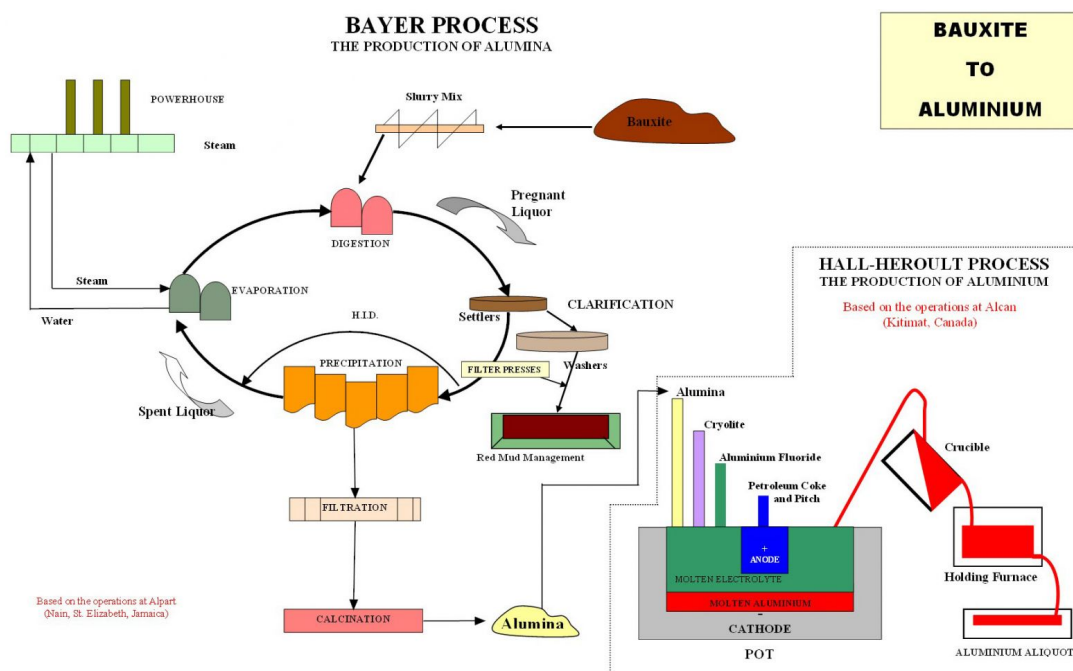


Σχήμα 4.2: Μεταβολή του pH_{Hzc} σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τασιενεργού που φορτώνεται ανά g GAC (Πηγή: *Lin et al, 2013, Colloids Surf A Physiochem Eng Asp*)

Οι χρήσεις του ενεργού άνθρακα σε οποιαδήποτε μορφή του (GAC ή PAC) στην επεξεργασία του νερού είναι πολλές, αφού όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι το πλέον κοινό ροφητικό μέσο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία αλλά και στην επεξεργασία του πόσιμου νερού. Πέραν λοιπόν της απομάκρυνσης των βρωμικών έχει (ενδεικτικά) χρησιμοποιηθεί για αποχλωρίωση [Seegert and Brooks, 1978] [Ostawa et al, 1997] [Li et al, 2010], απομάκρυνση παραπροϊόντων απολύμανσης [Gopal et al, 2007] [Uyak et al, 2007] [Chu et al, 2012], απομάκρυνση βαρέων μετάλλων [Kadirvelu et al 2001] [Kobya et al, 2005] [Amuda et al, 2007], απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών [Daifullah and Girgis, 1998] [Tsyganok and Otsuka, 1999] [Choi et al, 2008] [Yang et al, 2010] [Tseng et al, 2011], απόσπηση [Ando et al, 1992], αποχρωματισμό [Shawwa et al, 2001] [Kadirvelu et al, 2003], απομάκρυνση φαρμάκων [Adams et al, 2002] και φυτοφαρμάκων [Ormad et al, 2008] [Ignatowicz, 2009] κλπ.

4.2. Ερυθρά ιλύς

Η Ερυθρά Ιλύς (EI – Red Mud) είναι ένα παραπροϊόν της Διαδικασίας (Κύκλου) Bayer για την παραγωγή αλουμίνας (Οξειδίου του Αλουμινίου – Al_2O_3) από βωξίτη. Η διαδικασία επινοήθηκε και καταχωρήθηκε ως πατέντα από τον Karl Josef Bayer το 1888. Στην Εικόνα 4.3 δίνεται μια γενική περιγραφή του κύκλου Bayer όπου φαίνεται και ο τρόπος παραγωγής της EI. Ανάλογα με την ποιότητα του ορυκτού 1,9-3,6 τόνοι ορυκτού βωξίτη απαιτούνται για την παραγωγή 1 τόνου αλουμίνας. Η παραγωγή 1 τόνου αλουμίνας συνεπάγεται την παραγωγή 1-1,5 τόνου EI.



Εικόνα 4.3: Γενική περιγραφή της Διαδικασίας (Κύκλου) Bayer και παραγωγή της ΕΙ (Πηγή: *Jamaica Bauxite Institute*). Στην εικόνα περιλαμβάνεται και η διαδικασία Hall-Heroult για την παραγωγή αλουμινίου (τελικού προϊόντος εμπορικής χρήσης) από αλουμίνα.

Τα βασικά στάδια του κύκλου Bayer είναι τέσσερα: Η χώνευση (digestion), η διαύγαση (clarification), η καθίζηση (precipitation) και η διαπύρωση (calcination).

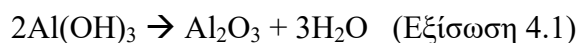
Προ του σταδίου της χώνευσης ο ορυκτός βωξίτης κονιορτοποιείται και γίνεται αιώρημα με τη χρήση διαλύματος καυστικής σόδας. Το αιώρημα αυτό οδηγείται σε αυτόκλειστα (χωνευτές) υπό συνθήκες υψηλής πίεσης (μέχρι 35 bar) και θερμοκρασίας (έως 250°C). Οι ακριβείς συνθήκες υπο τις οποίες θα γίνει η χώνευση εξαρτώνται από το είδος του βωξίτη το οποίο γενικά μπορεί να είναι γυψίτης (gibbsite – $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$), βαιμίτης (boehmite – $\gamma\text{AlO}(\text{OH})$) ή διάσπορος (diaspore – $\alpha\text{AlO}(\text{OH})$). Σε κάθε περίπτωση η διαδικασία της χώνευσης οδηγεί σε αργλικό νάτριο, NaAlO_2 :

Γυψίτης: $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (χώνευση στους 135-150°C σε ατμοσφαιρική πίεση)

Βαιμίτης: $\text{AlO}(\text{OH}) + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (χώνευση στους 205-245°C σε ατμοσφαιρική πίεση)

Διάσπορος: $\text{AlO}(\text{OH}) + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (χώνευση στους 250°C σε πίεση 35bar)

Η διαδικασία της χώνευσης διαλύει και τα πυριτικά αλλά όχι τα υπόλοιπα συστατικά του ορυκτού. Τα πυριτικά απομακρύνονται με τη χρήση CaO , καταβυθιζόμενα ως πυριτικό ασβέστιο είτε με αργή θέρμανση. Οι ανεπιθύμητες προσμίξεις απομακρύνονται από το διάλυμα του αργιλικού νατρίου με κροκκίδωση, συσσωμάτωση και καθίζηση ακολουθούμενες από διήθηση όπου διαχωρίζεται η ερυθρά ιλύς (Red Mud) η οποία αποτελεί και το βασικό παραπροϊόν του κύκλου Bayer. Η διαδικασία αυτή είναι η διαύγαση, και το προϊόν της είναι το ένυδρο αργιλικό νάτριο ($\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Στο στάδιο της καθίζησης, λαμβάνονται κρύσταλλοι $\text{Al}(\text{OH})_3$ με της διαδικασία του seeding crystallization. Κρύσταλλοι αλούμινας χρησιμοποιούνται ως πυρήνες έτσι ώστε τροφοδοτούμενοι στο διάλυμα να βοηθήσουν την κρυστάλλωση του εν διαλύσει $\text{Al}(\text{OH})_3$ αυξάνοντας έτσι το μέγεθός τους κάνοντας τους καθιζήσιμους. Τα μεγαλύτερα σωματίδια που θα διαχωριστούν με αυτόν τον τρόπο οδηγούνται στη διαπύρωση, ενώ τα λεπτόκοκκα χρησιμοποιούνται εκ νέου ως πυρήνες. Με τη διαδικασία αυτή περίπου το 90% της ένυδρης αλούμινας διαχωρίζεται. Στη συνέχεια με διήθηση (συνήθως σε φίλτρα κενού) διαχωρίζεται ο βασικός όγκος του νερού από την ένυδρη αλούμινα. Στο τελικό στάδιο της διαπύρωσης το νερό τόσο στην ελεύθερη όσο και στη δεσμευμένη μορφή του (στην ένυδρη αλούμινα) διαχωρίζεται υπο υψηλή θερμοκρασία:



Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (400-600°C) παράγεται $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ το οποίο είναι χημικά ενεργό, ενώ σε υψηλότερες (1150°C) παράγεται $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ το οποίο είναι χημικά αδρανές. Το τελικό προϊόν μιας βιομηχανικής γραμμής παραγωγής είναι λευκή σκόνη $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ με κοκκομετρία 0,2-10 μm . Το βασικό έκδοχο είναι το οξείδιο του νατρίου Na_2O το οποίο μπορεί να ενυπάρχει σε περιεκτικότητες 300-7000ppm.

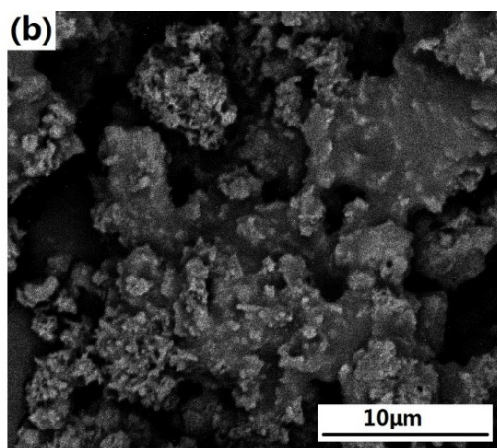
Η ερυθρά ιλύς (EI) παράγεται κατά την προσβολή του βωξίτη με καυστική σόδα και διαχωρίζεται κατά το στάδιο της διαύγασης από την ένυδρη αλούμινα η οποία

συνεχίζει στο στάδιο της καθίζησης αφού υποστεί κρυστάλλωση. Η ΕΙ αποτελεί το βασικό παραπροϊόν του κύκλου Bayer και η χημεία της έχει πλήρως ερευνηθεί [Hind et al, 1999]. Η χημική της σύσταση φαίνεται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση Ερυθράς Ιλύος (Πηγή *International Aluminium Institute, 2002, www.world-aluminium.org*)

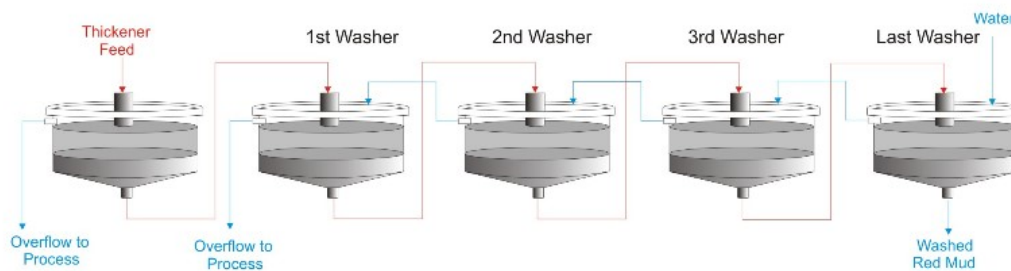
| Συστατικό | % κ.β. |
|--------------------------------|----------|
| Fe ₂ O ₃ | 30-60 |
| Al ₂ O ₃ | 10-20 |
| SiO ₂ | 3-50 |
| Na ₂ O | 2-10 |
| CaO | 2-8 |
| TiO ₂ | Trace-10 |

Στην Εικόνα 4.4 δίνεται η όψη της ΕΙ μέσα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM



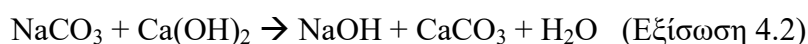
Εικόνα 4.4: Εικόνα ΕΙ από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Πηγή *Wang & Liu, 2012, Materials*)

Το αιώρημα της ΕΙ περιέχει μεγάλες ποσότητες καυστικής σόδας οι οποίες ανακτώνται σε σύστημα σειριακών πλυντρίδων αντίστροφης ροής (counter current flow) όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.5. Ο αριθμός των πλυντρίδων είναι συνήθως 4-7 [Hudson, 1987]. Η ανακτηθείσα καυστική σόδα αφού συμπυκνωθεί επιστρέφει στο στάδιο της χώνευσης (εκκίνηση του Κύκλου Bayer).



Εικόνα 4.5: Σύστημα σειριακών πλυντρίδων Ερυθράς Ιλύος για ανάκτηση της καυστικής σόδας. (Πηγή *Rio Tinto*, 2008)

Στην αρχή του σειριακού συστήματος πλυντρίδων προστίθεται συνήθως ασβέστης προκειμένου να απομακρυνθούν τα ανθρακικά ιόντα τα οποία αποτελούν ανεπιθύμητη πρόσμιξη στην ανακτήσιμη καυστική σόδα [Hudson, 1987]. Το καταβυθιζόμενο ανθρακικό ασβέστιο απομακρύνεται με την ερυθρά ιλύ:



Έρευνα σχετικά με τον σχεδιασμό του σειριακού συστήματος πλυντρίδων προκειμένου να ανακτάται όσο το δυνατό περισσότερη και υψηλότερης καθαρότητας καυστική σόδα έχει γίνει εκτενώς [Sidrak, 1996].

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ΕΙ ξεπερνά τους 120 εκατομμύρια τόνους [Liu, 2015]. Η ΕΙ θεωρείται επικίνδυνο απόβλητο κυρίως λόγω της πιθανής διαρροής στο περιβάλλον της αλκαλικότητάς της την οποία φέρει από το στάδιο της χώνευσης του βωξίτη αλλά και της περιεκτικότητάς της σε βαρέα μέταλλα (συνήθως ίχνη). Τα υπόλοιπα συστατικά της δεν θεωρούνται επικίνδυνα. Αυτή τη στιγμή η «καλύτερη διαθέσιμη τεχνολογία» για την διαχείρισή της είναι η εναπόθεση σε «λίμνες» (ponds) ΕΙ. Τα βασικά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν από την έκθεση της ΕΙ σε λίμνες είναι τα εξής [Bell and Donnelly, 2006]:

- Η δυσκολία στο στέγνωμα η οποία οφείλεται στο ότι το ιόν νατρίου εύκολα έλκει μόρια νερού.
- Λόγω των ευδιάλυτων ενώσεων του νατρίου η ΕΙ μπορεί εύκολα να υποβαθμίσει υδροφόρους ορίζοντες.

- Το υψηλό pH των στραγγισμάτων (~12) μπορεί να προκαλέσει ζημιές στο βιοσύστημα δίπλα από τις λίμνες.

Σοβαρή μελέτη γίνεται για τις πιθανές χρήσεις που θα μπορούσε να έχει η ΕΙ επιστρέφοντας στον οικονομικό κύκλο. Οι κυριότερες μέχρι σήμερα εμπορικού ενδιαφέροντος χρήσεις της είναι οι εξής:

- Ως πρόσθετο στο τσιμέντο και στην παραγωγή δομικών υλικών [Liu et al, 2009], [He et al, 2012], [Pontikes and Angelopoulos, 2013], [Kumar & Kumar, 2013], [Liu & Poon, 2016]
- Ως πρόσθετο στην παραγωγή κεραμικών [Pontikes et al, 2007], [Potnikes et al, 2009], [Pontikes & Angelopoulos, 2013]
- Ως πρώτη ύλη για την ανάκτηση σιδήρου και τιτανίου [Ercag and Apak, 1999], [Liu et al, 2009], [Li et al, 2009], [Zhu et al, 2012], [Samouchos et al, 2013], [Liu & Naidu, 2014]
- Ως εδαφοβελτιωτικό πρόσθετο [Summers et al, 1996], [Garau et al, 2007], [Garau et al, 2011], [Ujaczki et al, 2016], [Hua et al, 2017]
- Ως φράγμα σε όξινα στραγγίσματα ορυχείων [Doye & Duchesne, 2003], [Bertocchi et al, 2006]
- Ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ανόργανων πολυμερών [Dimas et al, 2009]

Αυτές είναι βασικές αλλά όχι οι μόνες εμπορικές χρήσεις της ΕΙ. Οι χρήσεις αυτές ευθύνονται για την ανακύκλωση περίπου 2-3.000.000 τόνων ετησίως, πολύ μικρό ποσοστό σε σχέση με την παραγόμενη ΕΙ παγκοσμίως.

Στο ερευνητικό πεδίο η ΕΙ έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα ως ροφητικό μέσο (από υδατικά διαλύματα) για βαρέα μέταλλα [Santona et al, 2006] όπως ο χαλκός [Vaclavikova et al, 2005], [Nadaroglu et al, 2010], ο μόλυβδος [Gupta et al, 2001], [Vaclavikova et al, 2005], [Geyikci et al, 2012], [Kumar Sahu et al, 2013], [Yadanaparathi et al, 2009], το κάδμιο [Gupta & Sharma, 2002], [Vaclavikova et al, 2005] [Yadanaparathi et al, 2009], το χρώμιο [Gupta et al, 2001], ο ψευδάργυρος [Gupta & Sharma, 2002], [Vaclavikova et al, 2005] και το νικέλιο [Zouboulis & Kydros, 1993]. Επίσης χρησιμοποιείται για τη ρόφηση του βορίου [Cengeloglu et al,

2007] και του αρσενικού σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες [Altundogan et al, 2000], [Genc et al, 2003], [Yadanaparathi et al,2009].

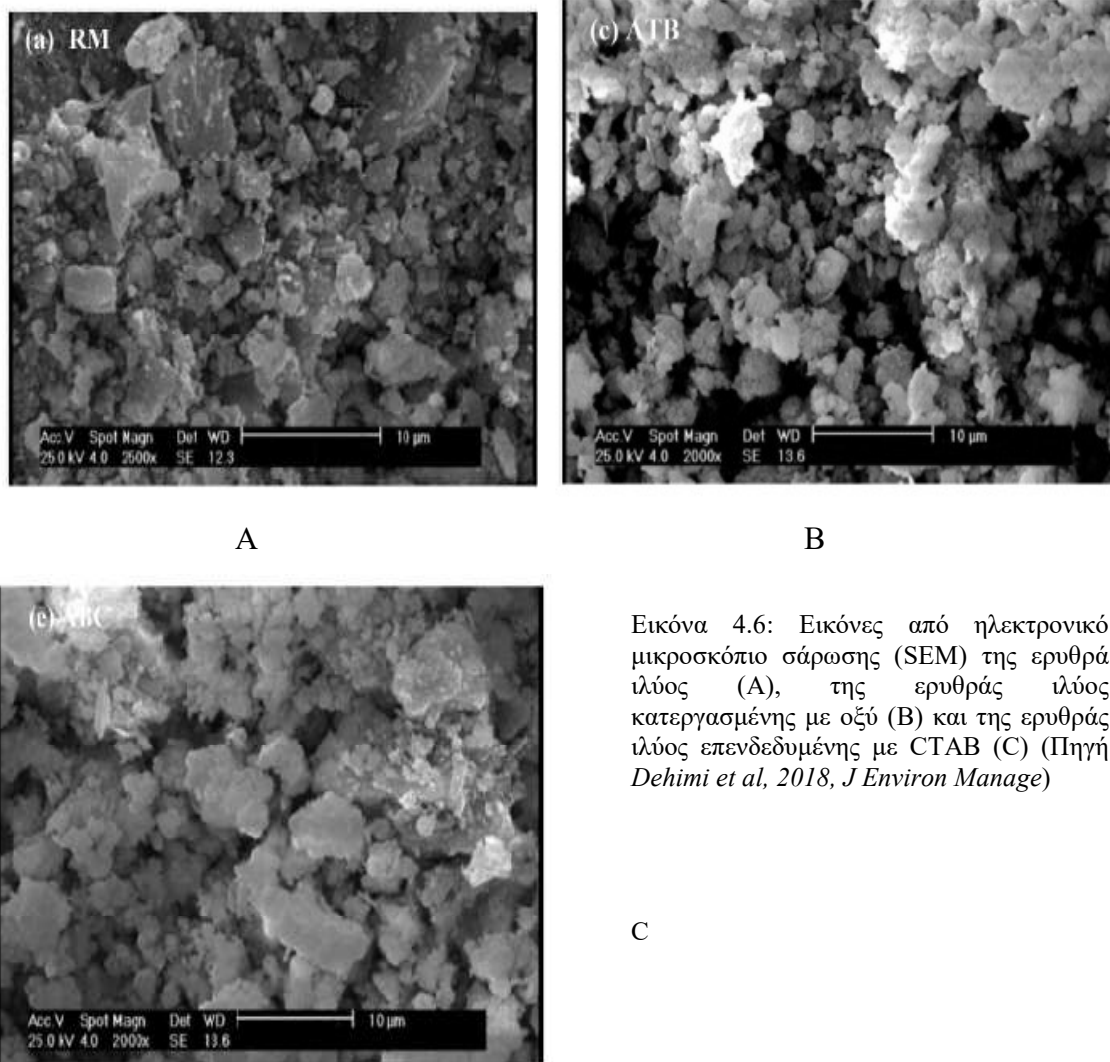
Αντίστοιχα η ΕΙ έχει χρησιμοποιηθεί και για απομάκρυνση ανιονικής φύσης ουσιών από το νερό όπως φθόριο [Tor et al, 2009], [Pepper et al, 2017], φωσφορικά [Li et al, 2006], [Liu et al, 2007], [Zhao et al, 2009], [Ni et al, 2015], νιτρικά [Cengeloglu et al, 2006] καθώς και βρωμικά μετά όμως από σφαιριδιοποίηση και εμπλουτισμό με αγαγενίτη (β -FeOOH) [Chen et al, 2016]. Επίσης είναι αποτελεσματικό ροφητικό μέσο για απομάκρυνση από το νερό διαφόρων βαφών [Gupta VK et al, 2004], [Tor & Cengeloglu, 2006], [Ratnamania et al, 2012].

Η ΕΙ τέλος έχει ερευνηθεί ως πηγή ανάκτησης σπανίων γαιών και ιδιαίτερα σκανδίου [Ochsenkün-Petropulu et al, 1995], [Ochsenkühn-Petropulu et al, 1996], [Ochsenkühn-Petropulu et al, 2002], [Ochsenkühn-Petropulu et al, 2018], [Rao Borra et al, 2015].

4.2.1. Εμπλουτισμός της Ερυθράς Ιλύος με τασιενεργές ουσίες

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, έχουν παραγματοποιηθεί εκτενείς προσπάθειες εμπλουτισμού (enrichment) της Ερυθράς Ιλύος. Όσον αφορά τον εμπλουτισμό της με τασιενεργές ουσίες (surfactants) και ειδικότερα με CetylTrimethylAmmonium Chloride/Bromide, σημαντική δουλειά έχει γίνει από τους [Deihimi et al, 2018].

Στην Εικόνα 4.6 δίνεται η φωτογραφία της ερυθράς ιλύος και της ερυθράς ιλύος μετά από επεξεργασία με οξύ και εμπλουτισμό με CTAB (CetylTrimethylAmmonium Bromide) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

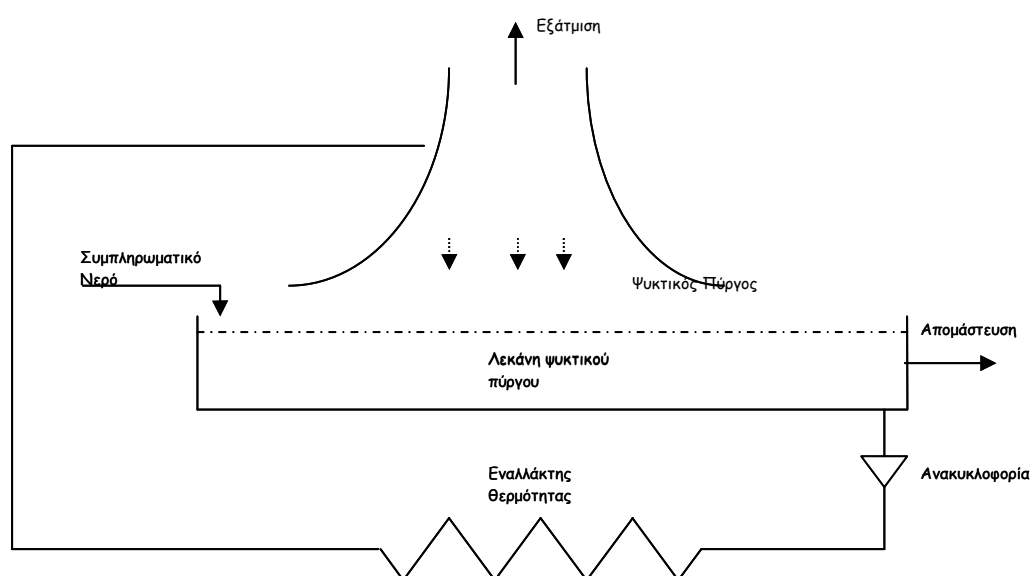


Εικόνα 4.6: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της ερυθρά ιλύος (A), της ερυθράς ιλύος κατεργασμένης με οξύ (B) και της ερυθράς ιλύος επενδεδυμένης με CTAB (C) (Πηγή *Dehimi et al, 2018, J Environ Manage*)

Στην Εικόνα 4.6 φαίνεται η διαφορά μεταξύ της παρθένας ΕΙ (Α) και της επεξεργασμένης με οξύ (Β) καθώς στη δεύτερη υπάρχει συσσωμάτωση και ομογενοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων. Η ανεπεξέργαστη ΕΙ έχει πολύπερισσότερα ψιλά (fine) σωματίδια διαφόρων διαμετρημάτων. Η κάλυψη των σωματιδίων από το CTAB έχει καταστήσει ομαλότερες τις εξωτερικές επιφάνειες των σωματιδίων στην στην 4.6 (C).

5. ΨΥΚΤΙΚΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ

Ένα ψυκτικό κύκλωμα είναι ένας τύπος βιομηχανικού εξοπλισμού ο οποίος χρησιμοποιείται για την απαγωγή μη ανακτήσιμης θερμότητας από μια διεργασία στο περιβάλλον μέσω της χρήσης ενός ψυκτικού μέσου. Στη συντριπτική πλειοψηφία των βιομηχανικών εφαρμογών το ψυκτικό μέσο είναι το νερό. Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζεται σχηματικά ένα (ανοικτό) ψυκτικό κύκλωμα ανακυκλοφορίας νερού. Το ψυκτικό μέσο (νερό) απάγει θερμότητα από τον εναλλάκτη και την αποδίδει στο περιβάλλον μέσω της εξάτμισής του.



Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός ανοικτού ψυκτικού κυκλώματος ανακυκλοφορίας νερού.

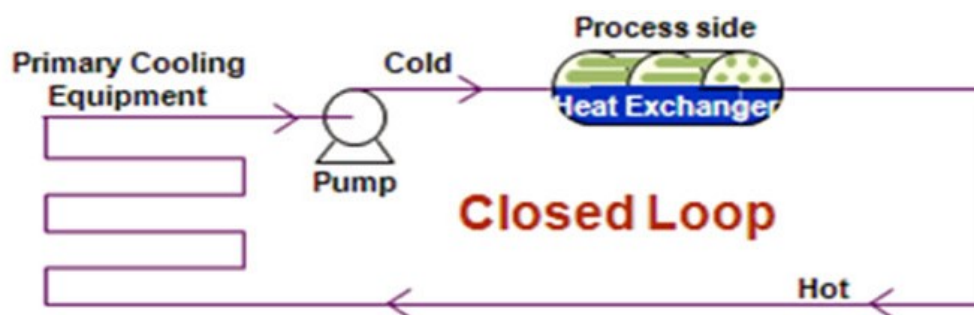
Στη συνήθη βιομηχανική πρακτική τα ψυκτικά κυκλώματα διαχωρίζονται ως εξής [Drew Principles of Industrial Water Treatment, 1994]:

- Στα κλειστά ψυκτικά κυκλώματα ανακυκλοφορίας του ψυκτικού μέσου
- Στα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα ανακυκλοφορίας του ψυκτικού μέσου
- Στα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα μοναδικής διέλευσης του ψυκτικού μέσου

5.1. Κλειστά κυκλώματα ανακυκλοφορίας

Τα κλειστά ψυκτικά κυκλώματα ανακυκλοφορίας (closed loop) χαρακτηρίζονται από την έλλειψη ψυκτικού πύργου (βλ. Εικόνα 5.2). Στα κλειστά ψυκτικά κυκλώματα, το ψυκτικό μέσο απάγει, μέσω ενός ή περισσοτέρων εναλλακτη (-ών), θερμότητα από μια βιομηχανική διεργασία, δεν την αποδίδει όμως στο περιβάλλον μέσω της άμεσης επαφής του με αυτό, αλλά έμμεσα, με τη χρήση περαιτέρω βιομηχανικού εξοπλισμού, συνήθως άλλου εναλλάκτη (ή σειράς εναλλακτών).

Το ψυκτικό μέσο εντός ενός κλειστού ψυκτικού κυκλώματος μπορεί θεωρητικά να έχει άπειρη ηλικία και να διατηρεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες στο διηνεκές.



Εικόνα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός κλειστού κυκλώματος ανακυκλοφορίας [Al Ghamdi et al, 2012]

5.2. Ανοικτά κυκλώματα ανακυκλοφορίας

Τα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα ανακυκλοφορίας (open recirculating cooling circuits) χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη του ψυκτικού πύργου ως εξοπλισμού απαγωγής της θερμότητας του ψυκτικού μέσου στο περιβάλλον, Εικόνα 5.1.

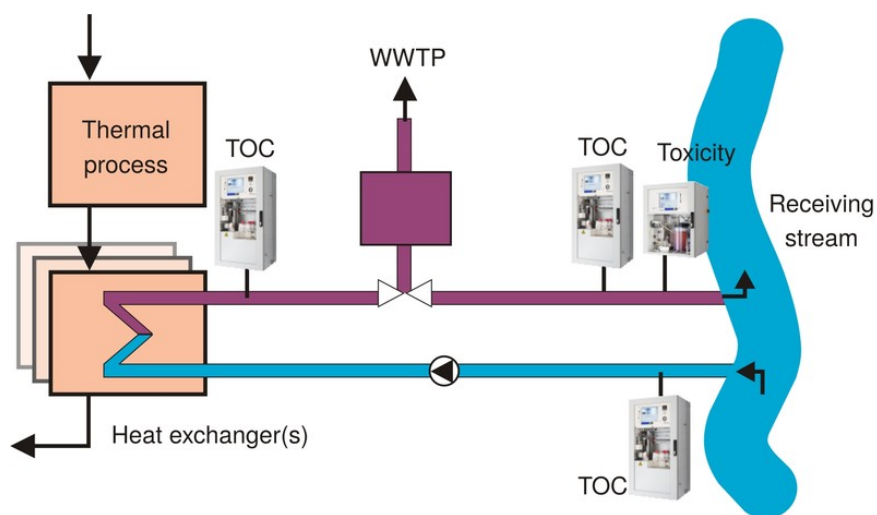
Στο ανοικτό ψυκτικό κύκλωμα ανακυκλοφορίας το ψυκτικό μέσο (στα κυκλώματα αυτά είναι πάντα το νερό) αποδίδει τη θερμότητα που προσέκτησε από τη βιομηχανική διεργασία στο περιβάλλον με άμεσο τρόπο, μέσω του ψυκτικού πύργου. Το ψυκτικό νερό ψύχεται από τον αέρα με τον οποίο έρχεται σε επαφή με παράλληλη εξάτμιση μέρους του. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ψυκτικού νερού είναι συνεχώς

μεταβαλλόμενες και αυτό επηρεάζει με έμμεσο και άμεσο τρόπο την απόδοση του εξοπλισμού που έρχεται σε επαφή μαζί του.

5.3. Ανοικτά κυκλώματα μοναδικής διέλευσης

Τα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα μοναδικής διέλευσης (open once through cooling circuits) περιλαμβάνουν μεν ψυκτικό πύργο, το ψυκτικό μέσο όμως (στα κυκλώματα αυτά δεν είναι πάντα το νερό) δεν ανακυκλοφορεί εντός αυτών. Λαμβάνεται από το περιβάλλον, επιτελεί το ψυκτικό του έργο και επιστρέφει σε αυτό, Εικόνα 5.3.

Τα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα νερού μοναδικής διέλευσης βρίσκονται συνήθως δίπλα από πηγές νερού που εξασφαλίζουν την αφθονία και την εύκολη λήψη και απομάστευσή του. Τέτοιες πηγές είναι συνήθως επιφανειακές όπως η θάλασσα, τα ποτάμια, οι λίμνες κλπ. Επίσης τα κυκλώματα αυτά είναι μεγάλα σε μέγεθος καλύπτοντας αντίστοιχες ψυκτικές απαιτήσεις και αφορούν συνήθως μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπως εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, διυλιστήρια, μεγάλες χημικές βιομηχανίες κλπ.



Εικόνα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση ενός ανοικτού ψυκτικού κυκλώματος μοναδικής διέλευσης (Πηγή: www.petro-online.com)

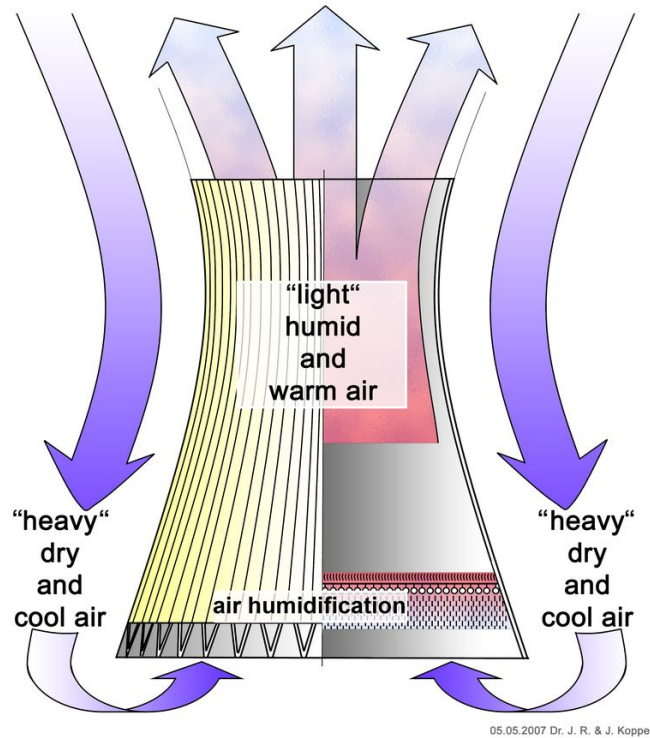
5.4. Τύποι και λειτουργία ανοικτών ψυκτικών κυκλωμάτων ανακυκλοφορίας

Τα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα ανακυκλοφορίας είναι ο πλέον κοινός τύπος ανοικτού ψυκτικού συστήματος που απαντάται στη βιομηχανία. Η ανακυκλοφορία εξοικονομεί για τον χρήστη σημαντικές ποσότητες νερού σε σχέση με τον άλλο τύπο ανοικτού ψυκτικού κυκλώματος, της μοναδικής διέλευσης του νερού. Το βασικό στοιχείο του ανοικτού ψυκτικού κυκλώματος ανακυκλοφορίας είναι ο ψυκτικός πύργος. Ο ψυκτικός πύργος είναι το μέσο μέσω του οποίου το νερό αποδίδει τη θερμότητά του στο περιβάλλον εξατμιζόμενο (ή ψυχόμενο) το ίδιο και είναι σχεδιασμένο να παρέχει τη βέλτιστη άμεση επαφή νερού-αέρα.

Η απαγωγή της θερμότητας γίνεται κυρίως με την εξάτμιση μέρους του ψυκτικού νερού. Μικρό μέρος της θερμότητας χάνεται ως αισθητή θερμότητα (sensible heat) μέσω της άμεσης ψύξης του νερού από τον αέρα. Τα ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα ανακυκλοφορίας κατηγοριοποιούνται με βάση τον τύπο του ψυκτικού πύργου που περιλαμβάνουν, ως εξής:

5.4.1. Κυκλώματα με πύργο φυσικής κυκλοφορίας αέρα (natural draft towers)

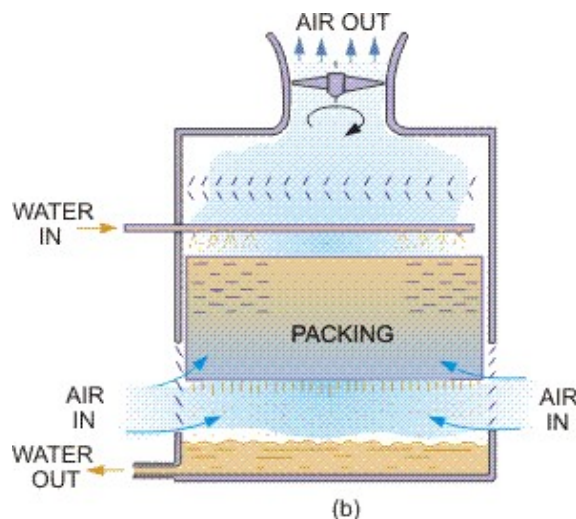
Αυτός ο τύπος πύργου συχνά αποκαλείται και «υπερβολοειδής» λόγω του χαρακτηριστικού υπερβολικού σχήματός του, Εικόνα 5.4. Η αρχή λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου ψυκτικού πύργου είναι η διαφορά πυκνότητας του ελαφρύ-θερμού αέρα εντός του ψυκτικού πύργου, ο οποίος κινείται προς τα πάνω, και του βαρέως-ψυχρού αέρα ο οποίος εισέρχεται στον πύργο από τη βάση του. Το μεγάλο ύψος των πύργων αυτών (150-170m) είναι απαραίτητο ώστε να εξασφαλιστεί επαρκής ροή αέρα.



Εικόνα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση και αρχή λειτουργίας ενός υπερβολοειδούς ψυκτικού πύργου (Πηγή www.molkat.de)

5.4.2. Κυκλώματα με πύργο μηχανικής ανακυκλοφορίας αέρα (mechanical draft towers)

Αυτός ο τύπος ψυκτικού πύργου καλείται συχνά και «εξαναγκασμένης κυκλοφορίας». Ο λόγος είναι η ύπαρξη περυγίων (ανεμιστήρων) στο πάνω μέρος του τα οποία επιβάλλουν με μηχανικό τρόπο την κυκλοφορία αέρα εντός αυτού, Εικόνα 5.5.



Εικόνα 5.5: Σχηματική αναπαράσταση ενός πύργου μηχανικής ανακυκλοφορίας αέρα (Πηγή: www.thermopedia.com)

5.5. Θεωρία της εξατμιστικής ψύξης (evaporative cooling)

Ο βασικός τρόπος ψύξης του νερού, είναι μέσω της έκθεσης της επιφάνειάς του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η διαδικασία της μεταφοράς θερμότητας περιλαμβάνει i) τη μεταφορά λανθάνουσας θερμότητας (latent heat transfer) λόγω της εξάτμισης ποσότητας του νερού και ii) τη μεταφορά αισθητής θερμότητας (sensible heat transfer) λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ νερού και αέρα. Περίπου 80% οφείλεται στη μεταφορά λανθάνουσας θερμότητας και περίπου 20% στη μεταφορά αισθητής θερμότητας.

Η ελάχιστη θεωρητική θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει το ανακυκλοφορούν ψυκτικό νερό είναι η θερμοκρασία του υγρού θερμομέτρου (wet bulb temperature). Στην πράξη το ψυκτικό νερό μπορεί να πλησιάσει αλλά όχι να φτάσει τη θερμοκρασία του υγρού θερμομέτρου λόγω του ότι είναι αδύνατο το σύνολο του ανακυκλοφορούντος υδάτινου σώματος να έρθει σε επαφή με τον αέρα εντός του ψυκτικού πύργου καθώς καταιονίζεται προς τη λεκάνη. Το πόσο το ψυκτικό νερό θα πλησιάσει τη θερμοκρασία του υγρού θερμομέτρου εξαρτάται από σχεδιασμό του ψυκτικού πύργου (σημείο εισόδου του νερού, γόμωση του πύργου, χρόνος επαφής νερού-αέρα κλπ).

Η ευρύτερα αποδεκτή θεωρία για την εξατμιστική ψύξη διατυπώθηκε από τον Merkel [Merkel, 1925] και βασίζεται στη διαφορά της ενθαλπίας (enthalpy potential difference). Γίνεται παραδεκτό ότι κάθε σωματίδιο του νερού περιβάλλεται από ένα υμένα αέρα και η διαφορά ενθαλπίας διαμορφώνεται μεταξύ του υμένα και του περιβάλλοντος αέρα. Η εξίσωση Merkel έχει ως εξής:

$$\frac{K a V}{L} = \int_{t_2}^{t_1} \frac{dT}{h_2 - h} \quad (\text{Εξίσωση 5.1})$$

Όπου:

K = Συντελεστής εναλλαγής μάζας (lb Νερού/(h•ft²) ή kg Νερού/(h•m²))

a = Επιφάνεια επαφής (ft²/ft³ όγκου του πύργου ή m²/m³ όγκου του πύργου)

V = Ενεργός ψυκτικός όγκος (ft³/ft² τομή του πύργου ή m³/m² τομής του πύργου)

L = Παροχή ψυκτικού νερού (lb/h•ft² ή kg/h•m²)

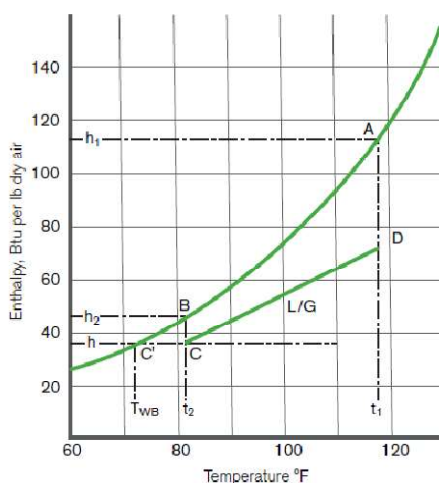
h_2 = Ενθαλπία κορεσμένου αέρα στη θερμοκρασία του νερού (Btu/lb ή J/kg)

h = Ενθαλπία του φρέσκου αέρα (Btu/lb ή J/kg)

t_1 = Θερμοκρασία νερού κατά την είσοδό του στον ψυκτικό πύργο (°F ή °C)

t_2 = Θερμοκρασία νερού κατά την έξοδό του από τον ψυκτικό πύργο (°F ή °C)

Στο Σχήμα 5.1 δίνεται η πλήρης σχέση (ισοζύγιο θερμότητας) νερού κι αέρα εντός του ψυκτικού πύργου.



Σχήμα 5.1: Ισοζύγιο θερμότητας νερού-αέρα εντός του ψυκτικού πύργου (Πηγή: *SPX Cooling Technologies Inc.*)

Το νερό εντός του ψυκτικού πύργου ψύχεται κατά τη γραμμή AB . Η προβολή των σημείων A και B στον άξονα των θερμοκρασιών (t_1 και t_2 αντίστοιχα) είναι η θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου του ψυκτικού νερού από τον πύργο αντίστοιχα. Στο σημείο C είναι η θερμοκρασία του υγρού θερμομέτρου την οποία μπορεί να προσεγγίσει αλλά ποτέ να φτάσει το ψυκτικό νερό. Αντίστοιχα ο αέρας θερμαίνεται κατά τη γραμμή CD . Στο σημείο C ο αέρας έχει την ίδια θερμοκρασία με το ψυκτικό νερό στην έξοδο του πύργου (t_2) αλλά χαμηλότερη ενθαλπία (h). Η διαφορά ενθαλπίας h_2-h είναι η κινητήρια δύναμη του φαινομένου. Ο λόγος L/G (Liquid to Gas ratio) είναι η κλίση της εφαπτομένης της γραμμής θέρμανσης του αέρα CD και αντιπροσωπεύει το λόγο της ροής του νερού προς τη ροή του αέρα δια μέσου του πύργου.

Το αποτέλεσμα της ολοκλήρωσης της Εξίσωσης 5.1 είναι το εμβαδό της περιοχής $ABCD$ και αναφέρεται ως **χαρακτηριστική του πύργου (tower characteristic)**.

5.6. Βασικά μεγέθη λειτουργίας του ψυκτικού πύργου

Στην Εικόνα 5.1 δίνονται τα περισσότερα λειτουργικά μεγέθη του ψυκτικού πύργου που περιγράφουν τη λειτουργία του. Πιο συγκεκριμένα ισχύει η εξίσωση:

$$W_{MU} = W_E + W_B + W_D \quad (\text{Εξίσωση 5.2})$$

Όπου:

W_{MU} : Παροχή συμπληρωματικού νερού (m^3/h)

W_E : Εξάτμιση (m^3/h)

W_B : Απομάστευση (m^3/h)

W_D : Απώλεια νερού σε νέφος (σταγονίδια) του πύργου (m^3/h)

Για την εξάτμιση ισχύει η σχέση:

$$W_E = \frac{C\Delta T c_p}{H_v} \quad (\text{Εξίσωση 5.3})$$

Όπου:

C: Ανακυκλοφορία του νερού διαμέσου του πύργου (m^3/h)

$\Delta T = t_1 - t_2$: Διαφορά θερμοκρασίας του νερού στην είσοδο και στην έξοδο του πύργου

c_p : Ειδική θερμότητα του νερού ($4,184 \text{ kJ/Kg}\cdot^\circ\text{C}$)

H_v: Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του νερού (2260 kJ/Kg)

Η απώλεια ψυκτικού νερού σε μορφή σταγονιδίων (drift) του πύργου συνήθως κυμαίνεται από 0,1% έως 0,2% του όγκου του συμπληρωματικού νερού. Το W_D εξαρτάται από το σχεδιασμό του πύργου. Υπάρχουν διάφορες σχεδιάσεις όπου μπορούν να περιορίσουν την απώλεια του ψυκτικού νερού σε σταγονίδια και κάτω από το 0,1% του συμπληρωματικού νερού.

Η απομάστευση W_B (στην ελληνική πρακτική χρησιμοποιείται ευρέως και ο ιταλικός όρος stracciona) είναι το ρεύμα απομάκρυνσης ψυκτικού νερού από το κύκλωμα το οποίο ρυθμίζεται από τον χρήστη. Η απομάστευση ρυθμίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα Ολικά Διαλυτά Στερεά (Total Dissolved Solids – TDS) να διατηρούνται σε σταθερό επίπεδο. Πολλές φορές αντί των Ολικών Διαλυτών Στερεών ως οδηγός παράμετρος χρησιμοποιείται η Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (Electric Conductivity) του ανακυκλοφορούντος ψυκτικού νερού. Στόχος είναι συνήθως τα TDS να διατηρούνται σταθερά κατά τη λειτουργία του ψυκτικού κυκλώματος έτσι ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία αποθέσεων στις επιφάνειες του. Προκειμένου να εκφραστεί η συμπύκνωση που το νερό υφίσταται εντός του κυκλώματος χρησιμοποιείται ο όρος Κύκλοι ή Βαθμός Συμπύκνωσης (Cycles of Concentration) ο οποίος ορίζεται ως εξής (για λόγους απλότητας η ροή W_D θεωρείται αμελητέα και εξαιρείται των υπολογισμών:

$$\text{Cycles of Concentration} = \frac{W_{MU}}{W_B} = \frac{W_E + W_B}{W_B} \Rightarrow W_B = W_E / (\text{Cycles} - 1) \quad (\text{Εξίσωση 5.4})$$

Ο παραπάνω υπολογισμός του Βαθμού Συμπύκνωσης γίνεται μέσω των υδραυλικών ροών του συστήματος. Εναλλακτικά μπορεί να υπολογιστεί και μέσω των TDS ή του χλωριόντος ως εξής:

$$\text{Cycles} = \text{TDS}_B / \text{TDS}_{\text{MU}} = [\text{Cl}^-]_B / [\text{Cl}^-]_{\text{MU}} \text{ (Εξίσωση 5.5)}$$

Η συνήθης τιμή του Βαθμού Συμπύκνωσης για μη αποσκληρυμένο συμπληρωματικό νερό (π.χ. πόσιμο νερό δικτύου) κυμαίνεται από 2 έως 3. Για αποσκληρυμένο συμπληρωματικό νερό μπορεί να ξεπεράσει το 5. Κάτω από τις τιμές αυτές γίνεται σπατάλη νερού (μέσω της υπερβολικής απομάστευσής του), ενώ σε υψηλότερες τιμές υπάρχει κίνδυνος εμφάνισης καθαλατώσεων στις επιφάνειες του κυκλώματος.

6. ΤΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΠΟΛΛΑΠΛΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ

Το στατιστικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή για την πρόβλεψη της συγκέντρωσης του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό, είναι αυτό της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (multiple linear regression). Η μέθοδος (μοντέλο) αυτή ενδείκνυται καθώς η διερεύνηση εστιάζει σε μια εξαρτημένη μεταβλητή (συγκέντρωση υπολειμματικού βρωμίου) που είναι ποσοτική και επηρεάζεται (εξαρτάται) από αριθμό άλλων μεταβλητών (ανεξάρτητων) επίσης ποσοτικών. Η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση μελετά την εξάρτηση μιας μεταβλητής με καθεμία ανεξάρτητη, χωρίς να επηρεάζεται (η εξάρτηση) από τις σχέσεις αυτών με τις υπόλοιπες ανεξάρτητες.

6.1. Παρουσίαση του μοντέλου της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης

Το μοντέλο πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης εκφράζεται από τη σχέση (Εξίσωση 6.1):

$$\hat{y} = a + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n$$

Όπου \hat{y} είναι η προβλεπόμενη τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής y , x_1, x_2, \dots, x_n είναι οι ανεξάρτητες μεταβλητές και a η σταθερά της εξίσωσης. Οι υπολογιζόμενοι συντελεστές b_1, b_2, \dots, b_n είναι οι συντελεστές μερικής εξάρτησης και είναι εννοιολογικά ανάλογοι προς την κλίση της απλής γραμμικής εξάρτησης. Ο κάθε συντελεστής b_i εκφράζει την αναμενόμενη μεταβολή της εξαρτημένης μεταβλητής, όταν η ανεξάρτητη μεταβλητή x_i μεταβληθεί κατά μία μονάδα και όλες οι υπόλοιπες παραμείνουν σταθερές.

Η ευθεία γραμμή που εφαρμόζει καλύτερα στα δεδομένα της εξάρτησης της μεταβλητής y από τις μεταβλητές x_i είναι η ευθεία γραμμή των ελαχίστων τετραγώνων. Για κάθε μέτρηση x_i αντιστοιχεί μια πραγματική μέτρηση y και μια προβλεπόμενη (predicted value) \hat{y} . Η ευθεία που εφαρμόζει καλύτερα, δηλαδή η ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων, είναι εκείνη για την οποία το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών $\sum(y - \hat{y})^2$ παίρνει την ελάχιστη δυνατή τιμή. Για την

ευθεία των ελαχίστων τετραγώνων ισχύει επίσης ότι το άθροισμα των διαφορών των προβλεπόμενων από τις πραγματικές τιμές είναι μηδενικό $\sum(y - \hat{y}) = 0$. Ο συντελεστής κλίσης b της γραμμικής εξάρτησης ορίζεται (σε δύο διαστάσεις) ως εξής (Εξίσωση 6.2):

$$b = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum(x - \bar{x})^2}$$

Όπου \bar{x} και \bar{y} οι μέσες τιμές της ανεξάρτητης μεταβλητής x και της εξαρτημένης y . Στην παραπάνω σχέση, ο παρονομαστής ως άθροισμα τετραγώνων, είναι πάντα θετικός ενώ ο αριθμητής μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή (θετική, αρνητική ή μηδέν). Άρα ο συντελεστής b μπορεί επίσης να πάρει θετική τιμή οπότε υπάρχει θετική εξάρτηση της y από τη x , αρνητική τιμή, οπότε υπάρχει αρνητική εξάρτηση της y από τη x ή μηδεν οπότε δεν υπάρχει εξάρτηση της y από τη x .

Το πηλίκο του συντελεστή b προς το πιθανό του σφάλμα SE_b (όπου $SE_b = S_{y*x} \sqrt{\frac{1}{\sum(x-\bar{x})^2}}$ με S_{y*x} τη σταθερή απόκλιση των τιμών της y γύρω από την ευθεία γραμμή εξάρτησης από τη x) είναι δυνατό να αξιολογηθεί στατιστικά σε σχέση με την κατανομή t λαμβάνοντας υπ' όψιν $n-k-1$ βαθμούς ελευθερίας (n : σύνολο παρατηρήσεων, k : σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών). Από εκεί προκύπτει η στατιστική σημαντικότητα P .

6.2. Συσχέτιση δύο μεταβλητών

Η διερεύνηση της συσχέτισης δύο μεταβλητών γίνεται με τον προσδιορισμό του **συντελεστή συσχέτισης** (κατά Pearson). Ο συντελεστής συσχέτισης συμβολίζεται συνήθως με το γράμμα r και αποτελεί το μέτρο του βαθμού του βαθμού συσχέτισης δύο μεταβλητών. Η σχέση που δίνει τον συντελεστή συσχέτισης r (Pearson correlated coefficient) είναι η εξής (Εξίσωση 6.3):

$$r = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}}$$

Όπου x, y είναι δύο μεταβλητές με \bar{x} και \bar{y} τις αντίστοιχες μέσες τιμές τους. Το σημαντικότερο ερώτημα που τίθεται συνήθως είναι αν η τιμή του διαφέρει από το μηδέν σε βαθμό στατιστικά σημαντικό (δηλαδή αν υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση, θετική ή αρνητική μεταξύ δύο μεταβλητών). Ο συντελεστής συσχέτισης διαφέρει από το μηδέν σε βαθμό στατιστικά σημαντικό όταν η απόλυτη τιμή του r ξεπερνά μια συγκεκριμένη οριακή τιμή (δίνεται σε πίνακες) για δεδομένο επίπεδο σημαντικότητας (συνήθως $P \sim 0,05$ ή $P \sim 0,01$ ή $P \sim 0,001$) και δεδομένο αριθμό $(n-2)$ βαθμών ελευθερίας. Ο συντελεστής συσχέτισης έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Αποτελεί μέτρο της ευθύγραμμης συσχέτισης.
- Είναι καθαρός αριθμός.
- Μπορεί να πάρει τιμές από -1 έως $+1$. Η τιμή -1 δηλώνει πλήρη αρνητική (ευθύγραμμη) συσχέτιση μεταξύ δύο μεταβλητών. Η τιμή $+1$ δηλώνει πλήρη θετική (ευθύγραμμη) συσχέτιση μεταξύ δύο μεταβλητών. Η τιμή 0 δηλώνει απουσία συσχέτισης.
- Δεν είναι αναλογικός. Αναλογικότερο μέτρο της ισχύος μιας συσχέτισης είναι το r^2 .
- Ο συντελεστής συσχέτισης είναι τόσο πιο αξιόπιστος όσο περισσότερες είναι οι παρατηρήσεις.

6.3. Η ανάλυση της μεταβλητότητας (Analysis of Variance – ANOVA)

Η γραμμική παλινδρόμηση και η ανάλυση μεταβλητότητας είναι στενά συνδεδεμένες. Μια συνοπτική εικόνα των αποτελεσμάτων της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης δίνεται συνήθως σε έναν πίνακα ανάλυσης μεταβλητότητας. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό (στατιστικό) πακέτο SPSS 21.0 στο οποίο ο πίνακας μεταβλητότητας ονομάζεται ANOVA Report και δίνεται αμέσως με το κάθε προκύπτον μοντέλο πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης.

Βασικά μεγέθη της ανάλυσης μεταβλητότητας είναι το Ολικό Άθροισμα των Τετραγώνων (SSY) και το Υπολειπόμενο Άθροισμα των Τετραγώνων (SSE). Το Ολικό Άθροισμα των Τετραγώνων αντιπροσωπεύει την ολική μεταβλητότητα της (μεταβλητής) y πριν αφαιρεθεί η γραμμική εξάρτησή της από τη (μεταβλητή) x και

ορίζεται ως $\sum(y - \bar{y})^2$. Το Υπολειπόμενο Άθροισμα των Τετραγώνων αντιπροσωπεύει την υπολειπόμενη μεταβλητότητα αφού αφαιρεθεί η γραμμική εξάρτησή της από τη x και ορίζεται ως $\sum(y - \hat{y})^2$. Με βάση τις δύο αυτές σχέσεις ορίζεται η μεταβλητότητα που οφείλεται στην εξάρτηση του y από τις ανεξάρτητες μεταβλητές (SSR – Sum of Squares Regression) και δίνεται από την σχέση $SSR = SSY - SSE = \sum(\hat{y} - \bar{y})^2$.

Έχοντας υπ' όψιν το πλήθος των ανεξάρτητων μεταβλητών (k) και το πλήθος των παρατηρήσεων (n) υπολογίζονται οι βαθμοί ελευθερίας της εξάρτησης ($=k$) και των υπολοίπων ($=n-k-1$). Τελικός στόχος είναι να υπολογιστεί το πηλίκο της μεταβλητότητας (F-test) ως εξής (Εξίσωση 6.4)

$$F = \frac{MSR}{MSE} = \frac{(SSY - SSE)/k}{SSE/(n - k - 1)}$$

Το F-test αξιολογείται στους αντίστοιχους πίνακες για τους βαθμούς ελευθερίας του αριθμητή και του παρονομαστή.

6.4. Εφαρμογή του μοντέλου

Ο συνήθης τρόπος αξιολόγησης της εφαρμογής του μοντέλου πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (δηλαδή το κατά πόσο μπορεί το σύνολο των ανεξαρτήτων μεταβλητών να προβλέψει την εξαρτημένη) είναι μέσω του υπολογισμού της αναλογίας του συνολικού αθροίσματος τετραγώνων που ερμηνεύει το μοντέλο (Εξίσωση 6.5).

$$R^2 = \frac{SSY - SSE}{SSY}$$

Το πηλίκο αυτό (R^2) συχνά δίδεται ως ποσοστό % και εκφράζει το ποσοστό της μεταβλητότητας της εξαρτημένης μεταβλητής που μπορεί να ερμηνευθεί από τις ανεξάρτητες. Πρέπει να τονισθεί ότι για κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή που δεν σχετίζεται με την εξαρτημένη το R^2 αυξάνει όσο προστίθενται μεταβλητές στο

μοντέλο. Συνεπώς είναι ορθό να χρησιμοποιείται ως κριτήριο επιλογής μεταβλητών που προστίθενται στην ανάλυση.

Δόκιμος είναι επίσης ο υπολογισμός του προσαρμοσμένου (adjusted) R^2 στο οποίο συνεκτιμάται η τυχαία συσχέτιση με προϋπόθεση τη μηδενική υπόθεση και δίνεται από την Εξίσωση 6.6.

$$adjR^2 = 1 - \frac{SSE/(n - k)}{SSY/(n - 1)}$$

Στο πλείστο των περιπτώσεων το $adjR^2$ είναι κατάλληλότερο από το R^2 προκειμένου να κριθεί η προβλεπτική ικανότητα του μοντέλου πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης. Σε αντίθεση με το R^2 η πρόσθεση ανεξάρτητων μεταβλητών ενδέχεται να μειώσει την τιμή του $adjR^2$.

7. ΤΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΝΕΡΟ

Το ψυκτικό νερό είναι ένας τύπος βιομηχανικού νερού. Η επιθυμητή ποιότητα του βιομηχανικού νερού εξαρτάται από την χρήση του. Για παράδειγμα υψηλής καθαρότητας συμπληρωματικό νερό απαιτείται για την ατμοπαραγωγή (ειδικά σε υψηλής πίεσης λέβητες). Αντίθετα το συμπληρωματικό νερό ενός ψυκτικού κυκλώματος μπορεί να είναι περισσότερο επιμολυσμένο (με οργανικά και ανόργανα στοιχεία) και άρα χαμηλότερης καθαρότητας. Η ποιότητα του βιομηχανικού νερού σε συνάρτηση με την εφαρμογή του, οδηγεί πολλές φορές σε προβλήματα όπως είναι οι καθαλατώσεις σε επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας, οι διαβρώσεις του εξοπλισμού, ο αφρισμός σε μονάδες ατμοπαραγωγής, η ανάπτυξη επιβλαβών μικροοργανισμών τόσο για τον ίδιο τον εξοπλισμό όσο και για το περιβάλλον και τον άνθρωπο κλπ.

Στον Πίνακα 7.1 δίνεται ένα πανόραμα συχνών προβλημάτων που σαν ρίζα τους έχουν την ποιότητα του βιομηχανικού νερού και ο αντίστοιχος βιομηχανικός εξοπλισμός κατά τη λειτουργία του οποίου γίνονται αυτά αισθητά.

Πίνακας 7.1: Συνήθη προβλήματα που προκαλεί η ποιότητα του βιομηχανικού νερού στον εξοπλισμό [Kurita Handbook of Water Treatment, 1985]

| | A | B | Γ | Δ | E | ΣΤ | Z | H |
|---|---|---|---|---|---|----|---|---|
| Ομοιόμορφη διάβρωση | √ | √ | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Εστιασμένη διάβρωση | √ | √ | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Διάβρωση ρογμών | | | | | √ | √ | | |
| Αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου | √ | | √ | √ | | | √ | √ |
| Προσβολή του ορείχαλκου από την αμμωνία | | | √ | √ | | | | |
| Διάβρωση λόγω ποικιλίας μετάλλων | √ | √ | √ | √ | | | √ | √ |
| Προσβολή του ανοξειδωτού χάλυβα από Cl ⁻ | √ | | √ | | | | √ | |
| Προσβολή από υψηλά pH | | | | | | √ | | |
| Προσβολή από υδρογόνο | | | | | | √ | | |
| Σχηματισμός ανόργανων αποθέσεων | √ | √ | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Σχηματισμός μικροβιακών αποθέσεων/αποικιών | √ | | √ | √ | | | √ | |
| Υποβάθμιση της γόμωσης ψυκτικού πύργου | | | √ | | | | | |
| Προβολή σταγονιδίων | | | | | √ | √ | | |

A: Ψυκτικά κυκλώματα μοναδικής διέλευσης

B: Κλειστά ψυκτικά κυκλώματα

Γ: Ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα

Δ: Κυκλώματα κλιματισμού

E: Χαμηλής πίεσης ατμοπαραγωγικές μονάδες

ΣΤ: Υψηλής πίεσης ατμοπαραγωγικές μονάδες

Z: Νερό εσωτερικών/παραγωγικών (όχι βοηθητικών) διεργασιών

H: Πόσιμο νερό

7.1. Το συμπληρωματικό νερό

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1, το συμπληρωματικό νερό είναι το φρέσκο νερό που εισέρχεται στο κύκλωμα προκειμένου να αναπληρωθούν οι απώλειες λόγω εξάτμισης στον πύργο, απομάστευσης και απώλειας μέσω σταγονιδίων. Το συμπληρωματικό νερό μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την ποιότητα που είναι οικονομικά και λειτουργικά προσιτότερη στο χρήστη. Μερικές κλασσικές ποιότητες συμπληρωματικού νερού είναι το πόσιμο νερό δικτύου (όταν το κύκλωμα βρίσκεται πλησίον αστικού ιστού ή/και βιομηχανικής ζώνης), υπόγειο υφάλμυρο νερό (γεώτρηση), επιφανειακό νερό (λίμνη, ποτάμι κλπ.) ή θαλάσσιο νερό (όταν το κύκλωμα βρίσκεται παραπλεύρως της θάλασσας όπως συμβαίνει αρκετά συχνά στην Ελλάδα).

Στο πλείστο των περιπτώσεων το συμπληρωματικό νερό υφίσταται διαφόρων ειδών επεξεργασίες πριν την είσοδό του στο ψυκτικό κύκλωμα (προ-επεξεργασίες). Προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη επεξεργασία, καίριο ρόλο παίζουν η αρχική ποιότητα του νερού (στη φυσική πηγή του) και η τελική ποιότητα που ο χρήστης επιθυμεί να έχει, πριν το νερό εισέλθει ως συμπληρωματικό στο ψυκτικό κύκλωμα. Ο στόχος είναι να του δοθούν τέτοιες ιδιότητες έτσι ώστε να επιτευχθεί:

- Η μέγιστη δυνατή (χρονική) παραμονή του ως ψυκτικό μέσο στο κύκλωμα και κατά συνέπεια η μέγιστη δυνατή εξοικονόμησή του.
- Οι ελάχιστες δυνατές παρενέργειες στη διαδικασία της θερμοεναλλαγής και στην αρτιότητα του εξοπλισμού με τον οποίο έρχεται σε επαφή.

Οι βασικές τεχνικές επεξεργασίας του συμπληρωματικού νερού πριν αυτό εισέλθει στο κύκλωμα είναι οι εξής:

- Διαύγαση (clarification)
- Διήθηση (filtration)
- Αποσκλήρυνση με ασβέστη (lime softening)
- Αποσκλήρυνση με ιονεναλλαγή (ion exchange)
- Αφαλάτωση με αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis)

Οι παραπάνω τεχνικές ομαδοποιούνται ως τεχνικές **εξωτερικής επεξεργασίας** του συμπληρωματικού νερού. Σε συνδυασμό με αυτές, εφαρμόζονται οι τεχνικές **εσωτερικής επεξεργασίας**, που αφορούν την χρήση ειδικών χημικών προσθέτων με σκοπό να ελεγχθούν ακόμα αποτελεσματικότερα οι αποθέσεις, η διάβρωση και η μικροβιακή ανάπτυξη κατά τη διάρκεια παραμονής του νερού στο κύκλωμα. Τα ειδικά αυτά χημικά πρόσθετα μπορούν να προστεθούν στο κύκλωμα είτε μέσω της γραμμής τροφοδοσίας του με συμπληρωματικό νερό, είτε απ' ευθείας στη λεκάνη του ψυκτικού πύργου. Και οι δύο αυτές τακτικές είναι κοινές.

Πιο συγκεκριμένα για την αντιδιαβρωτική προστασία των ψυκτικών κυκλωμάτων, είτε αυτή είναι ανοδική είτε καθοδική, χρησιμοποιούνται κυρίως τα εξής χημικά πρόσθετα:

- Μολυβδαινικά άλατα
 - Ψευδάργυρος
- } Μεταλλικοί αναστολείς
-
- Ανόργανα φωσφορικά άλατα (poly/ortho phosphates)
 - Φωσφονικά άλατα
 - Αρωματικές αζόλες
 - Νιτρώδη άλατα
 - Πυριτικά άλατα
- } Μη μεταλλικοί αναστολείς

Για την αντιαποθετική προστασία των ψυκτικών κυκλωμάτων, η οποία μπορεί να αφορά είτε «σκληρά» ανόργανα άλατα (όπως π.χ. το ανθρακικό ασβέστιο) είτε αποθέσεις που βάση τους έχουν οργανικές ουσίες ή/και φερτά υλικά, χρησιμοποιείται μεγάλο εύρος χημικών προσθέτων με βάση τα πολυμερή. Τα χαρακτηριστικά που δίνουν τις ιδιότητες στα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την αντικαθλατατωτική/αντιαποθετική προστασία είναι το μήκος της μοριακής αλυσίδας (μοριακό βάρος) και οι ενεργές ομάδες που η κάθε σύνθεση φέρει. Οι βασικοί τρόποι αποτροπής της δημιουργίας καθαλατώσεων, και άρα οι στόχοι χρήσης του καθενός υλικού, είναι οι εξής:

- Η κροκκίδωση
- Η διασπορά
- Η καταστροφή της δημιουργίας κρυστάλλων
- Η συμπλοκοποίηση
- Η επιφανειακή δράση

Όσον αφορά την αντιμικροβιακή προστασία των ψυκτικών κυκλωμάτων, πρέπει να αρχικά να τονισθεί ότι η μικροβιακή δραστηριότητα υποβαθμίζει την αποτελεσματικότητα της ψύξης είτε μέσω της ταχύτερης ανάπτυξης των μικροοργανισμών, είτε μέσω των παραπροϊόντων του μεταβολισμού τους, είτε μέσω δημιουργούμενων επικαθίσεων (μικροβιακών αποικιών). Ένα «υγιές» ψυκτικό κύκλωμα είναι οπωσδήποτε προστατευμένο από την ανεξέλεγκτη μικροβιακή δραστηριότητα. Αυτή η προστασία παρέχεται με τη χρήση βιοκτόνων χημικών προσθέτων, τα οποία χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες: τα οξειδωτικά και τα μη οξειδωτικά βιοκτόνα.

Ο μηχανισμός δράσης των οξειδωτικών βιοκτόνων περιλαμβάνει την οξείδωση πρωτεϊνικών ομάδων με αποτέλεσμα την απορρύθμιση της κανονικής ενζυματικής λειτουργίας και το θάνατο του κυττάρου. Είναι φθηνότερα από τα μη οξειδωτικά και έχουν μικρότερο χρόνο ζωής άρα μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Ο αντίστοιχος μηχανισμός δράσης των μη οξειδωτικών δεν είναι μονοσήμαντος. Τα βαρέα μέταλλα για παράδειγμα διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και μπαίνουν στο κυτταρόπλασμα καταστρέφοντας βασικές πρωτεϊνικές ομάδες. Τα επιφανειοδραστικά (surfactants) καταστρέφουν το κύτταρο μειώνοντας την περατότητα της κυτταρικής μεμβράνης, υποβαθμίζοντας έτσι τη ροή θρεπτικών προς τα μέσα και τη ροή των άχρηστων ουσιών προς τα έξω. Πιο συγκεκριμένα τα κατιονικά επιφανειοδραστικά όπως τα τεταρτοταγή αμμώνια ροφώνται στην κυτταρική μεμβράνη αντιδρώντας χημικά με αρνητικά φορτισμένα ιόντα πάνω σε αυτή. Τα ανιονικά επιφανειοδραστικά μειώνουν την περατότητα της κυτταρικής μεμβράνης διαλύοντας τελικά όλη τη μεμβράνη. Το μόριο (π.χ.) της ισοθειαζολόνης καταστρέφει τον δεσμό δισουλφιδίου (disulfide linkage) αποδομώντας τις πρωτεΐνες (protein denaturation) του κυττάρου που είναι απαραίτητες για την παραγωγή

ενέργειας. Άλλα χημικά όπως τα οργανο-θειούχα (organosulfur compounds) επηρεάζουν τις αντιδράσεις μεταβολισμού του ενζυματικού υποστρώματος (enzyme metabolite reactions). Τα κυριότερα βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία για την απολύμανση (αντιμικροβιακή προστασία) του ψυκτικού νερού είναι τα εξής:

- | | | |
|---|---|------------------------|
| <ul style="list-style-type: none">• Χλώριο• Υποχλωριώδη άλατα• Βρώμιο• Διοξειδίο του χλωρίου• Όζον | } | Οξειδωτικά βιοκτόνα |
| <ul style="list-style-type: none">• Ισοθειαζολόνη• Διβρωμο-νιτριλοπροπιοναμίδιο• Γλουταραλδεϋδη• Άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου• Οργανοθειούχες ενώσεις | } | Μη οξειδωτικά βιοκτόνα |

7.2. Υλικά κατασκευής ψυκτικών κυκλωμάτων

Παρακάτω γίνεται μια γενική καταγραφή των υλικών από τα οποία κατασκευάζονται συνήθως ψυκτικά κυκλώματα ή σε κάθε περίπτωση έρχεται σε επαφή μαζί τους το ψυκτικό νερό. Τα υλικά κατασκευής των ψυκτικών κυκλωμάτων είναι ένας κρίσιμος παράγοντας καθορισμού του προφίλ του ψυκτικού νερού καθώς μπορούν να το εμπλουτίσουν με ουσίες που «εκπορεύονται» από αυτά μέσω της διάβρωσής τους.

Αν και όσο προχωρά η επιστήμη των υλικών σύνθετα, «έξυπνα» ή/και νανο-υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί, τα παρακάτω αποτελούν ακόμα τα βασικά είδη που μπορεί κάποιος να συναντήσει στη βιομηχανική πρακτική. Η βασική διάκριση γίνεται μεταξύ των σιδηρούχων (ferrous) και των μη σιδηρούχων (nonferrous) υλικών.

Στα σιδηρούχα υλικά κατατάσσονται τα εξής:

- Ο χυτοσίδηρος
- Τα νικελιούχα κράματα
- Τα κράματα με πυρίτιο
- Ο γαλβανισμένος χάλυβας
- Ο ανοξείδωτος χάλυβας

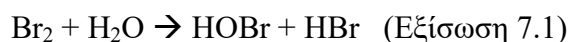
Στα μη σιδηρούχα υλικά κατάσσονται τα εξής:

- Ο χαλκός
- Ο ορείχαλκος
- Το αλουμίνιο
- Το τιτάνιο

7.3. Το βρωμικό ιόν ως παραπροϊόν της προσθήκης βρωμίου στο ψυκτικό νερό και η ανάγκη απομάκρυνσής του.

Όσο το pH του ψυκτικού νερού διατηρείται στην περιοχή 6,5 - 7,5 το χλώριο (σε όλες τις μορφές του) είναι πάντα η πρώτη επιλογή όσον αφορά την αντιμικροβιακή προστασία. Παρ' όλα αυτά, όπου η περιβαλλοντική νομοθεσία περιορίζει τη δυνατότητα απομάστευσης νερού με περιεκτικότητα σε ελεύθερο χλώριο ή (το κυριότερο) όταν οι χρήστες εφαρμόζουν προγράμματα αλκαλικής φύσης που διευκολύνουν την αντιδιαβρωτική προστασία του εξοπλισμού, διάφορες εναλλακτικές εξετάζονται. Μια δημοφιλής εξ' αυτών, λόγω της οικονομικότητας στη χρήση της, είναι το βρώμιο (bromine). Το βρώμιο είναι η πρόσδρομος ουσία του BrO_3^- (βλ. Κεφ. 2) και παρουσιάζει μια ιδιαίτερα ελκυστική από οικονομικής άποψης λύση, η οποία είναι λειτουργική σε αλκαλικά νερά και σε περιβάλλον με έντονη παρουσία ενώσεων αζώτου οι οποίες είναι συνήθεις στα ψυκτικά νερά της βιομηχανίας.

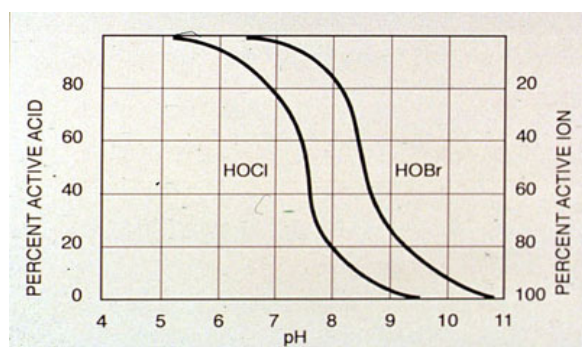
Όμοια με το χλώριο, το βρώμιο όταν προστίθεται στο νερό δίνει υποβρωμιώδες οξύ το οποίο με τη σειρά του δίσταται στο υποβρωμιώδες ιόν.





Το υποβρωμιώδες οξύ είναι επίσης ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό μικροβιοκτόνο όπως το υποχλωριώδες αντίστοιχό του [Jaworske and Helz, 1985] [Withers and Lees, 1986] [Carr et al, 1998] [Guo and Lin, 2009]. Διαχέεται εύκολα διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης στο κυτταρόπλασμα δημιουργώντας χημικά ισχυρούς δεσμούς με ενώσεις αζώτου που βρίσκονται στις πρωτεΐνες του κυττάρου [Rees et al, 2007]. Όπως και το χλώριο, οξειδώνει τα ενεργά κέντρα πάνω σε συγκεκριμένες σουλφουδριλικές ομάδες οι οποίες είναι απαραίτητες ως ενδιάμεσα στάδια για την παραγωγή τρι-φωσφορικής αδενοσίνης (ATP) που είναι απαραίτητη για την αναπνοή.

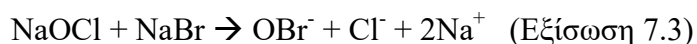
Η έκταση της διάστασης του HOBr καθορίζει την ένταση της οξειδωτικής δράσης. Λόγω του ότι τα βακτήρια έχουν ένα γενικό (overall) αρνητικό φορτίο, το υποβρωμιώδες ιόν δεν έχει την ίδια ικανότητα διάχυσης διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης και οξείδωσης των πρωτεϊνικών ομάδων. Το ηλεκτρικά ουδέτερο υποβρωμιώδες οξύ μπορεί να το επιτύχει αυτό και να έχει ως εκ τούτου καλύτερα βιοκτόνα αποτελέσματα. Η βασική διαφορά του υποβρωμιώδους από το υποχλωριώδες οξύ είναι η σταθερά pK του καθενός. Για το HOCl είναι 7,5 ενώ για το υποβρωμιώδες 8,7. Αυτό εξηγεί και την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του βρωμίου σε αλκαλικά νερά. Στο Σχήμα 7.1 φαίνεται η διάσταση του υποβρωμιώδους σε σχέση με το υποχλωριώδες οξύ για όλο το εύρος των τιμών του pH.



Σχήμα 7.1: Η ισορροπία HOCl/OCl⁻ και HOBr/OBr⁻ για το εύρος των τιμών του pH (Πηγή www.suezwatertechnologies.com)

Το βρώμιο μπορεί να προστεθεί στο κύκλωμα με διάφορους τρόπους. Ο σημαντικότερος και ευρύτερα εφαρμοζόμενος όμως είναι η λεγόμενη «χλωροβρωμίωση». Με τη μέθοδο αυτή διάλυμα NaBr (η συνήθης εμπορική

περιεκτικότητά του είναι 40% κ.β.) έρχεται σε επαφή με διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου όπου και λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση αντικατάστασης:



Ανάλογα με το pH του ψυκτικού νερού, θα καθοριστεί η ισορροπία μεταξύ υποβρωμιώδους ιόντος και οξέος.

Τα αντιμικροβιακά προγράμματα που βασίζονται στο βρώμιο δεν έχουν διαφορές στον έλεγχο με τα αντίστοιχα του χλωρίου. Και εδώ απαιτείται η κάλυψη της απαίτησης σε βρώμιο και η ύπαρξη μιας περίσσειας έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ένα επιθυμητό υπόλοιπο σε ελεύθερο βρώμιο της τάξης των 0,2-0,4 mg/L συνήθως, χωρίς να αποκλείονται όμως και υψηλότερες υπολειμματικές συγκεντρώσεις ανάλογα με τους στόχους του χρήστη.

Σε κυκλώματα μοναδικής διέλευσης (ή γενικά χαμηλού βαθμού συμπύκνωσης) η ταχύτητα της αντίδρασης (και άρα θανάτωσης) με τους μικροοργανισμούς είναι μια κρίσιμη παράμετρος εκλογής μικροβιοκτόνου. Και από αυτή τη σκοπιά το βρώμιο προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα. Λαμβάνοντας ως παράδειγμα το βακτήριο *pseudomonas sp* (κοινό στις μικροβιακές αποικίες που ανιχνεύονται στους συμπυκνωτές), εντός 4 λεπτών η απολύμανση με βρώμιο έχει θανατώσει το 99,94% του πληθυσμού ενώ με χλώριο στο ίδιο χρονικό διάστημα μόλις το 4%. Ξεκάθαρα λοιπόν όταν οι συνθήκες επιβάλουν μικρούς χρόνους επαφής, η χρήση βρωμίου είναι μια ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδος απολύμανσης.

Το BrO_3^- είναι ένα παραπροϊόν της χρήσης του βρωμίου (ως HOBr/OBr^-) ως οξειδωτικού βιοκτόνου στην επεξεργασία του ψυκτικού νερού ανοικτού κυκλώματος ανακυκλοφορίας ή της χρήσης χλωρίου (πάλι ως οξειδωτικού βιοκτόνου) σε ψυκτικό νερό με υψηλή συγκέντρωση Br^- (βλ. Κεφ.2). Στην Παρ. 5.4. παρουσιάζεται αναλυτικά ο τρόπος λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου ψυκτικού κυκλώματος, όπου φαίνεται ότι αναπόσπαστο κομμάτι αυτής είναι η απομάστευση (blow down) νερού προκειμένου να διατηρείται υπο έλεγχο η συμπύκνωση στον ψυκτικό πύργο.

Το απομαστευόμενο νερό θα καταλήξει αναπόφευκτα σε κάποιο τελικό, φυσικό αποδέκτη, δηλαδή σε κάποιο ποταμό, λίμνη ή τη θάλασσα. Ανάλογα με τον όγκο του απομαστευόμενου νερού, είναι δυνατό να μεταβληθούν οι συνθήκες στον τελικό αποδέκτη. Μερικά παραδείγματα είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του (νερού του) τελικού αποδέκτη λόγω του ότι το ψυκτικό νερό είναι συνήθως θερμότερο, ο ευτροφισμός που μπορεί να προκληθεί από την εκτεταμένη χρήση φωσφορικών για την αντιδιαβρωτική/αντικαθαλατωτική προστασία, ο εμπλουτισμός σε βαρέα μέταλλα τα οποία αποτελούν προϊόντα διάβρωσης του μεταλλικού εξοπλισμού, η θανάτωση χρήσιμων μικροοργανισμών από υπολειμματικές συγκεντρώσεις βιοκτόνων κλπ. Αντίστοιχη περίπτωση είναι και η διαρροή στον φυσικό, τελικό αποδέκτη του BrO_3^- . Το BrO_3^- είναι καρκινογόνο για τα ζώα (βλ. Παρ. 1.2) και πιθανώς καρκινογόνο για τους ανθρώπους. Συνεπώς η πανίδα που χρησιμοποιεί τον τελικό αποδέκτη ως πηγή νερού βρίσκεται σε άμεσο κίνδυνο, αλλά όχι μόνο αυτή. Υπάρχουν παραδείγματα όπου η μόλυνση με BrO_3^- πηγών ύδρευσης μεγάλων αστικών κέντρων επέφερε πλήρη αποστράγγιση τους καθώς ήταν οικονομο-τεχνικά αδύνατη οποιαδήποτε άλλη λύση (βλ. Los Angeles Times, φυλ. 15/12/2007 – «L.A. must empty two reservoirs»).

Είναι λοιπόν προφανείς οι λόγοι για τους οποίους το ψυκτικό νερό πρέπει να υποστεί επεξεργασία για απομάκρυνση του BrO_3^- όσο αυτό είναι μέσα στο κύκλωμα, προκειμένου να μην τεθεί σε κίνδυνο τόσο η δημόσια υγεία όσο και η ακεραιότητα του φυσικού περιβάλλοντος που περιβάλλει και εξαρτάται από τον φυσικό αποδέκτη.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Η παρούσα διατριβή βασίζεται πάνω σε τρεις βασικούς άξονες, θέτοντας τους αντίστοιχους πειραματικούς στόχους:

1. Διερεύνηση της δυνατότητας πρόβλεψης της συγκέντρωσης του βρωμίου (Br_2) - το οποίο αποτελεί την πρόδρομο ουσία του βρωμικού ιόντος – στο ψυκτικό νερό μετά από απολυμαντική εφαρμογή του.
2. Διερεύνηση της ικανότητας του ενεργού άνθρακα - δηλαδή του βασικότερου ροφητικού μέσου που χρησιμοποιείται σήμερα στη βιομηχανία (και όχι μόνο) για την απομάκρυνση παραπροϊόντων της χρήσης αλογόνου για απολύμανση νερών – στην απομάκρυνση του βρωμικού ιόντος από το ψυκτικό νερό.
3. Διερεύνηση της ικανότητας της Ερυθράς Ιλύος είτε ενεργοποιημένης με οξύ, είτε συνδυασμένης με τασιενεργό ουσία (CetylTrimethylAmmonium Chloride) στη δέσμευση του βρωμικού ιόντος τόσο από υπερκάθαρο όσο και από ψυκτικό νερό και σύγκριση με την αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα.

Η κάθε μια από τις παραπάνω ερευνητικές ενότητες έδωσε αποτελέσματα που δημοσιεύθηκαν σε διεθνή ερευνητικά περιοδικά του χώρου της περιβαλλοντικής επιστήμης και της μηχανικής.

Στην πρώτη ενότητα αναπτύσσεται ένα στατιστικό μοντέλο βασισμένο στην πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (multiple linear regression) το οποίο λαμβάνει το υπολειμματικό βρώμιο ως την εξαρτημένη μεταβλητή και τις βασικότερες παραμέτρους λειτουργίας τόσο του ψυκτικού κυκλώματος όσο και του σχήματος βρωμίωσης ως ανεξάρτητες [Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2015]. Πιο συγκεκριμένα ως ανεξάρτητες μεταβλητές λαμβάνονται η αγωγιμότητα του ψυκτικού νερού (ως ένδειξη του βαθμού συμπύκνωσης του ψυκτικού νερού στον πύργο ψύξης σε δεδομένο pH), η θερμοκρασία του και το οργανικό του φορτίο (το οποίο

ρυθμίστηκε εργαστηριακά) αλλά και ο χρόνος απολύμανσης (ή χρόνος επαφής) του ψυκτικού νερού με βρώμιο και η εφαρμοζόμενη δόση του βρωμίου (ως HOBr/OBr^-). Σε όλες τις ανεξάρτητες μεταβλητές δόθηκε μια άνω και μια κάτω τιμή οι οποίες καθορίστηκαν από τη συνήθη βιομηχανική πρακτική.

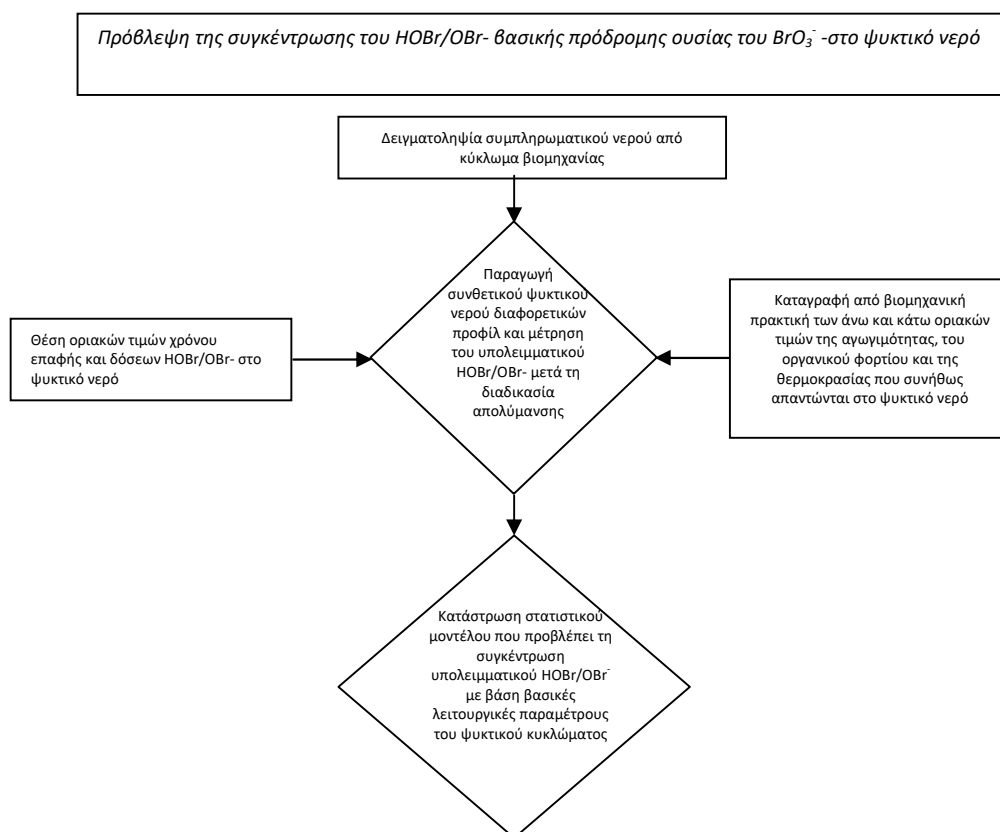
Στη δεύτερη ενότητα διερευνάται η ικανότητα του ενεργού άνθρακα να δεσμεύσει βρωμικά ιόντα από το ψυκτικό νερό υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες οι οποίες είναι χαρακτηριστικές αυτού του «περιβάλλοντος» [Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017]. Αρχικά γίνεται επιλογή του ενεργού άνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί. Στη συνέχεια προσομοιάζονται οι συνθήκες που επικρατούν στο ψυκτικό νερό στην πράξη, όπως διαφορετικά pH, διαφορετικές υπολειμματικές συγκεντρώσεις HOBr/OBr^- και ιόντων Cu^{2+} (τα οποία ενυπάρχουν στο ψυκτικό νερό ως παραπροϊόντα της διάβρωσης του εξοπλισμού) καθώς και διαφορετικές συγκεντρώσεις πολυακρυλικών (PA) και φωσφονικών (NMPA) αλάτων τα οποία χρησιμοποιούνται για την αντικαθαλατωτική και αντιδιαβρωτική προστασία των κυκλωμάτων. Το «εργαλείο» για την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα είναι κατάστρωση ισόθερων καμπύλων για καθένα από τα διαφορετικά προφίλ ψυκτικού νερού που παρασκευάζονται εργαστηριακά χρησιμοποιώντας όμως ως βάση, δείγμα ψυκτικού νερού που ελήφθη από πραγματική βιομηχανική εφαρμογή.

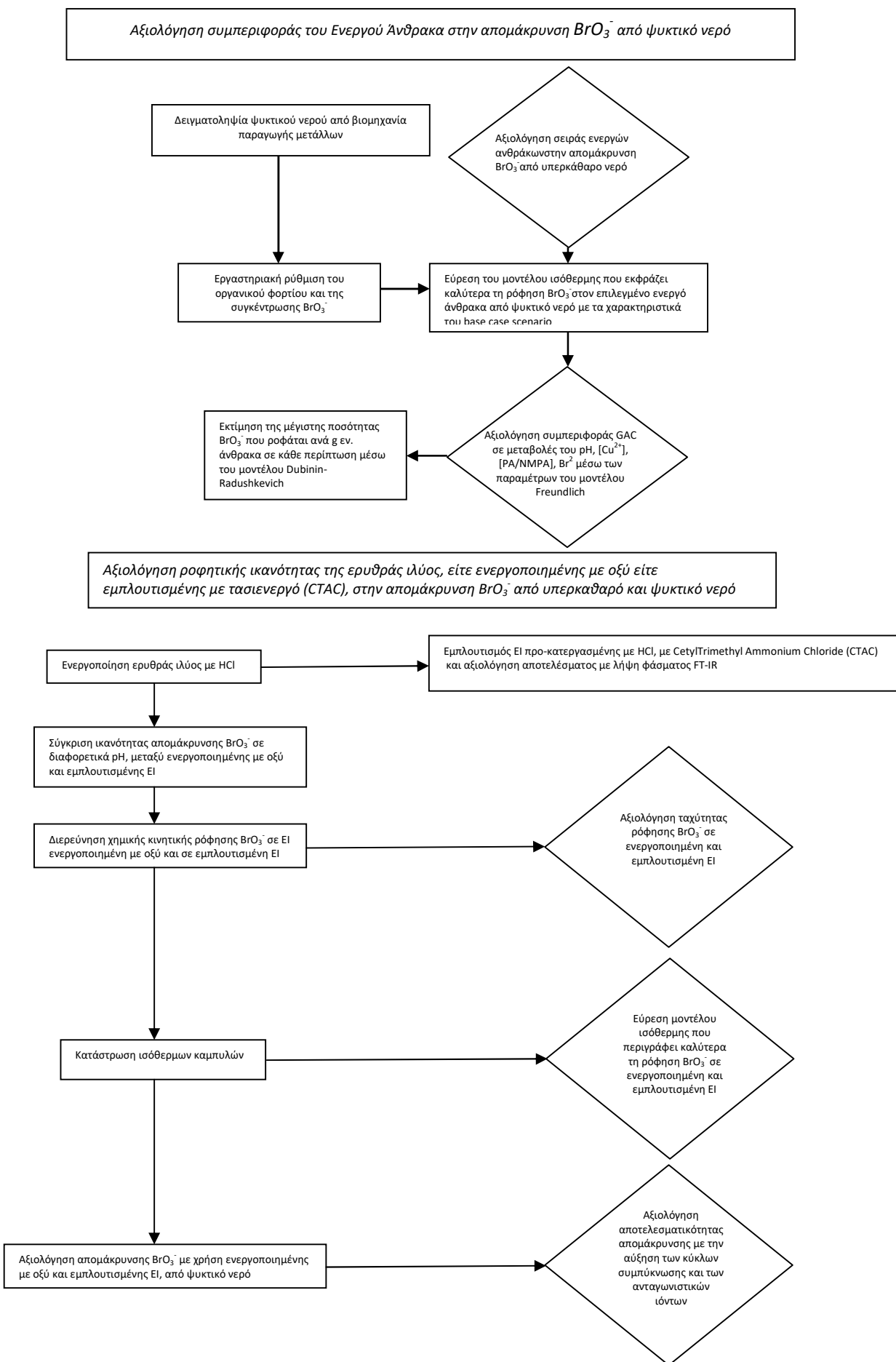
Στην τρίτη ενότητα τέλος, διερευνάται η ικανότητα της ερυθράς ιλύος σε μορφή σκόνης να δεσμεύσει βρωμικά τόσο από υπερκάθαρο όσο και από ψυκτικό νερό, μετά την κατεργασία (ενεργοποίησή) της αρχικά με οξύ και στη συνέχεια τον εμπλουτισμό της με τασιενεργό CetylTrimethylAmmonium Chloride (CTAC) [Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019]. Αφού γίνει η κατεργασία με οξύ, η επιτυχία του εμπλουτισμού με CTAC ελέγχεται τόσο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) όσο και με τη μέθοδο FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) και προσδιορίζεται η μέγιστη ποσότητα CTAC που μπορεί να ροφηθεί ανά γραμμάριο ερυθράς ιλύος. Στη συνέχεια ελέγχεται και συγκρίνεται η ικανότητα των δυο ειδών ερυθράς ιλύος να απομακρύνουν βρωμικά από συνθετικά διαλύματα σε υπερκάθαρο νερό, σε εύρος pH και χρόνου επαφής και εφαρμόζονται τα σχετικά μοντέλα χημικής κινητικής. Το πρώτο μέρος της ερευνητικής αυτής ενότητας τελειώνει με την κατάστρωση ισόθερων καμπυλών με σκοπό να βρεθεί ποιο μοντέλο εκφράζει καλύτερα τη ρόφηση των βρωμικών στην ερυθρά ιλύ και αν είναι το ίδιο και για τους δυο τύπους.

Γίνονται δε οι συγκρίσεις με άλλα συναφή υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον ίδιο σκοπό και σχετικά αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία.

Στο δεύτερο και τελικό μέρος τα δύο είδη ερυθράς ιλύος αξιολογούνται στο κατά πόσο μπορούν να δεσμεύσουν βρωμικά ιόντα από το ψυκτικό νερό. Η αξιολόγηση γίνεται με παράλληλη αύξηση των κύκλων συμπίκνωσης, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνει ο ανταγωνισμός από τα άλλα ανιχνευόμενα ιόντα (όπως θειικά, νιτρικά κλπ.). Διερευνάται τέλος το πώς η δέσμευση των βρωμικών εξελίσσεται όταν παράλληλα χαρακτηριστικά φαινόμενα εντός του κυκλώματος λαμβάνουν χώρα (όπως καθαλατώσεις ή/και αύξηση συγκέντρωσης συγκεκριμένων ανταγωνιστικών ανιόντων).

Ο παραπάνω περιγραφόμενος πειραματικός σχεδιασμός παρουσιάζεται με γραφικό τρόπο ως εξής:





8.1. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην εκπόνηση της παρούσας διατριβής ήταν αναλυτικής καθαρότητας (analytical grade) και προέρχονταν από τον Αμερικανικό Οίκο Sigma-Aldrich (www.sigmaaldrich.com). Ενδεικτικά αναφέρονται τα εξής (δεν παρατίθενται κοινά οξέα/βάσεις/διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν):

- Βρωμιούχο κάλιο (KBr) - Στερεό
- Βρωμικό κάλιο (KBrO₃) - Στερεό
- Άλας νατρίου του χουμικού οξέος - Στερεό
- Οξειδίο του Χαλκού (CuO) - Στερεό
- Nitritoltris(methylene) tris-phosphonic acid sodium salt (C₃H₇NNa₅O₉P₃) - Στερεό
- Πολυακρυλικό νάτριο ([CH₂CH(CO₂Na)]_n) – 45% κ.β. υδ. διάλυμα
- Υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl) – 10% κ.β. υδ. Διάλυμα
- CetylTrimethylAmmonium Chloride (CTAC – CH₃CH₂(₁₅)N(Cl)(CH₃)₃) – 25% κ.β. υδ. Διάλυμα
- Χλωριώδες νάτριο (NaClO₂) – Στερεό
- O-dianisidine dihydrochloride (C₁₄H₁₆N₂O₂ · 2HCl) - Στερεό

Όλοι οι ενεργοί άνθρακες (AC) που μελετήθηκαν ήταν του Αμερικανικού Οίκου Cabot Norit (www.cabotcorp.com). Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω είδη:

- ROW 0,8 Supra – AC σε μορφή κόκκων
- 830 – AC σε μορφή κόκκων
- 830W – AC σε μορφή κόκκων
- PK 1-3 – AC σε μορφή κόκκων
- SA UF 8031-9 – AC σε μορφή σκόνης
- 1240W – AC σε μορφή κόκκων
- SA SUPER – AC σε μορφή σκόνης
- W35 – AC σε μορφή σκόνης

Για όλα τα διαλύματα καθώς και για τις μετρήσεις στα συστήματα ιοντικής χρωματογραφίας χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό από συσκευή παραγωγής υπερκάθολου νερού EasyPure II RoDi του Αμερικανικού Οίκου Barnstead International (www.barnstead-water.com). Η συσκευή EasyPure II RoDi τροφοδοτείται με νερό δικτύου (πόσιμο) και παράγει νερό βαθμίδας suprapure το οποίο συμμορφώνεται με τα standards της American Society for Testing and Material (ASTM), Type I και της National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS)/CAP, Type I. Χρησιμοποιεί μια λεπτού συνθετικού υμένα (thin film composite) μεμβράνη αντίστροφης όσμωσης (RO) ενός σταδίου. Το προϊόν (διήθημα) της μεμβράνης περνά στη συνέχεια από απιονισμό δύο σταδίων και στήλη Ag για θανάτωση μικροοργανισμών. Μετά και από αυτό το στάδιο ακολουθεί μια τελική διήθηση από φίλτρο πορώδους 0,2μm, πριν δοθεί για χρήση. Το τελικό παραγόμενο νερό έχει περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα 1-5μg/L και πληθυσμό βακτηρίων (bacteria count) <1 CFU/mL. Η συσκευή έχει δυνατότητα παραγωγής υπερκάθολου νερού 0,8 λίτρα ανά λεπτό. Η αξιοπιστία της ελέγχεται μέσω επί μέρους ελέγχου τόσο της μονάδας αντίστροφη όσμωσης όσο και της μονάδας απιονισμού. Η μονάδα αντίστροφης όσμωσης ελέγχεται μέσω τόσο του ποσοστού ανάκτησης (πρέπει να είναι 20% του νερού τροφοδοσίας) όσο και από ένα μανόμετρο που ελέγχει την πίεση στη μεμβράνη (υψηλή πίεση σημαίνει έμφραξη της. Το σύστημα είναι σχεδιασμένο για οσμωτική πίεση 4,5bar). Η απόδοση της μονάδας απιονισμού ελέγχεται μέσω της συνεχούς μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης του παραγόμενου νερού. Η ένδειξη δίνεται στο χρήστη μέσω μικρής οθόνης στην πρόσοψη της συσκευής. Σε άριστη κατάσταση η συσκευή παράγει νερό αντίστασης 18,2 MΩ.

8.2. Οργανολογία

Τα παρακάτω όργανα είναι τα βασικά μέρη εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής. Είναι εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας καθώς και του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

8.2.1. Συσκευές θέρμανσης

Θέρμανση χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό σκέλος της παρούσας διατριβής για δυο σκοπούς: Για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας ενός δείγματος και για την προσομοίωση της εξάτμισης του ψυκτικού νερού στον ψυκτικό πύργο. Όπως εκτενώς παρουσιάστηκε στο πρώτο μέρος της παρούσας, ο βασικός λόγος για τον οποίο το ψυκτικό νερό έχει πολύ ειδικό και συνεχώς μεταβαλλόμενο χημικό προφίλ, το οποίο οι χρήστες προσπαθούν να έχουν υπό έλεγχο, είναι η συμύκνωση που υφίσταται στον ψυκτικό πύργο. Δεδομένου ότι στην πειραματική διαδικασία δεν χρησιμοποιήθηκε πιλοτικό ψυκτικό κύκλωμα, το οποίο θα μπορούσε να ήταν είτε μια πειραματική διάταξη είτε ένα πραγματικών διαστάσεων κύκλωμα στη βιομηχανία, η εξάτμιση προσομοιάστηκε με θέρμανση σε ένα υδατόλουτρο W200 ισχύος 1.200 Watt του Γερμανικού Οίκου Memmert. Η θέρμανση στο υδατόλουτρο γινόταν εντός ποτηριών ζέσεως και στοχεύονταν υποπολλαπλάσια του αρχικού όγκου του δείγματος. Προκειμένου να υπολογιστεί ο τελικός όγκος του δείγματος γίνεται χρήση της σχέσης

$$\text{Cycles of Concentration} = \frac{W_{\text{MU}}}{W_{\text{B}}} \quad (\text{Εξίσωση 8.1})$$

Όπου W_{MU} : Παροχή συμπληρωματικού νερού, W_{B} : Παροχή απομαστευόμενου νερού

Δεδομένου ότι το πείραμα είναι στατικό (δεν υπάρχει δηλαδή συνεχής ροή συμπληρωματικού νερού και απομάστευσης) η παραπάνω σχέση λαμβάνει την εξής μορφή:

$$\text{Cycles of Concentration} = \frac{V_{\text{MU}}}{V_{\text{B}}} = \frac{V_{\text{αρχ}}}{V_{\text{τελ}}} \quad (\text{Εξίσωση 8.2})$$

Όπου $V_{\text{αρχ}}$ είναι ο αρχικός όγκος του προς εξάτμιση δείγματος και $V_{\text{τελ}}$ ο τελικός. Άρα:

$$V_{\text{τελ}} = \frac{V_{\text{αρχ}}}{\text{CoC}} \quad (\text{Εξίσωση 8.3 - CoC: Cycles of Concentration})$$

Η θέρμανση στο υδατόλουτρο λάμβανε χώρα σε θερμοκρασία συνήθως 30-35°C η οποία είναι ενδεικτική της θερμοκρασίας που το ψυκτικό νερό εισέρχεται σε ένα πύργο.

Εναλλακτικά της παραπάνω συσκευής αλλά και σε πειράματα που χρειάστηκε η θερμοκρασία του δείγματος να ρυθμιστεί σε συγκεκριμένο επίπεδο με παράλληλη ανάδευση του δείγματος [Megaloroulos and Ochsenkuehn, 2015] χρησιμοποιήθηκε μαγνητική θερμαντική πλάκα MR Hei-Tec του Γερμανικού Οίκου Heidolph με χαρακτηριστικά: Ακρίβεια ταχύτητας ανάδευσης $\pm 2\%$, Μέγιστη ταχύτητα ανάδευσης 1400rpm, Θερμοκρασία 20-300°C.

8.2.2. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (Total Organic Carbon)

Σε πειράματα όπου χρειάστηκε ρύθμιση του οργανικού φορτίου του δείγματος, αυτή έγινε με τη χρήση άλατος νατρίου του χουμικού οξέος. Θεωρείται ότι αυτή η μορφή οργανικού άνθρακα είναι πιο «κοντινή» σε αυτή που μπορεί να βρεθεί μέσα στο υδάτινο σώμα του ψυκτικού νερού. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε ένα ανοικτό ψυκτικό κύκλωμα ανακυκλοφορίας μπορεί να υπάρχουν πάρα πολλές μορφές οργανικού άνθρακα προερχόμενες από μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται εντός του κυκλώματος (των οποίων η ποικιλότητα καθεαυτή είναι μεγάλη), από το εξωτερικό φυσικό περιβάλλον, από το βιομηχανικό περιβάλλον κλπ.

Ο έλεγχος της προσθήκης σε κάθε δείγμα έγινε σε συσκευή μέτρησης ολικού οργανικού άνθρακα τύπου TOC-VCSH E200V του Ιαπωνικού Οίκου Shimadzu (βλ. Εικόνα 8.1)



Εικόνα 8.1: Συσκευή μέτρησης TOC τύπου TOC-VCSH E200V του Οίκου Shimadzu με αυτόματο δειγματολήπτη τύπου ASI-V του ίδιου Οίκου. Η διάταξη χρησιμοποιεί κλίμακες μέτρησης TOC από 0-500μg/L και 0-25.000mg/L (Πηγή www.shimadzu.com)

8.2.3. Μέτρηση-Ρύθμιση του pH

Σε όλες τις φάσεις της παρούσας διατριβής λάμβανε χώρα μέτρηση και εν συνεχεία ρύθμιση του pH. Το pH καθεαυτό είναι η βασικότερη παράμετρος από την οποία εξαρτάται η αποτελεσματικότητα της ρόφησης ουσιών από το νερό ανεξάρτητα του ροφητικού μέσου που χρησιμοποιείται. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό ήταν ένας αυτόματος ρυθμιστής του pH, 716 DMS Titrino του Ελβετικού Οίκου Metrohm. Η συσκευή παρατίθεται στην Εικόνα 8.2. Το όργανο μετρά το pH και του δίνεται η τιμή στόχος την οποία επιτυγχάνει με αραιά διαλύματα HCl ή NaOH (0,1M)



Εικόνα 8.2: Αυτόματος τιτλοδότης pH τύπου 716 DMS Titrino του Ελβετικού Οίκου Metrohm AG (Πηγή www.metrohm.com) Τα βασικά χαρακτηριστικά του οργάνου δίνονται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1: Χαρακτηριστικά μεγέθη του ρυθμιστή (τιτλοδότη pH) 716 DMS Titrino του Οίκου Metrohm AG.

| | |
|--------------------------|-----------------------------------|
| Τύπος οργάνου | 716 DMS Titrino |
| Εύρος μέτρησης pH | 0 -20 |
| Ακρίβεια μέτρησης pH | ±0,02 (στους 25°C) |
| Voltage | 0 – 2000mV |
| Ένταση ρεύματος | 0 – 200,0μΑ |
| Ακρίβεια δοσολόγησης | 20ml ρυθμιστή pH σε 10.000 βήματα |
| Θερμοκρασία τιτλοδότησης | -170°C - +500°C |
| Ακρίβεια θερμομέτρου | ±0,2°C στην περιοχή 0 – 100°C |

8.2.4. Ιοντική χρωματογραφία

Η βασική μέθοδος προσδιορισμού του BrO_3^- στο νερό ήταν η 300.1 της Αμερικανικής EPA (Environmental Protection Agency), που βασίζεται στην ιοντική χρωματογραφία. Η ιοντική χρωματογραφία επελέγη ως βασική μέθοδος προσδιορισμού BrO_3^- στο (ψυκτικό) νερό, λόγω του χαμηλού ορίου ανίχνευσης που επιτυγχάνει, της επναληψιμότητάς της αλλά και του γεγονότος ότι είναι η κύρια και γενικώς χρησιμοποιούμενη μέθοδος προσδιορισμού που αναφέρεται στη βιβλιογραφία.

Στο πλαίσιο της εκπόνησης της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν δυο συστήματα, λόγω του χαμηλότερου ορίου ανίχνευσης που μπορούσε να επιτευχθεί με το δεύτερο από τα αναφερόμενα: Το σύστημα BioLC και το σύστημα ICS-3000 αμφότερα του Αμερικανικού Οίκου DIONEX. Και τα δυο συστήματα είναι modular (μπορούν δηλαδή να προσθαφαιρεθούν κομμάτια) και χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με το σύστημα στήλης/προ-στήλης Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC, επίσης του Οίκου DIONEX. Η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγινε με τη βοήθεια του απεικονιστικού/υπολογιστικού πακέτου Chromeleon® σε διάφορες εκδόσεις, του ίδιου Οίκου. Για προσδιορισμό μεγαλύτερων συγκεντρώσεων BrO_3^- χρησιμοποιήθηκε επίσης η φασματοφωτομετρική μέθοδος με χρήση του αντιδραστηρίου o-dianisidine. Αμφότερες οι μέθοδοι περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Στην Εικόνα 8.3 φαίνεται το σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας BioLC της DIONEX. Το σύστημα απεικονίζεται στην πλήρη ανάπτυξή του (χωρίς τον υπολογιστή ο οποίος υποστηρίζει το λογισμικό Chromeleon®). Πρέπει να τονισθεί ότι η επεξεργασία του δείγματος με Fe^{2+} για απομάκρυνση του ClO_2^- , η παρουσία του οποίου αποτελεί παρενοχλητικό παράγοντα γίνεται εκτός τους συστήματος. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται ο υπολειμματικός Fe^{2+} και Fe^{3+} που μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στο σύστημα στήλης/ προ-στήλης.



Εικόνα 8.3: Σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας BioLC του Οίκου DIONEX

(Πηγή www.thermofischer.com)

Τα βασικά μέρη του συστήματος περιλαμβάνουν έναν Anion Self Regenerating Suppressor (ASRS) 300 (4mm), έναν ανιχνευτή (detector) ED50A με αγωγιμομετρικό κελί (conductivity cell) για αγωγιμομετρική ανίχνευση και μια ισοκρατική αντλία (με ακρίβεια $\pm 2\mu\text{L}/\text{min}$) επίσης του Οίκου DIONEX®.

Χρησιμοποιήθηκε βρόχος τροφοδοσίας δείγματος (sample loop) χωρητικότητας 200 μL . Ο τροφοδοτούμενος εκλούτης (eluent) είναι διάλυμα 9mM Na_2CO_3 με ροή 0,5-2,0mL/min ενώ η ένταση του ρεύματος στον καταστολέα (suppressor) ρυθμιζόταν στα 50-100mA. Το σύστημα δεν περιλαμβάνει αυτόματη αναγέννηση του εκλούτη, ο οποίος μετά την έξοδό του από αυτό απομακρύνεται. Η απαερίωση του συστήματος γινόταν χειροκίνητα (με σύριγγα) από ειδική βαλβίδα.

Στην Εικόνα 8.4 φαίνεται το σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας ICS-3000 της DIONEX.



Εικόνα 8.4: Το σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας Dionex ICS-3000 σε πλήρη ανάπτυξη. (Πηγή www.thermofischer.com)

Το σύστημα Dionex ICS-3000 μπορεί ταυτόχρονα να ανιχνεύσει τόσο ανιόντα όσο και κατιόντα. Περιλαμβάνει δύο ισοκρατικές αντλίες για τη μίξη ενός ή περισσοτέρων εκκλυτών με το δείγμα πριν το μίγμα οδηγηθεί στη στήλη. Μπορούν να παρέχουν ροές από 0,001mL/min έως 10mL/min σε πίεση έως 5000psi. Το σύστημα επίσης περιλαμβάνει αγωγιμομετρικό ανιχνευτή (conductivity detector) με δυνατότητα ανίχνευσης (σήματος) έως 15000μS/cm για μη κατασβεσμένες (non-supressed) εφαρμογές. Ενσωματώθηκε ο διαχειριστής αυτοματισμών (automation manager) στον οποίον ολοκληρώνονται περαιτέρω modules για την προετοιμασία του δείγματος και τη διαχείριση εφαρμογών μετά τη στήλη (post column).

Βασικό κομμάτι του ICS-3000 είναι το σύστημα αυτόματης παρασκευής του εκλύτη (eluent generator) είτε για κατιόντα (συνήθως αυτός είναι διάλυμα MSA) είτε για ανιόντα (όπως αναφέρθηκε ήδη χρησιμοποιήθηκε 9mM διάλυμα Na_2CO_3). Μπορεί να παραμετροποιηθεί για λειτουργία ενός ή δύο καναλιών και περιλαμβάνει μια υψηλής ακρίβειας προγραμματιζόμενη πηγή ρεύματος και μια υψηλής πίεσης διάταξη απαερίωσης του εκλύτη.

Περιλαμβάνονται επίσης δυο Self Regenerating Suppressors, ένας για ανιόντα (ASRS) και ένας για κατιόντα (CSRS). Η ένταση του ρεύματος διαμέσου ρυθμιζόταν στα 50-100mA όπως και στο σύστημα BioLC.

Τα κρίσιμα κομμάτια του συστήματος θερμοστατούνται από το Detector/Chromatography Module (DC) και είναι τα εξής:

- Ο αγωγιμόμετρικός ανιχνευτής
- Οι βαλβίδες έγχυσης (injection valves)
- Η στήλη και η προ-στήλη διαχωρισμού
- Οι καταστολείς ASRS/CSRS
- Ο διαχειριστής αυτοματισμών

Σε αντίθεση με το σύστημα BioLC, στο ICS-3000 ενσωματώθηκε αυτόματος δειγματολήπτης υψηλής ακρίβειας με ικανότητα λήψης δείγματος από 1,0 έως 99,9μL σε βήματα 0,1μL από φιαλίδια χωρητικότητας 5mL, από τα οποία το module είχε την ικανότητα να φέρει 49.

Υπήρχε επίσης η δυνατότητα αυτόματης αναγέννησης του εκλούτη και έκπλυσης με υπερκάθαρο νερό του δειγματολήπτη (μετά από κάθε δείγμα) και της στήλης (πριν το πρώτο και μετά το τελευταίο δείγμα μιας σειράς). Η τροφοδοσία του μίγματος έγινε με ισοκρατική αντλία (όπως στο σύστημα BioLC) καθώς αυτού του τύπου η έγχυση συνιστάται από τον κατασκευαστή για το ζεύγος στήλης/προ-στήλης Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC.

Η στήλη IonPac® AS9-HC είναι ιδανική για ανάλυση ιχών βρωμικών στο πόσιμο νερό και έχει σχεδιαστεί ειδικά για τις μεθόδους 300.1 και 317.0 της Αμερικανικής EPA (Environmental Protection Agency). Είναι μέσης δυναμικότητας στήλη, λειτουργεί με εκλούτη ανθρακικών (Na_2CO_3), είναι κατάλληλη για την ανίχνευση ανιόντων στο νερό και έχει σχεδιαστεί ειδικά για να διαχωρίζει την κορυφή του φθορίου (πρώτη κορυφή) από την «κοιλιάδα» του νερού στο χρωματογράφημα.

Η ρητίνη πλήρωσης της Ion Pac® AS9-HC είναι μακροπορώδες πολυμερές polyvinylbenzyl ammonium polymer σταυρο-συνδεδεμένο με divinylbenzyl ενώ της AG9-HC μικροπορώδες πολυμερές polyvinylbenzyl ammonium polymer σταυρο-συνδεδεμένο με divinylbenzyl. Τα στοιχεία που αφορούν τα πληρωτικά υλικά των δυο στηλών φαίνονται στον Πίνακα 8.2.

Πίνακας 8.2: Στοιχεία πλήρωσης του συστήματος στήλης/προ-στήλης Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC.

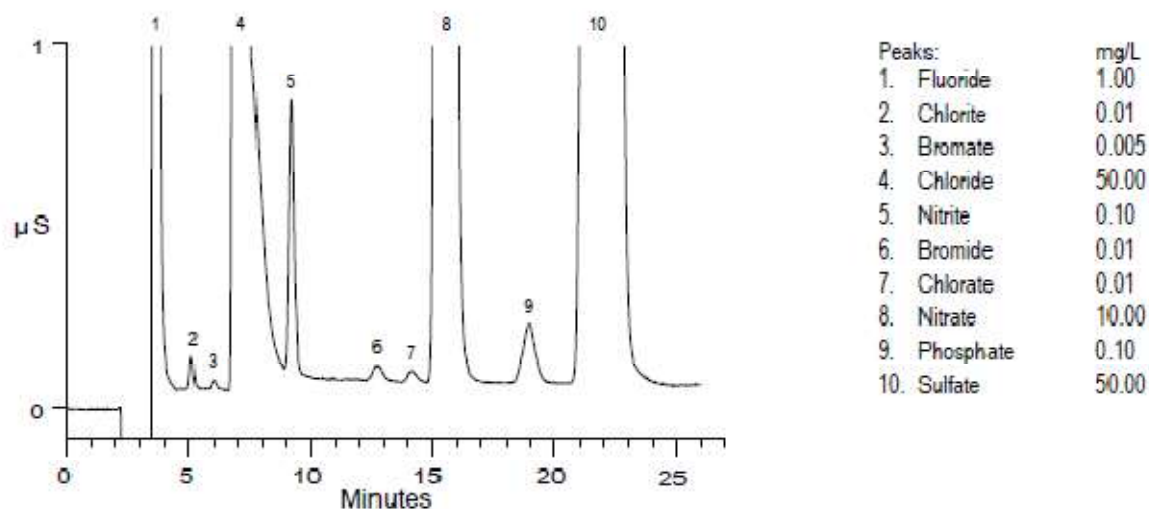
| | | |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Στήλη | Ion Pac® AS9-HC 4X250mm (στήλη) | Ion Pac® AG9-HC 4X50mm (προ-στήλη) |
| Ονομαστική διάμετρος περιεχόμενου σωματιδίου | 7μm | 11μm |
| Βαθμός σταυρο-σύνδεσης ρητίνης | 55% | 55% |
| Δυναμικότητα στήλης | 190μεq/column | 6μεq/column |
| Ενεργή ομάδα | Αλκυλ/Αλκανολ τεταρτοταγές αμμώνιο | Αλκύλ/Αλκανολ τεταρτοταγές αμμώνιο |
| Υδροφοβικότητα | Μέση/Χαμηλή | Μέση/Χαμηλή |
| Πορώδες | Μακροπορώδης | Μικροπορώδης |

Οι λειτουργικές παράμετροι του συστήματος στήλης/προ-στήλης φαίνονται στον Πίνακα 8.3.

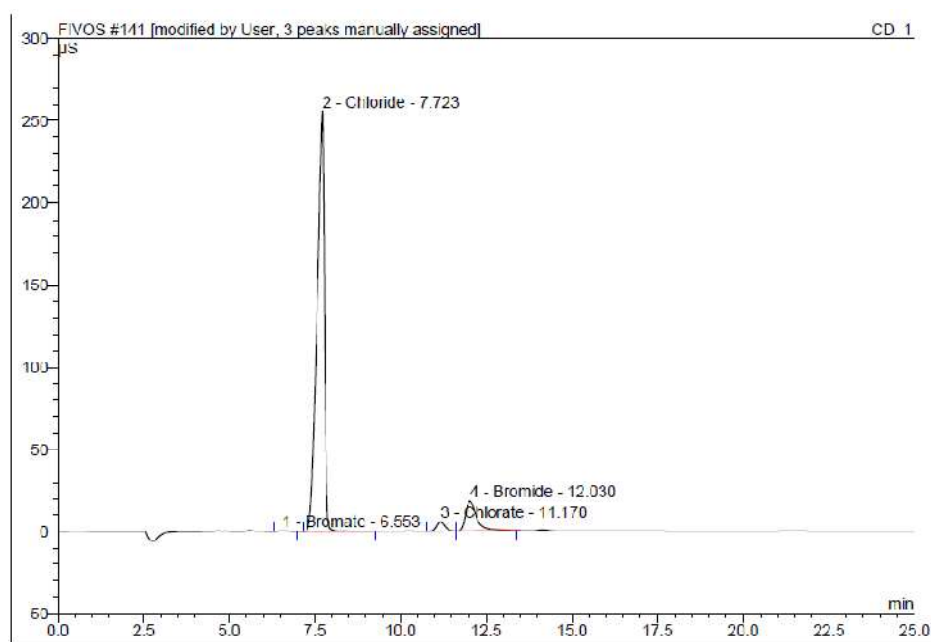
Πίνακας 8.3: Λειτουργικές παράμετροι του συστήματος στήλης/προ-στήλης Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC

| | |
|-----------------|----------------------------|
| Στήλη/προ-στήλη | Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC 4mm |
| Αντίθλιψη | ≤2250psi(15,5Mpa) |
| Συνήθης Ροή | 1,0ml/min |
| Μέγιστη Ροή | 3,0ml/min |

Στα Σχήματα 8.1 και 8.2 φαίνεται αφ' ενός το τυπικό χρωματογράφημα της στήλης όπως παραδίδεται από τον κατασκευαστή της και αφ' εταίρου ένα χρωματογράφημα πραγματικού ψυκτικού νερού. Όγκος βρόγχου τροφοδοσίας δείγματος (loop) 200μL, εκλούτης 9mM διάλυμα Na₂CO₃, ροή εκλούτη 1mL/min, καταστολέας ASRS Ultra 4mm.



Σχήμα 8.1: Τυπικό χρωματογράφημα με χρήση του συστήματος Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC σε πόσιμο νερό στο οποίο έχουν προστεθεί 5μg/L BrO₃⁻. Η κορυφή Νο 3 αντιστοιχεί στο BrO₃⁻



| No. | Ret.Time min | Peak Name | Height μS | Area μS*min | Rel.Area % | Amount | Type |
|---------------|-----------------|-----------|--------------|----------------|---------------|----------|--------|
| 1 | 6.55 | Bromate | 0.425 | 0.089 | 0.12 | 256.026 | BMB**^ |
| 2 | 7.72 | Chloride | 255.719 | 63.496 | 88.34 | 27.134 | BMB^ |
| 3 | 11.17 | Chlorate | 5.663 | 1.600 | 2.23 | 2885.857 | BM**^ |
| 4 | 12.03 | Bromide | 18.602 | 6.694 | 9.31 | 9.809 | MB^ |
| Total: | | | 280.409 | 71.879 | 100.00 | 3178.826 | |

Σχήμα 8.2 Χρωματογράφημα ψυκτικού νερού με σύστημα στηλών Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC. Η κορυφή των βρωμικών εμφανίζεται στα 6.55min.

8.2.5. Φασματομετρία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transformation Infra Red [FT-IR] Spectroscopy)

Η φασματομετρία FT-IR είναι μια ποιοτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της σύνδεσης της τασιενεργής ένωσης CTAC στα σωματίδια της επεξεργασμένης με οξύ ερυθράς ιλύος. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή 4200 του Αμερικανικού Οίκου JASCO στην οποία τοποθετούνται παστίλιες (pellets) μίγματος επεξεργασμένης ερυθράς ιλύος και KBr. Η συσκευή JASCO 4200 φαίνεται στην Εικόνα 8.5.



Εικόνα 8.5: Συσκευή φασματομετρίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, JASCO 4200 (Πηγή www.jascoinc.com)

Η συσκευή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χειρισμό τόσο στερεών όσο και αερίων δειγμάτων. Οι προδιαγραφές της συνίστανται σε:

- Εύρος κυματαριθμών: $350 - 7800\text{cm}^{-1}$
- Ακρίβεια κυματαριθμού: $\pm 0,01\text{cm}^{-1}$
- Λόγος σήματος προς θόρυβο (Signal to Noise ratio - S/N): 30.000:1
- Μέγιστη ανάλυση: $0,5\text{ cm}^{-1}$
- Οπτικό σύστημα: Μονής δέσμης
- Μέγεθος θαλάμου δείγματος: $200 \times 260 \times 185\text{mm}$
- Συμβολόμετρο (Interferometer): 45° Michelson
- Μέθοδος σάρωσης (Drive Method): Corner cube mirror interferometer με μηχανισμό auto alignment, DSP control mechanism bearing και ηλεκτρομαγνητική σάρωση

- Ταχύτητα σάρωσης (Drive Speed): AUTO 1,2,3,4 mm/sec. AUTO DLATGS 2,0 mm/sec
- Υλικό υποστρώματος διαχωριστή δέσμης (Beam splitter substrate material): Ge/KBr
- Πηγή φωτός: Υψηλής έντασης (high intensity) κεραμική πηγή
- Ανιχνευτής: DLATGS (με ρύθμιση θερμοκρασίας Peltier)
- Παρακολούθηση (tracking) της θέσης του κινούμενου κατόπτρου με δέσμη laser για υψηλής ακρίβειας καθορισμό του κυματαριθμού.

8.2.6. Φασματοφωτομετρία

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτομετρία σε διάφορες φάσεις, κυρίως για τους εξής προσδιορισμούς:

- Προσδιορισμός ελεύθερου υπολειματικού χλωρίου στο νερό
- Προσδιορισμός βρωμικών στο νερό
- Προσδιορισμός ολικού σιδήρου στο νερό

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης (single beam) τύπου DR4000 του Αμερικανικού Οίκου HACH όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.6



Εικόνα 8.6: Φασματοφωτόμετρο τύπου DR4000 του Οίκου HACH (Πηγή: www.hach.com)

Οι προδιαγραφές του οργάνου παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- Εύρος μήκους κύματος: 190-1100nm
- Ακρίβεια μήκους κύματος: ± 1 nm
- Μονοχρωμάτορας: Seya – Namioka split beam
- Επαναληψιμότητα μήκους κύματος: $\pm 0,1$ nm
- Λυχνία: Βολφραμίου (Gas-filled tungsten)
- Φωτομετρικό εύρος: -3.0 - +3.0 ABS
- Stray light: > 3,3 ABS, < 0,05 %T στα 200nm και στα 340nm

8.2.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε προκειμένου να αποκτηθούν εικόνες σε μεγάλη κλίμακα μεγένθυσης (5000X ή και μεγαλύτερη) και έτσι να παρατηρηθούν οι αλλαγές που επέρχονται στην Ερυθρά Ιλύ μετά την κατεργασία της με HCl και μετά τον εμπλουτισμό της με CetylTrimethylAmmonium Chloride. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τύπου 6380LV του Οίκου Jeol. Το όργανο φαίνεται στην Εικόνα 8.7



Εικόνα 8.7: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 6380LV το οποίο βρίσκεται στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας της Σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ

Οι προδιαγραφές του οργάνου είναι συνοπτικά οι εξής:

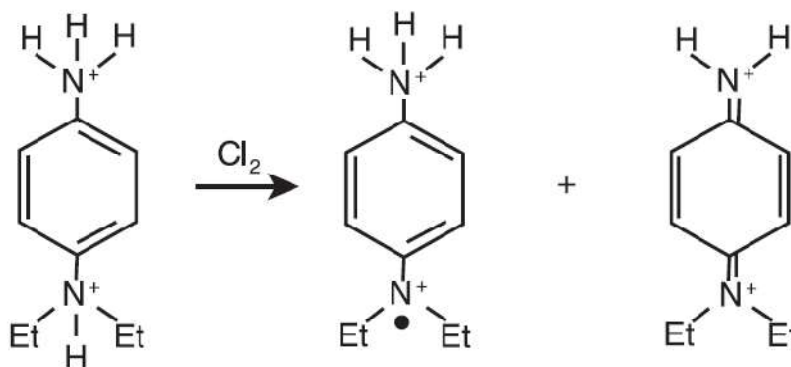
- Ανάλυση (Backscattered-Electron Image): 4nm (Accelerating Voltage 30kV, Working Distance 5mm)
- Περιοχή ρυθμιζόμενης πίεσης κενού εντός του θαλάμου του δοκιμίου: 10-270Pa – Ελάχιστη πίεση 1Pa
- Backscattered Electron Detector: Ημιαγωγός (Semiconductor P-N Junction)

8.3. Μέθοδοι προσδιορισμού

Οι παρακάτω μέθοδοι προσδιορισμού εφαρμόστηκαν στα βασικά μέρη της παρούσας έρευνας. Είναι οι σημαντικότερες και βάσει αυτών εξήχθησαν τα δημοσιευμένα αποτελέσματα. Δευτερεύουσες μέθοδοι (π.χ. τιτλοδοτήσεις αντιδραστηρίων όπως λαμβάνονταν από τους παραγωγούς τους κλπ.) δεν αναφέρονται.

8.3.1. Μέτρηση ολικού (οξειδωτικού) βρωμίου

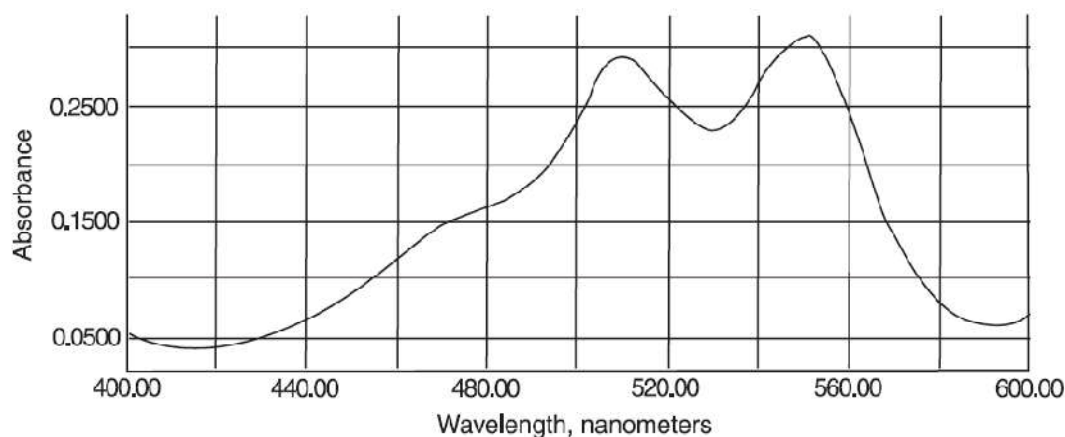
Η μέτρηση του ολικού υπολειμματικού βρωμίου έγινε με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο της N,N-δισουλφ-ρ-φενυλενδιαμίνης (DPD). Η μέθοδος παρουσιάστηκε πρώτη φορά από τον Arthur T. Palin [Palin, 1957], για τη μέτρηση ελεύθερου και δεσμευμένου χλωρίου στο νερό. Έκτοτε όμως χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μέτρηση όλων των ελεύθερων και δεσμευμένων αλογόνων και άλλων οξειδωτικών μικροβιοκτόνων [Sollo et al, 1971], [Palin, 1975], [Leggett et al, 1983], [Carlsson et al, 1999], [Moberg and Karlberg, 2000]. Σήμερα αποτελεί τη standard μέθοδο προσδιορισμού του ελεύθερου και δεσμευμένου αλογόνου τόσο στο εργαστήριο όσο και στο πεδίο [APHA, 2012]. Η βασική αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ της αμίνης και του αλογόνου (π.χ. χλωρίου), όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.8.



Εικόνα 8.8: Αντίδραση της N,N-διαιθύλ-p-φενυλένδιαμίνης με το χλώριο (Πηγή: www.hach.com)

Σε pH γύρω από το 7, το βασικό προϊόν της αντίδρασης είναι το πρώτο, που ονομάζεται Würster Dye. Το Würster Dye έχει κοκκινωπό χρώμα και η παρουσία του είναι αυτή που ανιχνεύεται στο φασματοφωτόμετρο. Το DPD μπορεί περαιτέρω να οξειδωθεί από το χλώριο προς το δεύτερο προϊόν της αντίδρασης της Εικόνας 8.8 (ένωση μίνης/imine compound) το οποίο είναι άχρωμο. Σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου (<10mg/L), το Würster Dye είναι το βασικό προϊόν της αντίδρασης. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις όμως ευνοείται ο σχηματισμός του imine compound γι' αυτό και το χρώμα αρχίζει να «ξεθωριάζει».

Το χρώμα που παράγει το Würster Dye απορροφά στα 490-555nm (οι μετρήσεις γίνονται στα 510-515nm). Το φάσμα απορρόφησης δίνεται στο Σχήμα 8.3.



Σχήμα 8.3: Το φάσμα απορρόφησης του κοκκινωπού χρώματος του Würster Dye (Πηγή: www.hach.com)

Η μονοχλωραμίνη και η δίχλωραμίνη αντιδρούν βραδύτερα με την DPD. Για το λόγο αυτό, προκειμένου να ποσοτικοποιηθούν, η αντίδραση πρέπει να λάβει χώρα σε ελαφρά όξινες συνθήκες υπό την παρουσία ιόντος ιωδίου. Το ιόν ιωδίου αντιδρά με τις δυο χλωραμίνες προς Ιώδιο (iodine) υπο τη μορφή ιόντος τρι-ιωδίου (tri-iodide). Το τελευταίο οξειδώνει την DPD προς Würster Dye που ανιχνεύεται από το φασματοφωτόμετρο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής [Kumar et al, 1986], [Antelo et al, 1996]:



Δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι και η τρι-χλωραμίνη μπορεί να οξειδώσει την DPD με αυτόν τον τρόπο.

Δύο standard DPD φασματοφωτομετρικές μέθοδοι είναι γενικά αποδεκτές από την επιστημονική κοινότητα. Η 4500-Cl G [APHA, 2012] και η Μέθοδος 7393/2 του International Organization for Standardization [ISO, 1985].

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε (HACH DR4000) έχει ενσωματωμένη μέθοδο (αριθμ. 8016) για τον προσδιορισμό ελεύθερου και δεσμευμένου βρωμίου. Τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου δίνονται στον Πίνακα 8.4.

Πίνακας 8.4: Χαρακτηριστικά απόδοσης της μεθόδου προσδιορισμού ολικού Br₂ σε φασματοφωτόμετρο HACH DR4000

| | |
|----------------------------------|--|
| Μετρούμενες παράμετροι | Ολικό Βρώμιο (ελεύθερο + δεσμευμένο) |
| Κωδικός μεθόδου (σε όργανα HACH) | 8016 |
| Γενική περιγραφή μεθόδου | DPD |
| Εύρος μέτρησης | 0 – 4,5mg/L |
| Όριο ανίχνευσης | 0,03mg/L Br ₂ |
| Μήκος κύματος μέτρησης | 530nm |
| Παρεμβολές | <ul style="list-style-type: none"> • Οξύτητα σε συγκ. > 150mg/L ως CaCO₃ • Αλκαλικότητα σε συγκ. > 250mg/L ως CaCO₃ • Cl₂ σε κάθε συγκέντρωση • ClO₂ σε κάθε συγκέντρωση • Σκληρότητα σε συγκ. > 1000mg/L ως CaCO₃ • I₂ σε κάθε συγκέντρωση • Όζον σε κάθε συγκέντρωση • Χλωραμίνες σε κάθε συγκέντρωση |

8.3.2. Μέτρηση βρωμικού ιόντος (η μέθοδος 300.1 της EPA)

Η μέθοδος μέτρησης των βρωμικών που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι η μέθοδος 300.1 της Αμερικανικής EPA (Environmental Protection Agency) [Hautman and Munch, 1997] που προσαρμόστηκε στη μέτρηση βρωμικών στο ψυκτικό νερό. Η μέθοδος 300.1 για τον προσδιορισμό ανόργανων ανιόντων στο νερό βασίζεται στη μέτρησή τους με ιοντική χρωματογραφία ενώ τα ανιόντα που προσδιορίζονται είναι το βρώμιο, το χλώριο, το φθόριο, τα νιτρικά, τα νιτρώδη, τα ορθο-φωσφορικά, τα θειικά, τα βρωμικά τα χλωριώδη και τα χλωρικά.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό του BrO₃⁻ ιδιαίτερη προσοχή δίδεται στη δειγματοληψία ειδικά στην περίπτωση που το νερό έχει απολυμανθεί με ισχυρά οξειδωτικά (όπως το NaOCl και το ClO₂). Για το λόγο αυτό συνίσταται η προσθήκη

50mg/L Αιθυλεν-διαμίνης (EDA) προκειμένου να αναχθούν τόσο τα υπολειμματικά ισχυρά οξειδωτικά μέσα όσο και το HOBr/OBr⁻ που πιθανώς υπάρχουν και είναι πρόδρομες ουσίες του BrO₃⁻. Η EDA δεν ανάγει το ClO₂⁻, τουναντίον το συντηρεί προκειμένου να ανιχνευθεί στη μέτρηση. Δείγμα κατεργασμένο με EDA μπορεί να μετρηθεί για BrO₃⁻ με τη μέθοδο 300.1 εντός 28 ημερών αφού διατηρηθεί σε θερμοκρασία <6°C μακριά από το ηλιακό φως.

Η οργανολογία που απαιτεί η μέθοδος είναι η εξής:

- Πλήρες σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας με τα παρελκόμενά του.
- Ζεύγος στήλης/προ-στήλης με ικανότητα διαχωρισμού ανιόντων και εν προκειμένω βρωμικών. Αν και είναι προφανές ότι οποιαδήποτε στήλη με τη συγκεκριμένη ικανότητα είναι αποδεκτή, η μέθοδος θεμελιώθηκε με το σύστημα στήλης/προ-στήλης AG9-HC/AS9-HC (με ενεργές ομάδες Αλκυλ/Αλκανολ-τεταρτοταγούς αμμώνιου) που χρησιμοποιήθηκαν και στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.
- Καταστολέα ανιόντων (Anion Suppressor Device). Η μέθοδος θεμελιώθηκε με τον καταστολέα ASRS ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και στα πλαίσια αυτής της διατριβής, οποιοσδήποτε όμως αντίστοιχος είναι αποδεκτός. Η ένταση του ρεύματος συνιστάται να είναι 100mA.
- Αγωγιμομετρικό ανιχνευτή .

Οι πιθανές παρεμβολές στη μέθοδο 300.1 (ειδικότερα για τη μέτρηση του BrO₃⁻) είναι οι εξής:

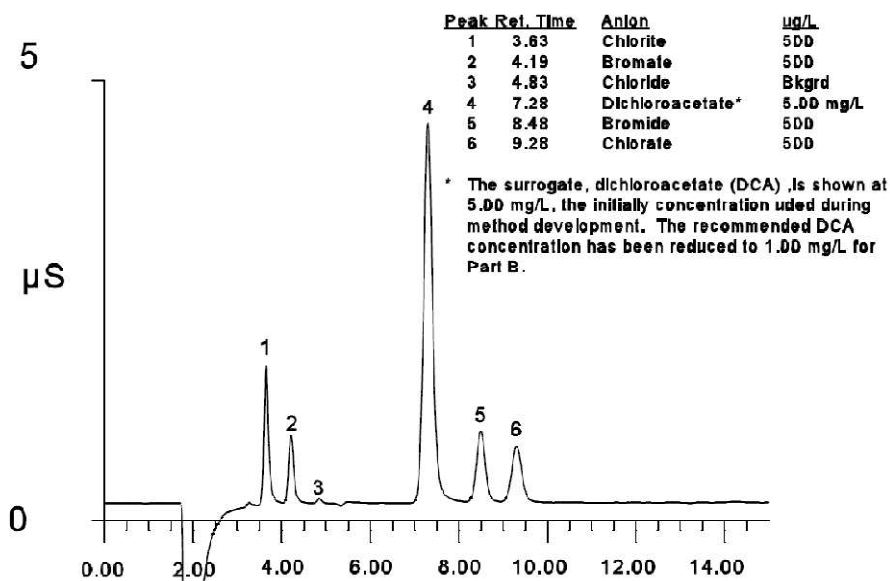
- «Γενικές» παρεμβολές που σχετίζονται με τις συνθήκες που πρέπει να τηρούνται σε εργασία με ιοντική χρωματογραφία, όπως: ποιότητα υπερκάθαρου νερού, υπερβολική συγκέντρωση TSS στο δείγμα, καθαρότητα αντιδραστηρίων, σκευών, εξοπλισμού κλπ. καθώς και πιθανές χρονικές μετατοπίσεις κορυφών. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αν και στα αρχικά στάδια της πειραματικής δουλειάς τέτοιου είδους μικρο-προβλήματα εμφανίστηκαν, τελικά αντιμετωπίστηκαν χωρίς να δημιουργήσουν ανυπέρβλητα εμπόδια.

- Ύπαρξη γειτονικών κορυφών ανιόντων με πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από το BrO_3^- με αποτέλεσμα την κάλυψη της κορυφής του BrO_3^- , καθιστώντας μη δυνατό το διαχωρισμό τους στο χρωματογράφημα. Τέτοιο πρόβλημα θα μπορούσαν να δημιουργήσουν τα χλωριόντα (Cl^-). Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής τέτοιο πρόβλημα δεν παρουσιάστηκε ιδιαίτερα, σε βαθμό που να είναι απαραίτητη η χρήση φυσιγγίων (cartridges) αργύρου για την κατακράτησή τους. Η συγκέντρωση των Cl^- στην πλειοψηφία των δειγμάτων ήταν μεταξύ 50 και 100mg/l.
- Συνέκλουση (co-elution) BrO_3^- με γειτονικά ανιόντα. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής αυτό το πρόβλημα εμφανίστηκε σε μικρό αριθμό δειγμάτων, με συνέκλουση του χλωριώδους (ClO_2^-) ιόντος. Η ύπαρξη ClO_2^- οφείλεται στη χρήση διαλύματος NaOCl για την παρασκευή HOBr/OBr^- από KBr . Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε με τη χρήση δισθενούς σιδήρου και την αναγωγή του ClO_2^- σε Cl^- όπως προτείνεται από τους [Wagner et al, 2000], κατά την αντίδραση:



Στη συνέχεια γινόταν απομάκρυνση του τρισθενούς σιδήρου που θα σχηματιστεί, από ιον-εναλλακτικές ρητίνες (Amberlite IR120 Na), για την προστασία των υλικών της στήλης και της προ-στήλης του συστήματος ιοντικής χρωματογραφίας.

Η απόδοση της μεθόδου όσον αφορά την ανίχνευση του BrO_3^- , δίδεται συνοπτικά στο Σχήμα 8.4 όπου φαίνεται ένα τυπικό χρωματογράφημα σε νερό με υψηλό βαθμό ιονισμού (high ionic strength) και στον Πίνακα 8.5 όπου φαίνονται οι πειραματικές συνθήκες υπο τις οποίες έλαβε χώρα το χρωματογράφημα.



Σχήμα 8.4: Χρωματογράφημα σε νερό υψηλού βαθμού ιονισμού και συγκέντρωση 5μg/L σε BrO₃⁻ με τη μέθοδο 300.1 (Πηγή: Environmental Protection Agency)

Το Όριο Ανίχνευσης (DL) της μεθόδου 300.1 για νερά υψηλού βαθμού ιονισμού αναφέρεται σε 1,28μg/L. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής το DL στο σύστημα Dionex BioLC μετρήθηκε στα 50μg/L ενώ στο σύστημα ICS-3000 στα 5,1μg/L*.

*Σημείωση: Η εύρεση του DL γίνεται μέσω της εξίσωσης $DL = (t) X (S)$ όπου t είναι η τιμή της κατανομής Student για 99% διάστημα εμπιστοσύνης και εκτίμηση της τοπικής απόκλισης με $n-1$ βαθμούς ελευθερίας ($t=3,14$ για επτά δείγματα) και όπου S είναι η τυπική απόκλιση των μετρήσεων.

Πίνακας 8.5: Λειτουργικές συνθήκες ιοντικής χρωματογραφίας που αφορούν στο χρωματογράφημα του Σχήματος 8.4 (Πηγή: *Environmental Protection Agency*)

| | |
|---------------------------------|--|
| Σύστημα Ιοντικής Χρωματογραφίας | DIONEX DX500 |
| Στήλη/Προ-στήλη | Ion Pac® AG9-HC/AS9-HC |
| Ανιχνευτής | Αγωγιμομετρικός ανιχνευτής DIONEX CD20 |
| Καταστολέας εκλούτη | ASRS-I, external source electrolytic mode, 100mA |
| Εκλούτης | Διάλυμα 9mM Na ₂ CO ₃ |
| Ροή εκλούτη | 0,4mL/min |
| Όγκος βρόχου δείγματος | 50μL |
| Αντίθλιψη | 2800psi |
| Background αγωγιμότητα | 22μS |
| Διάρκεια χρωματογραφήματος | 25min |

8.4.Ειδικές μέθοδοι προσδιορισμού

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται ειδικές εργαστηριακές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, προς επίτευξη «ειδικών σκοπών». Τέτοιοι ειδικοί σκοποί είναι η γρήγορη μέτρηση BrO₃⁻ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, ο προσδιορισμός του Cetyltrimethylammonium Chloride στο νερό, ο προσδιορισμός Fe²⁺ στο νερό και η μέτρηση της τιμής του pH του νερού όπου κάποιο ροφητικό μέσο αποκτά μηδενικό επιφανειακό φορτίο (pH_{pzc}: pH at point of zero charge)

8.4.1. Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός BrO₃⁻.

Ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του BrO₃⁻ χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να γίνεται μια πρώτη και γρήγορη αξιολόγηση των (συνθετικών και μη) δειγμάτων ως προς την περιεκτικότητά του σε βρωμικά ειδικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (>0,1mg/L).

Στην παρούσα διατριβή το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε για των χρωματισμό του BrO_3^- είναι το μίγμα $0,5\text{g/L o-dianisidine}\cdot 2\text{HCl} + 4,5\text{ g/L KBr} + 25\% \text{ Μεθανόλη} + 5,6\% \text{ HNO}_3$ [Binghui et al, 2006]. Σε επαφή με το BrO_3^- , το μίγμα δίνει κοκκινωπό χρώμα με μέγιστη απορρόφηση στα 450nm. Οι λόγοι που επελέγη το συγκεκριμένο αντιδραστήριο και όχι κάποιο από τα παραπάνω είναι οι εξής:

- Δεν χρειάζεται ρύθμιση του pH του δείγματος
- Οι παρεμβολές από άλλα ανιόντα είναι ελάχιστες
- Μπορεί να δώσει το έντονο κοκκινωπό χρώμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (αν και η βέλτιστη είναι 60°C) με πολύ υψηλό R^2 στην καμπύλη αναφοράς ($>0,99$).

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορίστηκε στα $0,09\text{mg/L}$.

8.4.2. Προσδιορισμός δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+})

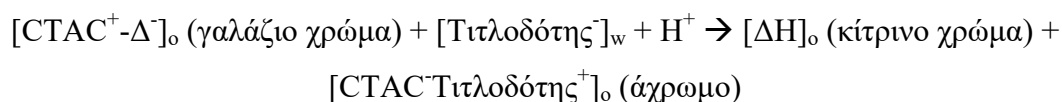
Ο προσδιορισμός του δισθενούς σιδήρου ήταν απαραίτητος μετά την κατεργασία (βρασμό) της ερυθράς ιλύος με υδροχλωρικό οξύ για την ενεργοποίησή της. Κατά την πλύση της ενεργοποιημένης ιλύος με νερό ετίθετο σαν στόχος για το πέρας της διαδικασίας, η περιεκτικότητα του Fe^{2+} στο νερό της πλύσης να βρίσκεται σε συγκέντρωση $< 0,01\text{mg/L}$. Ο Fe^{2+} μπορεί να λειτουργήσει ως ροφητικό μέσο για τα βρωμικά ιόντα [Zhong et al, 2013], λειτουργώντας έτσι παρενοχλητικά στην αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας της ίδιας της ενεργοποιημένης ιλύος.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός με τη χρήση 1,10 Phenanthroline ως αντιδραστηρίου για την τελική παραγωγή πορτοκαλί χρώματος με μέγιστη απορρόφηση στα 510nm (Tamura et al, 1973). Η μέθοδος αυτή είναι ενσωματωμένη (built-in) στο φασματοφωτόμετρο DR4000 του Οίκου Hach που χρησιμοποιήθηκε, και έχει όριο ανίχνευσης για τον Fe^{2+} $8\mu\text{g/L}$.

8.4.3. Προσδιορισμός *CetylTriMethylAmmonium Chloride (CTAC)* στο νερό

Ο προσδιορισμός του CTAC στο νερό έλαβε χώρα στα πλαίσια των πειραμάτων για τη μέτρηση της μέγιστης ποσότητας του κατιονιοτικού αυτού επιφανειοδραστικού που μπορεί να εμπλουτίσει την ερυθρά ιλύ μετά την επεξεργασία της με οξύ. Ο προσδιορισμός της ποσότητας του ροφημένου CTAC στα σωματίδια της ερυθράς ιλύος έγινε μέσω του υπολογισμού της διαφοράς μάζας μεταξύ της συγκέντρωσης του CTAC που υπήρχε στο διάλυμα εμπλουτισμού της ερυθράς ιλύος και στη συγκέντρωση που ανιχνεύθηκε στο νερό έκπλυσης μετά τη διαδικασία εμπλουτισμού.

Η μέθοδος προσδιορισμού του CTAC στο νερό περιγράφεται από τους [Tsuboushi et al, 1981] ενώ χρησιμοποιήθηκε και από τους [Chen et al, 2012] για τον προσδιορισμό της ροφηθείσας ποσότητας CTAC σε ενεργό άνθρακα. Χρησιμοποιείται ως (υδρόφοβος) δείκτης (indicator) ο tetrabromophenolphthalein ethyl ester και το tetraphenylborate ως τιτλοδότης (titrator). Πιο συγκεκριμένα, ποσότητα 1-10mL από το διάλυμα που περιέχει CTAC, 5mL buffer solution με βάση τα φωσφορικά, 1 σταγόνα δείκτη tetrabromophenolphthalein ethyl ester και ~1mL 1,2 διχλωροαιθάνιο αναμιγνύονται σε ποτήρι ζέσεως και ο όγκος συμπληρώνεται μέχρι τα 20mL με υπερκάθαρο νερό. Το μίγμα τιτλοδοτείται με διάλυμα $5 \times 10^{-5} \text{M}$ διάλυμα tetraphenylborate υπο έντονη συνεχή ανάδευση. Η αλλαγή χρώματος από γαλάζιο σε κίτρινο καταδεικνύει το τέλος της τιτλοδότησης. Η αντίδραση που τη διέπει είναι η εξής:

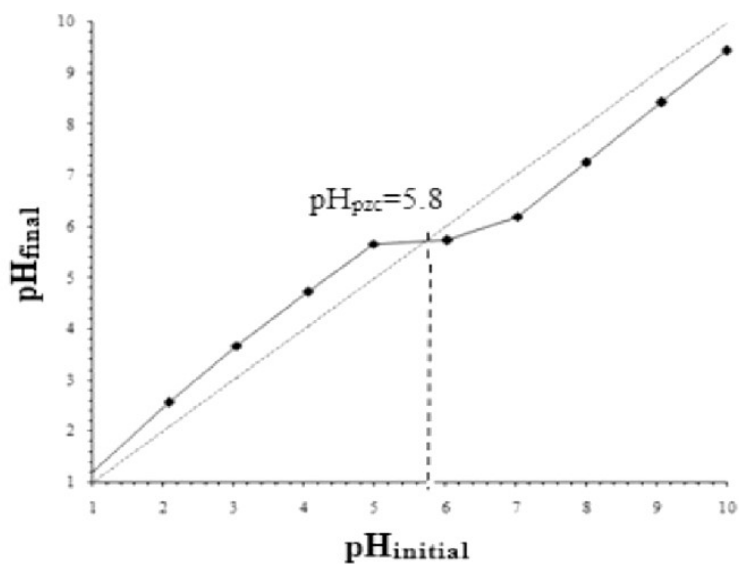


Όπου Δ είναι ο δείκτης, ΔΗ ο αδιάστατος δείκτης ο ή οργανική φάση και w η αντίστοιχη υδατική. Η μέθοδος όπως αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι ικανή να προσδιορίσει συγκεντρώσεις CTAC <0,5mg/L.

8.4.4. Προσδιορισμός pH μηδενικού επιφανειακού φορτίου (pH_{pzc}) του ροφητικού μέσου

Ο προσδιορισμός του pH του διαλύματος για το οποίο το επιφανειακό φορτίο ενός ροφητικού μέσου μηδενίζεται (pH_{pzc}), είναι σημαντικός καθώς δείχνει την τιμή του pH στο οποίο το μέσο είναι «αδιάφορο» στη ροφήση ανιόντων ή κατιόντων. Σε pH χαμηλότερο του pH_{pzc} το μέσο ευνοεί τη ρόφηση ανιόντων (το ίδιο το επιφανειακό φορτίο είναι θετικό) ενώ σε pH πάνω από το pH_{pzc} ευνοείται η ρόφηση κατιόντων (το επιφανειακό φορτίο είναι αρνητικό). Όσον αφορά τη ρόφηση του BrO_3^- (ένα ανιόν) από ψυκτικό νερό η γνώση του pH_{pzc} γίνεται ακόμα πιο κρίσιμη καθώς το pH του νερού τηρείται στην αλκαλική περιοχή, στην οποία βρίσκεται το pH_{pzc} πολλών ροφητικών μέσων. Έτσι για μικρές μεταβολές του pH του ψυκτικού νερού, η ροφητική συμπεριφορά του μέσου μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκε το pH_{pzc} για την επεξεργασμένη με οξύ ερυθρά ιλύ και στη συνέχεια για την εμπλουτισμένη με CTAC ερυθρά ιλύ. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η “ pH drift method” η οποία παρουσιάζεται από τους [Faria et al, 2004].

Δείγματα των 50mL περιέχοντα διαλύματα 0,01M NaCl, προετοιμάζονται με ρύθμιση του pH τους σε διάφορες τιμές από 2 έως 12, με 0,1M διάλυμα HCl/NaOH. Στη συνέχεια σε κάθε ένα από αυτά δοσολογούνται 0,15g του υπο εξέταση ροφητικού μέσου (δηλ. επεξεργασμένης με οξύ και εμπλουτισμένης με CTAC ερυθράς ιλύος). Μετά από ανάδευση το συνθετικό δείγμα αφήνεται σε ηρεμία για 48h σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια μετράται το pH του. Το pH_{pzc} είναι το σημείο τομής της καμπύλης $pH_{\text{αρχικό}}(i)$ vs. $pH_{\text{τελικό}}(i)$ και της ευθείας $pH_{\text{αρχικό}}=pH_{\text{τελικό}}$ (ευθεία κλίσης 45°). Σχηματικά η μέθοδος απεικονίζεται στο Σχήμα 8.5



Σχήμα 8.5 : Παράδειγμα προσδιορισμού pH_{pzc} (Πηγή: *Farhadi et al, 2014*)

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ/ΚΑΤΑΣΤΡΩΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Όλες οι δειγματοληψίες για την εκτέλεση των πειραμάτων, έγιναν σε συμπληρωματικά νερά πριν την είσοδό τους στα κυκλώματα ή ψυκτικά νερά διαφορετικών βιομηχανικών ψυκτικών κυκλωμάτων και είχαν υποστεί ποικιλία κατεργασιών. Οι βιομηχανίες στις οποίες έγιναν οι δειγματοληψίες ήταν από τους τομείς της μεταλλουργίας, των τροφίμων και της παραγωγής ενέργειας. Όλες οι δειγματοληψίες έγιναν σε καινούργια (άνοιγαν πρώτη φορά) πλαστικά κάνιστρα, συνήθως των 20L. Ιδιαίτερη προσοχή δινόταν το δείγμα συμπληρωματικού νερού που λαμβανόταν να μην έχει τροφοδοτηθεί με ειδικά αντικαθαλατωτικά, αντιδιαβρωτικά ή μικροβιοκτόνα πρόσθετα, να έχει όμως περάσει από την φυσικοχημική ή άλλη επεξεργασία στην πορεία από την φυσική «πηγή» του μέχρι το κύκλωμα. Στην περίπτωση που η δειγματοληψία αφορούσε ψυκτικό νερό, πάλι δινόταν ιδιαίτερη προσοχή να μην έχει υποστεί αυτό επεξεργασία με ειδικά χημικά.

9.1. Εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό

Το συμπληρωματικό νερό που ελήφθη για αυτή τη σειρά των πειραμάτων προερχόταν από βιομηχανία παραγωγής ενέργειας. Ήταν από επιφανειακή πηγή και είχε υποστεί αποσκλήρυνση με ασβέστη. Το χημικό προφίλ του φαίνεται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1: Χημικό προφίλ συμπληρωματικού νερού από βιομηχανία παραγωγής ενέργειας

| | |
|-------------------------------|---|
| Ταυτότητα δείγματος | Συμπληρωματικό νερό επιφανειακής πηγής μετά από αποσκλήρυνση με ασβέστη |
| pH | 9,8 |
| Θολότητα | 0,30NTU |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 230μS/cm |
| m-Αλκαλικότητα | 69,9mg/L ως CaCO ₃ |
| Ολική σκληρότητα | 98,9mg/L ως CaCO ₃ |
| Cl ⁻ | 16,1mg/L |
| SO ₄ ²⁻ | 34,8mg/L |
| NH ₄ ⁺ | 0,2mg/L |
| TOC | 2,58mg/L |
| Δείκτης Langelier (LSI) | 2,36 |

Στη σειρά αυτή των πειραμάτων δόθηκαν στα συνθετικά δείγματα άνω και κάτω οριακές τιμές σε βασικές παραμέτρους του ψυκτικού νερού οι οποίες ελέγχονται κατά βάση και στην βιομηχανική πρακτική. Οι παράμετροι αυτοί είναι αγωγιμότητα, μέσω της οποίας ελέγχεται ο βαθμός συμπύκνωσης του ψυκτικού νερού, η θερμοκρασία του και το οργανικό του φορτίο (Total Organic Carbon). Κάθε ένα από τα συνθετικά δείγματα ψυκτικού νερού, τροφοδοτήθηκε με σειρά δόσεων βιοκτόνου βρωμίου. Στο τέλος του πειράματος (στο πέρας της διάρκειας απολύμανσης) ελεγχόταν το υπολειμματικό βρώμιο στο ψυκτικό νερό. Πιο συγκεκριμένα

- Η αγωγιμότητα ρυθμιζόταν με θέρμανση δείγματος συμπληρωματικού νερού σε κλάσμα του αρχικού του όγκου. Ανάλογα με τον επιθυμητό βαθμό συμπύκνωσης καθοριζόταν και ο τελικός όγκος μετά τη θέρμανση. Υψηλός βαθμός συμπύκνωσης παραπέμπει σε κυκλώματα μικρού ρεύματος απομάστευσης που απαντώνται σε περιοχές με ανεπάρκεια νερού ή με υψηλό κόστος προκατεργασίας του πριν την είσοδό του στο κύκλωμα. Αναμενόμενο είναι επίσης και το υψηλότερο pH.

- Η (μέση) θερμοκρασία του νερού στο κύκλωμα αντιστοιχεί στη θερμοκρασία που μετράται στη λεκάνη του πύργου. Ανάλογα και με την εποχή του χρόνου αλλά και τη διεργασία που ψύχει το νερό αυτή μπορεί να ποικίλει. Πολύ υψηλή θερμοκρασία συνήθως σημαίνει υποδιαστασιοποιημένο κύκλωμα (δεν απάγεται δηλαδή αρκετή θερμότητα) ή έντονες καλοκαιρινές συνθήκες. Το αντίθετο ισχύει στη περίπτωση σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών. Το κύκλωμα λειτουργεί πιο «άνετα» ή βρίσκεται υπό ψυχρότερες εξωτερικές θερμοκρασίες.
- Το οργανικό φορτίο είναι κρίσιμο καθώς μέσω αυτού εκφράζεται η μικροβιακή δραστηριότητα εντός του κυκλώματος. Υψηλό οργανικό φορτίο σημαίνει ισχυρή μικροβιακή δραστηριότητα και άρα νερό με ισχυρό αναγωγικό δυναμικό. Αυτό είναι σύνηθες σε κυκλώματα είτε υπό έντονη ηλιοφάνεια, είτε σε βεβαρμένο περιβάλλον (το οποίο μπορεί να τροφοδοτήσει με αναγωγικές ουσίες το νερό όπως π.χ. διωλιστήρια), είτε υπο χρονικά αραιότερα απολυμαντικά σχήματα είτε συνδυασμό αυτών. Αντίθετα χαμηλό οργανικό φορτίο σημαίνει εφαρμογή συχνότερων απολυμαντικών δράσεων, σε «υγιέστερο» περιβάλλον και σε εποχές του χρόνου με ισχύτερη παρουσία ηλιακού φωτός.
- Η ποσότητα του τροφοδοτούμενου βρωμίου παραπέμπει στην «επιθετικότητα» με την οποία ο χρήστης εφαρμόζει απολυμαντικά σχήματα. Ισχυρή δόση (>5mg/L) οξειδωτικού μικροβιοκτόνου σημαίνει κύκλωμα πλούσιο σε δύσκολα οξειδώσιμο οργανικό φορτίο, που δεν απολυμαίνεται συχνά και με μεγάλη ταχύτητα ανακυκλοφορίας (το HOBr/OBr^- όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι πτητικό και πολλά «περάσματα» από τον ψυκτικό πύργο μειώνουν αισθητά την παρουσία του άρα η ισχυρή αρχική δόση είναι απαραίτητη). Το αντίστροφο πάλι ισχύει σε περιπτώσεις με χαρακτηριστικά αντίθετα των παραπάνω: ισχνή παρουσία αναγωγικών ουσιών, συχνές απολυμάνσεις και λιγότερες είσοδοι-έξοδοι από τον πύργο.
- Τέλος ο χρόνος επαφής του οξειδωτικού μικροβιοκτόνου έχει και αυτός να κάνει κυρίως με δυο παράγοντες: τη φύση του οργανικού (αναγωγικού) φορτίου αλλά και τη συχνότητα των απολυμάνσεων. Αραιότερα σχήματα πρέπει να έχουν μεγαλύτερους χρόνους επαφής για το ίδιο απολυμαντικό αποτέλεσμα ιδιαίτερα αν τα μικρόβια έχουν προλάβει να οργανωθούν σε αποικίες πάνω στις επιφάνειες του εξοπλισμού.

Είναι λοιπόν προφανές ότι ο παραπάνω πειραματικός σχεδιασμός αντιπροσωπεύει ένα εύρος συνθηκών με τις οποίες μπορεί να έρθει αντιμέτωπος ο χρήστης στη βιομηχανική πρακτική γιατί και τα συμπεράσματα έχουν σημαντική εφαρμογή και μπορούν να αποτελέσουν προπομπό γενικότερων οδηγιών (guidelines).

9.2. Εκτίμηση της ροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα

Στη συγκεκριμένη πειραματική ενότητα, εκτός από το ψυκτικό νερό, έγινε και αξιολόγηση σειράς ενεργών ανθράκων με βάση την ικανότητα ρόφησης βρωμικού ιόντος από νερό. Η αξιολόγηση των ενεργών ανθράκων έγινε με ρόφηση BrO_3^- από υπερκάθαρο νερό (συνθετικά διαλύματα). Ο επιλεγθείς ενεργός άνθρακας διερευνήθηκε ως προς την ικανότητά του να ροφήσει BrO_3^- από ψυκτικό νερό. Από ένα «περιβάλλον» δηλαδή πολύ ισχυρότερου ανταγωνισμού μεταξύ των ενυπαρχόντων ιόντων.

9.2.1. Επιλογή τύπου ενεργού άνθρακα

Το πρώτο βήμα στη συγκεκριμένη πειραματική ενότητα, αφορά στην επιλογή του ενεργού άνθρακα με τη βέλτιστη ροφητική ικανότητα σε BrO_3^- . Για το σκοπό αυτό δοκιμάστηκε σειρά ενεργών ανθράκων τόσο σε μορφή κόκκων (GAC) όσο και σε μορφή σκόνης (PAC). Αν και ο βιομηχανικός χειρισμός των δυο αυτών τύπων ενεργού άνθρακα είναι διαφορετικός – ο μεν GAC χρησιμοποιείται σε κλίνες, ο δε PAC ως αιώρημα – λόγω του γεγονότος ότι τα πειράματα ήταν ασυνεχή (batch experiments), αμφότεροι αξιολογήθηκαν με την ίδια διάταξη διαλείποντος έργου. Οι ιδιότητές τους δίνονται στον Πίνακα 9.2.

Πίνακας 9.2: Χαρακτηριστικά αξιολογούμενων ενεργών ανθράκων. Τα χαρακτηριστικά παρατίθενται όπως αναφέρονται στα Φυλλάδια Δεδομένων (Τεχνικά Φυλλάδια) των υλικών.

| Εμπορική ονομασία υλικού | Φύση υλικού | Μέθοδος Ενεργ/σης | Επιφάνεια (m ² /g) | Φαινόμενο ειδικό βάρος (kg/m ³) | Ειδικό βάρος μετά από πλύση (Kg/m ³) | Κοκκομετρία D ₁₀ (mm) | Συντελεστής ομοιομορφίας | Τέφρα (%w/w) |
|--------------------------|-------------|-------------------|-------------------------------|---|--|----------------------------------|--------------------------|--------------|
| ROW 0.8 SUPRA | GAC | Ατμός | 1.150 | 390 | 345 | >0,6 | | 7 |
| 830 | GAC | Ατμός | 1.100 | 500 | 435 | 1,0 | 1,7 | 8 |
| 830W | GAC | Ατμός | 1.150 | 485 | 425 | 0,9 | 1,7 | 8 |
| PK 1-3 | GAC | Ατμός | 875 | 290 | 251 | 1,2 | 1,6 | 8 |
| SA UF 8031-9 | PAC | Ατμός | 1.200 | 225 | | 0,005(D ₅₀) | | 10 |
| 1240W | GAC | Ατμός | 1.100 | 485 | 425 | 0,6-0,7 | 1,7 | 9 |
| SA SUPER | PAC | Ατμός | 1.150 | 250 | | 0,005(D ₅₀) | | 10 |
| W35 | PAC | Ατμός | 875 | 425 | | 0,015(D ₅₀) | | 10 |

Προκειμένου να διερευνηθεί η ροφητική ικανότητα του κάθε ενός από τους ενεργούς άνθρακες που παρατίθεται στον Πίνακα 9.2, παρασκευάζονταν συνθετικά δείγματα υπερκάθαρου νερού περιεκτικότητας 1mg/L σε BrO₃⁻. Στη συνέχεια προστίθετο 1g από κάθε ενεργό άνθρακα και το συνθετικό δείγμα αναδευόταν. Κάθε 2min λαμβανόταν δείγμα 1ml και αφού διηθούνταν σε ηθμό 0,45μm, μετρούταν η περιεκτικότητα σε BrO₃⁻. Ο συνολικός χρόνος του πειράματος για κάθε συνθετικό δείγμα ήταν 20min (κατόπιν επίτευξης ισορροπίας). Ο άνθρακας που ρόφησε τη μεγαλύτερη ποσότητα BrO₃⁻ μετά το τέλος του χρόνου του πειράματος επελέγη για τη συνέχεια της διαδικασίας.

9.2.2. Χημικό προφίλ δείγματος ψυκτικού νερού – Παρασκευή δειγμάτων

Στη συγκεκριμένη πειραματική ενότητα ελήφθη δείγμα ψυκτικού (και όχι συμπληρωματικού) νερού από κύκλωμα βιομηχανίας μετάλλου. Το προφίλ του δίνεται στον Πίνακα 9.3.

Πίνακας 9.3: Χημικό προφίλ ψυκτικού νερού από βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλου για τον έλεγχο ρόφησης των BrO_3^- από ενεργούς άνθρακες.

| | |
|-------------------------|---|
| Ταυτότητα δείγματος | Ψυκτικό νερό από ανοικτό ψυκτικό κύκλωμα βιομηχανίας μετάλλου |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 1.920 $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
| pH | 7,8 |
| Ολική σκληρότητα | 1.021 ως $\text{mg}/\text{L CaCO}_3$ |
| Αλκαλικότητα | 415 ως $\text{mg}/\text{L CaCO}_3$ |
| Θολότητα | 5 NTU |
| Cl^- | 227 mg/L |
| NO_3^- | 26 mg/L |
| Ca^{2+} | 364 mg/L |
| Mg^{2+} | 70,2 mg/L |
| Cu^{2+} | 0,2 mg/L |
| Απορρόφηση στα 254nm | 0,1 |
| Δείκτης Langelier (LSI) | 1,58 |

Σε αντίθεση με την προηγούμενη πειραματική ενότητα, στο μέρος αυτό η έρευνα δεν εστιάζεται στην ουσία (βρώμιο) αλλά στο ροφητικό μέσο και στο κατά πόσο αυτό μπορεί να ροφήσει τον ρυπαντή ενδιαφέροντος κάτω από μια ποικιλία συνθηκών. Η ποικιλία αυτή των συνθηκών διαμορφώνεται τροποποιώντας τόσο τη βασική φυσικοχημική παράμετρο που επηρεάζει τις ροφήσεις – το pH – όσο και τη συγκέντρωση μιας σειράς ιόντων/μορίων τα οποία δύνανται να λειτουργήσουν ανταγωνιστικά του BrO_3^- για τα κέντρα (sites) του άνθρακα. Η επιλογή των ουσιών που μπορούν να λειτουργήσουν ανταγωνιστικά για τα ενεργά κέντρα του άνθρακα και των οποίων οι συγκεντρώσεις μεταβλήθηκαν στα πλαίσια του πειράματος, δεν ήταν τα «κλασσικά» ιόντα/μόρια των οποίων η συγκέντρωση είναι σε ευθεία αναλογία με το βαθμό συμπύκνωσης (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ κλπ). Είναι ανιόντα, κατιόντα και πολικά μόρια των οποίων οι αυξημένες συγκεντρώσεις σηματοδοτούν συγκεκριμένες λειτουργικές καταστάσεις που λαμβάνουν χώρα στο ψυκτικό κύκλωμα. Για παράδειγμα υψηλές συγκεντρώσεις Cu^{2+} μαρτυρούν διάβρωση του εξοπλισμού,

υψηλές συγκεντρώσεις χημικών προσθέτων όπως πολυακρυλικά ή/και φωσφονικά άλατα υψηλή καθαλατωτική τάση κλπ.

Τα συνθετικά δείγματα (όγκου 100ml) έχουν όλα σαν βάση το ψυκτικό νερό του Πίνακα 9.3. Αν και το δείγμα ψυκτικού νερού δεν είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε οργανικά, το οργανικό φορτίο ρυθμίζεται με τη βοήθεια άλατος νατρίου του χουμικού οξέος σε επίπεδο τέτοιο όπου μπορεί το νερό να χαρακτηριστεί ως πλούσιο σε οργανικά. Έτσι στη βιομηχανική πρακτική θα δικαιολογείτο μια επιθετική προσθήκη HOBr/OBr^- προκειμένου να απολυμανθεί.

Αν και η συγκέντρωση βρωμικών στην πράξη δεν αναμένεται να ξεπεράσει τις μερικές δεκάδες $\mu\text{g}/\text{L}$ όπως έδειξαν και δειγματοληψίες που έγιναν για το σκοπό αυτό, προκειμένου να δρομολογήθει η έρευνα με τρόπο ευρύτερα αποδεκτό στην πειραματική πρακτική [Siddiqui et al, 1994], [Kiristis et al, 2000], [Chen et al, 2012], στα συνθετικά δείγματα προστέθηκαν $2,0\text{mg}/\text{L}$ BrO_3^- , και η δόση αυτή έμεινε σταθερή σε όλη την πειραματική διαδικασία.

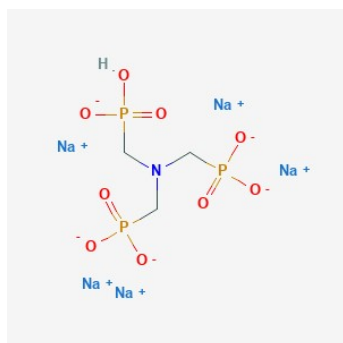
Το pH είναι μια πολύ βασική παράμετρος στη μελέτη των ροφήσεων. Ειδικά για ρόφηση ανιόντων, όσο αυτό αυξάνει τόσο η αποτελεσματικότητα της ρόφησης αναμένεται να φθίνει καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των $[\text{OH}^-]$ τα οποία λειτουργούν ανταγωνιστικά. Αυτή είναι γενικά μια από τις δυσκολίες στην απομάκρυνση του BrO_3^- από το ψυκτικό νερό με ρόφηση, καθώς όπως έχει αναφερθεί, το pH του διατηρείται σκοπίμως στην αλκαλική περιοχή προκειμένου το νερό να μην είναι διαβρωτικό για τον εξοπλισμό (Langelier Saturation Index - LSI > 1). Το εύρος λοιπόν του pH στο οποίο εξελίχθησαν τα πειράματα της ενότητας αυτής πήρε τιμές λιγότερο ή περισσότερο αλκαλικές.

Η περίσσεια HOBr/OBr^- (εκφρασμένη πάντως ως ισοδύναμο Br_2), όπως έχει ήδη αναφερθεί, σηματοδοτεί την «επιθετικότητα» του απολυμαντικού σχήματος που θα εφαρμόσει ο χρήστης. Όσο πιο μεγάλη είναι η περίσσεια που ο χρήστης ανιχνεύει μετά την εφαρμογή, τόσο επιθετικότερο είναι το σχήμα. Η συγκέντρωση του υπολειμματικού HOBr/OBr^- έχει διπλή σημασία. Πρώτον διότι είναι πρόδρομος ουσία του BrO_3^- και δεύτερον διότι τόσο το ίδιο όσο και τα παραπροϊόντα της απολύμανσης (Disinfection By Products - DPBs) είναι ουσίες οι οποίες είναι πολύ

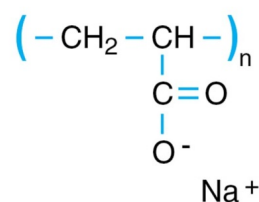
ανταγωνιστικές για τα κέντρα του ενεργού άνθρακα [Lykins-Benjamin et al, 1998], [Uhl and Hartmann, 2005].

Η έντονη παρουσία Cu^{2+} στο ψυκτικό νερό υποδηλώνει έντονα διαβρωτικές συνθήκες για το εν λόγω μέταλλο το οποίο είναι από τα βασικά στην κατασκευή εξοπλισμού θερμοεναλλαγής. Η ισχυρή παρουσία αμμωνιακών δημιουργεί διαβρωτικές συνθήκες για τον χαλκό, ακόμα και αν αυτά βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο συμπληρωματικό νερό [Hoar and Rothwell, 1970], [Lobnig et al, 1993]. Η αύξηση της συγκέντρωσης των αμμωνιακών είναι ταχύτερη με την αύξηση των κύκλων συμπύκνωσης. Σε ένα καλά προστατευμένο κύκλωμα έναντι της διάβρωσης του χαλκού, ανιχνεύονται ποσότητες του μετάλλου στο ψυκτικό νερό $<0,2\text{mg/L}$.

Τα αντικαθαλατωτικά χημικά πρόσθετα είναι συχνότερα προσθήκες στο ψυκτικό νερό για την αποφυγή σκληρών αποθέσεων που εμποδίζουν τη θερμοεναλλαγή. Όσο αυξάνεται ο Δείκτης Langelier τόσο ισχυρότερη παρουσία τους απαιτείται. Με τις τρέχουσες τεχνολογικές εξελίξεις τα ισχυρότερα αντικαθαλατωτικά χημικά μπορούν να ανταποκριθούν αποτελεσματικά σε καθαλατωτικές τάσεις ψυκτικών νερών ακόμα και με Δείκτη Langelier στο 3,5. Στη παρούσα πειραματική δουλειά χρησιμοποιήθηκε μίγμα αλάτων νατρίου του [nitriilotris(methylene)] tris-phosphonic acid (NMPA) και του polyacrylic acid (PA) σε αναλογία 1:1. Τα μόρια των δυο αυτών ουσιών δίδονται στην Εικόνα 9.1 Α και Β.



A. [nitrilotris(methylene)] tris-phosphonic acid sodium salt



B. polyacrylic acid sodium salt

Εικόνα 9.1: Απεικόνιση σε 2 διαστάσεις των μορίων των αλάτων νατρίου του [nitrilotris(methylene)] tris-phosphonic acid και του polyacrylic acid. (Πηγή www.sigmaaldrich.com)

Ως εργαλείο σύγκρισης της συμπεριφοράς του ενεργού άνθρακα κάτω από τις διαμορφούμενες συνθήκες χρησιμοποιήθηκε η ισόθερμη ρόφησης και τα συμπεράσματα που μπορούν να βγουν από την κατάστρωσή της. Κατά την εξέταση του βασικού σεναρίου, έγινε διαρεύνηση για το ποιο μοντέλο μπορεί να εκφράσει καλύτερα τη ρόφηση του BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα υπο τις συνθήκες του πειράματος (τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C). Αφού βρέθηκε αυτό, εφαρμόστηκε στη συνέχεια σε όλες τις ροφήσεις (όλων των παράγωγων προφίλ ψυκτικού νερού) προκειμένου να γίνουν οι συγκρίσεις οι οποίες εστίασαν στη μέγιστη ποσότητα BrO_3^- που μπορεί υπο τις εκάστοτε επικρατούσες συνθήκες να ροφήσει ο ενεργός άνθρακας που επιλέγεται.

9.3. Εκτίμηση της ροφητικής ικανότητας της ερυθράς ιλύος

Για τη συγκεκριμένη πειραματική ενότητα (διερεύνηση της ροφητικής ικανότητας της επεξεργασμένης με οξύ και της εμπλουτισμένης με CTAC ερυθράς ιλύος) ελήφθη δείγμα συμπληρωματικού νερού από βιομηχανία παραγωγής τροφίμων και ερυθράς ιλύος από εργοστάσιο παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη, αμφοτέρως στην Ελληνική επικράτεια. Το συμπληρωματικό νερό κατά τη δειγματοληψία του δεν είχε δεχθεί καμία προσθήκη ειδικών χημικών (αντικαθαλατωτικών – αντιδιαβρωτικών –

μικροβιοκτόνων) ενώ το δείγμα της ερυθράς ιλύος ελήφθη μετά την πλήρη ανάκτηση των σοδαλιτών (sodalites) από τη γραμμή πλύσης της.

Από το ληφθέν συμπληρωματικό νερό, παρασκευάστηκαν εργαστηριακά συνθετικά δείγματα ψυκτικού νερού διαφορετικού βαθμού συμπύκνωσης όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 8.2.1. Η σύσταση του ληφθέντος συμπληρωματικού νερού, φαίνεται στον Πίνακα 9.4.

Πίνακας 9.4: Χημικό προφίλ ψυκτικού νερού από βιομηχανία παραγωγής τροφίμων για έλεγχο ρόφησης BrO_3^- από Ερυθρά Ιλύ.

| | |
|-----------------------|--|
| Ταυτότητα δείγματος | Συμπληρωματικό νερό από ανοικτό ψυκτικό κύκλωμα βιομηχανίας παραγωγής τροφίμων |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | 345 $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
| pH | 7,8 |
| Ολική σκληρότητα | 415,6 ως mg/L CaCO_3 |
| p-Αλκαλικότητα | 0,0 ως mg/L CaCO_3 |
| m-Αλκαλικότητα | 337,2 ως mg/L CaCO_3 |
| Θολότητα | 2NTU |
| Cl^- | 67,9mg/L |
| SO_4^{2-} | 38,6mg/L |
| NO_3^- | 19mg/L |
| Ολικός Fe | 0,033mg/L |
| Απορρόφηση 254nm | 0,13 |

Από το παραπάνω δείγμα ψυκτικού νερού, παρασκευάστηκαν με ελαφρά θέρμανση τα δείγματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.5 και αντιστοιχούν σε διαφορετικούς βαθμούς συμπύκνωσης.

Πίνακας 9.5: Χημικό προφίλ ψυκτικού νερού διαφορετικών κύκλων συμπύκνωσης με βάση το συμπληρωματικό νερό του Πίνακα 9.4 (όπου CoC: Cycles of Concentration)

| Ταυτότητα δείγματος | CoC = 1 | CoC = 1,5 | CoC = 2 | CoC = 3 |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| pH | 7,8 | 8,4 | 8,8 | 9,1 |
| Ηλ. αγωγιμότητα | 345μS/cm | 487μS/cm | 620μS/cm | 930μS/cm |
| Ολική σκληρότητα | 415,6 mg/L CaCO ₃ | 456,6 mg/L CaCO ₃ | 442,9 mg/L CaCO ₃ | 448,4 mg/L CaCO ₃ |
| p-Αλκαλικότητα | 0,0 mg/L CaCO ₃ | 17,6 mg/L CaCO ₃ | 24,0 mg/L CaCO ₃ | 30,8 mg/L CaCO ₃ |
| m-Αλκαλικότητα | 337,2 mg/L CaCO ₃ | 378,9 mg/L CaCO ₃ | 368,4 mg/L CaCO ₃ | 380,7 mg/L CaCO ₃ |
| Θολότητα | 2,0NTU | 2,5NTU | 5NTU | 11NTU |
| Cl ⁻ | 67,9mg/L | 101,8mg/L | 130,9mg/L | 178,9mg/L |
| SO ₄ ²⁻ | 38,6mg/L | 50,1mg/L | 72,5mg/L | 100,1mg/L |
| NO ₃ ⁻ | 19,0mg/L | 36,1mg/L | 39,3mg/L | 48,8mg/L |
| Ολικός Fe | 0,13mg/L | 0,042mg/L | 0,048mg/L | 0,053mg/L |

Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε για τον συγκεκριμένο πειραματικό κύκλο είχε τη σύσταση που αναφέρεται στον Πίνακα 9.6 και αποκτήθηκε από βιομηχανία παραγωγής ένυδρης/άνυδρης αλούμινας από βωξίτη. Το δείγμα ελήφθη μετά την πλύση της ερυθράς ιλύος σε σειρά 5 πλυντριδων για την ανάκτηση της καυστικής σόδας και αφυδάτωσή της σε φιλτρόπρεσσα.

Πίνακας 9.6: Σύσταση ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία της με οξύ και εμπλουτισμό με CTAC.

| Συστατικό | Συγκέντρωση % κ.β. |
|--------------------------------|--------------------|
| Fe ₂ O ₃ | 43,45 |
| Al ₂ O ₃ | 19,00 |
| TiO ₂ | 5,55 |
| CaO | 9,43 |
| SiO ₂ | 7,28 |
| Na ₂ O | 3,07 |
| Απώλεια πυράκτωσης | 11,47 |
| Άλλα | 0,75 |

Αν και υπάρχουν διάφοροι τρόποι ενεργοποίησης της ερυθράς ιλύος [Altundeogan et al, 2002], [Li et al, 2006], [Gök at al, 2007], [Shirzad-Siboni et al, 2014], [Khan et al, 2015] στη συγκεκριμένη εργασία η ενεργοποίηση έγινε με τη μέθοδο που περιγράφεται από τους [Cengeloglu et al, 2006], [Tor and Cengeloglu, 2006]. Ο γενικός τρόπος ενεργοποίησης που ακολουθούν όλες οι μέθοδοι είναι η θερμική κατεργασία (βρασμός) της ιλύος με οξύ (στο πλείστο των περιπτώσεων με HCl).

Η ερυθρά ιλύς αρχικά ξεπλένεται με υπερκάθαρο νερό σε αναλογία 1/2 (EI/νερό) μέχρις ότου το pH του υπερκείμενου νερού της πλύσης να αποκτήσει τιμή 8,0-8,5. Στο σημείο αυτό θεωρείται ότι όλοι οι διαλυτοί σοδαλίτες (Na_2O) που βρίσκονται στην επιφάνεια των κόκκων ως υπολείμματα της διαδικασίας πλύσης της ιλύος έχουν απομακρυνθεί. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας η ιλύς στεγνώνεται στους 105°C . 10g από την πλυμένη ιλύ βράζεται σε 200mL HCl 20% για 20min. Το παραγόμενο αιώρημα διηθείται και ξεπλένεται διαδοχικά με υπερκάθαρο νερό μέχρις ότου η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στο νερό πλύσης να βρεθεί μικρότερη των 0,01mg/L. Στη συνέχεια η επεξεργασμένη ερυθρά ιλύς στεγνώνεται εκ νέου και είναι έτοιμη προς χρήση χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η παραπάνω διεργασία αποδίδει ~1,8g επεξεργασμένης (ενεργοποιημένης) ανά 10g ενεπεξεργαστής (ως έχει) ερυθράς ιλύος. Η συγκεκριμένη μέθοδος ενεργοποίησης δίνει επεξεργασμένη EI με ειδική επιφάνεια κόκκου 14,2 έως 20,7m²/g [Tor and Cengeloglu, 2006].

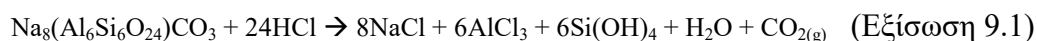
Σύμφωνα με τους [Liang et al, 2014] η επεξεργασία με οξύ βελτιώνει την ικανότητα της ερυθράς ιλύος να ροφήσει ιόντα με δυο τρόπους:

1. Μετατρέποντας τα κέντρα M-O και M-OH (όπου M είναι Fe, Al ή Si) σε M-OH₂⁺
2. Αυξάνοντας τη διαθεσιμότητα των κέντρων M-O και M-OH απομακρύνοντας τους σοδαλίτες (sodalites) και τον κανκρινίτη (cancrinite) από την επιφάνεια των κόκκων.

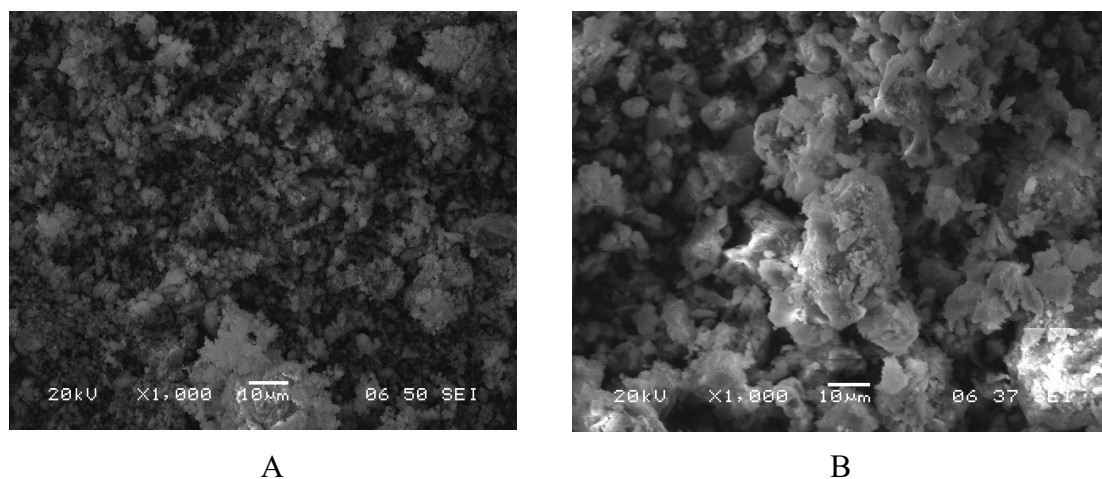
Στην ίδια εργασία φαίνεται ότι η κατεργασία με πυκνό HCl διαλύει λιγότερες ενώσεις των Al, Na, Si και Ti σε σύγκριση με την κατεργασία με αραιότερο οξύ (0,5M). Ο λόγος είναι ότι με την κατεργασία με πυκνό HCl δημιουργείται μια επιπλέον φάση στην επιφάνεια της επεξεργασμένης ιλύος που περιέχει Cl⁻ όπως το NaCl. Αυτή η

επιπλέον φάση δεν αναμένεται να έχει κάποια επίδραση στη ροφητική ικανότητα της επεξεργασμένης ιλύος παρα μόνο να αυξήσει την αγωγιμότητα του νερού που θα έρθει σε επαφή (και το οποίο περιέχει το προς δέσμευση ανιόν).

Η διάλυση των σοδαλιτών (sodalites) από το HCl έχει μελετηθεί και δίδεται από την παρακάτω εξίσωση [Fortin and Breault, 2003]:

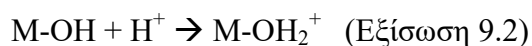


Στην Εικόνα 9.2 φαίνεται η δομή της ερυθράς ιλύος με χρήση Scanning Electron Microscopy (SEM) πριν και μετά την κατεργασία της με HCl. Η αλλαγή στη μορφολογία της ιλύος είναι εμφανής: η επεξεργασμένη ιλύς αποκτά κρυσταλλική μορφή και δομή σε αντίθεση με την ανεπεξεργαστη η οποία παρουσιάζει άμορφα συσσωματώματα.



Εικόνα 9.2: Εικόνες από ανάλυση SEM της ανεπεξεργαστης (A) και της επεξεργασμένης με HCl ερυθράς ιλύος (B). (Εικόνες από το μικροσκόπιο σάρωσης του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας της Σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ)

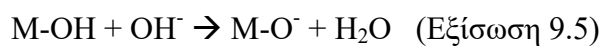
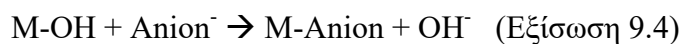
Το pH_{Hzc} της ερυθράς ιλύος μετά την κατεργασία της με οξύ είναι περίπου 8,6 [Cengeloglu et al, 2006], [Liang et al, 2014] που σημαίνει ότι για τιμές του pH μικρότερες από αυτή η επιφάνεια της επεξεργασμένης ιλύος αποκτά θετικό φορτίο το οποίο είναι ισχυρότερο όσο το pH είναι χαμηλότερο.



Συνεπώς ο μηχανισμός δέσμευσης (μονοσθενών) ανιόντων είναι μέσω των θετικά φορτισμένων ($M-OH_2^+$) κέντρων των μεταλλικών υδροξειδίων που περιέχονται στην ερυθρά ιλύ:



Αντίθετα η αντικατάσταση σε ουδέτερα κέντρα (σε μη επεξεργασμένη ιλύ) οδηγεί σε απελευθέρωση υδροξυλιόντων με παράλληλη αύξηση του pH και τη δημιουργία ανταγωνισμού με το προς ρόφηση ανιόν ή οποία τελικά λειτουργεί αποτρεπτικά και μειώνει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας:



10. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΥ ΒΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΨΥΚΤΙΚΟ ΝΕΡΟ

Η εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό έγινε σχεδιάζοντας ένα πείραμα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (multiple linear regression). Χρησιμοποιήθηκαν 5 ανεξάρτητες μεταβλητές (η αγωγιμότητα, το οργανικό φορτίο, η θερμοκρασία, η δόση του βιοκτόνου βρωμίου και ο χρόνος επαφής) για να εκτιμηθεί το υπολειμματικό βρώμιο (σε μορφή HOBr/OBr^-). Η επικύρωση (validation) του μοντέλου που προέκυψε από την διαδικασία της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης βασίστηκε στην εκτίμηση απαίτησης κάθε συγκεκριμένου συνθετικού δείγματος σε βρώμιο ώστε να επιτευχθεί ένα στοχευμένο υπόλειμμα (residual) στο τέλος της διαδικασίας απολύμανσης.

10.1. Μοντέλο γραμμικής παλινδρόμησης για εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό.

Με βάση το συμπληρωματικό νερό το προφίλ του οποίου δίνεται στον Πίνακα 9.1, οριακές τιμές (μια χαμηλή και μια υψηλή) δόθηκαν στην αγωγιμότητα, στο οργανικό φορτίο και στη θερμοκρασία του ψυκτικού νερού. Κατά τον τρόπο αυτό παρήχθησαν με συμπύκνωση, ρυθμιση του οργανικού φορτίου και της θερμοκρασίας $2^3=8$ συνθετικά δείγματα (ΣΔ) τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1.

Πίνακας 10.1: Οριακές τιμές της Ηλ. Αγωγιμότητας, του Οργανικού φορτίου και της Θερμοκρασίας για τα συνθετικά δείγματα

| A/A ΣΔ | Ηλ. Αγωγιμότητα μS/cm | Οργανικό φορτίο mg/L | Θερμοκρασία °C |
|-----------|--------------------------|-------------------------|-------------------|
| 1 | 555 | 4,20 | 25 |
| 2 | 836 | 6,40 | 25 |
| 3 | 555 | 6,60 | 25 |
| 4 | 836 | 8,90 | 25 |
| 5 | 555 | 4,20 | 35 |
| 6 | 836 | 6,40 | 35 |
| 7 | 555 | 6,60 | 35 |
| 8 | 836 | 8,90 | 35 |

Οι οριακές τιμές για καθεμία από τις παραμέτρους δόθηκαν με βάση την πρότερη εμπειρία (αριθμός δειγματοληψιών) τόσο στο συγκεκριμένο κύκλωμα όσο και σε αντίστοιχα κυκλώματα, περίπου ίδιας ψυκτικής ικανότητας με ανάλογης ποιότητας συμπληρωματικό νερό.

- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα τόσο στη κάτω οριακή τιμή της (555 μ S/cm) όσο και στην άνω (836 μ S/cm) εμπεριέχει σημαντικές λειτουργικές πληροφορίες που αφορούν το βαθμό συμπύκνωσης και το pH. Η κάτω οριακή τιμή αντιστοιχεί σε 3 κύκλους συμπύκνωσης ενώ η άνω σε 5. Επίσης η κάτω οριακή τιμή αντιστοιχεί σε pH=8,2 ενώ η άνω σε pH=8,8. Η αύξηση του pH «ακολουθεί» την αύξηση της συμπύκνωσης στον ψυκτικό πύργο λόγω της συμπύκνωσης (και άρα αύξησης της συγκέντρωσης) της αλκαλικότητας. Υπο το πρίσμα αυτό οι δύο αυτές μεταβλητές (το pH και η ηλεκτρική αγωγιμότητα) είναι απόλυτα συσχετισμένες και δεν μπορούν να ληφθούν υπ' όψιν ως δυο διαφορετικές. Σε αυτές τις τιμές του pH, συνήθως οι χρήστες δεν επεμβαίνουν με οξύ προκειμένου να το μειώσουν γιατί όπως έχει ήδη αναφερθεί το pH τηρείται στην αλκαλική περιοχή προκειμένου να αποφεύγονται οι διαβρώσεις.
- Το οργανικό φορτίο επίσης τείνει να έχει διαφορετικές άνω και κάτω τιμές για κάθε επίπεδο αγωγιμότητας κυρίως λόγω της αναλογικής συμπύκνωσης των θρεπτικών (nutrients) που αναπόφευκτα έχει ψυκτικό νερό ανοικτού κυκλώματος ανακυκλοφορίας. Πέραν όμως της συμπύκνωσης των θρεπτικών το επίπεδο του οργανικού φορτίου εξαρτάται από την εποχή, την ηλιοφάνεια, τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, της επιμολύνσεις του ψυκτικού νερού από το περιβάλλον του κλπ. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, για ψυκτικό νερό 3 κύκλων συμπύκνωσης η άνω οριακή τιμή του οργανικού φορτίου ελήφθη 6,6mg/L TOC ενώ η κάτω 4,2mg/L. Αντίστοιχα για ψυκτικό νερό 5 κύκλων συμπύκνωσης η άνω οριακή τιμή ελήφθη 8,9mg/L TOC ενώ η κάτω 6,4mg/L.
- Σε ένα ψυκτικό κύκλωμα η θερμοκρασία του νερού στην πραγματικότητα ποτέ δεν είναι σταθερή και ίδια σε όλο το υδάτινό σώμα. Πέριξ των ψυχόμενων μερών είναι υψηλότερη ενώ στη λεκάνη του ψυκτικού πύργου

είναι χαμηλότερη. Ως άνω οριακή τιμή της θερμοκρασίας ελήφθησαν οι 35°C που είναι μια συνήθης θερμοκρασία εισόδου του ψυκτικού νερού στον πύργο ενώ ως κάτω οριακή τιμή ελήφθησαν οι 25°C που είναι η συνήθης θερμοκρασία περιβάλλοντος στην οποία το ψυκτικό νερό εξέρχεται του πύργου αφού έχει ψυχθεί.

Το κάθε ένα από τα παραπάνω συνθετικά δείγματα (matrices) τροφοδοτήθηκε με διαφορετικές δόσεις οξειδωτικού βιοκτόνου βρωμίου (HOBr/OBr⁻). Πιο συγκεκριμένα εφαρμόστηκαν 7 δόσεις σε κάθε τύπο δείγματος, προκειμένου το κάθε ένα από αυτά να έχει το ίδιο βάρος στη στατιστική ανάλυση που ακολούθησε. Οι δόσεις επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε μετά από τον προκαθορισμένο χρόνο επαφής ψυκτικού νερού-βρωμίου, να προκύπτει υπολειμματικό βρώμιο στην περιοχή 1-7mg/L. Οι τιμές αυτές είναι το υπολειμματικό οξειδωτικό μικροβιοκτόνο που ένας χρήστης θα στόχευε στην πράξη ανάλογα με την περίπτωση που θα είχε να αντιμετωπίσει. Στο χρόνο επαφής ψυκτικού νερού-βρωμίου δόθηκαν οριακές τιμές 90min (κάτω) και 300min (άνω) οι οποίες αντιπροσωπεύουν τυπικές διάρκειες απολύμανσης ενός ψυκτικού κυκλώματος. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 112 μετρήσεις οι οποίες δίνονται στον Πίνακα 9.2.

Πίνακας 10.2: Σύνολο μετρήσεων υπολειμματικού βρωμίου για τα συνθετικά δείγματα του Πίνακα 10.1, υπο διάφορες εφαρμοσθείσες δόσεις HOBr/OBr⁻ και για χρόνο επαφής 90/300min.

| A/A | Αγ/τητα | pH | Θερ/σία | Χρ. Επ. | Οργαν. Φορτίο | Δόση Βρώμιο | Υπολ/κό Βρώμιο |
|----------|---------|-----|---------|---------|---------------|-------------|----------------|
| Δειγ/τος | μS/cm | | °C | min | mg/L | mg/L | mg/L |
| 1 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 4,2 | 6,52 | 1,10 |
| 2 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 4,2 | 7,59 | 1,80 |
| 3 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 4,2 | 9,05 | 2,30 |
| 4 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 4,2 | 11,36 | 3,94 |
| 5 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 4,2 | 11,76 | 4,42 |
| 6 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 4,2 | 12,85 | 5,28 |
| 7 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 4,2 | 15,12 | 6,74 |

| | | | | | | | |
|----|-----|-----|----|----|-----|-------|------|
| 8 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 6,4 | 10,75 | 1,01 |
| 9 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 6,4 | 12,40 | 2,35 |
| 10 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 6,4 | 14,07 | 3,77 |
| 11 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 6,4 | 15,44 | 4,21 |
| 12 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 6,4 | 16,38 | 4,89 |
| 13 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 6,4 | 17,19 | 5,55 |
| 14 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 6,4 | 18,98 | 6,98 |
| 15 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 6,6 | 8,25 | 1,12 |
| 16 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 6,6 | 9,15 | 2,14 |
| 17 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 6,6 | 11,21 | 3,45 |
| 18 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 6,6 | 12,23 | 4,02 |
| 19 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 6,6 | 13,13 | 4,84 |
| 20 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 6,6 | 14,58 | 5,72 |
| 21 | 555 | 8,2 | 25 | 90 | 6,6 | 15,92 | 6,35 |
| 22 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 8,9 | 11,29 | 1,03 |
| 23 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 8,9 | 13,95 | 2,09 |
| 24 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 8,9 | 16,05 | 3,15 |
| 25 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 8,9 | 16,97 | 3,78 |
| 26 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 8,9 | 17,68 | 4,24 |
| 27 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 8,9 | 21,35 | 5,86 |
| 28 | 836 | 8,8 | 25 | 90 | 8,9 | 22,14 | 6,14 |
| 29 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 4,2 | 11,16 | 1,02 |
| 30 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 4,2 | 12,31 | 1,91 |
| 31 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 4,2 | 13,69 | 2,58 |
| 32 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 4,2 | 15,33 | 3,65 |
| 33 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 4,2 | 16,07 | 4,34 |
| 34 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 4,2 | 18,60 | 5,76 |
| 35 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 4,2 | 20,20 | 6,95 |
| 36 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 6,4 | 13,94 | 1,06 |
| 37 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 6,4 | 17,58 | 2,44 |
| 38 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 6,4 | 19,42 | 3,59 |
| 39 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 6,4 | 20,02 | 4,36 |
| 40 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 6,4 | 21,91 | 5,02 |

| | | | | | | | |
|----|-----|-----|----|-----|-----|-------|------|
| 41 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 6,4 | 23,54 | 5,78 |
| 42 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 6,4 | 25,29 | 7,01 |
| 43 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 6,6 | 13,05 | 1,25 |
| 44 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 6,6 | 14,43 | 2,22 |
| 45 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 6,6 | 17,15 | 3,45 |
| 46 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 6,6 | 19,12 | 4,17 |
| 47 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 6,6 | 20,81 | 4,98 |
| 48 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 6,6 | 21,78 | 5,57 |
| 49 | 555 | 8,2 | 35 | 90 | 6,6 | 23,50 | 6,41 |
| 50 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 8,9 | 21,16 | 0,99 |
| 51 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 8,9 | 23,34 | 1,89 |
| 52 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 8,9 | 25,54 | 2,87 |
| 53 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 8,9 | 26,01 | 3,72 |
| 54 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 8,9 | 28,15 | 4,57 |
| 55 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 8,9 | 28,95 | 5,33 |
| 56 | 836 | 8,8 | 35 | 90 | 8,9 | 31,01 | 6,51 |
| 57 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 6,4 | 19,83 | 1,15 |
| 58 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 6,4 | 22,99 | 2,91 |
| 59 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 6,4 | 23,41 | 3,48 |
| 60 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 6,4 | 24,58 | 4,19 |
| 61 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 6,4 | 25,97 | 4,65 |
| 62 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 6,4 | 27,92 | 5,91 |
| 63 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 6,4 | 29,16 | 6,78 |
| 64 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 4,2 | 13,68 | 1,20 |
| 65 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 4,2 | 14,75 | 1,90 |
| 66 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 4,2 | 15,85 | 2,33 |
| 67 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 4,2 | 18,88 | 3,99 |
| 68 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 4,2 | 20,20 | 4,58 |
| 69 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 4,2 | 21,52 | 5,02 |
| 70 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 4,2 | 24,26 | 6,34 |
| 71 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 8,9 | 22,14 | 1,04 |
| 72 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 8,9 | 24,09 | 1,98 |
| 73 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 8,9 | 25,70 | 2,28 |

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|----|-----|-----|-------|------|
| 74 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 8,9 | 28,85 | 3,72 |
| 75 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 8,9 | 30,62 | 4,55 |
| 76 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 8,9 | 33,47 | 5,56 |
| 77 | 836 | 8,8 | 25 | 300 | 8,9 | 36,75 | 6,86 |
| 78 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 6,6 | 17,42 | 0,84 |
| 79 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 6,6 | 19,58 | 1,95 |
| 80 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 6,6 | 21,73 | 3,02 |
| 81 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 6,6 | 23,88 | 3,76 |
| 82 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 6,6 | 26,02 | 5,18 |
| 83 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 6,6 | 28,16 | 6,60 |
| 84 | 555 | 8,2 | 25 | 300 | 6,6 | 30,30 | 7,42 |
| 85 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 4,2 | 20,01 | 1,02 |
| 86 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 4,2 | 22,11 | 2,03 |
| 87 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 4,2 | 24,38 | 3,45 |
| 88 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 4,2 | 26,58 | 4,19 |
| 89 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 4,2 | 28,18 | 5,55 |
| 90 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 4,2 | 29,71 | 5,86 |
| 91 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 4,2 | 31,31 | 6,98 |
| 92 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 6,6 | 24,00 | 1,11 |
| 93 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 6,6 | 28,14 | 2,64 |
| 94 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 6,6 | 30,71 | 3,03 |
| 95 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 6,6 | 31,51 | 3,88 |
| 96 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 6,6 | 35,01 | 4,87 |
| 97 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 6,6 | 37,95 | 5,46 |
| 98 | 555 | 8,2 | 35 | 300 | 6,6 | 42,15 | 6,99 |
| 99 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 6,4 | 25,15 | 1,10 |
| 100 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 6,4 | 28,01 | 1,85 |
| 101 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 6,4 | 29,37 | 2,33 |
| 102 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 6,4 | 34,46 | 3,95 |
| 103 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 6,4 | 37,14 | 4,46 |
| 104 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 6,4 | 38,43 | 5,28 |
| 105 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 6,4 | 44,15 | 6,79 |
| 106 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 8,9 | 29,96 | 1,24 |

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|----|-----|-----|-------|------|
| 107 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 8,9 | 31,96 | 2,03 |
| 108 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 8,9 | 34,45 | 2,76 |
| 109 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 8,9 | 37,95 | 3,69 |
| 110 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 8,9 | 40,95 | 4,70 |
| 111 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 8,9 | 44,01 | 5,44 |
| 112 | 836 | 8,8 | 35 | 300 | 8,9 | 50,55 | 6,88 |

Στον Πίνακα 10.3 δίνονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης καθώς και η αναφορά ANOVA. Το υπολογιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε είναι το SPSS Έκδοση 21.0.

Πίνακας 10.3: Εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και αναφορά ANOVA στα δεδομένα του Πίνακα 10.2 (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2015, J Environ Sci Heal A*)

| <i>Model Summary</i> | | | | | |
|----------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------|---------------------|
| <i>R</i> | <i>R Square</i> | <i>Adjusted R Square</i> | <i>Std. Error of the Estimate</i> | | |
| 0.906 | 0.821 | 0.813 | 0.812 | | |
| <i>Coefficients</i> | | | | | |
| | <i>Unstandardized Coefficients</i> | | <i>Standardized Coefficients</i> | <i>t</i> | <i>Significance</i> |
| | <i>B</i> | <i>Std. Error</i> | <i>Beta</i> | | |
| (Constant) | 14.578 | 0.789 | | 18.478 | 0.000 |
| Concentration | -0.003 | 0.001 | -0.209 | -3.690 | 0.000 |
| Temperature | -0.299 | 0.021 | -0.801 | -14.557 | 0.000 |
| Contact | -0.022 | 0.001 | -1.214 | -17.642 | 0.000 |
| OrgLoad | -0.695 | 0.070 | -0.619 | -9.958 | 0.000 |
| BromAdded | 0.397 | 0.018 | 1.883 | 22.073 | 0.000 |
| <i>ANOVA</i> | | | | | |
| | <i>Sum of Squares</i> | <i>df</i> | <i>Mean Square</i> | <i>F</i> | <i>Significance</i> |
| Regression | 321.656 | 5 | 64.331 | 97.465 | 0.000 |
| Residual | 69.965 | 106 | 0.660 | | |
| Total | 391.621 | 111 | | | |

Ονομασίες μεταβλητών όπως αναφέρονται στον Πίνακα 10.3: *Concentration*: (Αγωγιμότητα – έμμεση μέτρηση της συμπύκνωσης στο πύργο), *Temperature*: Θερμοκρασία, *Contact*: Χρόνος Επαφής, *OrgLoad*: Οργανικό Φορτίο, *BromAdded*: Δόση Βρωμίου

Τόσο η τιμή R^2 όσο και η τιμή του προσαρμοσμένου (adjusted) R^2 του μοντέλου – 0,821 και 0,813 αντίστοιχα – είναι αρκετά υψηλές, λαμβάνοντας υπ’ όψιν ότι το διερευνώμενο νερό είναι φυσικό/βιομηχανικό με εν πολλοίς απρόβλεπτη συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών κατά τη συμπύκνωση και θέρμανσή του. Τα

αποτελέσματα δείχνουν ότι οι βασικές χημικές και λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν τη συγκέντρωση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό έχουν ληφθεί υπ' όψιν. Όλες οι ληφθείσες μεταβλητές είναι στατιστικά σημαντικές (βλ. Στηλή *Significance* στον Πίνακα 10.3).

Το σταθμισμένο σφάλμα (standard error of the estimate) είναι 0,812mg/L HOBr/OBr⁻ που είναι επίσης ικανοποιητικό λαμβανοντας υπ' όψιν το εύρος των τιμών το οποίο λαμβάνει η εξαρτημένη μεταβλητή (1-7mg/L).

Στην παρούσα ανάλυση η διαφορά του R² από το προσαρμοσμένο R² είναι ουσιώδης, καθώς το R² δείχνει πόσο καλά τα δεδομένα (σημεία) ταιριάζουν στην ευθεία ενώ το προσαρμοσμένο R² λαμβάνει υπ' όψιν του και τον αριθμό των σημείων και των ανεξάρτητων μεταβλητών που «παράγουν» την καμπύλη. Η σχέση που δίνει το προσαρμοσμένο R² είναι η εξής:

$$adjR^2 = 1 - \left[\frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - k - 1} \right] \quad \text{Εξίσωση 10.1}$$

Όπου n είναι ο αριθμός των παρατηρήσεων και k είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών. Η εξίσωση 10.1 είναι άλλη μορφή της Εξίσωσης 6.6.

Το προσαρμοσμένο R² έχει τη δυνατότητα να «ξεχωρίζει» τις μεταβλητές που προσθέτουν προβλεπτική ικανότητα στο μοντέλο από εκείνες που δεν προσθέτουν. Ενώ με την πρόσθεση κάθε νέας ανεξάρτητης μεταβλητής στο μοντέλο το R² αυξάνεται, το προσαρμοσμένο R² αντίθετα μειώνεται αν η μεταβλητή δεν βελτιώνει την προβλεπτική ικανότητα (του μοντέλου). Υπο μια άλλη έννοια το προσαρμοσμένο R² αποτρέπει τον ερευνητή να προσθέτει μεταβλητές στο μοντέλο απλά και μόνο για να αυξήσει το R² (την προσαρμογή της καμπύλης στα δεδομένα) χωρίς στην πραγματικότητα να βελτιώνει την ποιότητα της πρόβλεψης.

Η τελική τιμή του προσαρμοσμένου R² είναι πάντα μικρότερη του R², και ιδιαίτερη σημασία έχει η «πορεία» του κατά την είσοδο στο μοντέλο νέας μεταβλητής μέχρι να φτάσει στην τελική του τιμή. Η αυξητική πορεία του προσαρμοσμένου R² για την παρούσα ανάλυση φαίνεται στον Πίνακα 10.4, απ' όπου και τεκμαίρεται ότι η

είσοδος κάθε νέας ανεξάρτητης μεταβλητής προσθέτει σημαντικά στην προβλεπτική ικανότητα του μοντέλου.

Πίνακας 10.4: Πορεία του προσαρμοσμένου R^2 μέχρι την τελική του τιμή (0,813) με την σταδιακή ενσωμάτωση όλων των ανεξάρτητων μεταβλητών. (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2015, J Environ Sci Heal A*)

| <i>Parameter(s) incorporated in the model</i> | <i>Adjusted R²</i> | <i>Adj. R² increment after incorporation of each variable</i> |
|---|-------------------------------|--|
| Constant, X5 | 0.185 | 0.185 |
| Constant, X5,X3 | 0.314 | 0.129 |
| Constant, X5,X3,X2 | 0.456 | 0.142 |
| Constant, X5,X3,X2,X4 | 0.791 | 0.335 |
| Constant, X5,X3,X2,X4,X1 | 0.813 | 0.022 |

Κωδικοποίηση ανεξάρτητων μεταβλητών όπως αναφέρονται στον Πίνακα 18: X1: Αγωγιμότητα, X2: Θερμοκρασία, X3: Χρόνος Επαφής, X4: Οργανικό Φορτίο, X5: Δόση Βρωμίου

Από τον Πίνακα 10.4 προκύπτει ότι η μεταβλητή που προσθέτει περισσότερο στην προβλεπτική ικανότητα του μοντέλου, και άρα η σημαντικότερη στην πρόβλεψη του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό, είναι η **συγκέντρωση του οργανικού φορτίου σε αυτό**. Το οργανικό φορτίο είναι το βασικό αναγωγικό συστατικό του ψυκτικού νερού – ο βασικός αναγωγικός παράγοντας του οξειδωτικού μικροβιοκτόνου – εκτός της περίπτωσης όπου ισχυρές αναγωγικές ουσίες εισέρχονται από το περιβάλλον στο κύκλωμα χωρίς να αναπτύσσονται εντός αυτού (για παράδειγμα σε ανοικτά ψυκτικά κυκλώματα της πετροβιομηχανίας είναι σύνηθες φαινόμενο η είσοδος υδροθείου ή αμμωνίας από το γύρω χώρο). Η μεταβλητή με τη δεύτερη σημαντικότερη συμβολή στην προβλεπτική ικανότητα είναι η δόση του HOBr/OBr⁻ (X5) ακολουθούμενη από τη θερμοκρασία (X2), το Χρόνο Επαφής ψυκτικού νερού – HOBr/OBr⁻ (X3) και τέλος την αγωγιμότητα (X1).

Στον Πίνακα 10.3 δίνονται επίσης οι μη σταθμισμένοι (unstandardized) και οι σταθμισμένοι (standardized) συντελεστές (coefficients). Οι μη σταθμισμένοι συντελεστές είναι οι πρωτογενείς (raw) συντελεστές όπως υπολογίζονται από την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση. Πρέπει να τονιστεί ότι οι μη σταθμισμένοι συντελεστές έχουν μονάδες μέτρησης γιατί και οι απόλυτες τιμές τους διαφέρουν ουσιαστικά ως τάξεις μεγέθους μεταξύ τους. Μέσω των μη σταθμισμένων

συντελεστών της γραμμικής παλινδρόμησης, ο ερευνητής μπορεί να δει το αποτέλεσμα που θα επιφέρει η μεταβολή κατά μια μονάδα μέτρησης μίας ανεξάρτητης μεταβλητής (π.χ. 1μS/cm αγωγιμότητας ή 1°C θερμοκρασίας) στην εκτίμηση για το υπολειμματικό βρώμιο, πάντα βέβαια κρατώντας τις υπόλοιπες μεταβλητές σταθερές. Το πλεονέκτημα για τον ερευνητή όταν εργάζεται με μη σταθμισμένους συντελεστές είναι ότι μπορεί να τροφοδοτήσει το στατιστικό μοντέλο απ' ευθείας με μετρήσεις (ή δεδομένα) από το πεδίο, το μειονέκτημα όμως είναι ότι δεν είναι ξεκάθαρο ποια από τις ανεξάρτητες μεταβλητές έχει στην πραγματικότητα μεγαλύτερη επίδραση στην τιμή που θα τελικά θα λάβει η εξαρτημένη μεταβλητή. Έτσι δεν είναι εύκολο οι ανεξάρτητες μεταβλητές να συγκριθούν μεταξύ τους.

Στο πρόβλημα αυτό δίνουν απάντηση οι σταθμισμένοι συντελεστές οι οποίοι στην πραγματικότητα αποτελούν μέτρο των τυπικών αποκλίσεων (standard deviations) των ανεξάρτητων μεταβλητών. Υπολογίζονται αφαιρώντας από την τιμή της μεταβλητής το μέσο όρο της και διαιρώντας δια την τυπική απόκλιση. Η απόλυτη τιμή του πηλίκου δείχνει την επιδραστικότητα της κάθε μεταβλητής στην εκτιμώμενη συγκέντρωση του υπολειμματικού βρωμίου. Από τον Πίνακα 10.3 φαίνεται ότι η πιο επιδραστική ανεξάρτητη μεταβλητή είναι η δόση του προστιθέμενου βρωμίου. Η μεταβολή της κατά μια τυπική απόκλιση, μεταβάλλει την τιμή του υπολειμματικού βρωμίου κατά 1,883 τυπικές αποκλίσεις. Ακολουθεί σε επίδραση ο χρόνος επαφής με 1,214 τυπικές αποκλίσεις, η θερμοκρασία με 0,801, το οργανικό φορτίο με 0,619 και η συμπύκνωση στον πύργο (που μετράται μέσω της αγωγιμότητας) με 0,209.

Σημαντική παρατήρηση είναι τέλος τα πρόσημα τόσο των σταθμισμένων όσο και των μη σταθμισμένων συντελεστών των ανεξάρτητων μεταβλητών. Τα αρνητικά πρόσημα όλων των συντελεστών πλην αυτών που αφορούν τη δόση του HOBr/OBr⁻, δείχνουν ότι είναι μεγέθη αντιστρόφως ανάλογα με τη συγκέντρωση του υπολειμματικού Br₂. Όσο το ψυκτικό νερό συμπυκνώνεται περισσότερο (μεγαλύτερη αγωγιμότητα), είναι θερμότερο, με περισσότερο οργανικό φορτίο και έρχεται σε επαφή με το βρώμιο για περισσότερο χρόνο, τόσο η συγκέντρωση του υπολειμματικού βρωμίου αναμένεται χαμηλότερη. Αντίθετα είναι τόσο υψηλότερη όσο περισσότερο είναι το HOBr/OBr⁻ που τροφοδοτείται.

Ως επόμενο βήμα της στατιστικής ανάλυσης, λαμβάνονται υπ' όψιν οι αλληλεπιδράσεις (interactions) μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών. Στην πραγματικότητα πρόκειται για την ενσωμάτωση νέων ανεξάρτητων μεταβλητών των οποίων οι τιμές είναι τα γινόμενα των υπαρχόντων ανα δυο, τρεις, τέσσερις και πέντε. Τα αποτελέσματα της εκ νέου εφαρμογής του μοντέλου γραμμικής παλινδρόμησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.5.

Πίνακας 10.5: Εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης με συμπερίληψη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών και αναφορά ANOVA (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2015, J Environ Sci Heal A*)

| <i>Model Summary</i> | | | | | |
|----------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------|---------------------|
| <i>R</i> | <i>R Square</i> | <i>Adjusted R Square</i> | <i>Std. Error of the Estimate</i> | | |
| 0.965 | 0.931 | 0.925 | 0.516 | | |
| <i>Coefficients</i> | | | | | |
| | <i>Unstandardized Coefficients</i> | | <i>Standardized Coefficients</i> | | |
| | <i>B</i> | <i>Std. Error</i> | <i>Beta</i> | <i>t</i> | <i>Sig.</i> |
| (Constant) | 6.329 | 1.009 | | 6.269 | 0.000 |
| Concentration | -0.003 | 0.000 | -0.260 | -7.175 | 0.000 |
| Temperature | -0.160 | 0.033 | -0.427 | -4.886 | 0.000 |
| Contact | -0.029 | 0.004 | -1.641 | -6.834 | 0.000 |
| OrgLoad | -0.394 | 0.097 | -0.351 | -4.073 | 0.000 |
| BromAdded | 1.055 | 0.064 | 5.006 | 16.397 | 0.000 |
| X2X3 | 0.001 | 0.000 | 0.943 | 3.259 | 0.002 |
| X2X5 | -0.013 | 0.002 | -2.306 | -6.597 | 0.000 |
| X3X5 | -0.001 | 0.000 | -1.065 | -5.277 | 0.000 |
| X4X5 | -0.016 | 0.004 | -0.737 | -4.211 | 0.000 |
| <i>ANOVA</i> | | | | | |
| | <i>Sum of Squares</i> | <i>df</i> | <i>Mean Square</i> | <i>F</i> | <i>Significance</i> |
| Regression | 364.510 | 9 | 40.501 | 152.378 | 0.000 |
| Residual | 27.111 | 102 | 0.266 | | |
| Total | 391.621 | 111 | | | |

Κωδικοποίηση ανεξάρτητων μεταβλητών όπως αναφέρονται στον Πίνακα 3.5: X2: Θερμοκρασία, X3: Χρόνος Επαφής, X4: Οργανικό Φορτίο, X5: Δόση Βρωμίου

Αρχικά πρέπει να τονισθεί ότι στον Πίνακα 10.5 συμπεριλαμβάνονται μόνο οι στατιστικά σημαντικές αλληλεπιδράσεις.

Τόσο το R^2 όσο και το προσαρμοσμένο R^2 , που δείχνουν την ποιότητα προσαρμογής της καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα, αυξάνονται μετά τη συμπερίληψη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών από 0,821 και 0,813 σε

0,931 και 0,925 αντίστοιχα, πράγμα που δηλώνει τη βελτίωση της προβλεπτικής ικανότητας του μοντέλου. Μαζί με αυτά, αναμενόμενα, περιορίζεται και το σταθμισμένο σφάλμα της εκτίμησης από 0,812mg/L υπολειμματικού βρωμίου σε 0,516mg/L. Αποδεικνύεται δηλαδή ότι ένα σημαντικό κομμάτι της αβεβαιότητας ως προς την εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου εξηγείται από τις αλληλεπιδράσεις των ανεξαρτήτων μεταβλητών που ήδη έχουν ληφθεί υπ' όψη στη στατιστική ανάλυση.

Σχεδόν όλοι οι σταθμισμένοι συντελεστές των (αρχικών) ανεξάρτητων μεταβλητών προκύπτουν αυξημένοι κατ' απόλυτη τιμή, πράγμα επίσης αναμενόμενο καθώς όλες οι ανεξάρτητες μεταβλητές αποκτούν μεγαλύτερη επιδραστικότητα και μέσω των αλληλεπιδράσεών τους. Όσον αφορά το πρακτικό κομμάτι, παρατηρείται ότι στατιστικά σημαντικές είναι σχεδόν όλες οι αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν τη δόση του HOBr/OBr- (μεταβλητή X5) και μάλιστα με σημαντικούς σταθμισμένους συντελεστές.

Λαμβάνοντας υπ' όψη όλη την παραπάνω ανάλυση, το στατιστικό μοντέλο πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, για την εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο απολυμασμένο ψυκτικό νερό, που προκύπτει είναι το εξής:

$$Y = 6,329 - 0,003X1 - 0,160X2 - 0,029X3 - 0,394X4 + 1,055X5 + 0,001X2X3 - 0,013X2X5 - 0,001X3X5 - 0,016X4X5$$

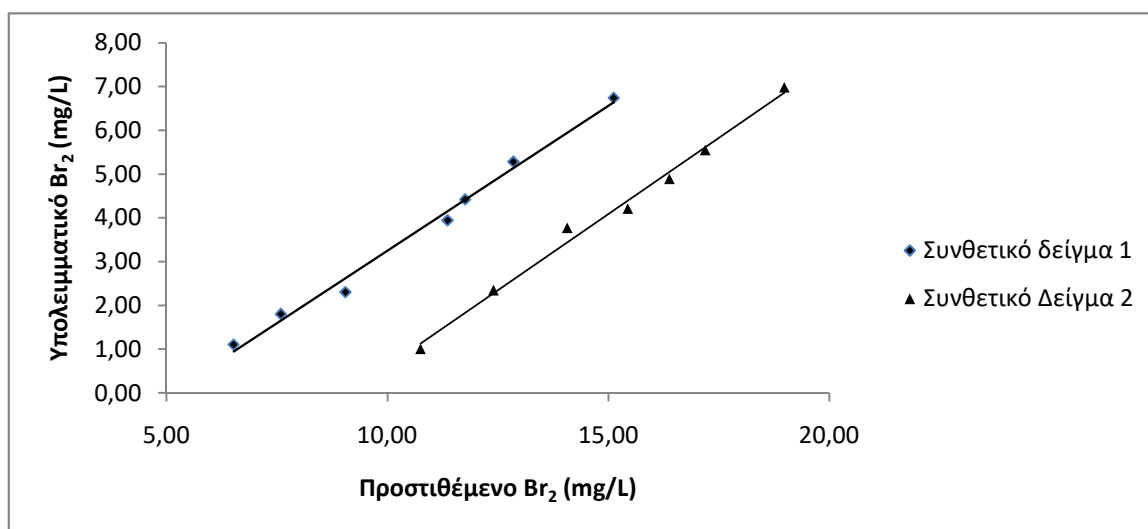
(Εξίσωση 10.2)

Όπου X1: Αγωγιμότητα, X2: Θερμοκρασία, X3: Χρόνος Επαφής, X4: Οργανικό Φορτίο, X5: Δόση Βρωμίου και Y: Υπολειμματικό Βρώμιο

10.2. Επικύρωση (validation) του στατιστικού μοντέλου

Η επιβεβαίωση της λειτουργικότητας του μοντέλου γίνεται μέσω της «καμπύλης απαίτησης σε οξειδωτικό μέσο» (oxidant demand curve) η οποία είναι μια απεικόνιση της τροφοδοτούμενης δόσης οξειδωτικού μέσου (προστιθέμενο Br₂) ως προς τη συγκέντρωσή του που ανιχνεύεται μετά το πέρας του πειράματος (υπολειμματικό Br₂)

[American Public Health Association, 1998]. Στα πλαίσια κατάστροφησης του στατιστικού μοντέλου εκτίμησης του υπολειμματικού βρωμίου, 7 συνθετικά δείγματα (aliquots) απο καθένα από τα αρχικά συνθετικά δείγματα ψυκτικού νερού του Πίνακα 10.1 τροφοδοτήθηκαν με διαφορετικές δόσεις HOBr/OBr- και μετά από χρόνο επαφής 90-300min μετρήθηκε το υπολειμματικό βρώμιο. Ως παράδειγμα κατάστροφησης καμπύλης απαίτησης σε (οξειδωτικό) βρώμιο δίνονται οι καμπύλες για το συνθετικό προφίλ 1 και 2 του Πίνακα 10.1 για χρόνο επαφής 90min στο Σχήμα 10.1.



Σχήμα 10.1: Καμπύλες απαίτησης σε βρώμιο για τα συνθετικά δείγματα ψυκτικού νερού 1 και 2 του Πίνακα 10.1 για χρόνο επαφής 90min. Το Συνθετικό Δείγμα 1 έχει μικρότερη απαίτηση σε βρώμιο από το 2 λόγω του χαμηλότερου οργανικού του φορτίου.

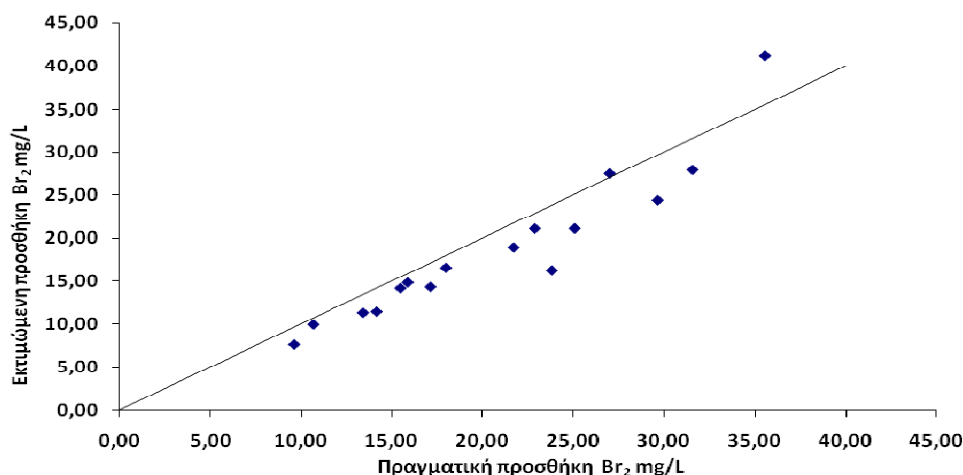
Πίνακας 10.6: Εξισώσεις καμπυλών απαίτησης σε βρώμιο των συνθετικών δειγμάτων ψυκτικού νερού (matrices) του Πίνακα 10.1. (Πήγη: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2015, J Environ Sci Heal A*)

| Matrix | Contact Time (min) | A | B | R ² |
|--------|--------------------|--------|----------|----------------|
| 1 | 90 | 0.6630 | -3.3720 | 0.9910 |
| 1 | 300 | 0.4820 | -5.2692 | 0.9965 |
| 2 | 90 | 0.6974 | -6.3731 | 0.9913 |
| 2 | 300 | 0.5931 | -10.5770 | 0.9940 |
| 3 | 90 | 0.6755 | -4.2033 | 0.9919 |
| 3 | 300 | 0.5192 | -8.2829 | 0.9940 |
| 4 | 90 | 0.4849 | -4.5175 | 0.9952 |
| 4 | 300 | 0.3987 | -7.7705 | 0.9972 |
| 5 | 90 | 0.6461 | -6.1656 | 0.9977 |
| 5 | 300 | 0.5222 | -9.4445 | 0.9921 |
| 6 | 90 | 0.5273 | -6.4948 | 0.9870 |
| 6 | 300 | 0.3031 | -6.5703 | 0.9957 |
| 7 | 90 | 0.6947 | -8.0500 | 0.9831 |
| 7 | 300 | 0.3185 | -6.4439 | 0.9887 |
| 8 | 90 | 0.5707 | -11.3170 | 0.9859 |
| 8 | 300 | 0.2741 | -6.7462 | 0.9927 |

Οι εξισώσεις δίνονται στη μορφή $[Υπολειμματικό\ βρώμιο] = A*[Δόση\ HOBr/OBr^-] + B$

Οι εξισώσεις της κάθε μίας από τις καμπύλες δίνονται στον Πίνακα 10.6. Όλες οι προκύπτουσες καμπύλες έχουν πολύ υψηλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα.

Η αξιολόγηση του μοντέλου γίνεται χρησιμοποιώντας το αντίστροφο, δηλαδή ως καμπύλη απαίτησης σε HOBr/OBr⁻ με ζητούμενο τον προσδιορισμό της τιμής της μεταβλητής X5 (Δόση Br₂) για συγκεκριμένη τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής Y. Το αποτέλεσμα συγκρίνεται με αυτό που δίνει η κάθε καμπύλη του Πίνακα 10.6. Τα αποτελέσματα για τιμή στόχο του υπολειμματικού βρωμίου 3mg/L (μια τιμή εντός του εύρους των δόσεων που εφαρμόστηκαν) δίνονται στο Σχήμα 10.2.



Σχήμα 10.2: Πραγματική vs Εκτιμώμενη προσθήκη Br₂ για να επιτευχθεί συγκέντρωση υπολειμματικού βρωμίου 3mg/L για καθένα από τα συνθετικά δείγματα του Πίνακα 10.1.

Από το Σχήμα 10.2 τεκμαίρεται ότι το αναπτυχθέν μοντέλο εκτιμά ικανοποιητικά τη δόση του Br₂ που είναι αναγκαία να εφαρμοσθεί για να επιτευχθεί συγκέντρωση υπολειμματικού βρωμίου 3mg/L με μια ελαφρά τάση υποεκτίμησης – οι τιμές κάτω από την ευθεία $y=x$ είναι περισσότερες από αυτές που είναι πάνω. Η πλειοψηφία των τιμών είναι κοντά σε αυτή, πράγμα που σημαίνει ότι το μοντέλο αποδίδει ικανοποιητικά σε γενικές γραμμές.

10.3. Σχετική βιβλιογραφική έρευνα

Ο όγκος της σύγχρονης έρευνας που αφορά τόσο την απαίτηση του νερού (διαφόρων τύπων) σε οξειδωτικό μέσο, όσο και την πρόβλεψη της συγκέντρωσης του υπολείμματος μετά από τη διαδικασία απολύμανσης είναι ετεροβαρής υπέρ της πρώτης κατεύθυνσης. Η έρευνα που έχει γίνει προς τη δεύτερη κατεύθυνση αφορά κυρίως την διαχείριση και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του υπολειμματικού οξειδωτικού μέσου και ειδικότερα σε ψυκτικά νερά τα οποία καταλήγουν σε φυσικούς αποδέκτες [Jenner et al, 1997].

Όσον αφορά την πρόβλεψη της συγκέντρωσης υπολειμματικού οξειδωτικού μικροβιοκτόνου, σημαντική δουλειά έχει γίνει από τους [Clark & Sivaganesan, 2002] σχετικά με την πρόβλεψη του υπολειμματικού Cl₂ σε πόσιμο νερό ως συνάρτηση του

χρόνου. Για την κατασκευή του μοντέλου γίνεται παραδεκτό ότι δυο παράλληλες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα: μία «γρήγορη» μεταξύ του Cl₂ και των άμεσα αντιδρόντων συστατικών του νερού και μια «αργή». Για το λόγο αυτό, το προκύπτον μοντέλο είναι δευτέρης τάξης, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Cl(t) = \frac{Cl_0 Z(1 - R_1)}{1 - R_1 e^{(1-R_1)k_1 t}} + \frac{Cl_0(1 - Z)(1 - R_2)}{1 - R_2 e^{(1-R_2)k_2 t}} \quad (\text{Εξίσωση 10.3})$$

Όπου Cl(t) η συγκέντρωση του υπολειμματικού Cl₂ σε χρόνο t, Cl₀ η αρχική συγκέντρωση του Cl₂ (t=0), Z=Cl¹₀/Cl₀, Cl¹₀ το μέρος του Cl₀ που λαμβάνει μέρος στη «γρήγορη» αντίδραση και k₁, k₂, R₁ και R₂ οι παράμετροι του μοντέλου. Για την ποσοτικοποίηση των παραμέτρων Z, k₁, k₂, R₁ και R₂ χρησιμοποιείται στατιστικό μοντέλο παλινδρόμησης (forward selection stepwise regression) για κάθε μια από αυτές χωριστά.

Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των Z, k₁, k₂, R₁ και R₂ είναι το pH, η ένταση της ακτινοβολίας UV, η δόση του Cl₂, η περιεκτικότητα σε TOC, η αλκαλικότητα, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του Br⁻. Οι τιμές του adjR² που προέκυψαν για κάθε μία από τις εκτιμώμενες παραμέτρους είναι:

| Παράμετρος | Τιμή adjR ² |
|----------------|------------------------|
| Z | 0,5748 |
| k ₁ | 0,6038 |
| k ₂ | 0,5843 |
| R ₁ | 0,6717 |
| R ₂ | 0,5212 |

Οι πιο κρίσιμες χημικές παράμετροι στην εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου είναι το Cl₀ που είναι στατιστικά σημαντικό στην εκτίμηση και των πέντε, ακολουθούμενο από την ακτινοβολία UV, τη συγκέντρωση του TOC και τη θερμοκρασία που είναι στατιστικά σημαντικές στην εκτίμηση τεσσάρων, το pH σε τριών, η συγκέντρωση του Br⁻ σε δύο και η αλκαλικότητα σε μία.

Όσον αφορά την έρευνα που έχει γίνει στην περιοχή της πρόβλεψης της δόσης του οξειδωτικού μέσου (oxidant demand), ενδιαφέρον παρουσιάζει δουλειά που έχει γίνει από τους [Fuchigami et al, 2011] όπου εκτιμάται η απαίτηση σε οξειδωτικό μέσο (Cl_2) των ίδιων των σωληνώσεων διανομής νερού και ειδικότερα αυτών που είναι κατασκευασμένες από τσιμέντο. **Με άλλα λόγια εκτιμάται η απαίτηση σε οξειδωτικό παράγοντα του ίδιου του κυκλώματος και όχι μόνο του νερού που κυκλοφορεί σε αυτό**, οπτική η οποία δεν καλύπτεται στην παρούσα εργασία. Το τσιμέντο σε σχέση με το χάλυβα παρουσιάζει αντοχή στη διάβρωση αλλά πολύ ευκολότερη και ταχύτερη ανάπτυξη μικροβιακών αποικιών στην επιφάνειά του λόγω πτυχώσεων. Από την έρευνα αποδείχθηκε ότι η κατανάλωση οξειδωτικού μέσου είναι γραμμική σε σχέση με το χρόνο και αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι [De Vera et al, 2017] διερεύνησαν, χωρίς να μοντελοποιήσουν, την απαίτηση σε χλώριο διαφόρων διαλυτών οργανικών παραγόντων (Dissolved Organic Matter compounds) τα οποία απαντώνται στα νερά σε συνέχεια σημαντικής παλαιότερης έρευνας στο πεδίο αυτό. Διερεύνησαν την απαίτηση σε Cl_2 που παρουσιάζουν οι ουσίες ρεσορσινόλη (resorcinol), ταννικό οξύ (tannic acid), βανιλίνη (vanillin), κυστεΐνη (cysteine), τυροσίνη (tyrosine) και τρυπτοφάνη (tryptophan). Απέδειξαν ότι η απαίτηση σε χλώριο είναι ευθέως αντίστοιχη ($R^2=0,98$) της EDC (electron donating capacity) της κάθε ουσίας. Απέδειξαν επίσης ότι η ενδείαμεση εφαρμογή O_3 μειώνει την απαίτηση σε Cl_2 (10-30%), την EDC (10-40%) καθώς την απορρόφηση UV_{275} (10-40%) εκτός της περίπτωσης της τυροσίνης.

Η συγκεκριμένη έρευνα καταδεικνύει μια σημαντική οπτική γωνία που αφορά την παρούσα εργασία και τη σχέση της με τις πραγματικές συνθήκες. Ενώ στα πλαίσια της παρούσας, η προσομοίωση του οργανικού φορτίου του ψυκτικού έγινε με άλας νατρίου του χουμικού οξέος, αποδεικνύεται ότι στη μοντελοποίηση της απαίτησης του νερού σε Br_2 (και κατ' επέκταση στη μοντελοποίηση της συγκέντρωσης του υπολειμματικού Br_2) παίζει ρόλο το είδος του οργανικού άνθρακα που θα πρέπει να οξειδωθεί. Δεδομένου μάλιστα ότι το μικροβιακό φορτίο (η βιοποικιλότητα) εντός του κυκλώματος είναι σημαντική.

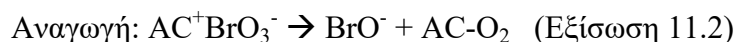
11. ΡΟΦΗΣΗ BrO_3^- ΑΠΟ ΨΥΚΤΙΚΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στην προηγούμενη ενότητα εξετάστηκε η συμπεριφορά της πρόδρομης ουσίας του BrO_3^- στο ψυκτικό νερό που είναι το βρώμιο σε μορφή HOBr/OBr^- . Στις παραγράφους 2.2 και 2.3 περιγράφεται ο μηχανισμός μέσω του οποίου το HOBr/OBr^- οξειδώνεται προς BrO_3^- και πως οι συνθήκες που επικρατούν σε ένα ψυκτικό κύκλωμα μπορούν να ευνοήσουν τη δημιουργία BrO_3^- . Στην παρούσα ενότητα ερευνάται η αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα (AC) στην απομάκρυνση του BrO_3^- από το ψυκτικό νερό (και μάλιστα υπο την ισχυρή) παρουσία Br_2 (πάντα σε μορφή HOBr/OBr^-).

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα από τα πιο κοινά ροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία, χρησιμοποιείται δε εκτενέστατα για την απομάκρυνση από το νερό παραπροϊόντων χρήσης οξειδωτικών αλογόνων – κυρίως του χλωρίου που είναι το βασικό απολυμαντικό του πόσιμου νερού. Η ισχυρή παρουσία Br_2 (τόσο ελεύθερου όσο και ανηγμένου από διάφορες αναγωγικές ουσίες που ενυπάρχουν στο ψυκτικό νερό) δημιουργεί ισχυρό ανταγωνισμό για τα ενεργά κέντρα του AC. Το γεγονός αυτό αλλά και το ότι το ψυκτικό νερό είναι ένα περιβάλλον πολύ διαφορετικό από το πόσιμο καθιστά τη διερεύνηση αυτή ενδιαφέρουσα και πρωτότυπη.

11.1. Ρόφηση του BrO_3^- από ενεργό άνθρακα

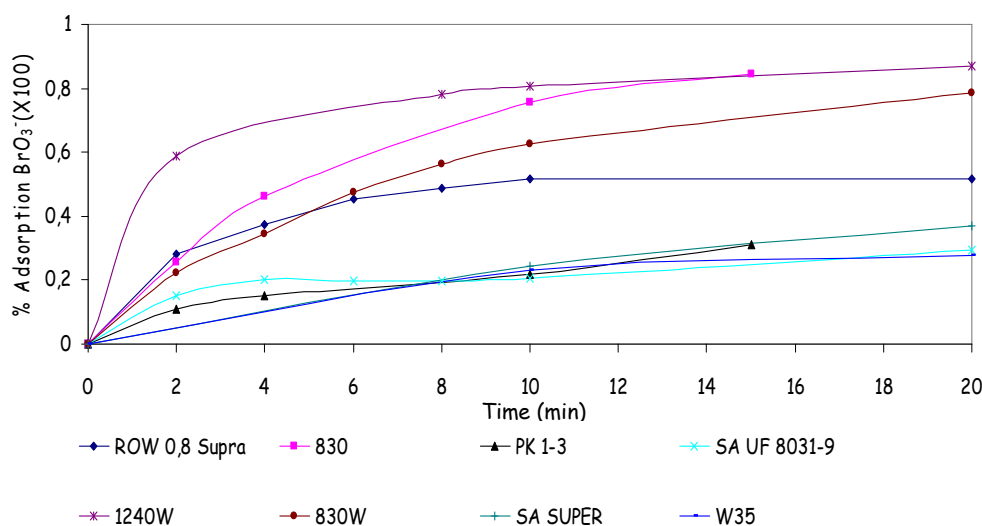
Η απομάκρυνση του BrO_3^- από τον ενεργό άνθρακα (AC) γίνεται με ρόφηση/αναγωγή [Siddiqui et al, 1996]:



Από τις παραπάνω εξισώσεις γίνεται προφανές ότι η παρουσία Br_2 (υπο τη μορφή HOBr/OBr^-) δρα ανταγωνιστικά στη ρόφηση του BrO_3^- από τον ενεργό άνθρακα με δυο τρόπους:

1. Λόγω του ανταγωνισμού για ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του άνθρακα
2. Λόγω του ότι το BrO^- είναι ενδιάμεσο προϊόν της αναγωγής του BrO_3^- προς το τελικό Br^- . Συνεπώς η παρουσία του δυασχεραίνει την ίδια την αναγωγή.

Οι [Siddiqui et al, 1996] αναφέρουν ότι ο ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων (Granular Activated Carbon) είναι αποτελεσματικότερος του ενεργού άνθρακα σε μορφή πούδρας (Powder Activated Carbon) στη ρόφηση του βρωμικού ιόντος. Αν και υπάρχει διαφορά στον τρόπο εφαρμογής αφού ο μεν PAC χρησιμοποιείται ως αιώρημα ο δε GAC ως στήλη, η διαφορετική απόδοση αποδίδεται στην ευκολότερη διάχυση που έχει το νερό ανάμεσα στους πόρους του δεύτερου από αυτούς του πρώτου. Δεν αναφέρεται επίσης σημαντική διαφορά ανάμεσα στους άνθρακες που έχουν υποστεί προ-επεξεργασία με οξύ (acid washing) από αυτούς που δεν έχουν. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, διερευνήθηκαν οι ενεργοί άνθρακες που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 9.2 της Παραγράφου 9.2.1. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 11.1.



Σχήμα 11.1: Ρόφηση BrO_3^- από τους ενεργούς άνθρακες του Πίνακα 9.2 της Παραγράφου 9.2.1 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($T=25^\circ\text{C}$) (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017, Des Wat Treat*)

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 10.1, επιβεβαιώνεται ότι οι ενεργοί άνθρακες σε μορφή κόκκων (1240W, 830, 830W, ROW 0.8 Supra, PK1-3,) υπερέρχουν έναντι εκείνων σε μορφή πούδρας (SA UF 8031-9, SA Super, W35) όσον αφορά τη δυνατότητα ρόφησης BrO_3^- . Συγκεκριμένα για τη συνέχεια των πειραμάτων επελέγη ο GAC 1240W ο οποίος στο τεχνικό φυλλάδιο του παραγωγού του (Cabot Norit) αναφέρεται ως κατάλληλος για απομάκρυνση παραπροϊόντων χλωρίωσης από πόσιμο νερό. Είναι εκείνος που κατέγραψε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης BrO_3^- (~90,0%) με τη μεγαλύτερη ταχύτητα (σε 2min είχε φτάσει το ~70,0% της τελικής ποσότητας ρόφησης).

11.2. Συνθετικά δείγματα ψυκτικού νερού

Το ψυκτικό νερό του οποίου τα χαρακτηριστικά αναφέρονται στον Πίνακα 9.3 της Παραγράφου 9.2.2 χρησιμοποιήθηκε ως η βάση για τη δημιουργία των συνθετικών δειγμάτων (matrices) καθένα από τα οποία αντιπροσωπεύει και ένα διαφορετικού τύπου ψυκτικό νερό. Οι παράμετροι των οποίων οι επίδραση (στη ροφητική ικανότητα του GAC) διερευνήθηκε ήταν το pH, η δόση του πολυακρυλικού/φωσφονικού (PA/NMPA), η συγκέντρωση του ιόντος Cu^{2+} και του υπολειμματικού Br_2 . Το οργανικό φορτίο του νερού ρυθμίστηκε και διατηρήθηκε στα 4,0mg/L καθ' όλη τη διάρκεια των πειραματικής δουλειάς. Όλες οι τιμές που δόθηκαν στις παραπάνω παραμέτρους αναφέρονται σε λόγους 1:1, 2:1 και 3:1 προς τη συγκέντρωση του BrO_3^- η οποία ρυθμίστηκε στα 2mg/L και επίσης διατηρήθηκε σταθερή σε όλα τα συνθετικά δείγματα που παρασκευάστηκαν.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι τιμές που δόθηκαν στις παραπάνω παραμέτρους (2mg/L, 4mg/L και 6mg/L – 8,0, 9,0 και 10,0 για το pH) είναι αναμενόμενες και κοινές για ψυκτικά νερό. Τα συνθετικά δείγματα (matrices) που παρασκευάστηκαν με την παραπάνω μεθοδολογία παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.1.

Πίνακας 11.1: Προφίλ συνθετικών δειγμάτων ψυκτικού νερού που παρασκευάστηκαν για τη μελέτη της ροφητικής ικανότητας του GAC Norit 1240W (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017, Des Wat Treat*)

| A/A ΣΔ | pH | [BrO ₃ ⁻] mg/L | Cu ²⁺ mg/L | PA/NMPA mg/L | Οργ. Φορτίο mg/L | Υπολ. Br ₂ mg/L |
|-----------|------|--|--------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------|
| 1 | 8,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 4,0 | 0,0 |
| 2 | 9,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 4,0 | 0,0 |
| 3 | 10,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 4,0 | 0,0 |
| 4 | 8,0 | 2,0 | 4,0 | 2,0 | 4,0 | 0,0 |
| 5 | 8,0 | 2,0 | 6,0 | 2,0 | 4,0 | 0,0 |
| 6 | 8,0 | 2,0 | 2,0 | 4,0 | 4,0 | 0,0 |
| 7 | 8,0 | 2,0 | 2,0 | 6,0 | 4,0 | 0,0 |
| 8 | 8,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 4,0 | 4,0 |
| 9 | 8,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 4,0 | 6,0 |

Σε σχέση με τα συνθετικά δείγματα του Πίνακα 11.1 πρέπει επίσης να σημειωθεί το εξής: Δεν είναι δυνατό να υπάρξει ταυτόχρονα μη οξειδωμένο οργανικό φορτίο (στην εν θέματι περίπτωση άλας νατρίου του χουμικού οξέος) και ελεύθερο Br₂. Για το λόγο αυτό η τιμή του υπολειματικού Br₂ τηρήθηκε 0,0mg/L προκειμένου να φανεί η επίδραση που έχει το (μη οξειδωμένο) οργανικό φορτίο στη ροφητική ικανότητα του GAC. Στα συνθετικά δείγματα #8 και #9 προστίθεται οξειδωτικό Br₂ και συνεπώς τα αποτελέσματα πρέπει να αξιολογηθούν υπο το πρίσμα ότι το οργανικό φορτίο των συνθετικών δειγμάτων 1-7 και εκείνο των 8 & 9 είναι διαφορετικής φύσης.

11.3. Ισόθερμες ρόφησης BrO₃⁻ σε ενεργό άνθρακα από ψυκτικό νερό

Το εργαλείο που χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της ροφητικής συμπεριφοράς του ενεργού άνθρακα GAC Norit 1240W είναι η ισόθερμη ρόφησης. Ως «Ισόθερμη Ρόφησης» ορίζεται ... η σχέση μεταξύ της ροφηθείσας ποσότητας και της σύστασης του ροφητικού μέσου σε συνθήκες ισορροπίας υπο σταθερή θερμοκρασία [Bleam, 2017].

Οι ισόθερμες καμπύλες κατασκευάστηκαν δοσολογώντας 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 και 5,0g GAC σε 100ml από τα συνθετικά δείγματα του Πίνακα 10.1. Μετά από 1h έντονη ανάδευση τα συνθετικά δείγματα παρέμειναν σε ηρεμία, υπο θερμοκρασία περιβάλλοντος και μακριά από το ηλιακό φώς για 48h, πριν διηθηθούν απο ιθμό 0,45μm. Σε κάθε διήθημα προστέθηκε αιθυλενδιαμίνη (EDA) για να αναχθεί το υπολειμματικό Br₂, και μετρήθηκε η συγκέντρωση του BrO₃⁻. Τα μοντέλα ισοθέμων που δοκιμάστηκαν προκειμένου να εξεταστεί η δυνατότητά τους να περιγράψουν τη ρόφηση του BrO₃⁻ σε GAC από ψυκτικό νερό παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.2.

Πίνακας 11.2: Γενικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιηθέντων μοντέλων ρόφησης

| Μοντέλο ρόφησης | Εξίσωση | Βιβλιογραφική αναφορά |
|--|--|--------------------------------|
| Langmuir | $q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$ | [Langmuir, 1916] |
| Freundlich | $q_e = K_F C_e^{1/n}$ | [Freundlich, 1906] |
| Dubinin-Radushkevich | $q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ | [Dubinin & Radushkevich, 1947] |
| Temkin | $q_e = RT \ln(AC_e) / b$ | [Temkin & Pyzhev, 1940] |
| ΜΕΓΕΘΗ: | | |
| <p>q_e: Ροφημένη μάζα του BrO₃⁻ ανά g Ενεργού Άνθρακα στην ισορροπία (mg/g) q_m: Μέγιστη δυνατή ροφημένη μάζα BrO₃⁻ ανά g Ενεργού Άνθρακα (mg/g) C_e: Συγκέντρωση του BrO₃⁻ στο διάλυμα στην ισορροπία (mg/L) K_L: Σταθερά του μοντέλου Langmuir (L/mg) K_F: Σταθερά του μοντέλου Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) n: Σταθερά του μοντέλου Freundlich (αδιάστατη) β: Σταθερά του μοντέλου Dubinin-Radushkevich (αδιάστατη) ε: $RT \ln(1+1/C_e)$ R: Σταθερά των τέλειων αερίων (J/mol K) T: Θερμοκρασία (K)</p> | | |

| A: Σταθερά του μοντέλου Temkin (L/mg) | |
|--|---|
| b: Σταθερά του μοντέλου Temkin (J/mol) | |
| Μοντέλο ρόφησης | Τύπος ρόφησης |
| Langmuir | Μονοστρωματική (monolayer) ρόφηση. Όλα τα κέντρα ρόφησης (sites) είναι όμοια και ισοδύναμα, με την ίδια ενέργεια ρόφησης η οποία δεν εξαρτάται από το πόσα κέντρα έχουν ήδη καταληφθεί. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφημένων ιόντων και δεν μπορεί να καταληφθεί από δεύτερο ιόν μια ήδη κατειλημμένη θέση. |
| Freundlich | Περιγράφει επίσης μονοστρωματική ρόφηση. Στο μοντέλο Freundlich η κατανομή της ενέργειας ενός κέντρου φθίνει εκθετικά. Αρχικά καταλαμβάνονται τα κέντρα με τη μεγαλύτερη συγγένεια στο ροφούμενο ιόν. Η ισχύς της ρόφησης είναι ασθενέστερη όσο περισσότερα κέντρα έχουν ήδη καταληφθεί. |
| Dubinin-Radushkevich | Παρεμφερής με το μοντέλο Langmuir χωρίς να περιλαμβάνει στις υποθέσεις ομοιογενή επιφάνεια ή σταθερή ενέργεια ρόφησης. |
| Temkin | Βασίζεται στην υπόθεση ότι η ενέργεια ρόφησης μειώνεται γραμμικά και όχι λογαριθμικά, ότι είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη και ότι είναι συνάρτηση των κέντρων που έχουν ήδη καλυφθεί. Λαμβάνεται υπ' όψιν η αλληλεπίδραση μεταξύ ροφητικού μέσου και ροφούμενου ιόντος. |

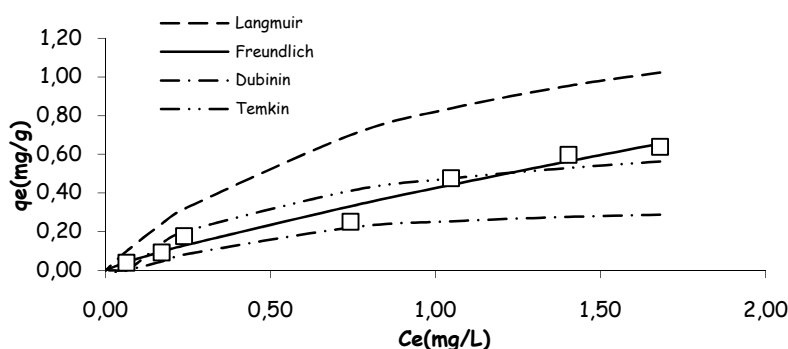
Η εύρεση του κατάλληλου προσροφητικού μοντέλου έγινε λαμβάνοντας ως βάση το Συνθετικό Δείγμα #1 του Πίνακα 11.1. Το μοντέλο που επελέγη ως καλύτερο, χρησιμοποιήθηκε και στο υπόλοιπο των υπολογισμών. Στον Πίνακα 11.3 δίνονται οι πειραματικές τιμές της C_e (συγκέντρωση σε mg/L του BrO_3^- στο διάλυμα στην ισορροπία) που μετρήθηκαν καθώς και οι τιμές του q_e (ροφημένη μάζα του BrO_3^- σε

mg ανά g ενεργού άνθρακα) όπως μετρήθηκαν πειραματικά και όπως τις εκτιμά κάθε μοντέλο. Δίνεται επίσης η τιμή R^2 καθενός από αυτά.

Πίνακας 11.3: Υπολογιστική προσέγγιση μοντέλων ισοθέρων στα πειραματικά δεδομένα ρόφησης BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα GAC (Norit 1240W) για το Συνθετικό Δείγμα #1 του Πίνακα 11.1.

| Μαζα Norit 1240W (g) | Ce (mg/L) | qe (mg/g) (πειραματικά) | Langmuir (mg/g) $R^2=0,4939$ | Freundlich (mg/g) $R^2=0,9697$ | Dubinin Radushkenich (mg/g) $R^2=0,9094$ | Temkin (mg/g) $R^2=0,8728$ |
|-------------------------------|--------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------------|
| 0,05 | 1,68 | 0,64 | 1,023 | 0,655 | 0,287 | 0,562 |
| 0,1 | 1,40 | 0,60 | 0,954 | 0,564 | 0,276 | 0,529 |
| 0,2 | 1,05 | 0,48 | 0,838 | 0,442 | 0,253 | 0,475 |
| 0,5 | 0,74 | 0,25 | 0,699 | 0,331 | 0,221 | 0,411 |
| 1,0 | 0,24 | 0,18 | 0,317 | 0,128 | 0,081 | 0,200 |
| 2,0 | 0,17 | 0,09 | 0,241 | 0,097 | 0,045 | 0,138 |
| 5,0 | 0,06 | 0,04 | 0,099 | 0,043 | 0,001 | 0,000 |

Η γραφική προσέγγιση δίνεται στο Σχήμα 11.2:



Σχήμα 11.2: Γραφική αναπαράσταση της προσέγγισης των μοντέλων ισοθέρων στα πειραματικά δεδομένα (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017, Des Wat Treat*)

Τόσο από τα αποτελέσματα που περιέχονται στον Πίνακα 11.3, όσο και από το Σχήμα 11.2 συμπεραίνεται ότι το κατάλληλο μοντέλο για να περιγράψει τη ρόφηση BrO_3^- από ψυκτικό νερό σε ενεργό άνθρακα είναι το μοντέλο Freundlich ($R^2=0,9697$). Οι σταθερές του μοντέλου που προκύπτουν είναι $K_F=0,425$ και $n=1,1996$. Στον Πίνακα 11.4 δίνεται το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τη ρόφηση του BrO_3^- σε διάφορα μέσα.

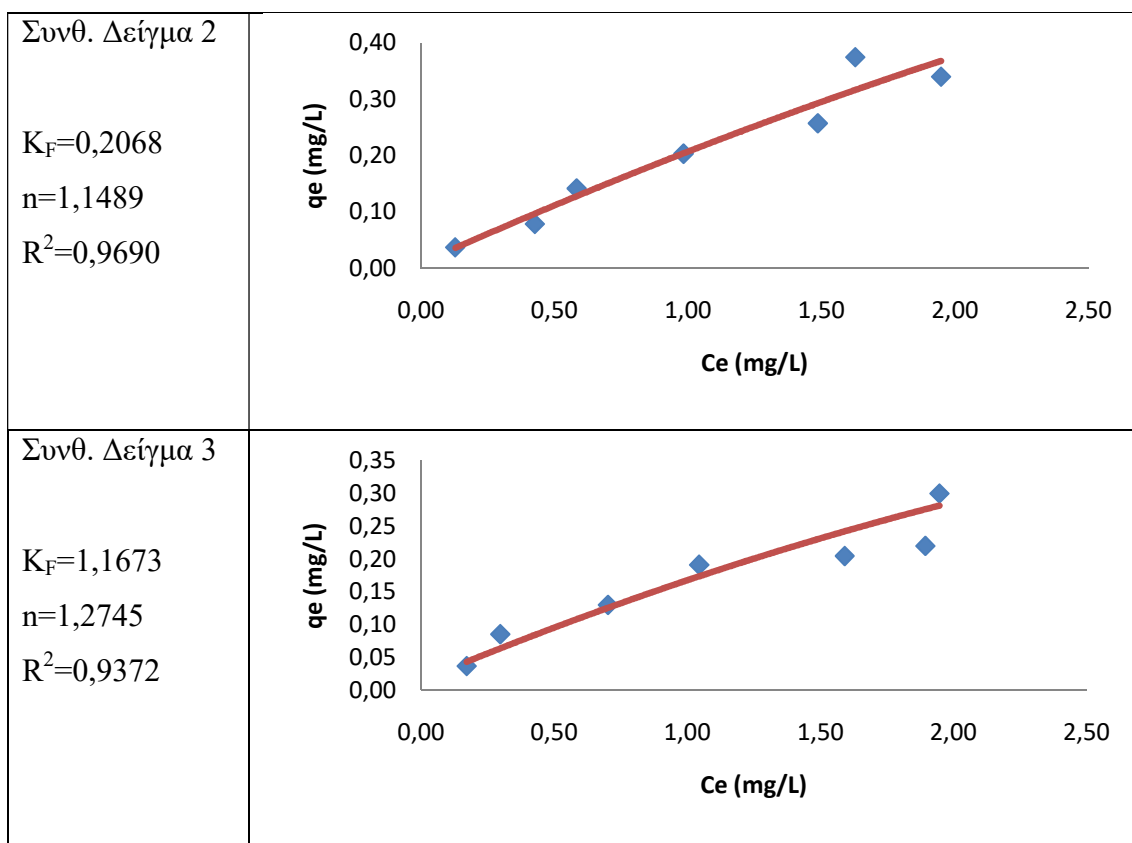
Πίνακας 11.4: Ροφητικά μοντέλα που περιγράφουν καλύτερα την ρόφηση του BrO_3^- από διάφορα νερά και σε διάφορα μέσα.

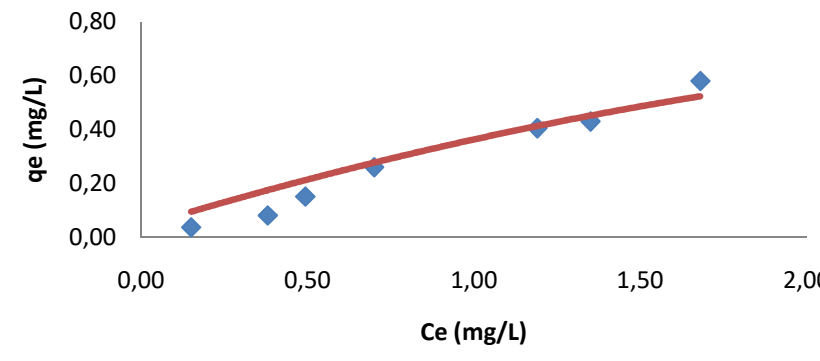
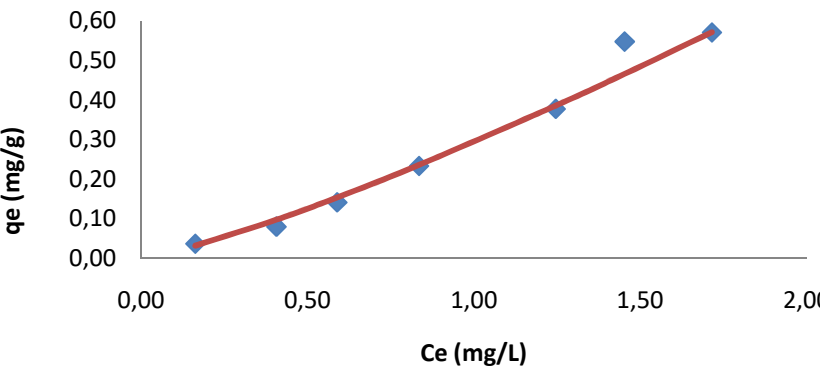
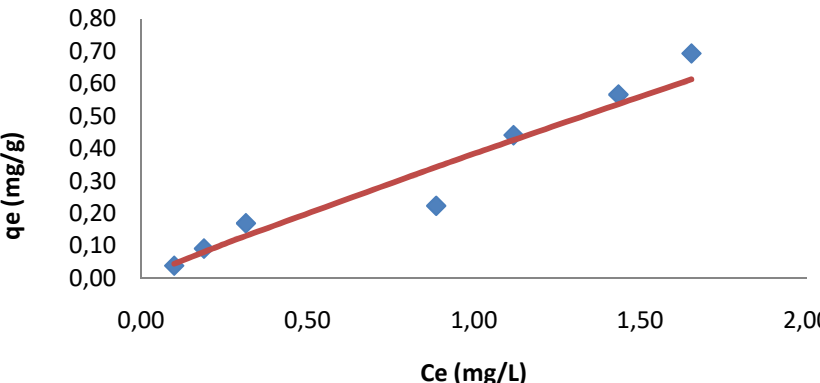
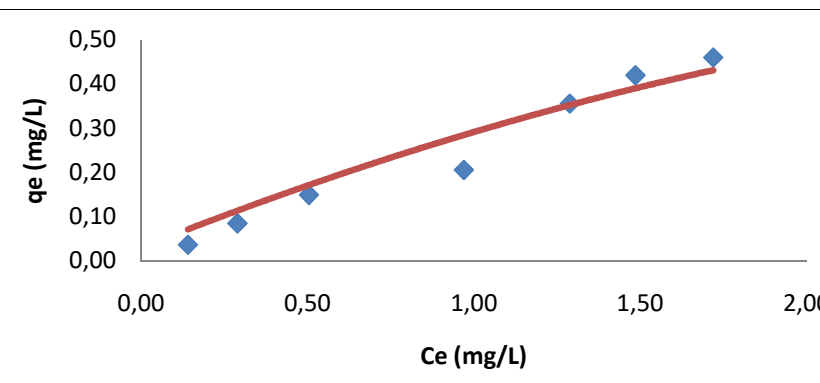
| ΒΙΒΛ. ΑΝΑΦΟΡΑ | ΤΥΠΟΣ ΝΕΡΟΥ | ΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ | ΜΟΝΤΕΛΟ |
|---------------------------------|-------------|--|------------------|
| Megalopoulos & Ochsenkuehn 2017 | Ψυκτικό | Ενεργός άνθρακας | Freundlich |
| Megalopoulos & Ochsenkuehn 2019 | Υπερκάθαρο | Ερυθρά ιλύς επεξεργασμένη με οξύ | Langmuir |
| Megalopoulos & Ochsenkuehn 2019 | Υπερκάθαρο | Ερυθρά ιλύς εμπλουτισμένη με CTAC | Langmuir |
| Αυτή η διατριβή | Ψυκτικό | Ερυθρά ιλύς επεξεργασμένη με οξύ | Freundlich |
| Αυτή η διατριβή | Ψυκτικό | Ερυθρά ιλύς εμπλουτισμένη με CTAC | Freundlich |
| Chen et al, 2012 | Υπερκάθαρο | Ενεργός άνθρακας | Langmuir |
| Chen et al, 2012 | Υπερκάθαρο | Ενεργός άνθρακας επενδεδυμένος με CTAC | Langmuir |
| Xu et al, 2012 | Υπερκάθαρο | Χαλαζιακή άμμος επενδεδυμένη με αργενίτη | Langmuir |
| Chen et al, 2014 | Υπερκάθαρο | Ανιονική ρητίνη | Redlich-Peterson |
| Naushad et al, 2015 | Πόσιμο | Ενεργός άνθρακας | Langmuir |
| Han & Xia, 2018 | Υπερκάθαρο | Οργανομεταλλικό πλέγμα επενδεδυμένο με θειόλη | Langmuir |
| Xu et al, 2018 | Υπερκάθαρο | Ανιονική ρητίνη | Freundlich |
| Yang et al, 2018 | Υπερκάθαρο | Διπλό υδροξείδιο Mg-Al | Langmuir |
| Xu et al, 2019 | Υπερκάθαρο | Ενεργός άνθρακας εμπλουτισμένος με FeCl_3 | Langmuir |

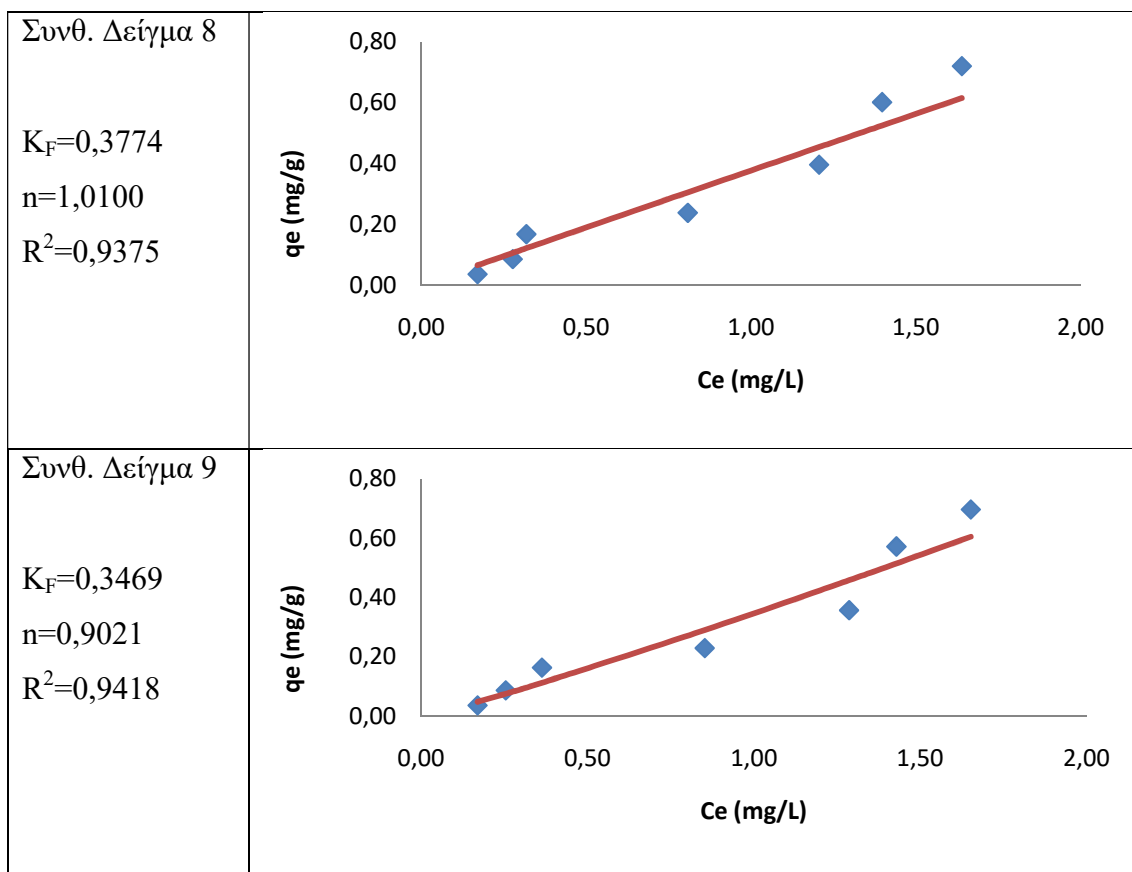
Το γεγονός ότι η ρόφηση περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Freundlich στο ψυκτικό νερό τόσο με ροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα όσο και την ερυθρά ιλύ,

σημαίνει ότι έχει χαθεί η ομοιομορφία κέντρων στην επιφάνεια του ροφητικού μέσου και ο αριθμός των κέντρων που έχει καταληφθεί επηρεάζει τη ρόφηση των μη ροφημένων ιόντων BrO_3^- . Αν τα παραπάνω χαρακτηριστικά δεν είχαν αλλοιωθεί τότε το μοντέλο Langmuir θα ήταν πιο χρήσιμο. Ο λόγος που αυτό συμβαίνει είναι κατά πάσα πιθανότητα η υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό φορτίο του ψυκτικού νερού. Το χουμικό άλας το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του οργανικού φορτίου, επίσης ροφάται από τον άνθρακα [Lee et al, 1981], [Daifullah et al, 2004] επηρεάζοντας την επιφανειακή δομή του ενώ παράλληλα το ίδιο ανάγει το BrO_3^- δημιουργώντας έναν ιδίτυπο ανταγωνισμό [Xie et al, 2008]. Το ίδιο προφανώς συμβαίνει σε διαφορετική κλίμακα και με άλλες ουσίες που υπάρχουν στο ψυκτικό νερό του Συνθετικού Δείγματος #1, το οποίο ούτως ή άλλως είναι υψηλής αγωγιμότητας που σημαίνει ότι ο ανταγωνισμός από άλλα ανιόντα για τα κέντρα του άνθρακα είναι επίσης έντονος.

Στο Σχήμα 11.3 δίνεται η προσαρμογή του μοντέλου ρόφησης Freundlich για όλα τα Συνθετικά Δείγματα ψυκτικού νερού του Πίνακα 11.1, με παράλληλη παράθεση των σταθερών K_F και n του μοντέλου καθώς και του R^2 .



| | |
|--|--|
| <p>Συνθ. Δείγμα 4</p> <p>$K_F=0,3611$</p> <p>$n=1,3727$</p> <p>$R^2=0,9803$</p> |  |
| <p>Συνθ. Δείγμα 5</p> <p>$K_F=0,2943$</p> <p>$n=0,8137$</p> <p>$R^2=0,9848$</p> |  |
| <p>Συνθ. Δείγμα 6</p> <p>$K_F=0,3830$</p> <p>$n=1,0717$</p> <p>$R^2=0,9535$</p> |  |
| <p>Συνθ. Δείγμα 7</p> <p>$K_F=0,2905$</p> <p>$n=1,3546$</p> <p>$R^2=0,9255$</p> |  |



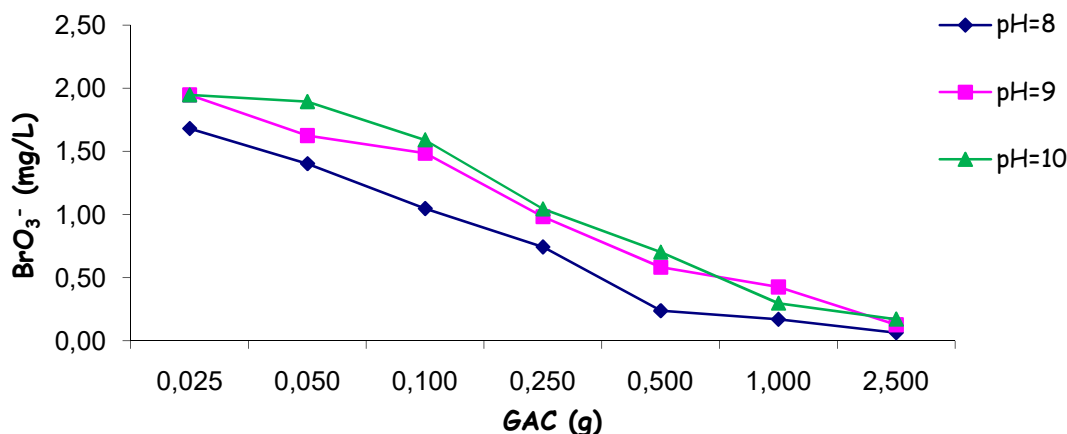
Σχήμα 11.3: Προσαρμογή μοντέλου ισόθερμης ρόφησης Freundlich στα πειραματικά δεδομένα για τα Συνθετικά Δείγματα του Πίνακα 11.1

11.4. Επίδραση παραγόντων που επηρεάζουν την ροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα

Στον Πίνακα 11.1 παρουσιάζονται τα διαφορετικά Συνθετικά Δείγματα (matrices) ψυκτικού νερού που παρασκευάστηκαν για τη διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών χημικών παραγόντων που επηρεάζουν τη ροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα ερευνώνται μεταβολές στο pH, στη συγκέντρωση του ελεύθερου Br_2 στο ψυκτικό νερό, στη συγκέντρωση του Cu^{2+} και στη συγκέντρωση των αντικαθαλατωτικών παραγόντων PA/NMPA (πολυακρυλικά/φωσφονικά)

11.4.1. Επίδραση του pH

Η επίδραση του pH του ψυκτικού νερού στη ρόφηση του BrO_3^- από ενεργό άνθρακα, φαίνεται στο Σχήμα 11.4.



Σχήμα 11.4: Συγκέντρωση ελεύθερου BrO_3^- ως προς την ποσότητα GAC (Norit 1240W) ανα συνθετικό δείγμα 100ml Συνθετικού Δείγματος 1, 2 και 3 (Πίνακας 10.1). Αρχική συγκέντρωση BrO_3^- 2mg/L, χρόνος επαφής 48h. (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017, Des Wat Treat*)

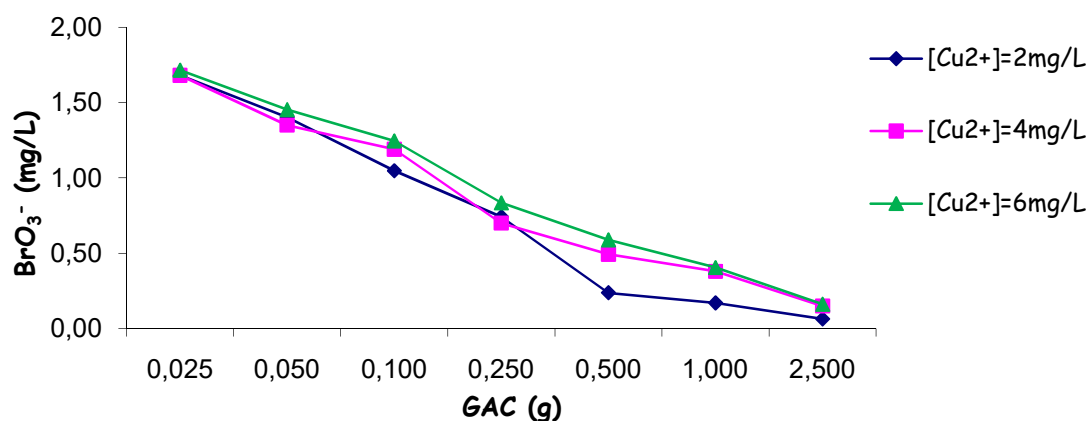
Είναι προφανές από τα ευρήματα του Σχήματος 11.4, ότι το χαμηλότερο pH ευνοεί τη ρόφηση του BrO_3^- από τον ενεργό άνθρακα. Αυτό είναι μια πραγματικότητα που αφορά όλα τα ροφητικά μέσα και είναι ένα γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από τη βιβλιογραφία όπως έχει ήδη παρουσιαστεί. Χαμηλότερο pH σημαίνει ισχυρότερη κατιονική παρουσία στην επιφάνεια του GAC πράγμα που ευνοεί τις ροφήσεις ανιόντων. Για το ψυκτικό νερό, αυτό έχει μια επιπλέον σημασία καθώς το του pH του τηρείται έτσι και αλλιώς στη αλκαλική περιοχή (για λόγους αντιδιαβρωτικής προστασίας του εξοπλισμού).

Μόλις το pH περάσει το pH_{pzc} (pH at point of zero charge) του GAC (για τον συγκεκριμένο 8,7) η πτώση στην απόδοση είναι απότομη και αυτό φαίνεται στο Σχήμα 11.4 για τον Norit 1240W. Ο λόγος είναι ότι πάνω από το pH_{pzc} το επιφανειακό φορτίο γίνεται καθαρά αρνητικό και άρα αποθητικό για ανιόντα. Είναι λοιπόν σημαντικό να χρησιμοποιείται άνθρακας με αλκαλικό pH_{pzc} έτσι ώστε να

επιτυγχάνεται εύκολα το “πέρασμα» στην κατιονική περιοχή χωρίς να χρειαστεί να γίνει ρύθμιση του pH σε τιμές απαγορευτικές για τη λειτουργία του κυκλώματος.

11.4.2. Επίδραση του Cu^{2+}

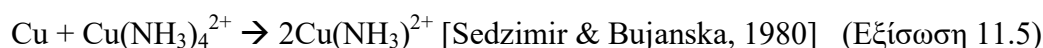
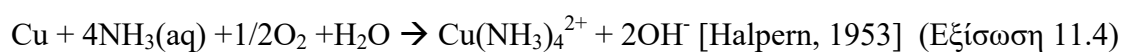
Η επίδραση της παρουσίας ιόντων Cu^{2+} στο ψυκτικό νερό, στη ρόφηση του BrO_3^- από ενεργό άνθρακα, φαίνεται στο Σχήμα 11.5.



Σχήμα 11.5: Συγκέντρωση ελεύθερου BrO_3^- ως προς την ποσότητα GAC (Norit 1240W) ανα συνθετικό δείγμα 100ml Συνθετικού Δείγματος 1, 4 και 5 (Πίνακας 11.1). Αρχική συγκέντρωση BrO_3^- 2mg/L, χρόνος επαφής 48h. (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017, Des Wat Treat*)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.5, οι αυξημένες συγκεντρώσεις του χαλκού έχουν αρνητική επίδραση στην ικανότητα του ενεργού άνθρακα να ροφήσει BrO_3^- .

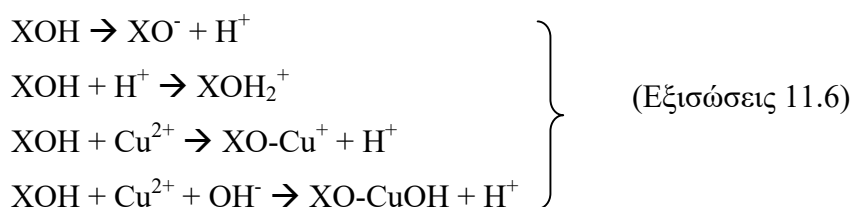
Ο χαλκός είτε σε μορφή Cu^{2+} είτε σε μορφή CuO παρουσιάζεται στο ψυκτικό νερό ως προϊόν διάβρωσης του εξοπλισμού, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται ευρύτατα λόγω της πολύ υψηλής θερμοεναλλακτικής του ικανότητας. Ο χαλκός μπορεί να διαβρωθεί από την NH_3 ως εξής:



Η αμμωνία συνήθως «έρχεται» μέσα στο κύκλωμα από το εξωτερικό περιβάλλον (είναι σύνηθες φαινόμενο στις πετροχημικές εγκαταστάσεις και τα διυλιστήρια) ή μπορεί να δημιουργηθεί όταν στο συμπληρωματικό νερό υπάρχει έντονη παρουσία NH_4^+ (πχ λόγω επιβαρυσμένων πηγών υδροληψίας από έντονες λιπάνσεις του εδάφους). Η αμμωνία η οποία είναι συστατικό των λιπασμάτων είναι ιδιαίτερα ευνοϊκός παράγοντας στη μικροβιακή ανάπτυξη.

Παρά το γεγονός ότι ο χαλκός είναι κατιόν και δεν ανταγωνίζεται το BrO_3^- για τα ίδια ενεργά κέντρα του GAC, μπορεί να υποβαθμίσει τη ροφητική του ικανότητα με δύο τρόπους: Ο πρώτος είναι σχηματίζοντας αδιάλυτο CuO , φράζοντας έτσι τους πόρους του GAC. Οι τιμές του pH που συνήθως ανιχνεύονται στο ψυκτικό νερό είναι (7-9) αυτές στις οποίες η διαλυτότητα του χαλκού φθίνει [Cuppert et al, 2006]. Ο δεύτερος είναι διότι ο Cu^{2+} συμπλοκοποιείται από τα χουμικά, με επιτάχυνση της ρόφησης από τον GAC ειδικά σε χαμηλά pH [Chen & Wu, 2004]. Οι χουμικές ουσίες περιέχουν πολλές ενεργές ομάδες όπως καρβοξυλικές, φαινολικές, υδροξύλια, αμίνες και κινόνες καθιστώντας τις ιδανικές για συμπλοκοποιήσεις μεταλλο-ιόντων [Liu & Gonzales, 1999]. Η ρόφηση των χουμικών στον ενεργό άνθρακα έχει διπλό αποτέλεσμα φράζει τους πόρους από τη μια αλλά αυξάνει τα αρνητικά φορτισμένα κέντρα από την άλλη. Ανάλογα με το pH του διαλύματος η ρόφηση του Cu από τον ενεργό άνθρακα μπορεί να αυξηθεί έως και 15% [Chen & Wu, 2004].

Μετά τη ρόφηση του χουμικού σχηματίζονται στην επιφάνεια του GAC νέες οργανικές ασθενώς όξινης ενεργές ομάδες (XOH) οι οποίες συμμετέχουν στις παρακάτω επιφανειακές αντιδράσεις [Chen & Wu, 2004]:

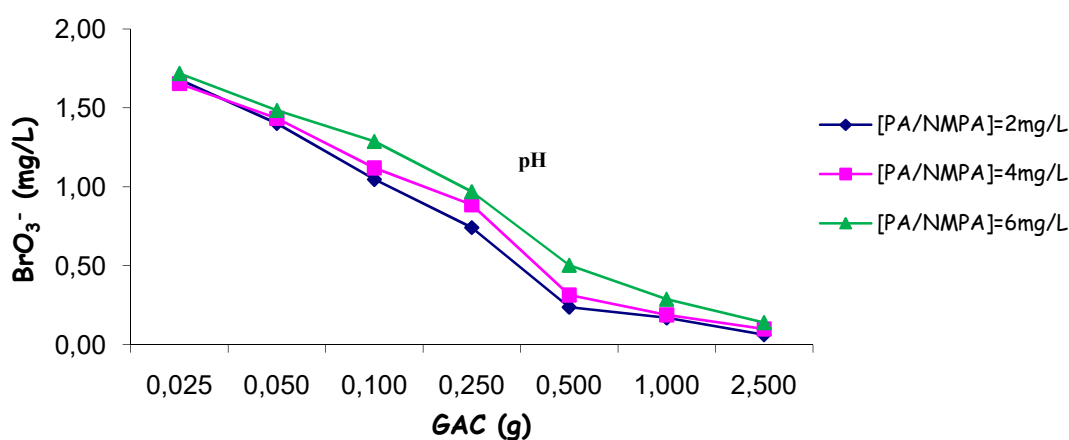


Το βέλτιστο pH κατά τους [Chen & Wu, 2004] για τη διεργασία αυτή είναι σαφώς στην όξινη περιοχή καθώς στα αλκαλικά pH ενισχύεται η διαλυτοποίηση του χουμικού οξέος (όχι δηλαδή σε συνηθισμένο εύρος pH για το ψυκτικό νερό). Παρόλα αυτά είναι ένα φαινόμενο που πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν δεδομένου ότι η ρόφηση του

χουμικού δημιουργεί υπερ-συγκέντρωση αρνητικών κέντρων στον σύστημα άνθρακα/χουμικού.

11.4.3. Επίδραση των αντικαθαλατωτικών ουσιών PA/NMPA

Η επίδραση της παρουσίας των αντικαθαλατωτικών ουσιών PA/NPMA (πολυακρυλικά/φωσφονικά) στο ψυκτικό νερό, στη ρόφηση του BrO_3^- από ενεργό άνθρακα, φαίνεται στο Σχήμα 11.6.

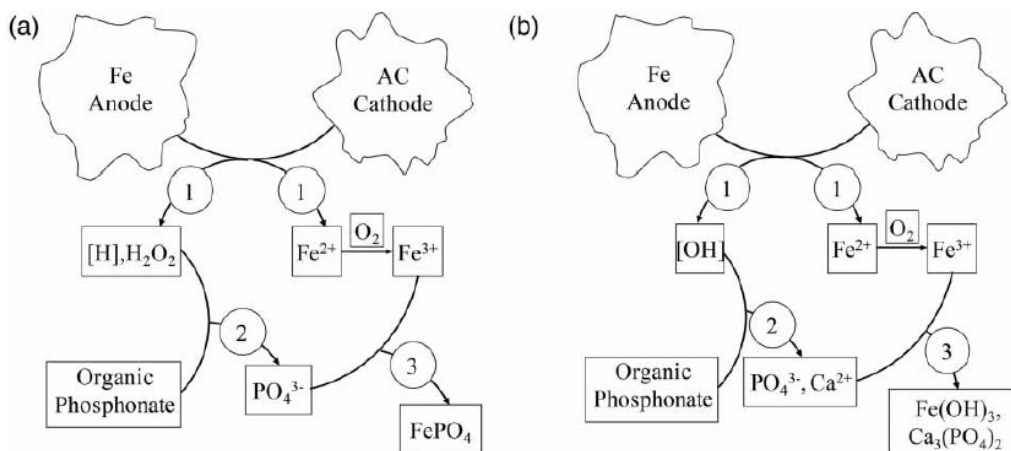


Σχήμα 11.6: Συγκέντρωση BrO_3^- ως προς την ποσότητα GAC (Norit 1240W) ανα συνθετικό δείγμα 100ml Συνθετικού Δείγματος 1, 6 και 7 (Πίνακας 11.1). Αρχική συγκέντρωση BrO_3^- 2mg/L, χρόνος επαφής 48h. (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017, Des Wat Treat*)

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 11.6, οι αυξημένες δόσεις των αντικαθαλατωτικών παραγόντων έχουν μικρή αρνητική επίδραση στην ικανότητα του ενεργού άνθρακα να ροφήσει BrO_3^- . Ο λόγος είναι ότι οι πολικές ενώσεις της Εικόνας 9.1 ανταγωνίζονται με το BrO_3^- για τα ενεργά κέντρα του άνθρακα.

Η ρόφηση των φωσφονικών σε ενεργό άνθρακα είναι ισχυρή και έχει μελετηθεί εκτενώς [Harris et al, 1999]. Δεδομένου μάλιστα ότι τα φωσφονικά (όπως όλες οι οργανοφωσφορικές ενώσεις) προκαλούν ευτροφισμό σε τελικούς υδάτινους αποδέκτες, έχει αναπτυχθεί μέθοδος απομάκρυνσής τους από το ψυκτικό νερό με

χρήση ενεργού άνθρακα και σιδήρου (μικροηλεκτρόλυση) [Zhou et al, 2014]. Ο μηχανισμός για την επίτευξη του σκοπού αυτού δίνεται στην Εικόνα 11.1.

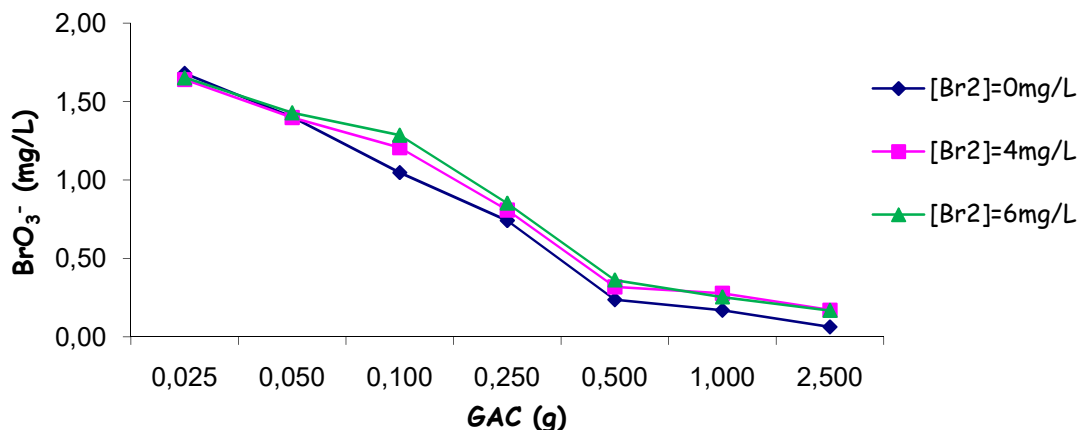


Εικόνα 11.1: Μέθοδος απομάκρυνσης φωσφονικών (οργανοφωσφορικών) από το νερό με μικροηλεκτρόλυση σε στοιχείο C-Fe. (Πηγή: Zhou et al, 2014, Wat Sci Technol)

Τα πολυακρυλικά επίσης ροφώνται ισχυρά από τον ενεργό άνθρακα. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα παρασκευάζεται άνθρακας εμπλουτισμένος σε πολυακρυλικά για τη ρόφηση μεταλλο-κατιόντων [Ewecharoen et al, 2009]. Στο IR φάσμα για ενεργό άνθρακα ως έχει και εμπλουτισμένο με πολυακρυλικά (μετά από ακτινοβολία με ακτίνες γ), οι [Ewecharoen et al, 2009] δεν παρατηρούν ιδιαίτερες ποιοτικές μεταβολές πριν και μετά τον εμπλουτισμό αλλά υπάρχουν σημαντικές ποσοτικές διαφορές στις περιοχές 1033-1305cm⁻¹ (C-O, καρβοξυλικές ομάδες), 1600-1666cm⁻¹ (C=O, φαινολικές ομάδες) και 3199-3657cm⁻¹ (O-H, λακτονικές ομάδες)

11.4.4. Επίδραση του υπολειμματικού Br_2

Η επίδραση της παρουσίας του υπολειμματικού Br_2 (σε μορφή $HOBr/OBr^-$) στο ψυκτικό νερό, στη ρόφηση του BrO_3^- από ενεργό άνθρακα, φαίνεται στο Σχήμα 11.7



Σχήμα 11.7: Συγκέντρωση BrO_3^- ως προς την ποσότητα GAC (Norit 1240W) ανα συνθετικό δείγμα 100ml Συνθετικού Δείγματος 1, 8 και 9 (Πίνακας 11.1). Αρχική συγκέντρωση BrO_3^- 2mg/L, χρόνος επαφής 48h. (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017, Des Wat Treat*)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.7, οι αυξημένες συγκεντρώσεις του υπολειμματικού Br_2 έχουν αρνητική επίδραση στην ικανότητα του ενεργού άνθρακα να ροφήσει BrO_3^- .

Η ρόφηση Br_2 σε μορφή $HOBr/OBr^-$ σε ενεργό άνθρακα και πως αυτή επηρεάζει τη ρόφηση του BrO_3^- , έχει ήδη παρουσιαστεί παραπάνω. Σε αυτό που έχει σημασία όμως να δωθεί προσοχή, είναι το γεγονός ότι η μορφή του οργανικού φορτίου του νερού (του χουμικού εν προκειμένω και ενδεχομένως μικροποσοτήτων οργανικών που βρίσκονταν στο δείγμα του πραγματικού ψυκτικού νερού που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία) δεν είναι η ίδια υπο και εν τη απουσία Br_2 αφού στην πρώτη περίπτωση το οργανικό φορτίο έχει οξειδωθεί ολοκληρωτικά προκειμένου να ανιχνεύεται υπολειμματικό Br_2 .

Αν και η ταυτοποίηση (speciation) των οξειδωμένων μορφών άνθρακα από το Br_2 ξεπερνάει τους σκοπούς αυτής της έρευνας, σύμφωνα με τους [Ichihashi et al, 1999]

τα οργανικά προϊόντα της οξειδωσης του χουμικού από Br_2 είναι βρωμιωμένα τριαλομεθάνια και μάλιστα το είδος τους εξαρτάται από την ένταση της παρουσίας του OCl^- . Οι [Ichihashi et al, 1999] αναφέρουν επίσης τη συγκέντρωση του CHBr_3 σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του CHCl_3 , που προκύπτει από την οξειδωση του χουμικού από το NaOBr και το NaOCl αντίστοιχα, με αρχική συγκέντρωση χουμικού 10mg/L και χρόνο επαφής 60min σε $\text{pH } 8$. Η συγκέντρωση του CHCl_3 είναι περίπου η διπλάσια εκείνης του CHBr_3 για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, πράγμα που οφείλεται στην οξειδωτικότερη δράση του NaOCl . Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν τέλος τη συγκέντρωση των ολικών παραγόμενων βρωμιούχων τριαλομεθανίων σε συνάρτηση προς το pH . Το εύρος του pH που αφορά το ψυκτικό νερό είναι ευνοϊκό για τη μέγιστη παραγωγή THMs (TriHaloMethanes).

Όσον αφορά τη δυνατότητα του ενεργού άνθρακα να ροφήσει τριαλομεθάνια (και άρα αυτά να λειτουργήσουν ανταγωνιστικά στη ρόφηση του BrO_3^-), αυτή είναι δεδομένη και είναι από τις βασικές χρήσεις του GAC στην τελική επεξεργασία του πόσμου νερού πριν τη χρήση του [Lykins Benjamin et al, 1988], [Amy et al, 1991].

10.5 Ποσοτικός προσδιορισμός επίδρασης παραγόντων στη ρόφηση BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα από ψυκτικό νερό.

Το βασικό εργαλείο για την ποσοτικοποίηση της επίδρασης των επι μέρους παραγόντων στη ρόφηση BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα από ψυκτικό νερό, είναι η μέγιστη ποσότητα BrO_3^- (σε mg) που μπορεί να ροφηθεί ανά $\text{g GAC} - q_m$. Στον Πίνακα 11.5 δίνονται οι τιμές q_m για κάθε Συνθετικό Δείγμα του Πίνακα 11.1.

Πίνακας 11.5: Μέγιστη ποσότητα BrO_3^- που μπορεί να ροφηθεί ανα g GAC για τα Συνθετικά Δείγματα του Πίνακα 11.1

| A/A Συνθετικού Δείγματος | q_m (mg BrO_3^- /g GAC) |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 0,70 |
| 2 | 0,64 |
| 3 | 0,62 |
| 4 | 0,52 |
| 5 | 0,46 |
| 6 | 0,51 |
| 7 | 0,45 |
| 8 | 0,62 |
| 9 | 0,57 |

Από τον Πίνακα 11.5 αρχικά φαίνεται ότι κάθε μεταβολή που επήλθε σε σύγκριση με το Συνθετικό Δείγμα #1 επέφερε μείωση στην τιμή της παραμέτρου q_m . Η ροφητική ικανότητα δηλαδή του ενεργού άνθρακα υποβαθμίστηκε.

Όσον αφορά το pH, η αύξησή του κατά 1 μονάδα (Συνθ. Δειγ. 1 → Συνθ. Δειγ. 2) μειώνει το q_m κατά περίπου 9% ενώ αύξηση κατά μία ακόμα μονάδα (Συνθ. Δειγ. 2 → Συνθ. Δειγ. 3) επιφέρει περαιτέρω μείωση κατά ακόμα 3,5% περίπου. Η μεγαλύτερη μείωση που επιφέρει στο q_m η αύξηση το pH από το 8 στο 9 οφείλεται στο γεγονός ότι μεταξύ του 8 και του 9 βρίσκεται το pH_{Hzc} του GAC που χρησιμοποιήθηκε (Norit 1240W). Η περαιτέρω αύξηση του pH φέρνει σε στερεά μορφή όσο Cu δεν είχε ήδη μετατραπεί σε CuO και αυξάνει περισσότερο το επιφανειακό αρνητικό φορτίο του GAC γιατί παρατηρείται και νέα μείωση του q_m . Τα ευρήματα είναι συγκρίσιμα με τα υπάρχοντα βιβλιογραφικά [Chen et al, 2012]: Σε υπερκάθαρο νερό η πτώση του q_m για μεταβολή του pH από το 8 στο 10 είναι ~18,5%.

Όσον αφορά τις υπόλοιπες μεταβολές, η αύξηση της συγκέντρωσης κάποιας παραμέτρου (Cu, PA/NMPA και Br_2) σε σύγκριση με του BrO_3^- κατά 2:1, φαίνεται να

έχει αρνητικότερη επίδραση στη ροφητική ικανότητα του GAC στην περίπτωση των PA/NMPA (μείωση q_m κατά 27,1%), ακολουθούμενη από την περίπτωση του Cu (25,6%) και τέλος του Br₂ (11,5%). Φαίνεται δηλαδή ότι τα πολικά μόρια των πολυακρυλικών/φωσφονικών καλύπτουν γρηγορότερα τα ενεργά κέντρα του GAC. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς όπως ήδη έχει αναφερθεί στην Παράγραφο 11.4.3, τα πολυακρυλικά αποτελούν μέσο ενίσχυσης των ροφητικών ικανοτήτων του GAC για την απομάκρυνση μεταλλοκατιόντων – είναι με άλλα λόγια εύκολα ροφήσιμα από τον ενεργό άνθρακα. Ο Cu²⁺ συμπλοκοποιείται με το χουμικό όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 11.4.2 αλλά η ύπαρξη των διασπαρτικών (αντικαθαλατωτικών) παραγόντων κρατάει ένα μέρος των ενώσεων σε διάλυση μη αφήνοντάς το να «καθίσει» στην επιφάνεια του άνθρακα.

Στην επόμενη αύξηση της συγκέντρωσης των παραμέτρων της μελέτης στο 3:1 της συγκέντρωσης του BrO₃⁻, πάλι η αύξηση των PA/NMPA φαίνεται να έχει την μεγαλύτερη επίδραση στη ροφητική ικανότητα του GAC (μείωση q_m κατά 12,9%) σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cu. Οι λόγοι δεν μπορεί να είναι διαφορετικοί από τους παραπάνω.

Τα ευρήματα για την επίδραση της αυξημένης συγκέντρωσης του Br₂ είναι μεν σημαντικά όχι όμως εύκολα συγκρίσιμα με τα προηγούμενα καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί το οργανικό φορτίο στην περίπτωση ύπαρξης υπολειμματικού βρωμίου είναι διαφορετικής φύσης σε σχέση με την απουσία του. Η «αίσθηση» πάντως που δημιουργείται στον ερευνητή είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ελευθέρου Br₂, έχει τη μικρότερη επίδραση στην ρόφηση του BrO₃⁻ απ' ό,τι οι άλλοι παράγοντες. Στον Πίνακα 11.6 δίνεται η παράμετρος q_m για τη ρόφηση του BrO₃⁻ σε ενεργό άνθρακα σε σύγκριση με τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

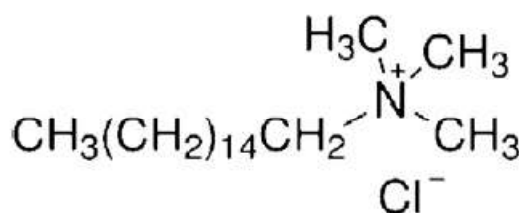
Πίνακας 11.6: Ροφητική ικανότητα εκφρασμένη μέσω της παραμέτρου q_m (mg BrO_3^- /g GAC) για διαφόρους τύπους ενεργού άνθρακα και διάφορους τύπους νερού

| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ | ΤΥΠΟΣ ΝΕΡΟΥ | ΤΥΠΟΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ | q_m ($\text{mg BrO}_3^-/\text{g AC}$) |
|----------------------------------|-------------|-----------------------|--|
| Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2017 | Ψυκτικό | GAC | 0,45 – 0,70 |
| Chen et al, 2012 | Υπερκάθαρο | GAC | 1,90 – 7,20 |
| Chen et al, 2012 | Υπερκάθαρο | GAC + CTAC | 15,82 – 38,02 |
| Naushad et al, 2015 | Πόσιμο | GAC | 22,72 – 25,64 |

Από τον Πίνακα 11.6 γίνεται προφανής ο ανταγωνισμός που υφίσταται το BrO_3^- στην διαδικασία ρόφησής του από GAC. Αποδεικνύεται ότι το ψυκτικό νερό είναι ένα ιδιαίτερα δύσκολο περιβάλλον με πολλές παραμέτρους που δρουν ανασταλτικά.

12. ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΗΣ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΓΙΑ ΤΗ ΛΕΣΜΕΥΣΗ BrO_3^- ΑΠΟ ΨΥΚΤΙΚΟ ΝΕΡΟ

Στη συγκεκριμένη ενότητα εξετάζεται η ικανότητα της Ερυθράς Ιλύος (ΕΙ) να ροφά BrO_3^- μετά από την επεξεργασία της με οξύ (Acid Activated Red Mud – AARM) με τη μέθοδο που περιγράφεται στην Παράγραφο 9.3, και κατόπιν με τον εμπλουτισμό της με την τασιενεργό ουσία (surfactant) CetylTrimethyl Ammunium Chloride (CTAC-AARM). Η μοριακή δομή του CTAC δίνεται στην Εικόνα 12.1:



Εικόνα 12.1: Η μοριακή δομή του CetylTrimethyl Ammunium Chloride.

Η ΕΙ έχει αποδεδειγμένη ικανότητα στη ρόφηση ανιόντων [Cengeloglou et al, 2006], [Cengeloglu et al, 2002], [Pepper et al, 2017] αλλά δεν έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για τη ρόφηση βρωμικών και ειδικότερα από απαιτητικά νερά όπως είναι το ψυκτικό. Είναι ένα υλικό το οποίο αποτελεί επικίνδυνο βιομηχανικό απόβλητο και βρίσκεται εν αφθονία κυρίως σε περιοχές που γειτνιάζουν με εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Ως εκ τούτου το χαμηλό της κόστος (ειδικά αν η επεξεργασία και ο εμπλουτισμός της λάβουν χώρα κατά την παραγωγή της) είναι ένα σημαντικό κίνητρο χρήσης της. Πρέπει πάντως να διερευνηθεί αν η χρησιμοποιημένη ιλύς αναμένεται ή όχι να έχει απωλέσει το χημικό προφίλ που την καθιστά επικίνδυνο απόβλητο.

12.1. Μηχανισμός δράσης του CTAC στη ρόφηση ανιόντων

Η τρόπος δράσης των κατιονικών τασιενεργών (συμπεριλαμβανομένου του CTAC) στη ρόφηση των ανιόντων έχει μελετηθεί διεξοδικά [Lin et al, 2013]. Η ποσότητα

CTAC με την οποία μπορεί να εμπλουτιστεί ένα ροφητικό μέσο εξαρτάται από τους εξής παραγόντες:

- Τη συγκέντρωση (σε τασιενεργό) του διαλύματος εμπλουτισμού
- Το pH του διαλύματος εμπλουτισμού
- Το είδος του προς εμπλουτισμό υλικού (πορώδες, τύπος και πλήθος ενεργών κέντρων)

Σημαντικό είναι επίσης να ανφερθεί ότι ο εμπλουτισμός με τασιενεργά υλικά ανεβάζει το pH_{pzc} του ροφητικού μέσου, κάνοντάς το έτσι περισσότερο «φιλικό» στα ανιόντα.

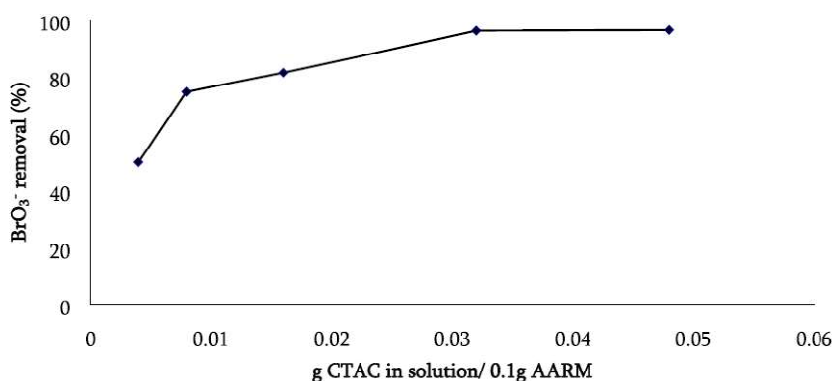
Ο τρόπος δέσμευσης του BrO₃⁻ από το CTAC είναι μέσω της ιονεναλλαγής [Parette et al, 2005], [Lin et al, 2013]. Πρέπει να σημειωθεί ότι η δέσμευση από τασιενεργή ουσία δεν καταλήγει σε αναγωγή όπως συμβαίνει στον ενεργό άνθρακα ή στην AARM.



12.2. Εμπλουτισμός της ΕΙ με CTAC

Μετά την ενεργοποίηση με οξύ, ποσότητα 1,5g της AARM προστίθεται σε διαλύματα διαφορετικής περιεκτικότητας σε CTAC ως εξής: 0,04g CTAC/g AARM, 0,08g CTAC/g AARM, 0,16g CTAC/g AARM, 0,32g CTAC/g AARM, 0,48g CTAC/g AARM και 0,64g CTAC/g AARM. Τα αιωρήματα αναδεύτηκαν για 1h σε κανονικές συνθήκες και αποθηκεύθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24h. Στη συνέχεια η εμπλουτισμένη ΕΙ συλλέχθηκε με διήθηση, ξεπλύθηκε και στεγνώθηκε.

Για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του εμπλουτισμού, 1,3g από το κάθε είδος CTAC-AARM χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση βρωμικού από δείγματα των 50ml περιέχοντα 2mg/L σε BrO₃⁻. Τα αιωρήματα αναδεύτηκαν για 1h και αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24h πριν μετρηθεί η περιεκτικότητα του BrO₃⁻ στο υπερκείμενο νερό. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 12.1:



Σχήμα 12.1: Ποσοστό απομάκρυνσης BrO_3^- από υπερκάθαρο νερό σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε CTAC του διαλύματος εμπλουτισμού της AARM – $[\text{BrO}_3^-]$ 2mg/L, AARM 1,3g, όγκος δείγματος 50ml, pH 4,5 (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, Environ Technol*)

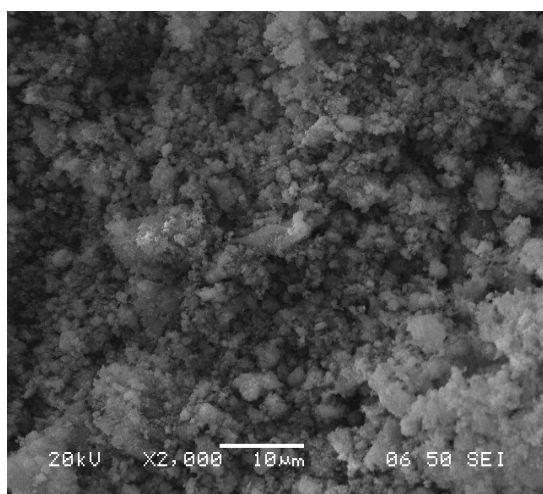
Μετά και την πλύση με υπερκάθαρο νερό (προκειμένου να απομακρυνθεί η μη ροφημένη ποσότητα του CTAC) η ροφημένη ποσότητα CTAC πάνω στην AARM προσδιορίστηκε στα 0,037g CTAC/g AARM (0,116mmol CTAC/g AARM), μέσω της διαφοράς βάρους της αρχικά χρησιμοποιηθείσας ποσότητας CTAC με αυτή που προσδιορίστηκε στο νερό έκπλυσης. Η ανάλυση έγινε με τιτλοδότηση με tetrabromophenolphthalein ethyl ester όπως έχει ήδη περιγραφεί στην Παράγραφο 8.4.3. Στον Πίνακα 12.1 δίνεται η μέγιστη ροφημένη ποσότητα CTAC σε AARM και ενεργό άνθρακα για να γίνουν οι συγκρίσεις.

Πίνακας 12.1: Μέγιστη ροφημένη ποσότητα CTAC σε AARM και ενεργό άνθρακα.

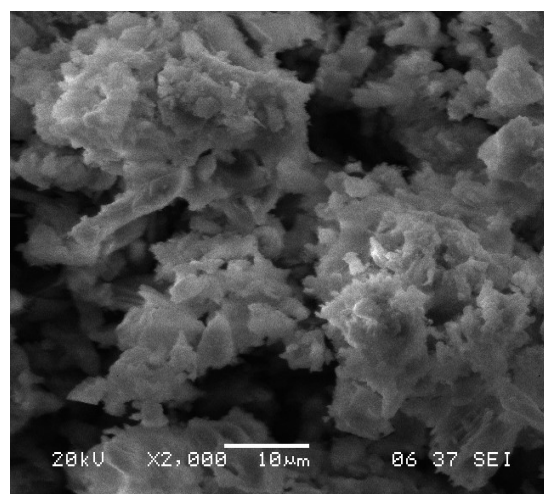
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ | ΤΥΠΟΣ ΡΟΦ/ΚΟΥ ΜΕΣΟΥ | ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΡΟΦΗΘΕΝΤΟΣ CTAC |
|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019 | AARM | 0,116mmol/g adsorber |
| Lin et al, 2013 | GAC | 0,310mmol/g adsorber |
| Chen et al, 2012 | GAC | 0,230mmol/g adsorber |
| Ao et al, | GAC | 1,36-9,05mmol/g adsorber |

Από τα στοιχεία του Πίνακα 12.1 γίνεται σαφές ότι για τους ενεργούς άνθρακες οι διακυμάνσεις που μπορεί να παρουσιαστούν στην ποσότητα του CTAC που ροφάται στην επιφάνειά τους είναι σημαντικές. Εξαρτάται προφανώς από την ειδική επιφάνειά τους, το pH στο οποίο λαμβάνει χώρα η διαδικασία εμπλουτισμού, το pH_{ρzc} του ίδιου του άνθρακα κλπ. Σε κάθε περίπτωση όμως η ποσότητα CTAC που μπορεί να φορτωθεί σε ενεργό άνθρακα είναι μεγαλύτερη από αυτή που μπορεί να φορτωθεί σε AARM, πράγμα που οφείλεται στο μεγαλύτερο πορώδες του GAC, στην πολύ μεγαλύτερη ειδική του επιφάνεια και στο πλήθος των ενεργών κέντρων (sites) που φέρει.

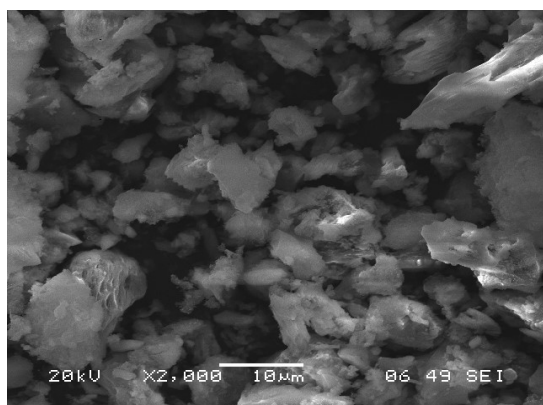
Στην Εικόνα 12.2 δίνεται η φωτογραφία της ερυθράς ιλύος και της ερυθράς ιλύος μετά από επεξεργασία με οξύ και εμπλουτισμό με CTAC (Cetyltrimethylammonium Chloride) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



A



B



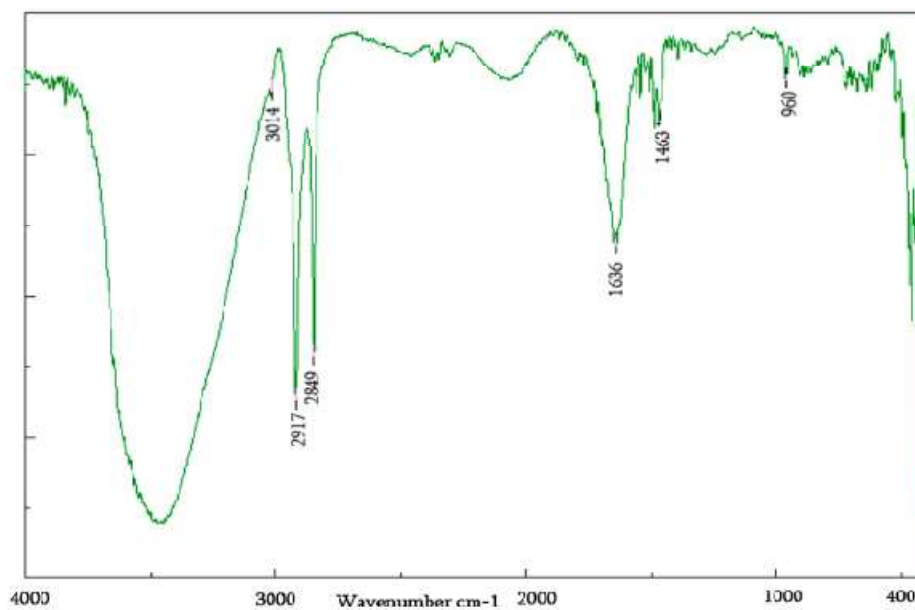
C

Εικόνα 12.2: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της ερυθράς ιλύος (A), της ερυθράς ιλύος κατεργασμένης με οξύ (B) και της ερυθράς ιλύος επενδεδυμένης με CTAC (C) (Εικόνες από το μικροσκόπιο σάρωσης του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας της Σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ)

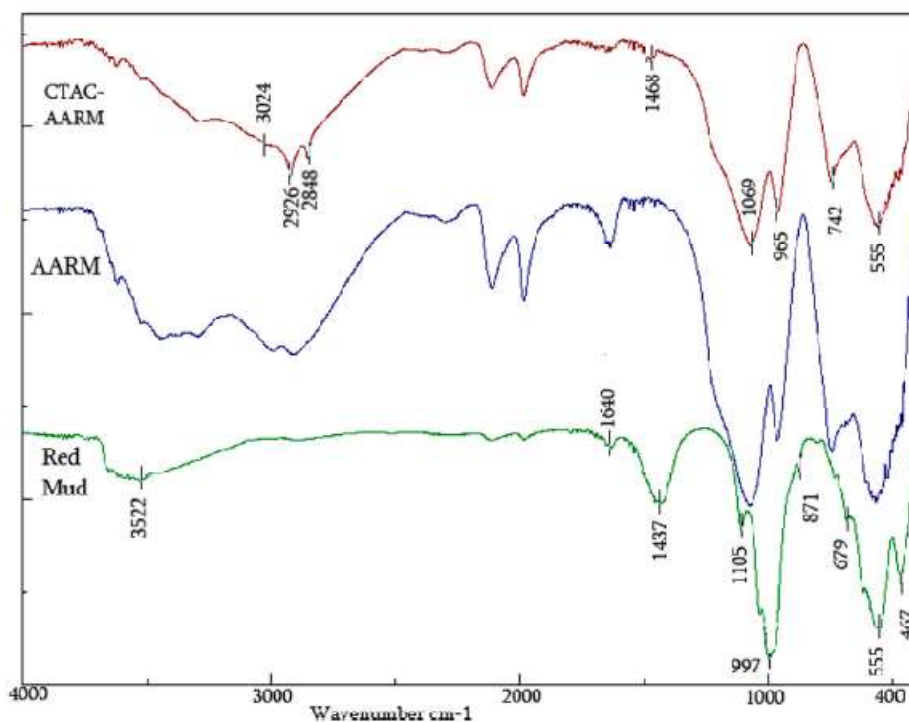
Στην Εικόνα 12.2 φαίνεται η διαφορά μεταξύ της παρθένας EI (A) και της επεξεργασμένης με HCl (B). Η παρθένα EI έχει μεγαλύτερη διασπορά στο μέγεθος των σωματιδίων τα οποία μετά την κατεργασία με οξύ συσσωματώνονται. Η όψη της επεξεργασμένης ιλύος φαίνεται με περισσότερες ακμές και γενικά με μορφοποιημένη επιφάνεια, πράγμα που οφείλεται στη διάλυση αλάτων στην επιφάνεια των κόκκων. Η κάλυψη των σωματιδίων από το CTAC έχει καταστήσει ομαλότερες τις εξωτερικές επιφάνειες των σωματιδίων στην στην 11.2 (C).

12.2.1. Φάσματα FT-IR

Στο Σχήμα 12.2 παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR του CTAC, της ερυθράς ιλύος, της AARM και της CTAC-AARM.



(A)



(B)

Σχήμα 12.2: IR φάσματα του CTAC (A) και της ερυθράς ιλύος, της AARM και της CTAC-AARM (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, Environ Technol*)

Οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα του CTAC (Εικόνα Σχήμα 12.2 (A)) είναι αυτές στους κυματαριθμούς 2849cm^{-1} και 2917cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στα αλκάνια ($-\text{CH}_2$) [Mehta et al, 2009]. Η κορυφή στον κυματαριθμό 1463cm^{-1} οφείλεται στους δεσμούς $-\text{C}-\text{H}$ [Mehta et al, 2009]. Οι κορυφές στους κυματαριθμούς 3014cm^{-1} και 960cm^{-1} υποδηλώνουν την παρουσία δεσμών $\text{N}-\text{CH}_3$ και $\text{N}-\text{C}$ [Guivar et al, 2015].

Οι χαρακτηριστικές κορυφές για την ΕΙ (Red Mud – Σχήμα 12.2 (B)) είναι στους κυματαριθμούς 3522cm^{-1} , 1437cm^{-1} και 997cm^{-1} μαρτυρώντας την παρουσία υδροξυλίων ($-\text{OH}$), CaO και δεσμούς $\text{Si}-\text{O}$ αντίστοιχα [Gök et al, 2007]. Οι κορυφές στους κυματαριθμούς 555cm^{-1} και 467cm^{-1} οφείλονται σε δεσμούς $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ και $\text{Fe}-\text{O}$ αντίστοιχα [Gök et al, 2007]. Η κορυφή στον κυματαριθμό 1640cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία μοριακού νερού [Gök et al, 2007].

Μετά την κατεργασία με οξύ (AARM – Σχήμα 12.2 (B)), εξαφανίζονται οι κορυφές στους κυματαριθμούς 997cm^{-1} και 1437cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στην ύπαρξη

σοδαλιτών (sodalites) [Liang et al, 2014], όπως και οι κορυφές στον κυματαριθμό 679cm^{-1} η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη δεσμών Al-O.

Η επιτυχία της διαδικασίας εμπλουτισμού της AARM με CTAC (CTAC – AARM) αποδεικνύεται από την ύπαρξη στο φάσμα του σύνθετικού υλικού των κορυφών στους κυματαριθμούς 2926cm^{-1} και 2849cm^{-1} οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του CTAC [Li et al, 2015].

12.3. Διακύμανση ροφητικής ικανότητας AARM και CTAC-AARM ως προς το pH

Το pH είναι μια βασική παράμετρος σε οποιαδήποτε διεργασία ρόφησης καθώς καθορίζει τη δυνατότητα του μέσου να ροφήσει προτιμητέα κατιόντα ή ανιόντα. Η διερεύνηση για την επίδραση του pH στη ρόφηση του BrO_3^- έχει δύο διαστάσεις. Η πρώτη είναι η διερεύνηση του pH στο σημείο ισορροπίας όπου το ροφητικό μέσο έχει μηδενικό καθαρό επιφανειακό φορτίο και η δεύτερη είναι η διερεύνηση της συμπεριφοράς των διαφόρων ειδών της ερυθράς ιλύος όσον αφορά τη ρόφηση του BrO_3^- για διάφορες τιμές του pH του διαλύματος

12.3.1. pH στο σημείο μηδενικού καθαρού φορτίου για τα διάφορα είδη EI

Από την πειραματική διαδικασία προκύπτει ότι το pH στο σημείο μηδενικού καθαρού (net) μηδενικού φορτίου (pH at point zero charge – pH_{pzc}) μετακινείται βαθύτερα στην αλκαλική περιοχή τόσο μετά την επεξεργασία με οξύ όσο και μετά τον εμπλουτισμό με CTAC. Πιο συγκεκριμένα το pH_{pzc} της παρθένας EI μετρήθηκε στο 8,3, μετά την επεξεργασία με οξύ, το pH_{pzc} της AARM μετρήθηκε στο 8,6 ενώ μετά τον εμπλουτισμό με CTAC το pH_{pzc} της CTAC-AARM μετρήθηκε στο 9,1. Η μετατόπιση αυτή του pH_{pzc} οφείλεται προφανώς στο γεγονός ότι κάθε επιπλέον επεξεργασία αυξάνει το θετικό επιφανειακό φορτίο της EI. Στην Εικόνα 11.3 φαίνεται ξεκάθαρα ότι μετά από την επεξεργασία με HCl, η κορυφή στον κυματαριθμό 997cm^{-1} που μαρτυρά την παρουσία –OH έχει εξαφανιστεί.

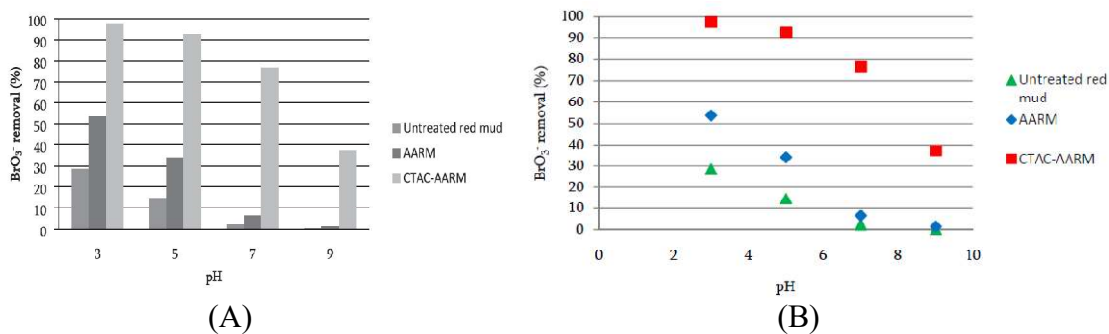
Τα ευρήματα αυτά συμφωνούν με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά. Οι [Cengeloglu et al, 2006] παρατήρησαν ότι η επεξεργασία με οξύ της EI (η οποία ακολουθήθηκε και

στην παρούσα εργασία) αύξησε το pH_{Hzc} από το 8,3 στο 8,5. Οι [Liang et al, 2014] επίσης προσδιόρισαν το pH_{Hzc} της AARM στο 8,6, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε HNO₃ για την ενεργοποίησή της. Το pH_{Hzc} της ερυθράς ιλύος μετά την επεξεργασία της με οξύ και τον εμπλουτισμό της με CTAC δεν είχε μετρηθεί πριν από αυτή τη μελέτη αλλά σε άλλα ροφητικά μέσα που έχουν εμπλουτιστεί με CTAC το pH_{Hzc} έχει επίσης ισχυρά μετακινηθεί στην αλκαλική περιοχή.

12.3.2. Μεταβολή της ροφητικής ικανότητας των διαφόρων ειδών EI σε συνάρτηση με το pH

Για τη μέτρηση της επίδρασης του pH στη ροφητική ικανότητα της EI, παρασκευάστηκαν διαλύματα 2mg/L σε BrO₃⁻ όγκου 50ml. Στο καθένα προστέθηκαν με 1,3g EI διαφόρων τύπων. Το pH ρυθμίστηκε με διαλύματα 0,1N HCl/NaOH. Ακολούθησε έντονη ανάδευση για 1h και αποθήκευση μακριά από φως σε θερμοκρασία δωματίου για 24h.

Στο Σχήμα 12.3 A (σε μορφή ιστογράμματος) & B (σε μορφή σημείων) φαίνεται η ροφητική ικανότητα της EI, της AARM και της CTAC-AARM σε BrO₃⁻ σε συνάρτηση με το pH διαλύματος BrO₃⁻ σε υπερκαθαρό νερό



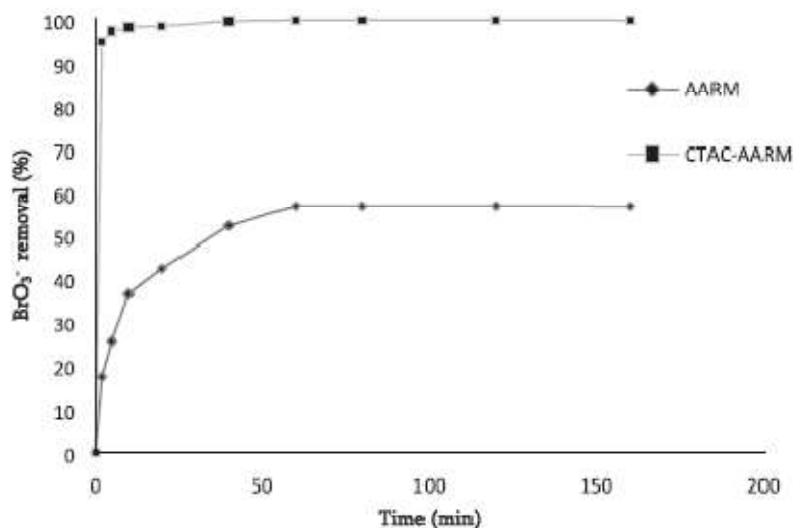
Σχήμα 12.3: Ροφητική ικανότητα της EI, της AARM και της CTAC-AARM σε συνάρτηση με το pH – [BrO₃⁻]: 2mg/L, [adsorbent] 1,3g όγκος διαλύματος 50ml (Πηγή: Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, Environ Technol)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.3, όσο το pH αυξάνει τόσο η ροφητική ικανότητα της ΕΙ ανεξάρτητα από τον τύπο της περιορίζεται. Ο λόγος είναι προφανής και οφείλεται στη μείωση των πρωτονιωμένων (protonated) διαθεσίμων κέντρων στην επιφάνεια του υλικού. Η CTAC-AARM αποδεικνύεται ανθεκτικότερη στη μεταβολή του pH καθώς έχει εν γένει περισσότερα θετικά φορτισμένα κέντρα (έχει το αλκαλικότερο pH_{pzc}), ενώ το pH_{pzc} της (9,1) δεν ξεπεράστηκε στις συνθήκες του πειράματος. Επίσης ο ρυθμός μείωσης της ροφητικής ικανότητας (όπως αυτός ορίζεται από το λόγο $\Delta[\% \text{απομάκρυνσης}]/\Delta[pH]$) είναι ασθενέστερος για τη CTAC-AARM σε σχέση τόσο με την AARM όσο και με την (παρθένα) ΕΙ.

Οι βιβλιογραφικές αναφορές επιβεβαιώνουν απολύτως τα παραπάνω αποτελέσματα για την μείωση της ροφητικής ικανότητας της AARM [Cengeloglu et al, 2006] στις μεταβολές του pH προς την αλκαλική περιοχή, όσον αφορά τη ρόφηση των ανιόντων. Η ροφητική ικανότητα της AARM σε NO_3^- σε $pH=3$ είναι πάνω από 3 φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με εκείνη σε $pH=11$ (αρχική ποσότητα AARM 0,2g/50mL, $[NO_3^-]$ 0,026mg/L και χρόνος επαφής 1h). Σχετική μελέτη για την μεταβολή της ροφητικής ικανότητας σε ανιόντα της CTAC-AARM δεν έχει γίνει πριν την παρούσα εργασία.

12.4. Μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων ρόφησης BrO_3^- σε διάφορα είδη ΕΙ

Για τη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων ρόφησης BrO_3^- σε ΕΙ παρασκευάστηκαν διαλύματα όγκου 50ml, περιεκτικότητας 2mg/L σε BrO_3^- . 1,3g των διαφόρων τύπων ΕΙ προστέθηκαν σε κάθε διάλυμα και το pH ρυθμίστηκε στο 3 με διάλυμα 0,1N HCl. Ακολούθησε έντονη ανάδευση για χρονικά διαστήματα από 2-160min μετά από την προκαθορισμένη χρονική περίοδο το δείγμα υφίστατο άμεσα διήθηση πριν μετρηθεί η συγκέντρωση του BrO_3^- στο διήθημα. Στο Διάγραμμα 3.21 δίνεται η σχέση του ποσοστού της απομάκρυνσης του BrO_3^- από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής με την ιλύ.



Σχήμα 12.4: Ρόφηση BrO_3^- από υπερκάρθαρo νερό σε AARM και CTAC-AARM σε συνάρτηση προς το χρόνο επαφής. $[\text{BrO}_3^-]$ 2mg/L, [adsorbent] 1,3g/50ml, pH 3 (Πηγή *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, J Environ Technol*)

Στο Σχήμα 12.4 παρατηρείται ότι η ρόφηση του BrO_3^- είναι ταχύτερη και αποτελεσματικότερη από την CTAC-AARM σε σχέση με την AARM. Μέσα στα πρώτα 5min η CTAC-AARM έχει ροφήσει περίπου το 98% της τελικής ποσότητας. Η AARM εμφανίζει στο ίδιο χρονικό διάστημα ποσοστό απομάκρυνσης ~40% ενώ το μέγιστο ποσοστό φτάνει στο 56%. Από αυτό το εύρημα συνάγεται ότι η ιον-εναλλαγή είναι αποτελεσματικότερη της ρόφησης/αναγωγής ως μηχανισμός απομάκρυνσης του BrO_3^- στην περίπτωση της EI. Δεν ισχύει κάτι αντίστοιχο στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα [Chen et al, 2012] όπου ο εμπλουτισμένος AC φθάνει σε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του BrO_3^- σε σχέση με τον παρθένο AC, αλλά ο παρθένος AC είναι ταχύτερος. Αν και το φαινόμενο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης προκειμένου να εξηγηθεί, σημειώνεται ότι τα δύο πειράματα έγιναν σε διαφορετικά pH.

Αντίστοιχες ταχύτητες παρατηρούνται και σε άλλες μελέτες [Xu et al, 2015] με ρόφηση BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα εμπλουτισμένο με στοιχειακό σίδηρο. Μέσα στα πρώτα 20min της επαφής 0,4g εμπλουτισμένου GAC με διάλυμα 10mg/L σε BrO_3^- σε pH 7, παρατηρούνται ποσοστά απομάκρυνσης της τάξης του 95,0-99,8%. Οι [Chen et al, 2012] αναφέρουν ότι ενώ η ταχύτητα ρόφησης BrO_3^- από ενεργό άνθρακα είναι περίπου ίδια πριν και μετά τον εμπλουτισμό του με CTAC, η ποσότητα BrO_3^- που

ροφάται ανά g ροφητικού μέσου, μετά τον εμπλουτισμό είναι υπερδιπλάσια σε σχέση με πριν από αυτόν ($[\text{BrO}_3^-]$ 1mg/L, [ροφητικό μέσο] 0,1g/100ml, pH 6).

Τα κινητικά μοντέλα τα οποία εξετάστηκαν είναι το πρώτης και το δεύτερης τάξης (pseudo-first και pseudo-second order kinetics models) τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.2 – Τα μοντέλα θεωρούνται ψευδο (pseudo) πρώτης και δεύτερης τάξης διότι η συγκέντρωση του ροφητικού μέσου σε κάθε περίπτωση μένει πρακτικά αμετάβλητη.

Πίνακας 12.2: Εξισώσεις και παράμετροι μοντέλων κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης

| ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ | ΕΞΙΣΩΣΗ |
|--|---|
| Πρώτης Τάξης | $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$ |
| Δεύτερης Τάξης | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ |
| ΜΕΓΕΘΗ $q_t = \text{mg BrO}_3^-$ ροφημένα ανά g EI σε χρόνο t $q_e = \text{mg BrO}_3^-$ ροφημένα ανά g EI σε ισορροπία $k_1 =$ Σταθερά αντίδρασης για ρόφηση 1 ^{ης} τάξης (min^{-1}) $k_2 =$ Σταθερά αντίδρασης για ρόφηση 2 ^{ης} τάξης ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) | |

Στον Πίνακα 12.3 δίνονται το R^2 και οι σταθερές αντίδρασης για το πρώτης και δεύτερης τάξης μοντέλο κινητικής

Πίνακας 12.3: R^2 και οι σταθερές αντίδρασης για το (ψεύδο)πρώτης και (ψευδο)δεύτερης τάξης μοντέλο κινητικής που περιγράφουν τη ρόφηση BrO_3^- από AARM και CTAC-AARM. (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, Environ Technol*)

| | Pseudo first order model | | Pseudo second order model | |
|-----------|--------------------------|---|---------------------------|---|
| | R^2 | 1st order sorption rate constant (k_1 in min^{-1}) | R^2 | Second order sorption rate constant (k_2 in $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) |
| AARM | 0.972 | 0.058 | 0.999 | 0.193 |
| CTAC-AARM | 0.825 | 0.103 | 0.982 | 0.235 |

Από τα ευρήματα του Πίνακα 12.3, προκύπτει ότι τόσο το μοντέλο πρώτης όσο και της δεύτερης τάξης περιγράφουν ικανοποιητικά τη ρόφηση BrO_3^- από AARM και CTAC-AARM, παρ' όλα αυτά το μοντέλο δεύτερης τάξης προκρίνεται ως οριακά καλύτερο. Στον Πίνακα 12.4 δίνονται τα μοντέλα κινητικής που περιγράφουν καλύτερα τη ρόφηση του BrO_3^- σε διάφορα μέσα.

Πίνακας 12.4: Μοντέλα κινητικής που περιγράφουν καλύτερα τη ρόφηση του BrO_3^- σε διάφορα μέσα.

| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ | ΡΟΗΦΤΙΚΟ ΜΕΣΟ | ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ |
|----------------------------------|--|-------------------|
| Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019 | Ερυθρά ιλύς επεξεργασμένη με οξύ | Δεύτερης Τάξης |
| Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019 | Ερυθρά ιλύς εμπλουτισμένη με CTAC | Δεύτερης Τάξης |
| Chen et al, 2012 | Ενεργός άνθρακας | Δεύτερης Τάξης |
| Naushad et al, 2015 | Ενεργός άνθρακας | Πρώτης Τάξης |
| Chen et al, 2012 | Ενεργός άνθρακας εμπλουτισμένος με CTAC | Δεύτερης Τάξης |
| Xu et al, 2019 | Ενεργός άνθρακας εμπλουτισμένος με FeCl_3 | Δεύτερης Τάξης |
| Westerhoff, 2003 | Στοιχειακός σίδηρος | Μηδενικής Τάξης |
| Xie & Shang, 2005 | Στοιχειακός σίδηρος εμπλουτισμένος με χουμικό και κινόνη | Πρώτης Τάξης |
| Xie et al, 2008 | Στοιχειακός σίδηρος εμπλουτισμένος με χουμικό | Μηδενικής Τάξης |
| Wang et al, 2009 | Στοιχειακός σίδηρος εμπλουτισμένος με εθανόλη | Δεύτερης Τάξης |
| Xu et al, 2012 | Χαλαζιακή άμμος επενδεδυμένη με αγαγενίτη | Δεύτερης Τάξης |
| Chen et al, 2014 | Μακροπορώδης ισχυρά ανιονική ρητίνη | Πρώτης Τάξης |
| Han & Xia, 2018 | Οργανομεταλλικό πλέγμα εμπλουτισμένο με θειόλη | Δεύτερης Τάξης |
| Yang et al, 2018 | Διπλό οξειδίο Mg-Al | Δεύτερης Τάξης |

Από τον Πίνακα 12.4 συμπεραίνεται ότι η ρόφηση των βρωμικών είναι ως επι το πλείστον δεύτερης τάξης αντίδραση στα διάφορα ροφητικά μέσα, με αρκετές όμως

εξαιρέσεις. Αυτό σημαίνει ότι η χημική αντίδραση μεταξύ του BrO_3^- και του ενεργού κέντρου (αναγωγή στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα, ιον-εναλλαγή στην περίπτωση του CTAC) είναι το βήμα που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης (rate controlling step) και όχι η διάχυση (diffusion) στην επιφάνεια του ροφητικού μέσου όπως είναι η περίπτωση που καλύπτει το πρώτης τάξης μοντέλο [Ho and McKay, 1998], [Ho and McKay, 1999]. Στην περίπτωση δηλαδή της δεύτερης τάξης αντίδρασης έχουμε χημειορόφηση (chemisorption) ενώ στις πρώτης τάξης φυσιορόφηση (physiosorption).

12.5. Ισόθερμες ρόφησης του BrO_3^- από AARM και CTAC-AARM.

Για τη μελέτη των ισόθερμων καμπυλών ρόφησης BrO_3^- σε AARM και CTAC-AARM παρασκευάστηκαν διαλύματα όγκου 50ml, με περιεκτικότητα 2mg/L σε BrO_3^- . Ποσότητες 0,05-1,5g των δύο τύπων ΕΙ τροφοδοτήθηκαν σε κάθε συνθετικό δείγμα και το pH ρυθμίστηκε στο 3 με διάλυμα 0,1N HCl. Ακολούθησε έντονη ανάδευση για χρονικό διάστημα 1h και αποθήκευση για 24h μακριά από το ηλιακό φως, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν μετρηθεί η συγκέντρωση του BrO_3^- στο υπερκείμενο νερό.

Τα μοντέλα ισόθερμων που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να περιγράψουν τη ρόφηση του BrO_3^- σε AARM και CTAC-AARM είναι τα μοντέλα Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich και Temkin τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 10.2 της Παραγράφου 10.3. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής των μοντέλων δίνονται στον Πίνακα 12.5:

Πίνακας 12.5: Μοντέλα ισοθέρμων που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της ρόφησης του BrO_3^- σε AARM και CTAC-AARM

Langmuir

| | R^2 | K_L (L/mg) | q_m (mg BrO_3^- /g adsorbent) |
|-----------|-------|--------------|--|
| AARM | 0,955 | 3,029 | 0,059 |
| CTAC-AARM | 0,964 | 4,342 | 0,143 |

Freundlich

| | R^2 | 1/n | K_F ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$) |
|-----------|-------|-------|--|
| AARM | 0,614 | 0,188 | 0,045 |
| CTAC-AARM | 0,867 | 0,225 | 0,111 |

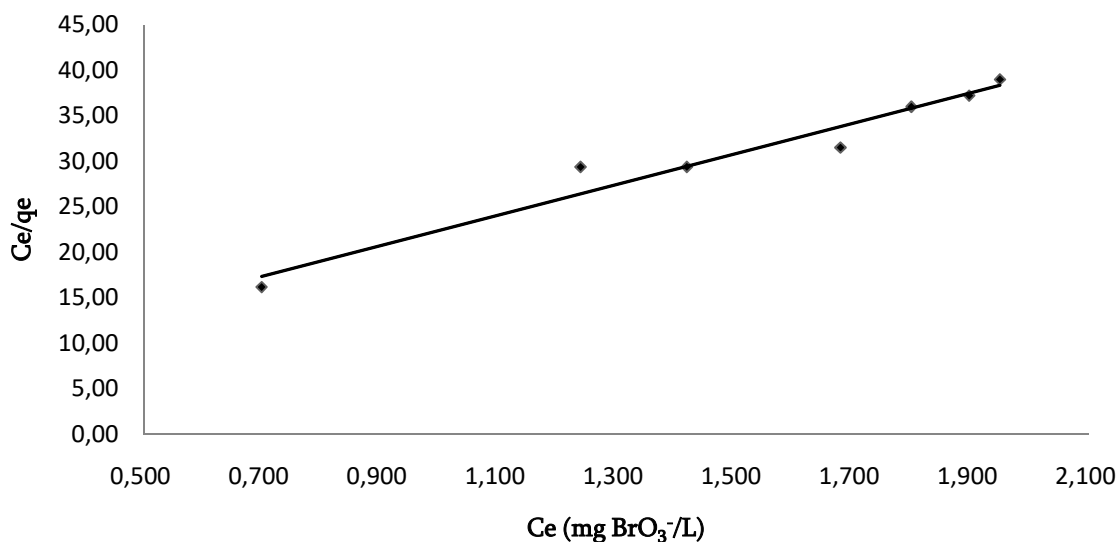
Dubinini-Raduskevich

| | R^2 | $\ln q_m$ | $2\beta RT$ ($\text{J}^2\text{mol}^{-2}$) |
|-----------|-------|-----------|---|
| AARM | 0,577 | 0,102 | 0,394 |
| CTAC-AARM | 0,843 | 0,146 | 0,352 |

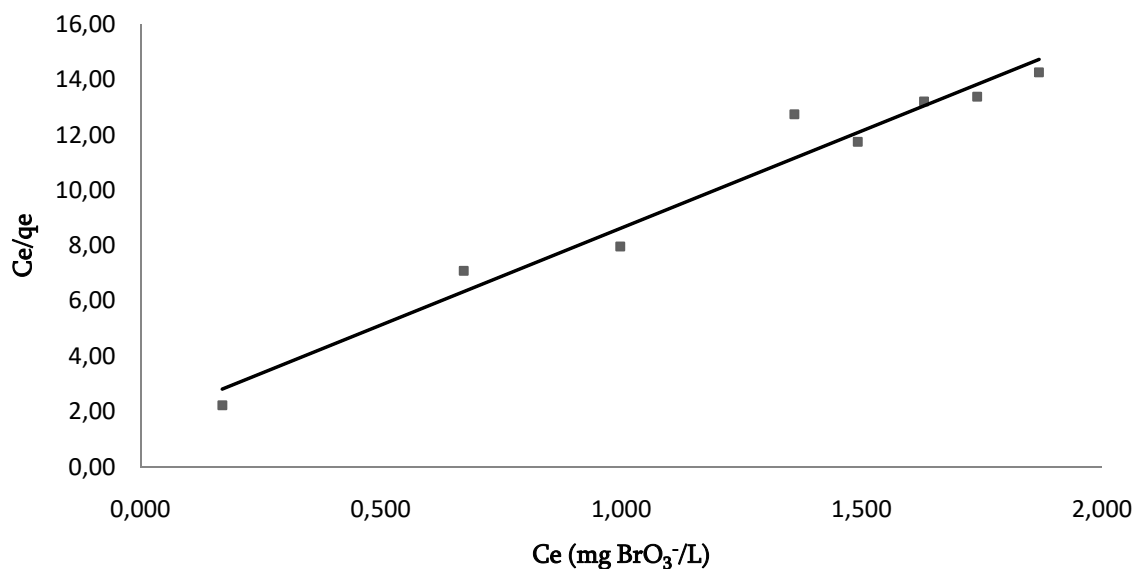
Temkin

| | R^2 | $RT \ln A/b$ | RT/b |
|-----------|-------|----------------------|--------|
| AARM | 0,608 | $1,66 \cdot 10^{-2}$ | 0,009 |
| CTAC-AARM | 0,828 | $1,53 \cdot 10^{-2}$ | 0,023 |

Από τον Πίνακα 12.5 προκύπτει ότι το μοντέλο Langmuir είναι αυτό που περιγράφει καλύτερα τη ρόφηση του BrO_3^- σε AARM και CTAC-AARM. Από αυτό προκύπτει ότι η ρόφηση είναι μονοστρωματική (monolayer type adsorption), τα κέντρα είναι ομοιογενή και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφηθέντων ιόντων. Κάθε ενεργό κέντρο μπορεί να ροφήσει μόνο ένα ιόν BrO_3^- . Στα Σχήματα 12.5 και 12.6 δίνεται η γραφική απεικόνιση των καμπυλών του μοντέλου Langmuir για την AARM και την CTAC-AARM για ρόφηση BrO_3^- από διάλυμα BrO_3^- σε υπερκαθαρό νερό.



Σχήμα 12.5: Μοντέλο Langmuir για τη ρόφηση BrO₃⁻ σε AARM ([BrO₃⁻ 2mg/L, όγκος δείγματος 50ml, pH 3) (Πηγή *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, J Environ Technol*)



Σχήμα 12.6 : Μοντέλο Langmuir για τη ρόφηση BrO₃⁻ σε CTAC-AARM ([BrO₃⁻ 2mg/L, όγκος δείγματος 50ml, pH 3) (Πηγή *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, J Environ Technol*)

Εστιάζοντας στην παράμετρο q_m (maximum mg BrO₃⁻/g adsorbent) του μοντέλου Langmuir όπως αυτό εφαρμόζεται στα δεδομένα ρόφησης που αφορούν τόσο την AARM όσο και τη CTAC-AARM, προκύπτει ότι η μέγιστη ποσότητα BrO₃⁻ που

μπορεί να ροφήσει η CTAC-AARM είναι περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που μπορεί να ροφήσει η AARM. Ο εμπλουτισμός δηλαδή της EI με το τασιενεργό CTAC ενισχύει σημαντικά τη ροφητική της ικανότητα σε BrO_3^- .

Στον Πίνακα 12.6 δίνεται η τιμή της παραμέτρου q_m που αφορά ένα πλήθος ροφητικών μέσων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη ρόφηση του BrO_3^- όπου ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση του παρθένου και εμπλουτισμένου με CTAC ενεργού άνθρακα [Chen et al, 2012] και της εμπλουτισμένης με αγαγενίτη ή Fe^{2+} /αγαγενίτη ερυθράς ίλυος σε μορφή σφαιριδίων διαμέτρου 0,8mm - [Chen et al, 2016]. Για τον μεν ενεργό άνθρακα η τιμή της παραμέτρου q_m χωρίς ή μετά από εμπλουτισμό με CTAC είναι 7,2mg BrO_3^- /g GAC και 38,02mg BrO_3^- /g GAC, ενώ αντίστοιχα για τη ερυθρά ίλυ είναι 0,0051mg BrO_3^- ανά g EI εμπλουτισμένης με αγαγενίτη και 0,0072mg BrO_3^- ανα g EI εμπλουτισμένης με αγαγενίτη/ Fe^{2+} . Συμπεραίνεται δηλαδή ότι σε καμία περίπτωση η EI δεν μπορεί να φτάσει τις επιδόσεις του ενεργού άνθρακα στη ρόφηση BrO_3^- ανεξάρτητα του υλικού με το οποίο θα εμπλουτιστεί. Επίσης η EI σε μορφή πούδρας και μετά από επεξεργασία με οξύ και εμπλουτισμό με CTAC είναι κατά πολύ αποτελεσματικότερη της EI σε μορφή σφαιριδίων.

Πίνακας 12.6: Τιμή της παραμέτρου q_m που αφορά ένα πλήθος ροφητικών μέσων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη ρόφηση του BrO_3^- από νερό (υπερκάθαρο και πόσιμο).

| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ | ΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ | q_m (mg BrO_3^- /g adsorbent) |
|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019 | Ερυθρά ίλυς επεξεργασμένη με οξύ | 0,059 |
| Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019 | Ερυθρά ίλυς εμπλουτισμένη με CTAC | 0,143 |
| Chen et al, 2012 | Ενεργός άνθρακας (GAC) | 1,9-7,2 |
| Naushad et al, 2015 | Ενεργός άνθρακας (GAC) | 22,7-25,6 |
| Wang et al, 2010 | Ενεργός άνθρακας (PAC) | 99,6 |

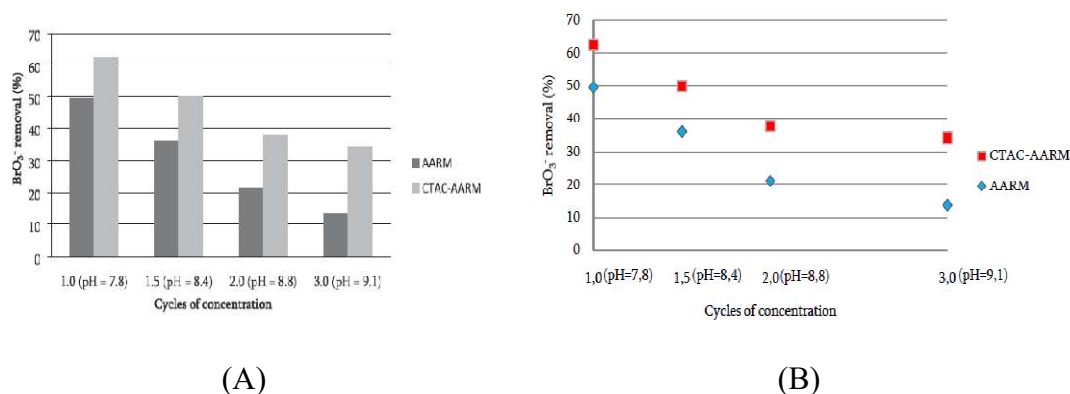
| | | |
|-----------------------|--|-------------|
| Chen et al, 2012 | Ενεργός άνθρακας (GAC) εμπλουτισμένος με CTAC | 15,82-38,02 |
| Xu et al, 2019 | Ενεργός άνθρακας (GAC) εμπλουτισμένος με FeCl ₃ | 0,26 |
| Chen et al, 2016 | Ερυθρά ιλύς σε σφαιρίδια εμπλουτισμένη με αγαγενίτη | 0,0051 |
| Chen et al, 2016 | Ερυθρά ιλύς σε σφαιρίδια εμπλουτισμένη με αγαγενίτη/Fe ²⁺ | 0,0072 |
| Chitrakar et al, 2008 | Κρυσταλλικός αγαγενίτης | 39,4 |
| Siddiqui et al, 1996 | Ενεργός άνθρακας (PAC) | 0,02-0,45 |
| Xu et al, 2012 | Χαλαζιακή άμμος εμπλουτισμένη με αγαγενίτη | 0,029-0,047 |
| Chen et al, 2014 | Μακροπορώδης ανιονική ρητίνη | 105,5 |
| Xu et al, 2018 | Ανιονική ρητίνη | 176,9 |
| Bhatnagar et al, 2009 | Υδροξείδιο τρισθενούς σιδήρου σε σφαιρίδια | 16,5 |
| Chitrakar et al, 2011 | Οργανο-μοντμονιτριλλονίτης | 0,089 |
| Bhatnagar et al, 2012 | Nano-Al ₂ O ₃ | 6,0 |
| Han et al, 2018 | Οργανομεταλλικό πλέγμα εμπλουτισμένο με θιόλη | 11,6-59,8 |
| Yang et al, 2018 | Διπλό υδροξείδιο Mg-Al | 4,9 |

Από τον Πίνακα 12.6 φαίνεται γενικά ότι η ιον-εναλλαγή [Chen et al, 2014], [Xu et al, 2016] είναι αποτελεσματικότερη μέθοδος της ρόφησης/αναγωγής για την απομάκρυνση του BrO₃⁻ από το νερό. Για το λόγο αυτό και στην παρούσα εργασία ο εμπλουτισμός της AARM με CTAC (και μετατροπής του βασικού μηχανισμού απομάκρυνσης από ρόφηση/αναγωγή σε ιον-εναλλαγή) βελτιώνει κατά πολύ την αποτελεσματικότητα.

12.6. Απομάκρυνση BrO_3^- από ψυκτικό νερό με χρήση AARM και CTAC-AARM

Όπως έχει ήδη αναφερθεί για τα πειράματα της απομάκρυνσης BrO_3^- από ψυκτικό νερό, ελήφθη δείγμα συμπληρωματικού νερού του οποίου η σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.4. Η συμπύκνωση που το νερό υφίσταται στον ψυκτικό πύργο προσομοιάζεται με θέρμανση του συμπληρωματικού νερού στο εργαστήριο μέχρι ο τελικός όγκος του δείγματος να φθάσει σε προκαθορισμένο κλάσμα του συμπληρωματικού. Τα προκύπτοντα προφίλ ψυκτικού νερού (σε συνάρτηση με τους κυκλους συμπύκνωσης του) παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.5.

Για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς της AARM και της CTAC-AARM σχετικά με την απομάκρυνση του BrO_3^- από τα διάφορα προφίλ ψυκτικού νερού, ελήφθησαν δείγματα 50ml από το καθένα (CoC 1, 1,5, 2,0 και 3,0). Σε αυτά δοσολογήθηκε διάλυμα KBrO_3 μέχρι τελικής συγκέντρωσης του BrO_3^- 2mg/L χωρίς περαιτέρω ρύθμιση. Η τελική ρύθμιση αφορούσε την προσθήκη 2,5g AARM ή CTAC-AARM ανά συνθετικό δείγμα. Καθένα αναδεύθηκε έντονα (1100rpm) για 1h και αποθηκεύθηκε για 24h μακριά από το ηλιακό φως, σε θερμοκρασία δωματίου, πριν τη μέτρηση του BrO_3^- στο υπερκείμενο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 12.7 Α (σε μορφή ιστογράμματος) και Β (σε μορφή σημείων)



Σχήμα 12.7: Ρόφηση του BrO_3^- από ψυκτικό νερό με χρήση AARM και CTAC-AARM. ($[\text{BrO}_3^-]$ 2mg/L, [adsorbent] 2,5g/50ml) (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, Environ Technol*)

Στο Σχήμα 12.7 φαίνεται ότι η ροφητική ικανότητα είτε της AARM είτε της CTAC-AARM μειώνεται όσο ανεβαίνει ο αριθμός των κύκλων συμπύκνωσης. Καθώς το ψυκτικό νερό συμπυκνώνεται «θέτει δύο διαφορετικές προκλήσεις» στο ροφητικό μέσο: Αυξάνεται το pH ενώ παράλληλα αυξάνεται και ο ανταγωνισμός για ενεργά κέντρα από την αυξανόμενη συγκέντρωση ανιόντων. Η επίδραση του ανταγωνισμού στη ροφητική ικανότητα της AARM και της CTAC-AARM φαίνεται και έμμεσα, καθώς από το Σχήμα 12.3 συμπεραίνεται ότι με χρήση 1,3g AARM μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση BrO_3^- από διάλυμα (σε υπερκάθαρο νερό) της τάξης του 56% και αντίστοιχα 99% με χρήση 1,3g CTAC-AARM από δείγματα όγκου 5ml σε pH 3. Στο ψυκτικό νερό με χρήση 2,5g AARM σε δείγματα των 50ml περιέχοντα 2mg/L BrO_3^- , το ποσοστό απομάκρυνσης πέφτει στο 49,6%-13,7% (ανάλογα με τον αριθμό των κύκλων συμπύκνωσης σε ελεύθερο/μη ρυθμιζόμενο pH). Η ροφητική ικανότητα της CTAC-AARM περιορίζεται από το 99% στο 62,5%-34,2%. Ο ρυθμός πτώσης του ποσοστού απομάκρυνσης για τα δύο υλικά δίνεται στον Πίνακα 12.7.

Πίνακας 12.7: Ρυθμός πτώσης ποσοστού απομάκρυνσης BrO_3^- από ψυκτικό νερό σε σχέση με τους κύκλους συμπύκνωσης.

| ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΑΡΙΘΜΟΥ CoC | AARM(%) | CTAC-AARM(%) |
|----------------------|---------|--------------|
| 1,0→1,5 | -19,9 | -27,4 |
| 1,5→2,0 | -24,6 | -41,4 |
| 2,0→3,0 | -9,3 | -35,2 |

Από τον Πίνακα 12.7 φαίνεται ότι ο ρυθμός της πτώσης της αποτελεσματικότητας της ρόφησης είναι γενικά χαμηλότερος για την AARM σε σύγκριση με την CTAC-AARM, παρά το γεγονός μάλιστα ότι pHρzc προκύπτει πιο γρήγορα για την AARM σε σύγκριση με την AARM καθώς ανεβαίνει το pH . Αυτό αποτελεί μια ένδειξη ότι η AARM είναι εκλεκτικότερη στο BrO_3^- από την CTAC-AARM (και κατ' επέκταση η ρόφηση/αναγωγή από την ιον-εναλλαγή) για απομάκρυνση από το ψυκτικό νερό.

Στον Πίνακα 12.8 γίνεται η σύγκριση μεταξύ της αποτελεσματικότητας του ενεργού άνθρακα, της AARM και της CTAC AARM στην απομάκρυνση του BrO_3^- από ψυκτικό νερό.

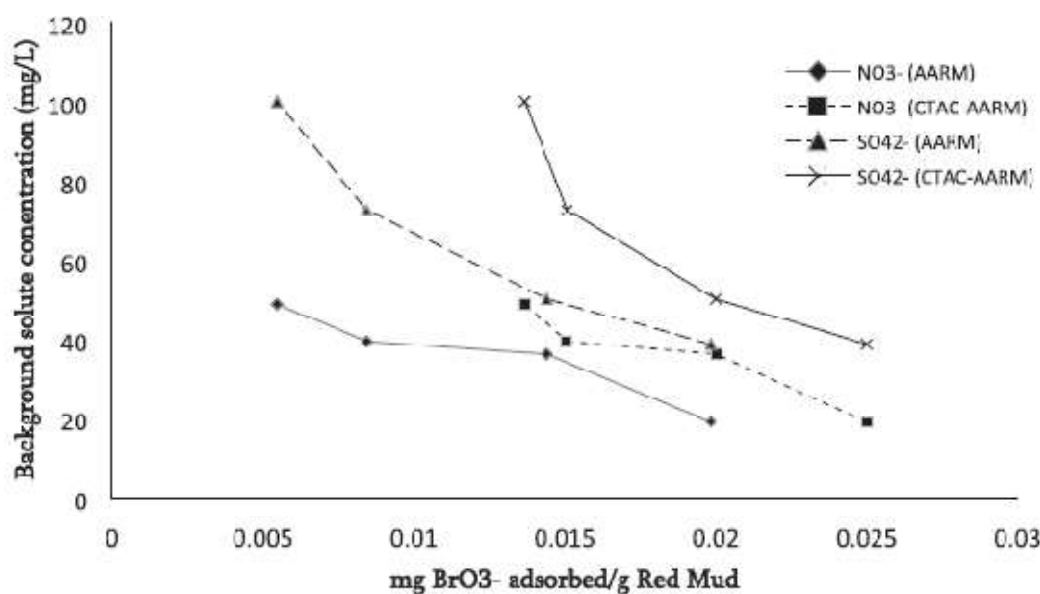
Πίνακας 12.8: Απομάκρυνση BrO_3^- από ψυκτικό νερό με GAC (Norit 1240W), AARM και CTAC-AARM ($[\text{BrO}_3^-]$ 2mg/L, [adsorbent] 2,5g/50ml)

| ΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ | ΠΡΟΦΙΛ ΨΥΚΤΙΚΟΥ ΝΕΡΟΥ | % ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ |
|---------------|-----------------------------|---------------|
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 1 | 97,0 |
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 2 | 93,5 |
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 3 | 91,5 |
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 4 | 92,5 |
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 5 | 92,0 |
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 6 | 95,0 |
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 7 | 93,0 |
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 8 | 91,5 |
| GAC | Πίνακας 10.3/ Συνθ. Δειγ. 9 | 91,5 |
| AARM | Διάγραμμα 11.10/ CoC 1,0 | 49,6 |
| AARM | Διάγραμμα 11.10/ CoC 1,5 | 36,0 |
| AARM | Διάγραμμα 11.10/ CoC 2,0 | 21,1 |
| AARM | Διάγραμμα 11.10/ CoC 3,0 | 13,7 |
| CTAC-AARM | Διάγραμμα 11.10/ CoC 1,0 | 62,5 |
| CTAC-AARM | Διάγραμμα 11.10/ CoC 1,5 | 50,0 |
| CTAC-AARM | Διάγραμμα 11.10/ CoC 2,0 | 37,7 |
| CTAC-AARM | Διάγραμμα 11.10/ CoC 3,0 | 34,2 |

Από τον Πίνακα 12.8 προκύπτει ότι ο ενεργός άνθρακας είναι αποτελεσματικότερο μέσο στην απομάκρυνση του BrO_3^- από το ψυκτικό νερό σε σύγκριση με την ερυθρά ιλύ σε οποιαδήποτε μορφή της. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα γενικότερα ερευνητικά ευρήματα που αφορούν την απομάκρυνση των βρωμικών από υπερκάθαρα (blanc matrices) και πόσιμα νερά.

Από την παραπάνω παράθεση των αποτελεσμάτων καταδείχθηκε ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κύκλων συμπίκνωσης, η αποτελεσματικότητα της ροφητικής ικανότητας τόσο της AARM όσο και της CTAC-AARM περιορίζεται. Δύο από τα βασικά ανιόντα τα οποία ελέγχονται τακτικά στα ψυκτικά νερά είναι τα NO_3^-

και τα SO_4^{2-} για δύο λόγους. Πρώτον διότι τείνουν να δημιουργήσουν μικροβιακές αποικίες πάνω στο εξοπλισμό (μεσω των νιτροβακτηριδίων και των θειοβακτηριδίων) ειδικά σε μεγάλα κυκλώματα με πολλά «τυφλά «σημεία» όπου παρατηρείται στασιμότητα του νερού και δεύτερον διότι αμφότερα αποτελούν ανιόντα ισχυρών οξέων πράγμα που τα καθιστά επιθετικά στον μεταλλικό εξοπλισμό. Στο Σχήμα 12.8 δίνεται η ροφητική ικανότητα της AARM και της CTAC-AARM σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των NO_3^- και των SO_4^{2-} στο ψυκτικό νερό

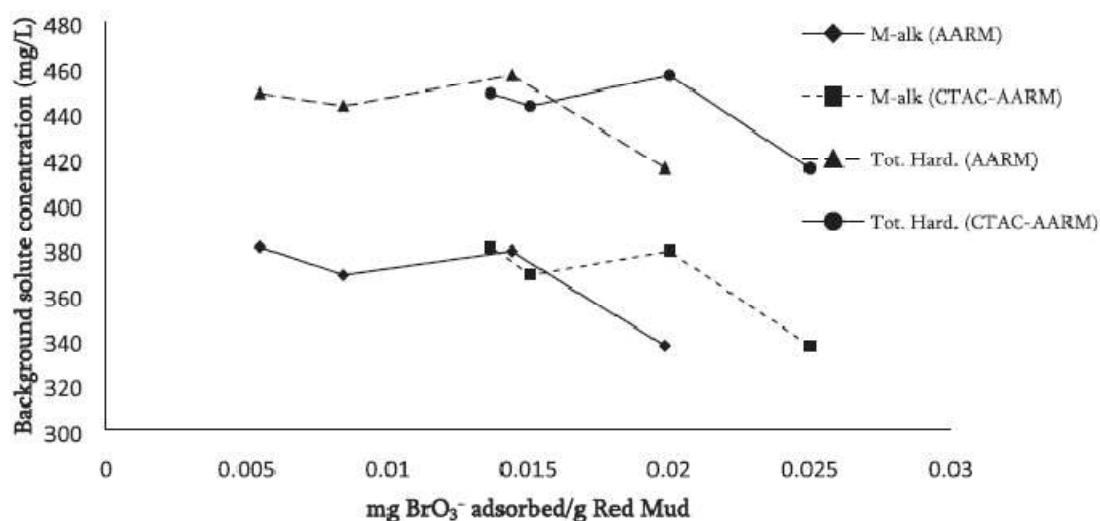


Σχήμα 12.8: Ροφητική ικανότητα της AARM και της CTAC-AARM ως προς τη συγκέντρωση των ανταγωνιστικών ανιόντων NO_3^- και SO_4^{2-} στο ψυκτικό νερό. (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, Environ Technol*)

Όπως είναι αναμενόμενο όσο εντείνεται ο ανταγωνισμός για ενεργά κέντρα στην ΕΙ (ισχυρότερη παρουσία $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$) τόσο η ροφημένη ποσότητα BrO_3^- περιορίζεται. Αυτό έχει σαν πρακτικό αποτέλεσμα να ευνοείται η απομάκρυνση του BrO_3^- από νερά χαμηλού βαθμού συμπύκνωσης ή αλλιώς μικρού χρόνου παραμονής στο κύκλωμα.

Ανάλογη προσοχή και εντατικό έλεγχο υφίσταται το ισοζύγιο σκληρότητας και αλκαλικότητας στο ψυκτικό νερό. Όσο ο αριθμός των κύκλων συμπύκνωσης αυξάνει, τόσο οι συγκεντρώσεις δυσδιάλυτων αλάτων όπως είναι το CaCO_3 , το MgCO_3 κλπ. πλησιάζουν το γινόμενο διαλυτότητάς τους και καθώς το ξεπερνούν αρχίζουν να

καταβυθίζονται ως ιζήματα. Αυτός άλλωστε είναι ο λόγος που χρησιμοποιούνται τα αντικαθαλατωτικά πρόσθετα, για να κρατούν το νερό υπέρκορο ως προς τα δυσδιάλυτα άλατα χωρίς να δημιουργούνται ιζήματα (αποθέσεις). Στην παρούσα πειραματική διαδικασία δεν χρησιμοποιούνται αντικαθαλατωτικά πρόσθετα (όπως στα πειράματα όπου έγινε μελέτη της απομακρυνσης BrO_3^- από ψυκτικό νερό με χρήση GAC) και ο σχηματισμός τέτοιων αλάτων δεν αποφεύχθηκε. Αυτό φαίνεται από την αύξηση της θολότητας των προφίλ του ψυκτικού νερού που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.5. Η θολότητα προκαλείται από αιωρούμενους μικροκρυστάλλους δυσδιάλυτων αλάτων. Στο Διάγραμμα 12.9 δίνεται η ροφητική ικανότητα της AARM και της CTAC-AARM ως προς τη συγκέντρωση ολικής σκληρότητας και της m-αλκαλικότητας στο ψυκτικό νερό.



Σχήμα 12.9: Ροφητική ικανότητα της AARM και της CTAC-AARM ως προς τη συγκέντρωση ολικής σκληρότητας και της m-αλκαλικότητας στο ψυκτικό νερό (Πηγή: *Megalopoulos & Ochsenkuehn, 2019, Environ Technol*)

Στο Σχήμα 12.9 φαίνεται ότι η τόσο η σκληρότητα όσο και η αλκαλικότητα μεταβάλλονται ελάχιστα καθώς αυξάνει ο αριθμός των κύκλων συμπύκνωσης. Όπως εξηγήθηκε, αυτό σημαίνει ότι το ισοζύγιο της σκληρότητας/αλκαλικότητας είναι ελλειμματικό και άρα δυσδιάλυτα άλατα σχηματίζονται. Το φαινόμενο όμως αυτό δεν φαίνεται να επηρεάζει τις επιδόσεις τόσο της AARM όσο και της CTAC-AARM στο ρόφηση του BrO_3^- .

Θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει ότι τα δυο φαινόμενα που περιγράφονται παραπάνω «δείχνουν» προς δύο διαφορετικές κατευθύνσεις όσον αφορά τη στρατηγική χειρισμού του ψυκτικού νερού. Το πρώτο φαινόμενο «δείχνει» προς την κατεύθυνση χαμηλότερης συμπύκνωσης ενώ το δεύτερο έμμεσα προς την κατεύθυνση της υψηλότερης. Στη πράξη όμως πιθανότατα οι χρήστες δεν θα άφηναν δυσδιάλυτα άλατα να σχηματιστούν.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΡΑΚΤΙΚΗ

13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα γενικά συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την παρούσα εργασία δίνονται επιγραμματικά παρακάτω:

- Μετά την εφαρμογή σχημάτων απολύμανσης με HOBr/OBr^- , η συγκέντρωση του υπολειμματικού βρωμίου, το οποίο είναι η πρόδρομος ουσία του καρκινογόνου βρωμικού ιόντος, μπορεί να μοντελοποιηθεί με αρκετά μεγάλη ακρίβεια ($\text{adjR}^2=0,925$) γνωρίζοντας βασικές λειτουργικές παραμέτρους του σχήματος απολύμανσης (εφαρμοζόμενη δόση Br_2 και χρόνο επαφής νερού/ Br_2) καθώς και βασικές χημικές παραμέτρους του ψυκτικού νερού (οργανικό φορτίο, αγωγιμότητα και θερμοκρασία).
- Η σειρά επίδρασης των μεταβλητών στη πρόβλεψη/μοντελοποίηση της συγκέντρωσης του υπολειμματικού Br_2 είναι: η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου, η δόση του Br_2 , ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία και η αγωγιμότητα του ψυκτικού νερού.
- Η επικύρωση του προτεινόμενου μοντέλου έγινε με τον έλεγχο της προβλεπτικής του ικανότητας για την απαίτηση σε οξειδωτικό μέσο - HOBr/OBr^- (oxidant demand) και κρίθηκε επιτυχής.
- Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα αποτελεσματικό ροφητικό μέσο για την απομάκρυνση του BrO_3^- από το ψυκτικό νερό, καθώς μέσω της ρόφησης/αναγωγής μπορεί να το απομακρύνει αποτελεσματικά, ακόμα και από δύσκολα προφίλ ψυκτικού νερού (ισχυρή παρουσία οργανικού φορτίου, υψηλά pH κλπ). Οι ανασταλτικοί παράγοντες της ρόφησης BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα που μελετήθηκαν είναι οι εξής: pH, Cu^{2+} , αντικαθαλατωτικά πρόσθετα (πολυακρυλικά/φωσφονικά) και υπολειμματικό Br_2 .
- Το εργαλείο σύγκρισης που χρησιμοποιήθηκε για να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση κάθε ανασταλτικού παράγοντα της ρόφησης BrO_3^- από ψυκτικό νερό σε ενεργό άνθρακα, είναι η μέγιστη ροφούμενη ποσότητα BrO_3^- ανα g GAC. Βρέθηκε ότι το pH του ψυκτικού νερού επηρεάζει σημαντικά τη ρόφηση. Από τις προσθήκες που μελετήθηκαν ισχυρότερη επίδραση έχουν τα πολικά μόρια των αντικαθαλατωτικών προσθέτων, ακολουθούμενα από το

Cu^{2+} και το υπολειμματικό Br_2 , για του οποίου την παρουσία πρέπει να σημειωθεί ότι δεν συμβαδίζει με αυτή του αναγωγικού φορτίου.

- Η ρόφηση σε GAC περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Freundlich το οποίο αφορά ετερογενείς ροφήσεις.
- Η ερυθρά ιλύς τόσο μετά την ενεργοποίησή της με οξύ (Acid Activated Red Mud - AARM) όσο και μετά το εμπλουτισμό της με τασιενεργό CetylTrimethylAmmonium Chloride (CTAC - AARM) μπορεί να ροφήσει ανιόντα από το νερό και κατ' επέκταση από το ψυκτικό νερό.
- Η μέγιστη ποσότητα CTAC που μπορεί να «φορτωθεί» στην ενεργοποιημένη με οξύ ερυθρά ιλύ (AARM) είναι 0,037g CTAC/g AARM
- Η CTAC-AARM μπορεί να ροφήσει ~2,5 φορές περισσότερο BrO_3^- ανά g ροφητικού μέσου από την AARM σε pH 3.
- Το pH_{PZC} (pH at point of zero charge) της CTAC-AARM βρέθηκε 9,1 πράγμα που σημαίνει ότι για μεγαλύτερο μέρος του εύρους του pH σε σύγκριση με την AARM που έχει 8,6, φέρει καθαρό θετικό φορτίο και άρα μπορεί να ροφήσει ανιόντα.
- Η ρόφηση BrO_3^- σε CTAC-AARM είναι περισσότερο «ανθεκτική» σε μεταβολές του pH από τη ρόφηση σε AARM.
- Η ρόφηση BrO_3^- σε CTAC-AARM είναι ταχύτερη και αποτελεσματικότερη σε σύγκριση με τη ρόφηση σε AARM. Η διαφορά στην αποτελεσματικότητα εξαρτάται σημαντικά από το pH του νερού.
- Η CTAC-AARM είναι αποτελεσματικότερη στη ρόφηση BrO_3^- από ψυκτικό νερό σε ένα εύρος pH αν και υπάρχουν ενδείξεις ότι η AARM είναι εκλεκτικότερη.
- Όσο αυξάνεται ο αριθμός των κύκλων συμύκνωσης του ψυκτικού νερού, η αποτελεσματικότητα της ρόφησης BrO_3^- τόσο σε AARM όσο και σε CTAC-AARM περιορίζεται λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης ανταγωνιστικών ανιόντων NO_3^- και SO_4^{2-} τα οποία επίσης ροφόνται σε ερυθρά ιλύ.
- Τόσο μετά την ενεργοποίηση με οξύ όσο και μετά τον εμπλουτισμό σε CTAC, η EI είναι λιγότερο αποτελεσματική από τον ενεργό άνθρακα στη ρόφηση του BrO_3^- με βάση την ποσότητα BrO_3^- που μπορεί να ροφηθεί ανα g μέσου. Μετά την ενεργοποίηση με οξύ η ροφητική ικανότητα της EI σε BrO_3^- βρέθηκε 0,059 mg/g AARM, μετά τον εμπλουτισμό με CTAC βρέθηκε 0,143 mg/g

CTAC-AARM ενώ η ροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα σε μορφή κόκκων έχει αναφερθεί 1,9 – 7,2 mg/g GAC (Chen et al, 2012).

13.1. Σημασία των συμπερασμάτων στη βιομηχανική πρακτική

Η ψύξη είναι ίσως η σημαντικότερη βιομηχανική βοηθητική (auxiliary) διεργασία με πολλές και σημαντικές επιδράσεις στο περιβάλλον και ειδικότερα στους φυσικούς αποδέκτες του ψυκτικού νερού. Τόσο το χημικό όσο και το ενεργειακό προφίλ του απομαστευόμενου νερού μπορεί να επηρεάσει άμεσα ευαίσθητα οικοσυστήματα με διάφορους τρόπους:

- Αυξάνοντας τη θερμοκρασία του υδάτινου φυσικού αποδέκτη
- Αλλάζοντας το μικρο-κλίμα λόγω της εκνέφωσης του ψυκτικού νερού
- Τροφοδοτώντας με βαρέα μέταλλα (ως προϊόντα διάβρωσης του εξοπλισμού ή συστατικά βιοκτόνων) τους φυσικούς αποδέκτες
- Τροφοδοτώντας με ουσίες που προκαλούν ευτροφισμό τους φυσικούς αποδέκτες, όπως διάφορες ενώσεις του φωσφόρου ή του αζώτου που χρησιμοποιούνται ως αντικαθαλατωτικά και αντιδιαβρωτικά πρόσθετα.
- Τροφοδοτώντας με επικίνδυνα οργανικά μικροβιοκτόνα μεγάλου χρόνου ημιζωής τους φυσικούς αποδέκτες
- Τροφοδοτώντας τους τέλος με επικίνδυνα παραπροϊόντα απολύμανσης όπως υπολειμματικό χλώριο/βρώμιο, χλωρ/βρωμ-αμίνες, ClO_3^- , BrO_3^- κλπ

Παρ'όλα αυτά η έρευνα για την απομάκρυνση ανιόντων ή ανιοντικών ενώσεων από το ψυκτικό νερό δεν είναι ιδιαίτερα πλούσια και έχει περιοριστεί στην απομάκρυνση των φωσφονικών [Zhou et al, 2014] η οποία όμως απλά μετατρέπει τα φωσφονικά σε άλλες ενώσεις του φωσφόρου και του χλωριόντος [Abdel-Wahab et al, 2005].

Πρέπει να σημειωθεί ότι η βρωμίωση (bromination) ως μέθοδος απολύμανσης του ψυκτικού νερού είναι μια BAT (Best Available Technique) για την Ευρωπαϊκή Ένωση και συστήνεται για την αντιμικροβιακή προστασία των μεγάλων ψυκτικών κυκλωμάτων της βιομηχανίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από το Αμερικανικό EPRI (Electric Power Research Institute). Είναι μια εφαρμογή χαμηλού κόστους

(πολύ φθηνότερη από τα οργανικά μικροβιοκτόνα) και σχετικά ασφαλής όσον αφορά το χρόνο ημιζωής του υπολειμματικού Br_2 . Η πρόβλεψη λοιπόν της συγκέντρωσης αυτού (του υπολειμματικού Br_2) στο ψυκτικό κύκλωμα πριν την εφαρμογή σχήματος βρωμίωσης αποκτά ιδιαίτερη σημασία.

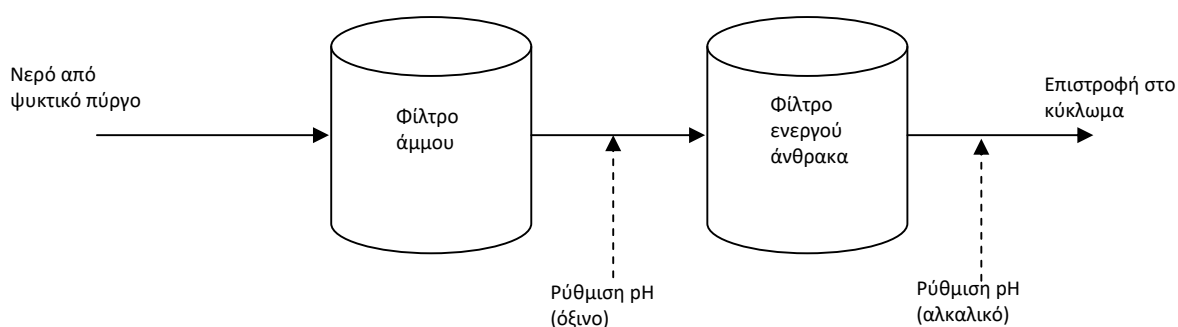
Σημαντικό είναι επίσης ότι το HOBr/OBr^- ως πρόδρομος ουσία του BrO_3^- δεν είναι απαραίτητο να δώσει BrO_3^- μέσα στο κύκλωμα αλλά μπορεί να το κάνει εκτός αυτού στον φυσικό αποδέκτη με πολύ ευνοϊκότερες συνθήκες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η περίπτωση της λίμνης Silverlake της California όπου υπολειμματικό χλώριο κατέληξε σε υδάτινο αποδέκτη με υψηλή φυσική περιεκτικότητα σε Br^- [Bromate in Los Angeles water, 2007 C&EN News]. Το αποτέλεσμα ήταν να καταστραφεί ολοκληρωτικά ο αποδέκτης και το νερό του να διοχετευθεί στον Ειρηνικό σε μια περιοχή μάλιστα που η έλλειψη νερού είναι ένα κεφαλαιώδες ζήτημα.

Από την παρούσα εργασία σχετικά με την πρόβλεψη της συγκέντρωσης του υπολειμματικού βρωμίου συμπεραίνεται ότι η συγκέντρωσή του εξαρτάται στην πραγματικότητα από λίγες και συχνά καταγραφόμενες παραμέτρους της καθημερινής πρακτικής. Το υπολειμματικό Br_2 είναι τόσο λιγότερο όσο και το οργανικό φορτίο του νερού και η δόση που θα εφαρμοστεί. Επίσης είναι λιγότερο όσο λιγότερο συμπυκνωμένο είναι το νερό (χαμηλότερη αγωγιμότητα/χαμηλότερο pH) και όσο μικρότερος είναι ο χρόνος επαφής με το ψυκτικό νερό. Αν υποτεθεί ότι οι χρήστες ενδιαφέρονται να έχουν όσο το δυνατό χαμηλότερες συγκεντρώσεις υπολειμματικού Br_2 στα συστήματά τους, πρέπει να απολυμαίνουν συχνά, νερά όχι ιδιαίτερα επιβαρυνμένα (βλ. συμπυκνωμένα και παραμένοντα) και για όσο το δυνατό λιγότερο χρόνο. Η καμπύλη απαίτησης σε βρώμιο πρέπει να εκπονείται όσο το δυνατό συχνότερα προκειμένου να αποφεύγονται υπερ- ή υπο-δοσολογήσεις του απολυμαντικού. Η υπόλοιπη αβεβαιότητα του μοντέλου μπορεί να αναζητηθεί σε άλλες αναγωγικές ουσίες ουσίες που περιέχει το ψυκτικό νερό, στα διαφορετικά είδη οργανικού φορτίου που περιέχονται και στη αντίδραση των συστατικών του στις μεταβολές και στις προσθήκες που δεν ελήφθησαν υπ' όψη στην παρούσα μελέτη.

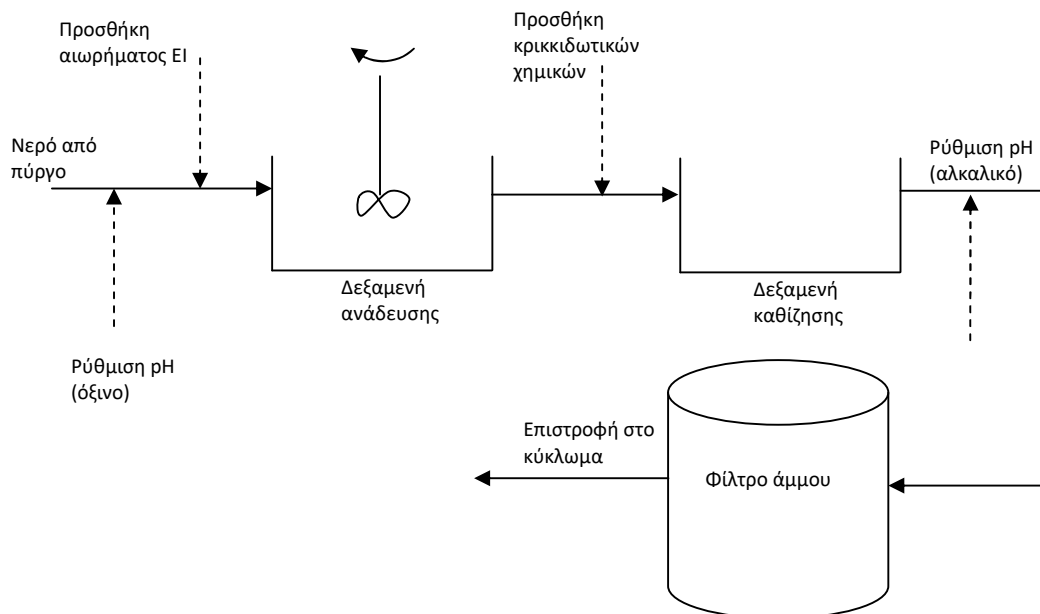
Η ρόφηση BrO_3^- από ψυκτικό νερό είναι ένα πεδίο το οποίο δεν είχε διερευνηθεί στο παρελθόν. Στην παρούσα εργασία αποδείχθηκε ότι η εφαρμογή αυτή είναι δυνατή και παρουσιάζονται επι της ουσίας οι όροι υπο τους οποίους μπορεί να έχει βιομηχανικό

ενδιαφέρον. Σε όλη την πειραματική διαδικασία δεν υπήρξαν ενδείξεις ότι η ερυθρά ιλύς μπορεί σε οποιαδήποτε μορφή της να φανεί αποδοτικότερη του ενεργού άνθρακα. Όμως τα μεγάλα πλεονεκτήματά της είναι το χαμηλό της κόστος και η ευκολία ενεργοποίησής της (απλός βρασμός με οξύ).

Λόγω του χαμηλού pH που ευνοεί τη ρόφηση του BrO_3^- , αυτή απαραίτητως θα πρέπει να λάβει χώρα εκτός του ψυκτικού κυκλώματος προκειμένου να μην τεθεί σε κίνδυνο η ακεραιότητα του εξοπλισμού. Ο σχεδιασμός μια εγκατάστασης απομάκρυνσης BrO_3^- είτε με χρήση ενεργού άνθρακα είτε με χρήση ερυθράς ιλύος θα μπορούσε να έχει τη μορφή μιας «παράπλευρης διήθησης» στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα (Σχήμα 13.1) ή μιας «παράπλευσης καθίζησης» (Σχήμα 13.2) στην περίπτωση της ερυθράς ιλύος, όπου ένα μικρό ποσοστό (2-5%) του ανακυκλοφορούντος νερού υφίσταται απομάκρυνση του BrO_3^- και στη συνέχεια επιστρέφει στο κύκλωμα.



Σχήμα 13.1: Διάταξη παράπλευρης διήθησης με φίλτρα άμμου και ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση BrO_3^- από ψυκτικό νερό



Σχήμα 13.2: Διάταξη παράπλευρης καθίζησης για την απομάκρυνση BrO_3^- από ψυκτικό νερό με χρήση αιωρήματος EI.

13.2. Περιορισμοί της παρούσας εργασίας

Οι βασικοί περιορισμοί της παρούσας εργασίας δίνονται παρακάτω:

- Όλη η πειραματική διαδικασία βασίζεται στην προσομοίωση της συμπύκνωσης που το νερό υφίσταται στον ψυκτικό πύργο, η οποία γίνεται με θέρμανση. Στη πράξη η θέρμανση έχει επιπτώσεις σε πολλές από τις ουσίες του ψυκτικού νερού όπως για παράδειγμα μπορεί να αλλάξει το προφίλ του οργανικού του φορτίου (κάποιοι μικροοργανισμοί δεν επιβιώνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες), μειώνεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής (λόγω της μείωσης της διαλυτότητας του οξυγόνου), περνούν στην αέρια φάση πτητικές ουσίες που πιθανώς υπάρχουν στο πρωτογενές δείγμα κλπ.

- Η προσομοίωση του οργανικού φορτίου έγινε με προσθήκη άλατος νατρίου του χουμικού οξέος. Η πραγματικότητα όμως είναι ότι στο ψυκτικό νερό υπάρχουν πλήθος μικροοργανισμών με διαφορετική συμπεριφορά στο οξειδωτικό Br_2 ο καθένας.
- Η μέθοδος μέτρησης του υπολειμματικού βρωμίου που χρησιμοποιήθηκε (DPD) μετράει ολικό υπολειμματικό βρώμιο (δηλ. HOBr/OBr^- και βρωμαμίνες). Η μέθοδος αυτή και κατά συνέπεια το μοντέλο το οποίο βασίστηκε στη μέτρηση του υπολειμματικού Br_2 μέσω αυτής, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δώσει το δυναμικό (potential) παραγωγής BrO_3^- στην ακραία περίπτωση που η χημική αντίδραση μετατροπής του HOBr/OBr^- προς BrO_3^- λάμβανε χώρα στοιχειομετρικά.
- Το μοντέλο που αναπτύχθηκε δεν σταθμίστηκε ως προς τη συχνότητα που ένας χρήστης «επιζητά» ένα επίπεδο υπολειμματικού βρωμίου 1-1,5mg/L και αντίστοιχα ένα επίπεδο 5-6mg/L. Ως εκ τούτου τα δύο αυτά ενδεχόμενα θεωρήθηκαν ισοβαρή. Αυτό όμως δεν ισχύει στη βιομηχανική εμπειρία καθώς στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων το σκοπούμενο επίπεδο του υπολειμματικού Br_2 δεν ξεπερνάει το 1mg/L. Για τη στάθμιση του δείγματος όμως δεν υπάρχουν στατιστικά δεδομένα.
- Το ψυκτικό νερό είναι ένα εντελώς δυναμικό σύστημα το οποίο επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, ελεγχόμενες και μη από το χρήστη. Τα δείγματα που ελήφθησαν προκειμένου να γίνει όλη η πειραματική δουλειά ήταν πραγματικά δείγματα είτε ψυκτικού είτε συμπληρωματικού νερού, με διαφορετικά προφίλ το καθένα, προερχόμενα από διαφορετικά περιβάλλοντα. Οι συγκρίσεις συνεπώς των αποτελεσμάτων πρέπει να λαμβάνουν υπ' όψιν τους σοβαρά τη διάσταση αυτή.
- Η δόση του BrO_3^- με την οποία τροφοδοτήθηκαν τα διάφορα συνθετικά δείγματα ήταν γενικά σε όλη την εργασία 2mg/L. Σε αυτά τα επίπεδα συγκέντρωσης του BrO_3^- η πλειοψηφία της σχετικής βιβλιογραφίας ερευνά τις ροφήσεις (ισόθερμες καμπύλες), την αντίδραση σε μεταβολές του pH, σε μεταβολές της συγκέντρωσης των ανταγωνιστικών ιόντων κλπ. Δεν είναι όμως μια «πραγματική» συγκέντρωση με την έννοια ότι κάποιος θα ανέμενε

να βρει BrO_3^- σε αυτό το επίπεδο σε κάποιο κύκλωμα. Η αναμενόμενη συγκέντρωση ανέρχεται στο επίπεδο των κάποιων δεκάδων $\mu\text{g/L}$ ($<100\mu\text{g/L}$).

13.3. Προοπτικές για περαιτέρω έρευνα

Όπως έχει πολλές φορές επισημανθεί στα πλαίσια της παρούσας, η παρουσία του BrO_3^- εξαρτάται από πολλούς παράγοντες σε ένα ψυκτικό κύκλωμα όπως η συχνότητα της εφαρμογής του Br_2 , οι καιρικές συνθήκες, η εποχικότητα του ίδιου του οργανικού φορτίου, τον αριθμό των κύκλων συμπύκνωσης που τη μία ή την άλλη στιγμή στοχοθετεί ο χρήστης κλπ. Μια αντιπροσωπευτικότερη «χαρτογράφηση» της παρουσίας του BrO_3^- σε ένα ψυκτικό κύκλωμα θα μπορούσε να γίνει «ωιοθετώντας» ένα σε μια πραγματική εγκατάσταση. Θα μπορούσε να εκπονηθεί ένα συγκεκριμένο πρόγραμμα τροφοδότησης του Br_2 (ή ακόμα και συνεχή προσθήκη του) και δειγματοληψίες για μέτρηση BrO_3^- σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές μετά την εφαρμογή, με παράλληλη καταγραφή των λειτουργικών και των καιρικών συνθηκών καθώς και του χημικού προφίλ του νερού. Με τον τρόπο αυτό ένα στατιστικό μοντέλο πρόβλεψης όχι μόνο θα μπορούσε να προβλέψει την συγκέντρωση του υπολειμματικού Br_2 αλλά και του ίδιου του BrO_3^- . Επίσης έχει δεόντως τονισθεί ότι η «βιοποικιλότητα» ενός ψυκτικού κυκλώματος είναι μεγάλη και άρα στο πραγματικό κύκλωμα πρέπει να γίνει διαχωρισμός (speciation) του οργανικού φορτίου και να διερευνηθεί η συμπεριφορά του κάθε είδους μικροοργανισμού στο Br_2 . Αυτό θα μείωνε τη αβεβαιότητα του μοντέλου που εκπονήθηκε στα πλαίσια της παρούσας.

Η παρούσα δουλειά έδειξε ότι η ερυθρά ιλύς μπορεί να εμπλουτιστεί με σχετικά απλό τρόπο. Μάλιστα ο εμπλουτισμός της με CTAC την έκανε αποτελεσματικότερη στη ρόφηση BrO_3^- αλλά και κάθε άλλου ανιόντος από όλα τα παραδείγματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Η διερεύνηση για το ποια προσθήκη στην ΕΙ (είτε πρόκειται για τασιενεργό ουσία είτε για οποιαδήποτε άλλη) προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η απόμάκρυνση του BrO_3^- είναι ένας ουσιαστικός στόχος.

Η έρευνα για υλικά και διεργασίες οι οποίες θα αύξαναν την εκλεκτικότητα στην απομάκρυνση των βρωμικών είναι επίσης ένας σημαντικός στόχος. Λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης του BrO_3^- σε σύγκριση με τα άλλα ανιόντα του ψυκτικού νερού, ροφητικά μέσα που είναι αρκούντως εκλεκτικά σε αυτό, θα μπορούσαν να

εμπλουτίσουν (εμποτίσουν) τα ίδια υλικά κατασκευής του κυκλώματος και έτσι να μη χρειάζονται οι εγκαταστάσεις για την απομάκρυνση του BrO_3^- που περιγράφονται παραπάνω.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdel-Wahab A, Batchelor B, Schwantes J, An equilibrium model for chloride removal from recycled cooling water using the ultra-high lime with Aluminum process. 2005. *Water Environ Res* 77, 3059-3065.

Adams C, Wang Y, Loftin K, Meyer M, Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. 2002. *J Environ Eng* 128,

Afkhami A, Madrakian T, Bahram M, Simultaneous spectrophotometric determination of iodate and bromate in water samples by the method of mean centering of ratio kinetic profiles. 2005. *J Hazard Mater* B123, 250-255.

Afkhami A, Madrakian T, Zarei AR, Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures based of their reaction with iodide. 2001. *Anal Sci* 17, 1199-1202.

Al Ghamdi AS, Performance analysis of automated control, system for condenser water treatment unit. 2012. *Engineering* 4, 55-67.

Altundogan HS, Altundogan S, Tumen F, Bildik M, Arsenic removal from aqueous solution by adsorption on red mud. 2000. *Waste Manage* 20, 761-767.

American Public Health Association (APHA) (2012) Standard method for the examination of water and wastewater, 22nd edn. APHA, AWWA, WPCF, Washington

Amuda OS, Giwa AA, Bello IA, Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. 2007. *Biochem Eng J* 36, 174-181.

Amy GL, Tan L, Davis MK, The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. 1991. *Wat Res* 25, 191-202.

Ando A, Miwa M, Kajino M, Tatsumi S, Removal of musty-odorous compounds in water and retained in algal cells through water purification processes. 1992. *Water Sci Technol* 25, 299-306.

Antelo JM, Arce F, Campos J, Parajo, M, Kinetic study of the reaction between iodide and N-chloramines. 1996. *Int J Chem Kinet* 28, 391-396.

Antoniou MG, Andersen HR, Evaluation of pretreatments for inhibiting bromate formation during ozonation. 2012. *Envir Technol* 33, 1747-1753

Antoniou MG, Sichel C, Andre K, Andersen HR, Novel pre-treatments to control bromate formation during ozonation. 2017. *J Haz Mat* 323, 452-459.

Ao L, Xia F, Ren Y, Xu J, Shi D, Zhang S, Gu L, He Q, Enhanced nitrate removal by micro-electrolysis using Fe⁰ and surfactant modified activated carbon. 2019. Chem Eng J 357, 180-187.

Awogi T, Murata K, Uejima M, Kuwahara T, Asanami S, Shimono K, Monta T, Induction of micronucleated reticulocytes by potassium bromate and potassium chromate in CD-1 male mice. 1992. Mutat Res 278, 181-185.

Bao ML, Griffini O, Santianni D, Barbieri K, Burrini D, Pantani F, Removal of bromate ion from water using granular activated carbon. 1999. Wat Res 33, 2959-2970.

Beckwith RC, Margerum DW, Kinetics of hypobromous acid disproportionation. 1997. Inorg Chem 36, 3754-3760

Bell FG, Donnelly LJ, Mining and its impact on the environment. 2006. Taylor and Francis, New York.

Bertocchi AF, Ghiani M, Peretti R, Zucca A, Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. 2006. J Hazar Mater 134, 112-119.

Bhatnagar A, Choi Y, Yoon Y, Shin Y, Jeon BH, Kang JW, Bromate removal from water by granular ferric hydroxide (GFH). 2009. J Hazar Mater 170, 134-140.

Bhatnagar A, Sillanpää M, Sorption studies of bromate removal from water by nano-Al₂O₃. 2012. Sep Purif Technol 47, 89-95.

Bleam W, Surface chemistry and adsorption. 2017. Soil and Environmental Chemistry, 2nd Edition, Ch.8, Academic Press.

Brookman RM, McClintock AM, Gagnon GA, A method for the detection of bromate in brackish water. 2011. Aquacult Eng 45, 9-12.

Burkholder JB, Knight G, Orlando JJ, UV absorption spectrum of BrOCl. 2000. J Photochem Photobiol 134, 133-137

Butler R, Ehrenberg S, Godley AR, Lake R, Lytton L, Cartmell E, Remediation of bromate contaminated groundwater in an ex-situ fixed-film bioreactor. 2006. Sci Total Environ 366, 12-20.

Buxton GV, Subhani MS, Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. 1972. J Chem Soc Faraday Trans 68, 947-957.

Carlsson K, Moberg L, Karlberg B, The miniaturisation of the standard method based on the N,N-diethyl-p-phenylene diamine (DPD) reagent for the determination of free or combined chlorine. 1999. *Wat Res* 33, 375-380.

Cengeloglu Y, Kir E, Ersoz M, Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. 2002. *Sep Purif Technol* 28, 81-86.

Cengeloglu Y, Tor A Ersoz M, Arslan G, Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. 2006. *Sep Purif Technol* 51, 374-378.

Cengeloglu Y, Tor A, Arslan G, Ersoz M, Gezgin S, Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. 2007. *J Hazar Mater* 142, 412-417.

Cengeloglu Y, Tor A, Ersoz M, Arslan G, Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. 2006. *Separ Purif Technol* 51, 374-378.

Chen F, Yang Q, Zhong Y, An H, Zhao J, Xie T, Xu Q, Li X, Wang D, Zeng G, Photo-reduction of bromate in drinking water by mettalic Ag and reduced graphene oxide (RGO) jointly enriched BiVO₄ under visible light irradiation. 2016. *Wat Res* 101, 555-563.

Chen JP, Wu S, Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto activated carbon. 2004. *J Colloid Interf Sci* 280, 334-342.

Chen R, Yang Q, Zhong Y, Li X, Liu Y, Li XM, Du WX, Zeng GM, Sorption of trace levels of bromate by macroporous strong base anion exchange resin: Influencing factors, equilibrium isotherms and thermodynamic studies. 2014. *Desalination* 344, 306-312.

Chen S, Fang L, Zhu Q, Li L, Xing Z, Bromate removal by Fe(II) - akageneite (β -FeOOH) modified red mud granule material. 2016. *RCS Adv.* 6, 2857-2862.

Chen WF, Zhang ZY, Li Q, Wang HY, Adsorption of bromate and competition from oxyanions on cationic surfactant-enriched granular activated carbon (GAC). 2012. *Chem Eng J* 203, 319-325.

Chen Y, Yang W, Gao S, Sun C, Li Q, Catalytic reduction of aqueous bromate by a non-noble metal catalyst of CoS₂ hollow spheres in drinking water at room temperature. 2020. *Sep Purif Technol* 251, 117353

Chitrakar R, Makita Y, Sonoda A, Hirotsu T, Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo-montmorillonite. 2011. *Appl Clay Sci* 51, 375-379.

Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, Sakane K, Hirotsu T, Bromate ion exchange properties of crystalline akageneite. 2008. *Ind Eng Chem Res* 48, 2107-2112.

Chiu TY, Lee PY, Wi Afedzi T, Lee J, Anderw- Li KY, Elimination of bromate from water using aluminum beverage cans via catalytic reduction and adsorption. 2018. J Colloid Interf Sci 532, 416-425.

Choi H, Al Abed SR, Agarwal S, Dionysiou DD, Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. 2008. Chem Mater 20, 3649-3655.

Chtirakar R, Makita Y, Sonoda A, Hirotsu T, Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo montmorillonite. 2011. Appl Clay Sci 51, 375-379.

Chtirakar R, Tezuka S, Sonoda A, Sakane K, Hirotsu T, Bromate ion exchange properties of crystalline akageneite. 2008. Ind Eng Chem Res 48, 2107-2112.

Chu W, Gao N, Yin D, Deng Y, Templeton MR, Ozone-Biological activated carbon integrated treatment for removal of precursors of halogenated nitrogenous disinfection by-products. 2012. Chemosphere 86, 1087-1091.

Clark RM, Sivaganesan M, Predicting chlorine residuals in drinking water: second order model. 2002. J Water Resour Plann Manage 128, 152-161.

Clesceri L, Greenberg A, Eaton A, Standard method for the examination of water and wastewater. 1998. AWWA/APHA/ WEF 20th Edition, Washington DC, 2/39-2/42.

Constantinou P, Christodoulou DL, Agapiou A, LC-ESI-MS/MS determination of oxyhalides (chlorate, perchlorate and bromate) in food and water samples, and chlorate on household water treatment devices along with perchlorate in plants. 2019. Chemosphere 235, 757-766.

Cotruvo JA, Keith JD, Bull RJ, Pacey GE, Gordon G, Bromate reduction in simulated gastric juice. 2010. J Am Water Works Ass 102, 77-86

Creed JT, Brockhoff CA, Martin TD, US Environmental Protection Agency Method 321.8. Determination of bromate in drinking waters by ion chromatography inductively coupled plasma - mass spectrometry. 1997. National exposure research laboratory, office of research and development. US Environmental Protection Agency, Cincinnati Ohio 45268

Creed JT, Magnuson ML, Pfaff JD, Brockhoff C, Determination of bromate in drinking waters by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection. 1996. J Chromatogr A 753, 261-267.

Critchley M, Bentham R, The efficacy of biocides and other chemical additives in cooling water systems in the control of amoebae. 2009. J Appl Microbiol 106, 784-789.

Cuppett JD, Duncan SE, Dietrich AM, Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. 2006. Chem Senses 31, 689-697.

- Daifullah AAM, Girgis BS, Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. 1998. *Wat Res* 32, 1169-1177.
- De Angelo AB, George MH, Kilburn SR, Moore TM, Wolf DC, Carcinogenicity of potassium bromate administered in the drinking water to male B6C3F1 mice and F344/N rats. 1998. *Toxicol Pathol* 26, 587-594.
- Dehimi N, Irannajad M, Rezai B, Characterization studies of red mud enrichment process as adsorbent for enhancing ferricyanide removal. 2018. *J Environ Manage* 206, 266-275.
- Dimas DD, Giannopoulou IP, Panias D, Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials. 2009. *Min Proc Ext Met Rev* 30, 211-239.
- Ding L, Li Q, Cui H, Tang R, Xu H, Xie X, Zhai J, Electrocatalytic reduction of bromate ion using a polyaniline-modified electrode: An efficient and green technology for the removal of BrO₃⁻ in aqueous solution. 2010. *Electrochim Acta* 55, 8471-8475.
- Downing LS, Nerenberg R, Kinetics of microbial bromate reduction in a hydrogen oxidizing denitrifying biofilm reactor. 2007. *Biotechnol Bioeng* 98, 543-550.
- Doye I, Duchesne J, Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch leaching tests. 2003. *Appl Geochem* 18, 1197-1213.
- DREW Industrial Division (1994) DREW Principles of Industrial Water Treatment. ASIN: B000NSGF44
- Dubinin MM, Radushkevich LV, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. 1947. *Chem Rev* 60, 235-266.
- El Harti J, Rahali Y, Benmoussa A, Ansar M, Benziane H, Lamsaouri J, Idrissi MO, Draoui M, Zahidi A, Taoufik J, A simple and rapid method for the spectrophotometric determination of bromate in bread. 2011. *J Mater Environ Sci* 2, 71-76.
- Ercag E, Apak R, Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO₂, Al₂O₃ and pig iron. 1999. *J Chem Technol Biotechnol* 70, 241-246.
- European Council of Chemical Manufacturer's Federation (CEFIC), Test Methods for Activated Carbon, Belgium, 1986
- Ewecharoen A, Thiravetyan P, Wendel E, Bertagnolli H, Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. 2009. *J Hazard Mater* 171, 335-339

- Fang J, Fu Y, Shang C, The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system. 2014. *Environ Sci Technol* 48, 1859-1868.
- Fang J, Zhao Q, Fan C, Shan C, Fu Y, Zhang X, Bromate formation from the oxidation of bromide in the UV/Chlorine process with low pressure and medium pressure UV lamps. 2017. *Chemosphere* 183, 582-588.
- Farhadi H, Hashemzadeh F, Rahimi R, Gaffarinejad A, Surfactant free hydrothermal synthesis of mesoporous niobia samples and their photoinduced decomposition of tetraphthalic acid (TPA). 2014. *J Clust Sci* 25, 651-666.
- Faria PCC, Orfao JJM, Pereira MFR, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. 2004. *Wat Res* 38, 2043-2052.
- Farrell S, Joa JF, Pacey GE, Spectrophotometric determination of bromate ions using phenothiazines. 1995. *Anal Chim Acta* 313, 121-129.
- Feng Z, Chen N, Feng C, Fan C, Wang H, Deng Y, Gao Y, Roles of functional groups and irons on bromate removal by FeCl₃ modified porous carbon. 2019. *Appl Surf Sci* 488, 681-687.
- Fortin S, Breault R, Bayer process heat exchangers cleaning efficiency: optimizing the acid dissolution of sodalite scale. 2003. *Engineering Conferences International*, Santa Fe, New Mexico
- Fotsing M, Barbeau B, Prevost M, Low level bromate analysis in drinking water by ion chromatography with optimized suppressed conductivity cell current followed by a post column reaction and UV/Vis detection. 2011. *J Environ Sci Heal A* 46, 420-425.
- Freundlich HMF, Uber die adsorption in loesungen. 1906. *J Phys Chem* 57, 385-470.
- Fuchigami T, Terashima K, Bandow H, Residual chlorine management based on quantitative estimation of chlorine consumption by inner wall surfaces of distribution pipes. 2012. *Wat Sci Tech W-Sup* 12.2, 157-167.
- Fujie K, Shimazu H, Matsuda M, Sugiyama T, Acute cytogenetic effects of potassium bromate on rat bone marrow cells in vivo. 1988. *Mutat Res* 206, 455-458.
- Fujii M, Oikawa K, Saito H, Fukuhara C, Onosaka S, Tanaka K, Metabolism of potassium bromate in rats I. In vivo studies. 1984. *Chemosphere* 13, 1207-1212.
- Furman CS, Margerum DW, Mechanism of chlorine dioxide and chlorate ion formation from the reaction of hypobromous acid and chlorite ion. 1998. *Inorg Chem* 37, 4321-4327

Garau G, Castaldi P, Santona L, Deiana P, Melis P, Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. 2007. *Geoderma* 142, 47-57

Garau G, Silveti M, Deiana S, Deiana P, Castaldi P, Long-term influence of red mud on As mobility and soil physico-chemical and microbial parameters in a polluted sub-acidic soil. 2011. *J Hazard Mater* 185, 1241-1248.

Genc H, Tjell JC, McConchie D, Schuiling O, Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. 2003. *J Colloid Interf Sci* 264, 327-334.

Geyikci F, Kilic E, Coruh S, Elevli S, Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM And ANN. 2012. *Chem Eng J* 183, 53-59.

Gok A, Omastova M, Prokes J, Synthesis and characterization or red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability. 2007. *Eur Polym J* 43, 2471-2480.

Goldstone JV, Pullin MJ, Bertilsson S, Voelker BM, Reactions of hydroxyl radical with humic substances: bleaching , mineralization and production of bioavailable carbon substrates. 2002. *Environ Sci Technol* 36, 364-372.

Gopal K, Tripathy SS, Bersillon JL, Dubey SP, Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. 2007. *J Hazard Mater* 140, 1-6.

Guivar JAR, Sanches EA, Magon CJ, Fernandes EGR, Preparation and characterization of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) - stabilized Fe₃O₄ nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid. 2015. *J Electroanal Chem* 755, 158-166.

Gupta V, Gupta M, Sharma S, Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud - an aluminium industry waste. 2001. *Wat Res* 35, 1125-1134.

Gupta V, Sharma S, Removal of cadmium and zinc from aqueous solution using red mud. 2002. *Environ Sci Technol* 36, 3612-3617.

Gupta VK, Ali I, Saini VK, Removal of Rhodamine B, Fast Green and Methylene Blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. 2004. *Environ Sci Technol* 43, 1740-1747.

Haag WR, Hoigne J, Ozonation of bromide containing waters: Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. 1983. *Environ Sci Technol* 17, 261-267

Halpern J, Kinetics of the dissolution of copper in aqueous ammonia. 1953 *J Electrochem Soc* 100, 421-428.

Han D, Zhao Z, Xu Z, Li Y, Zhang P, Guo X, β -FeOOH-coupled activated carbon prepared by the high temperature impregnation method for bromate removal from water. 2018. J Chem End Data 63, 2243-2251.

Han P, Xia Y, Thiol-functionalized metal organic framework for highly efficient removal of bromate from water. 2018. Journal of Environmental Chemical Engineering 6, 3384-3391.

Harris RK, Thompson TV, Norman PR, Pottage C, Phosphorus-31 NMR studies for adsorption onto activated carbon. 1999. Carbon 37, 1425-1430.

Hatzistavros VS, Koulouridakis PE, Aretaki II, Kallithrakas-Kontos NG, Bromate determination in water after membrane complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis. 2007. Anal Chem 79, 2827-2832.

Hautman DP, Munch DJ, Method 300.1. Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. 1997. National exposure research laboratory office of research and development. US Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio 45268

Hayashi M, Kishi M, Sofuni T, Ishidate M, Micronucleus tests in mice on 39 food additives and eight miscellaneous chemicals. 1988. Food Chem Toxicol 26, 487-500.

Hayashi M, Sutou S, Shimada H, Sato S, Sasaki YF, Wakata A, Difference between intraperitoneal and oral gavage application of the micronucleus test: The 3rd collaborative study by CSGMT/JEMS.MMS. 1989. Mutat Res 223, 329-344.

He H, Yue Q, Su Y, Gao B, Gao Y, Wang J, Yu H, Preparation and mechanism of the sintered bricks from Yellow River silt and red mud. 2012. J Hazard Mater 203-204, 53-61.

Hind AR, Bhargava SK, Grocott SC, The surface chemistry of Bayer process solids: a review. 1999. Colloid Surface A 146, 359-374.

Ho YS, McKay G, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal of various sorbents. 1998. Trans Ichem E 76, 332-340

Ho YS, McKay G, Pseudo second order model for sorption processes. 1999. Process Biochem 34, 461-465.

Hoar TP, Rothwell GP, The potential/pH diagram for a copper-water-ammonia system: its significance in the stress-corrosion cracking of brass in ammoniacal solutions. 1970. Electrochim Acta 15, 1037-1045.

Hou P, Cannon FS, Brown NR, Byrne T, Gu X, Nieto Delgado C, Granular activated carbon anchored with quaternary ammonium/epoxide-forming compounds to enhance perchlorate removal from groundwater. 2013. Carbon 53, 197-207.

Hua Y, Heal KV, Friesl-Hanl W, The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review. 2017. *J Hazard Mater* 325, 17-30.

Huang WJ, Cheng YL, Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate. 2008. *Separ Purif Technol* 59, 101-107.

Huang X, Gao N, Deng Y, Bromate ion formation in dark chlorination and ultraviolet/chlorination processes for bromide containing water. 2008. *J Environ Sci* 20, 246-251.

Huang X, Wang L, Zhou J, Gao N, Photocatalytic decomposition of bromate ion by the UV/P25-graphene processes. 2014. *Wat Res* 57, 1-7.

Hudson LK, Alumina production. 1987. *Production of Alumina and Aluminium*, J. Wiley, 11-46.

Ichihashi K, Teranishi K, Ichimura A, Brominated trihalomethane formation in halogenation of humic acid in the coexistence of hypochlorite and hypobromite anions. 1999. *Wat Res* 33, 477-483.

Ignatowicz K, Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. 2009. *J Hazard Mater* 169, 953-957.

International Organization for Standardization, Water Quality (1985). ISO Standard 7393-2.

Ishidate M, Sofuni T, Yoshikawa K, Hayashi M, Nohmi T, Sawada M, Matsuoka A, Primary mutagenicity screening of food additives currently used in Japan. 1984. *Food Chem Toxicol* 22, 623-636.

Jenner HA, Taylor CJL, Van Donk M, Khalanski M, Chlorination by-products in chlorinated cooling water of some European coastal power stations. 1997. *Mar Environ Res* 43, 279-293.

Kadirvelu K, Kavipryia M, Karthika C, Radhika M, Vennilamani N, Pattabhi S, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. 2003. *Bioresour Technol* 87, 129-132.

Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. 2001. *Bioresour Technol* 76, 63-65.

Kalsen TSA, Karadag BH, Eker RY, Kerti I, Chemical composition simplification of the Seydisehir (Konya, Turkey) alumina plant waste. 2019. *J Sustain Metall* 5, 482-496.

Kasai H, Nishimura S, Kurokawa Y, Hayashi Y, Oral administration of the renal carcinogen potassium bromate, specifically produces 8-hydroxydeoxyguanosine in rat target organ DNA. *Carcinogenesis* 8, 1959-1961.

Kawana K, Nakaoka T, Horiguchi Y, Watanabe S, Toxicological study of potassium bromate. II. Hepatotoxic effects of the potassium bromate and benzo(a)pyrene simultaneous administration in mice. 1991. *Eisei Kagaku* 37, 266-275.

Kedir AJ, Vohra MS, Recent developments in aqueous bromate (BrO_3^-) species treatment using adsorption, reduction and ion exchange processes. 2017. *Desal Wat Treat* 80, 255-267.

Keith JD, Pacey GE, Cotruvo JA, Gordon G, Experimental results from the reaction of bromate ion with synthetic and real gastric juices. 2006. *Toxicology* 221, 225-228

Khan TA, Chaudhry SA, Ali I, Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption on to iron oxide activated red mud from aqueous solution. 2015. *J Mol Liq* 202, 165-175.

Kiristis MJ, Snoeyink VL, Kruithof JC, The reduction of bromate by granular activated carbon. 2000. *Wat Res* 34, 4250-4260.

Kläning UK, Wolff T, Laser flash photolysis of HClO , ClO , HBrO and BrO in aqueous solution. Reactions of Cl and Br atoms. 1985. *Ber Bunsenges Phys Chem* 89, 243-245.

Koby M, Demirbas E, Senturk E, Ince M, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. 2005. *Bioresource Technol* 96, 1518-1521.

Koscielna H, Ren M, Voltammetric determination of trace amounts of bromate in drinking water after pre-concentration on hydrous gamma- Al_2O_3 . 2004. *Cent Eur J Chem* 2, 491-499.

Krasner SW, Glaze WH, Weinberg HS, Daniel AP, Najm NI, Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide. 1993. *J Am Water Works Ass* 85, 73-81.

Kumar A, Kumar S, Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. 2013. *Constr Build Mater* 38, 865-871.

Kumar K, Day RA, Margerum DW, Atom-transfer redox kinetics: general-acid-assisted oxidation of iodide by chloramines and hypochlorite. 1986. *Inorg Chem* 25, 4344-4350.

Kumar K, Margerum DW, Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid. 1987. *Inorg Chem* 26, 2706-2711

Kumar Sahu M, Mandal S, Dash SS, Badhai P, Patel RK, Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud. 2013. J Environ Chem Eng 1, 1315-1324.

Kurata Y, Diwan BA, Ward JM, Lack of renal tumour-initiating activity of a single dose of potassium bromate, a genotoxic renal carcinogen in male F344/NCr rats. 1992. Food Chem Toxicol 30, 251-259.

KURITA Water Industriew (1999) KURITA Handbook of Water Treatment

Kurokawa Y, Aoki S, Matsushima Y, Takamura N, Imazawa T, Hayashi Y, Dose-response studies on the carcinogenicity of potassium bromate in F344 rats after long-term oral administration. 1986. JNCI-J Natl Cancer I 77, 977-982.

Kurokawa Y, Hayashi Y, Maekawa A, Takahashi M, Kokubo T, Odashima S, Carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F344 rats. 1983. JNCI-J Natl Cancer I 71, 965-972.

Kurokawa Y, Maekawa A, Takahashi M, Hayashi Y, Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate - a new renal carcinogen. 1990. Environ Health Persp 98, 309-335.

Kurokawa Y, Takayama S, Konishi Y, Hiasa Y, Asahina S, Takahashi M, Maekawa A, Kayashi Y, Long-term in-vivo carcinogenicity tests of potassium bromate, sodium hypochlorite and sodium chlorite conducted in Japan. 1986. Environ Heal Persp 69, 221-236.

Kutom A, Bazilinski NG, Magana L, Dunea G, Bromate intoxication: Hairdresser's anuria. 1990. Am J Kidney Dis 15, 84-85.

Langmuir I, The costitution and fundamental properties of solids and liquids. 1916. J Am Chem Soc 38, 2221-2295.

Lee MC, Snoeyink VL, Crittenden JC, Activated carbon adsorption of humic subsances. 1981. J Am Water Works Assoc 73, 440-446.

Leggett DJ, Chen NH, Mahadevappa DS, A flow injection method for analysis of residual chlorine by the DPD procedure. 1983. Fresenius Z Anal Chem 315, 47-50.

Lewin M, Avrahami M, The docomposition of Hypochlorite-Hypobromite mixtures in the pH range 7-10. 1955. J Am Chem Soc 77, 4491-4498

Li B, Zhang H, Zhang W, Huang L, Duan J, Hu J, Ying W, Cost effective activated carbon treatment process for removing free chlorine from water. 2009. Asia Pacific Journal of Chemical Engineering. Wiley Online Library

Li D, Ding Y, Li L, Chang Z, Rao Z, Lu L, Removal of hexavalent chromium by using red mud activated with cetytrimethylammonium bromide. 2015. *Environ Technol* 36, 1084-1090.

Li L, Lai X, Xu X, Li J, Yuan P, Feng J, Wei L, Cheng X, Determination of bromate via the chemiluminescence generated in the sulfite and carbon quantum dot system. 2018. *Microchim Acta* 185: 136. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2653-x>

Li X, Xiao W, Liu G, Peng Z, Zhou Q, Qi T, Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reducing sintering. 2009. *T Nonferrous Metal Soc* 19, 1342-1347.

Li Y, Liu C, Luan Z, Peng X, Zhu C, Chen Z, Zhang Z, Fan J, Jia Z, Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. 2006. *J Hazard Mater* 137, 374-383.

Li Z, Kim JK, Chaudhari V, Mayadevi S, Campos LC, Degradation of metaldehyde in water by nanoparticle catalysts and powdered activated carbon. 2017. *Environ Sci Pollut Res* 24, 17861-17873.

Liang W, Couperthwaite SJ, Kaur G, Yan C, Johnstone DW, Millar GJ, Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. 2014. *J Colloid Interf Sci* 423, 158-165.

Lin D, Liang H, Li G, Factors affecting the removal of bromate and bromide in water by nanofiltration. 2020. *Environ Sci Pollut Res* 27, 24693-24699.

Lin KA, Lin CH, Simultaneous reductive and adsorptive removal of bromate from water using acid-washed zero-valent aluminum (ZVAL). 2016. *Chem Eng J* 297, 19-25.

Lin SY, Chen WF, Cheng MT, Li Q, Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption. 2013. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 434, 236-242

Liu A, Gonzales RD, Adsorption/Desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay. 1999. *J Colloid Interf Sci* 218, 225-232

Liu C, Li Y, Luan Z, Chen Z, Zhang Z, Jia Z, Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. 2007. *J Environ Sci* 19, 1166-1170.

Liu C, Von Gunten U, Croue JP, Chlorination of bromide-containing waters: Enhanced bromate formation in the presence of synthetic metal oxides and deposits formed in drinking water distribution systems. 2013. *Wat Res* DOI: 10.1016/j.watres.2013.06.010

Liu C, Von Gunten U, Croue JP, Enhanced bromate formation during chlorination of bromide-containing waters in the presence of CuO: Catalytic disproportionation of hypobromous acid. 2012. *Environ Sci Technol* 46, 11054-11061

Liu G, Wang H, Tang L, Xue M, Zhang C, Liu Q, Yang H, Scale inhibition by a carboxylated terminated double-hydrophilic block copolymer in Industrial recycling water. 2019. J Water Chem technol 41, 73-80.

Liu G, You S, Zhang Y, Huang H, Spanjers H, Conjugated donor-acceptor (D-A) supramolecule catalyst for visible-light-driven photocatalytic removal of bromate in water. 2019. J Colloid Interf Sci 553, 666-673.

Liu G, Zhu Y, Yan Q, Wang H, Wu P, Shen Y, Doekhi-Bennani Y, Tuning electron transfer by crystal facet engineering of BiVO₄ for boosting visible-light driven photocatalytic reduction of bromate. 2021. Sci Total Environ 762, 143086.

Liu J, Yu J, Li D, Zhang Y, Yang M, Reduction of bromate in a biological activated carbon filter under high bulk dissolved oxygen conditions and characterization of bromate-reducing isolates. 2012. Biochem Eng 65, 44-50.

Liu Q, Mergerum DW, Equilibrium and kinetics of bromine chloride hydrolysis. 2001. Environ Sci Technol 35, 1127-1133.

Liu R, Poon C, Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete. 2016. J Clean Prod 112, 384-391.

Liu W, The developing of Red Mud utilization in China. 2015. Bauxite residue valorisation and best practices conference, Leuven 5-7 Oct. 2015

Liu W, Yang J, Xiao B, Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. 2009. J Hazar Mater 161, 474-478.

Liu Y, Naidu R, Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. 2014. Waste Manage 34, 2662-2673.

Lobnig RE, Frankenthal RP, Siconolfi DJ, Sinclair JD, The effect of submicron ammonium sulfate particles on the corrosion of copper. 1993. J Electrochem Soc 140, 1902-1907.

Lykins Benjamin W, Clark MR, Adams JQ, Granular Activated Carbon for controlling THMs. 1998. J Am Water Works Assoc 80, 85-92.

Macalady DI, Carpenter JH, Moore CA, Sunlight-induced bromate formation in chlorinated seawater. 1977. Science 195, 1335-1337

Mack RB, Round up the usual suspects. Potassium bromate poisoning. 1988. N C Med J 49, 243-245.

- Margerum DW, Huff Hartz KE, Role of halogen(I) cation-transfer mechanisms in water chlorination in the presence of bromide ion. 2002. J Environ Monitor 4, 20-26.
- Matsushima Y, Takamura N, Imazawa T, Kurokawa Y, Hayashi Y, Lack of carcinogenicity of potassium bromate after subcutaneous injection to newborn mice and newborn rats. 1986. Sci Rep Res Inst Tohoku Univ Med 33, 22-26.
- Matziaris K, Polatides C, Katsounaros I, Kyriacou G, Electrochemical removal of bromate from drinking water. 2013. Desal Wat Treat 51, 2889-2894.
- Megalopoulos F, Ochsenkuehn-Petropoulou M, Estimation of the residual bromine concentration after disinfection of cooling water by statistical evaluation. 2015. J Environ Sci Heal A 50, 144-150.
- Megalopoulos FA, Ochsenkuehn MT, Bromate removal from water by acid activated and surfactant enriched red mud - the case of cooling water. 2019. Environ Technol <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1619846>
- Megalopoulos FA, Ochsenkuehn-Petropoulou MT, Factors affecting activated carbon's bromate removal ability from concentrated organic load rich cooling water, in the presence of residual bromine. 2017. Desal Wat Treat 70, 269-274.
- Mehta SK, Kumar S, Chaudhary S. Effect of cationic surfactanthead groups on synthesis, growth and agglomeration behavior of ZnS nanoparticles. 2009. Nanoscale Res Lett 4, 1197-1208.
- Merkel F, Evaporative cooling. 1925. Journal of German Engineers 70, 123-128.
- Michalski R, Lyko A, Bromate determination: State of the art. 2013. Crit Rev Anal Chem 43, 100-122
- Mitrakas M, Tzimou-Tsitouridou R, Keramidas V, Interference of humic substances in the spectrophotometric determination of bromate by phenothiazines in natural waters. 1999. Intern J Environ Anal Chem 78, 343-351.
- Moberg L, Karlberg B, An improved N,N-diethyl-p-phenylene diamine (DPD)for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection. 2000. Anal Chim Acta 407, 127-133.
- Morais DFS, Boaventura RAR, Moreira FC, Vilar VJP, Bromate removal from water intended for human consumption by heterogenous photocatalysis: Effect of major dissolved water constituents. 2021. Chemosphere 263, 128111
- Mustapha C, Benamar D, Comparison of the bromate ions removal by nanofiltration membranes made from different polymers at different conditions. 2019. Chem Rev Lett 2, 118-122.

Nadaroglu H, Kalkan E, Demir N, Removal of copper from aqueous solution using red mud. 2010. *Desalination* 251, 90-95.

Nakajima M, Kitazawa M, Oba K, Kitagawa Y, Toyoda Y, Effect of route of administration in the micronucleus test with potassium bromate. 1989. *Mutat Res* 223, 399-402.

Nakano K, Hokann N, Renal changes induced by oral chronic administration of potassium bromate or ferric nitrilotriacetate in Wistar rats. 1989. *Jpn Arch Intern Med* 36, 41-47.

Naushad M, Khan MR, Al Othman ZA, Al Sohaimi I, Rodriguez Reinoso F, Turki MT, Ali R, Removal of BrO_3^- from drinking water samples using newly developed agricultural waste-based activated carbon and its determination by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry. 2015. *Environ Sci Pollut Res* 22, 15853-15865.

Naushad M, Khan MR, Al Othman ZA, Awual RM, Bromate removal from water samples using strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-400: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. 2016. *Desal Wat Treat* 57, 5781-5788.

Ni F, He J, Wang Y, Luan Z, Preparation and characterization of cost-effective red mud/polyaluminium chloride composite coagulant for enhanced phosphate removal from aqueous solutions. 2015. *J Water Process Eng* 6, 158-165.

Nowell LH, Hoigne J, Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths - II. Hydroxyl radical production. 1992. *Wat Res* 26, 599-605.

Ochsenkuehn-Petropoulou M, Hatzilyberis KS, Mendrinou L, Salmas CE, A pilot plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud. 2002. *Ind Chem Res* 41, 5794-5801.

Ochsenkuehn-Petropoulou M, Tsakanika LA, Lymeropoulou T, Ochsenkuehn KM, Hatzilyberis K, Georgiou P, Stergiopoulos C, Serifi O, Tsopelas F, Efficiency of sulfuric acid on selective scandium leachability from bauxite residue. 2018. *Metals* 8, 915-932.

Ochsenkuehn-Petropoulou M, Lyberopoulou T, Ochsenkuehn KM, Parissakis G, Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching. 1996. *Anal Chim Acta* 319, 249-254.

Ochsenkuehn-Petropoulou M, Lyberopoulou T, Parissakis G, Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange /solvent extraction method. 1995. *Anal Chim Acta* 315, 231-237.

Oliveira SM, Segundo MA, Rangel AO, Lima JL, Cerda V, Spectrophotometric determination of bromate in water using multi-syringe flow injection analysis. 2011. *Anal Lett* 44, 284-297.

Ormad MP, Miguel N, Claver A, Matesanz JM, Ovelleiro JL, Pesticides removal in the process of drinking water production. 2008. *Chemosphere* 71, 97-106.

Otowa T, Nojima Y, Miyazaki T, Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. 1997. Carbon 35, 1315-1319.

Palin AT, Current DPD methods for residual halogen compounds and ozone in water. 1975. J Am Wat Works Ass 67, 153-153.

Palin AT, The determination of free and combined chlorine in water by the use of Diethyl-p-phenylene diamine. 1957. J Am Wat Works Ass 49, 873-880.

Parette R, Cannon FS, Weeks K, Removing low ppb level perchlorate, RDX and HMX from groundwater with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) pre-loaded activated carbon. Wat Res 39 (2005) 4683-4692.

Parker WA, Barr JR, Potassium bromate poisoning. 1951. Brit Med J 1, 1363

Pepper R, Couperwaite S, Millar G, Value adding red mud waste: high performance iron oxide adsorbent for removal of fluoride. 2017. J Env Chem Eng 5, 2200-2206.

Perrone TF, PhD Thesis. Purdue University 1999

Pontikes Y, Angelopoulos GN, Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward. 2013. Resourc Conserv Recycl 73, 53-63.

Pontikes Y, Angelopoulos GN, Effect of firing atmosphere and soaking time on heavy clay ceramics with addition of Bayer's process bauxite residue. 2013. Adv Appl Ceram 108, 50-56.

Pontikes Y, Nikolopoulos P, Angelopoulos GN, Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy clay ceramics. 2007. J Eur Ceram Soc 27, 1645-1649.

Pontikes Y, Rathossi C, Nikolopoulos P, Angelopoulos GN, Jayaseelan DD, Lee WE, Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. 2009. Ceram Int 35, 401-407.

Quick CA, Chole RA, Mauer SM, Deafness and renal failure due to potassium bromate poisoning. 1975. Archiv Otolaryngol 101, 494-495.

Ramaseshan R, Sundarrajan S, Liu Y, Barhate RS, Lala NL, Ramakrishna S, Functionalized polymer nanofiber membranes for protection from chemical warfare agents. 2006. Nanotechnology 17, 2947-2953.

Rao Borra C, Pontikes Y, Binnemans K, Van Gerven T, Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). 2015. Miner Eng 76, 20-27.

Ratnamania GM, Vidya Shetty K, Srinikethan G, Removal of remazol brilliant blue dye from dye-contaminated water by adsorption using red mud: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. 2012. Water Air Soil Poll 223, 6187-6199.

Restivo J, Soares OSGP, Ofrao JJM, Perreiera MFR, Catalytic reduction of bromate over monometallic catalysts on different powder and structured supports. 2017. Chem Eng J 309, 197-205.

Restivo J, Soares OSGP, Orfao JJM, Pereira MFR, Bimetallic activated carbon supported catalysts for the hydrogen reduction of bromate in water. 2015. Catal Today 249, 213-219.

Restivo J, Soares OSGP, Orfao JJM, Pereira MFR, Metal assessment for the catalytic reduction of bromate in water under hydrogen. 2015. Chem Eng J 263, 119-126.

Romele L, Achilli M, Spectrophotometric determination of low levels of bromate in drinking water after reaction with fuchsin. 1996. Analyst 123, 291-294.

Sagehashi M, Shiraishi K, Fujita H, Fujii T, Sakoda A, Adsorptive ozonation of 2-methylisoborneol in natural water with preventing bromate formation. 2005. Wat Res 39, 3900-3908.

Sai K, Hayashi M, Takagi A, Hasegawa R, Sofuni T, Kurokawa Y, Effects of antioxidants on induction of micronuclei in rat peripheral blood reticulocytes by potassium bromate. 1992. Mutat Res Fund Mol M 269, 113-118.

Samouhos M, Taxiarchou M, Tsakiridis PE, Potiriadis K, Greek "red mud" residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process. 2013. J Hazard Mater 254-255, 193-205.

Santona L, Castaldi P, Melis P, Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. 2006. J Hazard Mater 136, 324-329.

Sedlak DL, Von Gunten U, The chlorine dilemma. 2011. Science 331, 42-43.

Sedzimir J, Bujanska M, The corrosion of copper in copper (II) - ammonium sulphate solutions: the influences of ammonia concentration, of temperature and of the substitution of sulphates by carbonates. 1980. Corros Sci 20, 1029-1040.

Seegert GL, Brooks AS, Dechlorination of water for fish culture: Comparison of the activated carbon, sulfite reduction and photochemical methods. 1978. J Fish Res Board Can 35, 88-92.

Shawwa AR, Smith DW, Segoo DC, Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated carbon petroleum coke. 2001. *Wat Res* 35, 745-749.

Shen W, Lin F, Jiang X, Li H, Ai Z, Zhang L, Efficient removal of bromate with core shell Fe@Fe₂O₃ nanowires. 2017. *Chem Eng J* 308, 880-888.

Shirzad-Siboni M, Jafari SJ, Giahi o, Kim I, Lee SM, Yang JK, Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. 2014. *J Ind Eng Chem* 20, 1432-1437.

Sibei L, Yang Q, Zhong Y, Chen F, Xie T, Yao F, Sun J, Jiang C, Li X, Zeng G, Adsorptive bromate removal from aqueous solution by commercial strongly basic resin impregnated with hydrated ferric oxide (HFO): Kinetics and equilibrium studies. 2016. *J Chem Eng Data* 61, 1305-1312.

Siddiqui M, Amy G, Ozekin K, Zhai W, Westerhoff P, Alternative strategies for removing bromate. 1994. *J Am Water Works Ass*

Siddiqui M, Zhai W, Amy G, Mysore C, Bromate ion removal by activated carbon. 1996. *Wat Res* 30, 1651-1660.

Sidrak YL, Control of counter current washing operation in alumina production; classical and optimal solutions. 1996. *Control Eng Pract* 4, 331-339.

Sollo FW, Larson TE, McGurk FF, Colorimetric methods for bromine. 1971. *Environ Sci Technol* 4, 240-246.

Speit G, Haupter S, Schutz P, Kreis P, Comparative evaluation of the genotoxic properties of potassium bromate and potassium superoxide in V79 Chinese hamster cells. 1999. *Mutat Res - Gen Tox En* 439, 213-221.

Summers RN, Guise NR, Smirk DD, Summers KJ, Bauxite residue (red mud) improves pasture growth on sandy soils in western Australia. 1996. *Aust J Soil Res* 34, 569-581.

Sun J, Zhang J, Fu H, Wan H, Wan Y, Qu X, Xu Z, Yin D, Zheng S, Enriched catalytic hydrogenation reduction of bromate on Pd catalyst supported on GeO₂ enriched SBA-15 prepared by strong electrostatic adsorption. 2018. *Appl Catal B-Environ* 229, 32-40.

Symons JM, Zheng MCH, Technical note: does hydroxyl radical oxidize bromide to bromate? 1997. *J Am Water Works Assoc* 89, 106-109.

Tamiji T, Nezamzadeh-Ejhiieh A, Sensitive voltammetric determination of bromate by using ion-exchange property of a Sn(II)-clinoptilolite-modified carbon paste electrode. 2019. *J Solid State Electr* 23, 143-157.

Tamura H, Goto K, Yotsuyanagi T, Nagayama N, Spectrophotometric determination of Iron (II) with 1,10-Phenanthroline in the presence of large amounts of Iron(III). 1973. *Talanta* 21, 314-318.

Tanaka K, Oikawa K, Fukuhara C, Saito H, Onosaka S, Min KS, Fujii M, Metabolism of potassium bromate in rats II. In vitro studies. 1984. *Chemosphere* 13, 1213-1219.

Temkin MJ, Pyzhev V, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. 1940. *Acta Physicochem, URSS* 12, 217-256.

Thangamuthu R, Wu YC, Chen SM, Silicomolybdate-Incorporated-Glutaraldehyde-Cross-Linked Poly-L-Lysine Film Modified Glassy Carbon Electrode as Amperometric Sensor for Bromate Determination. 2009. *Electroanalysis* 21, 1655-1658.

The Chlorine Institute, Bromate in sodium hypochlorite solutions. A progress report. 1999. Chlorine Institute. Washington DC

Tor A, Cengeloglu Y, Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. 2006. *J Hazard Mater* 138, 409-415.

Tor A, Danaoglu N, Arslan G, Cengeloglu Y, Removal of fluoride from water by using granular red mud: batch and column studies. 2009. *J Hazard Mater* 164, 271-278.

Tseng HH, Su JG, Liang C, Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous adsorption/dechlorination of trichloroethylene. 2011. *J Hazard Mater* 192, 500-506.

Tsoboushi M, Mitsushio H, Yamasaki N, Determination of cationic surfactants by two-phase titration. 1981. *Anal Chem* 53, 1959-1961.

Tsyganok AI, Otsuka K, Selective dechlorination of chlorinated phenoxy herbicides in aqueous medium by electrocatalytic reduction over palladium loaded carbon felt. 1999. *Appl Catal B-Environ* 23, 15-26.

Tuan DD, Yang H, Huy NN, Kwon E, Khiem TC, You S, Lee J, Lin KYA, Enhanced reduction of bromate in water by 2-dimensional porous Co_3O_4 via catalytic hydrogenation. 2021. *J Environ Chem Eng* 9, 105809.

Uhl W, Hartmann C, Disinfection by-products and microbial contamination in the treatment of pool water with granular activated carbon. 2005. *Water Sci Technol* 52, 71-76.

Ujaczki E, Feigl V, Farkas E, Vaszita E, Gruiz K, Molnar M, Red mud as acidic sandy soil ameliorant: a microcosm incubation study. 2016. *J Chem Technol Biotechnol* 91, 1596-1606.

Uyak V, Yavuz S, Toroz I, Ozaydin S, Genceli EA, Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. 2007. *Desalination* 216, 334-344

Vaclavikova M, Misaelides P, Gallios G, Jakabsky S, Hredzak S, Removal of cadmium, zinc, copper and lead by red mud, an iron oxides containing hydrometallurgical waste. 2005. *Stud Surf Sci Catal* 155, 517-525.

Van Staden JF, Mulaudzi LV, Stefan RI, Spectrophotometric determination of bromate by sequential injection analysis. 2004. *Talanta* 64, 1196-1202.

Vellanki BP, Batchelor B, Abdel-Wahb A, Advanced reduction processes: A new class of treatment processes. 2013. *Environ Eng Sci* 30, DOI: 10.1089/ees.2012.0273

Von Gunten U, Bruchet A, Costentin E, Bromate formation in advanced oxidation process. 1996. *J Am Water Works Assoc* 88, 53-65.

Von Gunten U, Oliveras Y, Advanced oxidation of bromide-containing waters; bromate formation mechanisms. 1998. *Environ Sci Technol* 32, 63-70.

Von Gunten U, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. 2003. *Wat Res* 37, 1443-1467.

Wagner HP, Pepich BV, Hautman DP, Munch DJ, Eliminating the chlorite interference in US Environmental Protection Agency Method 317.0 permits analysis of trace bromate levels in all drinking water matrices. 2000. *J Chromatogr A* 882 309-319.

Wagner HP, Pepich BV, Hautman DP, Munch DJ, US Environmental Protection Agency Method.326.0 a new method for monitoring inorganic oxyhalides and optimization of the post-column derivatization for the selective determination of trace levels of bromate. 2002. *J Chromatogr A* 956, 93-101.

Wang F, Zhang K, Wang N, Muhammad N, Wu S, Zhu Y, Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography-Ion Chromatography System for the Simultaneous Determination of Vanillin, Ethyl Vanillin, and Inorganic Anions in Food Samples. 2018. *Food Anal Method* 11, 243-250.

Wang L, Nicoson JS, Hartz K, Fransisco JS, Margerum DW, Bromite ion catalysis of the disproportionation of chlorine dioxide with nucleophile assistance of electron-transfer reactions between ClO₂ and BrO₂ in basic solution. 2002. *Inorg Chem* 41, 108-113

Wang L, Zhang J, Liu J, He H, Yang M, Yu J, Ma Z, Jiang F, Removal of bromate ion using powdered activated carbon . 2010. *J Environ Sci* 22, 1846-1853.

Wang P, Liu PY, Physical and chemical properties of sintering red mud and Bayer red mud and implications for beneficial utilization. 2012. *Materials* 5, 1800-1810.

Wang Q, Snyder S, Kim J, Choi H, Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis characterization and reactivity. 2009. Environ Sci Technol 43, 3292-3299.

Watts MJ, Linden KG, Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. 2007. Wat Res 41, 2871-2878.

Weinberg HS, Delcomyn CA, Unnam V, Bromate in chlorinated drinking waters: Occurrence and implications for future regulation. 2003. Environ Sci Technol 37, 3104-3110

Westerhoff P, Reduction of nitrate, bromate and chlorate by zero valent iron (Fe^0). 2003. J Environ Eng 129, 10-16.

Wolf GW, Kaiser L, Final report sodium bromate: Short term reproductive and development toxicity study when administered to Sprague Dawley rats in the drinking water. Submitted to National Toxicology Program, National Institute of Environmental Health Science, National Institutes of Health, Research Triangle Park, NC (NTP/NIEHS No. NOI-ES-15323).

Wu Z, Fang J, Xiang Y, Shang C, Li X, Meng F, Yang X, Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: kinetics and transformation pathways. 2016. Wat Res 104, 272-282.

Xiao Q, Yu S, Li L, Wang T, Liao X, Ye Y, An overview of advanced reduction processes from bromate removal from drinking water: Reducing agents, activation methods, applications and mechanisms. 2017. J Haz Mat 324, 230-240.

Xiao Q, Yu S, Reduction of bromate from drinking water by sulfite/ferric ion systems: Efficacy and mechanisms. 2021. J Hazard Mater 418, 125940.

Xie L, Shang C, Role of humic acid and quinone model compounds in bromate reduction by zerovalent iron. 2005. Environ Sci Technol 39, 1092-1100.

Xie L, Shang C, The effects of operational parameters and common anions on the reactivity of zero-valent iron in bromate reduction. 2007. Chemosphere 66, 1652-1659.

Xie L, Shang C, Zhou Q, Effect of Fe(III) on the bromate reduction by humic substances in aqueous solution. 2008. J Environ Sci 20, 257-261.

Xu C, Shi J, Zhou W, Gao B, Yue Q, Wang X, Bromate removal from aqueous solutions by nano crystalline akageneite ($\beta\text{-FeOOH}$)-coated quartz sand. 2012. Chem Eng J 187, 63-68.

Xu C, Wang X, Lin S, Zhu L, Chen Y, Enhanced removal efficiency of bromate from aqueous solutions by nano-scale zero valent iron immobilized on activated carbon. 2014. Desal Wat Treat, 1-10.

Xu J, Gao N, Zhao D, An N, Li L, Xiao J, Bromate reduction and reaction – enhanced perchlorate adsorption by FeCl₃ – impregnated granular activated carbon. 2019. *Wat Res* 149, 149-158.

Xu J, Gao N, Zhao D, An N, Li L, Xiao J, Bromate reduction and reaction-enhanced perchlorate adsorption by FeCl₃-impregnated granular activated carbon. 2019. *Wat Res* 149, 149-158.

Xu Z, Han D, Li Y, Zhang P, You L, Zhao Z, High removal performance of a magnetic FPA90-Cl anion resin for bromate and coexisting precursors: kinetics, thermodynamics and equilibrium studies. 2018. *Environ Sci Pollut Res* 25, 18001-18014.

Yadanaparathi SKR, Graybill D, Von Wandruszka R, Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium and lead from contaminated waters. 2009. *J Hazard Mater* 171, 1-15.

Yang J, Cao L, Guo R, Jia J, Permeable reactive barrier of surface hydrophobic granular activated carbon coupled with elemental iron for the removal of 2,4-dichlorophenol in water. 2010. *J Hazard Mater* 184, 782-787.

Yang Y, Ding Q, Wen D, Yang M, Wang Y, Liu N, Zhang X, Bromate removal from aqueous solution with novel flower-like Mg-Al-layered double hydroxides. 2018. *Environ Sci Pollut Res* 25, 27503-27513.

Yao F, Yang Q, Sun J, Chen F, Zhong Y, Yin H, He L, Tao Z, Pi Z, Wang D, Li X, Electrochemical reduction of bromate using noble metal-free nanoscale zero-valent iron immobilized activated carbon fiber electrode. 2020. *Chem Eng J* 389, 123588

Yao F, Yang Q, Yan M, Li X, Chen F, Zhong Y, Yin H, Chen S, Fu J, Wang D, Li X, Synergistic adsorption and electrocatalytic reduction of bromate by Pd/N-doped loofah sponge-derived biochar electrode. 2020. *J Hazard Mater* 386, 121651.

Yokota A, Kubota H, Komiya S, Sato K, Akiyama H, Koshiishi I, Sensitive and simple determination of bromate in foods disinfected with hypochlorite reagents using high performance liquid chromatography with post-column derivatization, 2012. *J Chromatogr A* 1262, 219-222.

Zhang H, Deng R, Wang H, Kong Z, Dai D, Jing Z, Jiang W, Hou Y, Reduction of bromate from water by zero valent iron immobilized on functional polypropylene. 2016. *Chem Eng J* 292, 190-198.

Zhang T, Chen W, Ma J, Qiang Z, Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide containing water. 2008. *Wat Res* 42, 3651-3658.

Zhang Z, Luo Y, Guo Y, Shi W, Wang W, Zhang B, Zhang R, Bao X, Wu S, Cui F, Pd and Pt nanoparticles supported on the mesoporous silica molecular sieve SBA-15 with enhanced activity and stability in catalytic bromate reduction. 2018. *Chem Eng J* 344, 114-123.

Zhao Y, Wang J, Luan Z, Peng X, Liang Z, Shi L, Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. 2009. J Hazard Mater 165, 1193-1999.

Zhong Y, Li X, Yang Q, Wang D, Yao F, Li X, Zhao J, Xu Q, Zhang C, Zeng G, Complete bromate and nitrate reduction using hydrogen as the sole electron donor in a rotating biofilm electrode reactor. 2016. J Hazard Mater 307, 82-90.

Zhong Y, Yang Q, Fu G, Xu Y, Cheng Y, Chen C, Xiang R, Wen T, Li X, Zeng G, Denitrifying microbial community with the ability to bromate reduction in a rotating biofilm-electrode reactor. 2018. J Hazard Mater 342, 150-157.

Zhong Y, Yang Q, Luo K, Wu X, Li X, Liu Y, Tang W, Zeng G, Peng B, Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides prepared by ultrasound -assisted co-precipitation method for the reduction of bromate. 2013. J Hazard Mater 250-251, 345-353.

Zhou Z, Qiao W, Lin Y, Shen X, Hu D, Zhang J, Jiang LM, Wang L, Phosphonate removal from discharged circulating cooling water using iron-carbon micro-electrolysis. 2014. Water Sci Technol 70, 524-532.

Zhu D, Chun T, Pan J, He Z, Recovery of iron from high iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt. 2012. J Iron Steel Res Int 19, 1-5.

Zouboulis AI, Kydros KA, Use of red mud for toxic metals removal: The case of nickel. 1993. J Chem Technol Biotechnol 58, 95-101.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| Σχήμα | | Σελίδα |
|-------|---|--------|
| 2.1 | Ισορροπία των $[\text{Br}^-]$, $[\text{HOBr}]$ και $[\text{BrO}_3^-]$ σε διάφορα pH σε συνάρτηση με το χρόνο | 14 |
| 2.2 | Κινητική του συστήματος HOCl/Br | 21 |
| 2.3 | Αποσύνθεση HOBr (A) και δημιουργία BrO_3^- (B) υπό την παρουσία CuO | 26 |
| 2.4 | Συγκέντρωση BrO_3^- σε συνάρτηση με την ένταση της UV ακτινοβολίας σε διάφορα pH. | 30 |
| 4.1 | Ποσότητα από διάφορα τασιενεργά υλικά που μπορεί να «φορτωθεί» σε ενεργό άνθρακα σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος εμπλουτισμού | 48 |
| 4.2 | Μεταβολή του pH_{PZC} σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τασιενεργού που φορτώνεται ανά g GAC | 48 |
| 5.1 | Ισοζύγιο θερμότητας νερού-αέρα εντός του ψυκτικού πύργου | 63 |
| 7.1 | Η ισορροπίες HOCl/OCl^- και HOBr/OBr^- για το εύρος των τιμών του pH | 79 |
| 8.1 | Τυπικό χρωματογράφημα με χρήση του συστήματος Ion Pac AS9-HC/AG9-HC σε πόσιμο νερό στο οποίο έχουν προστεθεί $5\mu\text{g}/\text{L}$ BrO_3^- | 96 |
| 8.2 | Χρωματογράφημα ψυκτικού νερού με σύστημα στηλών Ion Pac AS9-HC/AG9-HC | 96 |
| 8.3 | Το φάσμα απορρόφησης του κοκκινωπού χρώματος του Würster Dye | 102 |
| 8.4 | Χρωματογράφημα σε νερό υψηλού βαθμού ιονισμού και συγκέντρωση $5\mu\text{g}/\text{L}$ σε BrO_3^- με τη μέθοδο 300.1 του EPA | 106 |
| 8.5 | Παράδειγμα προσδιορισμού pH_{PZC} | 111 |
| 10.1 | Καμπύλες απαίτησης σε βρώμιο για τα συνθετικά δείγματα ψυκτικού νερού 1 και 2 του Πίνακα 10.1 για χρόνο επαφής 90min | 138 |
| 10.2 | Πραγματική vs Εκτιμώμενη προσθήκη Br_2 για να επιτευχθεί συγκέντρωση υπολειμματικού βρωμίου $3\text{mg}/\text{L}$ για καθένα από τα συνθετικά δείγματα του Πίνακα 10.1 | 140 |
| 11.1 | Ρόφηση BrO_3^- από διάφορους ενεργούς άνθρακες | 144 |

| | | |
|------|--|-----|
| 11.2 | Γραφική αναπαράσταση της προσέγγισης των μοντέλων ισοθέρμων | 149 |
| 11.3 | Προσαρμογή μοντέλου ισόθερμης ρόφησης Freundlich στα πειραματικά δεδομένα για τα Συνθετικά Δείγματα του Πίνακα 11.1 | 151 |
| 11.4 | Συγκέντρωση ελεύθερου BrO_3^- ως προς την ποσότητα GAC (Norit 1240W) ανά συνθετικό δείγμα του Πίνακα 11.1 – Επίδραση του pH | 154 |
| 11.5 | Συγκέντρωση ελεύθερου BrO_3^- ως προς την ποσότητα GAC (Norit 1240W) ανά συνθετικό δείγμα του Πίνακα 11.1 – Επίδραση του Cu^{2+} | 155 |
| 11.6 | Συγκέντρωση ελεύθερου BrO_3^- ως προς την ποσότητα GAC (Norit 1240W) ανά συνθετικό δείγμα του Πίνακα 11.1 – Επίδραση του PA/NMPA | 157 |
| 11.7 | Συγκέντρωση ελεύθερου BrO_3^- ως προς την ποσότητα GAC (Norit 1240W) ανά συνθετικό δείγμα του Πίνακα 11.1 – Επίδραση του υπολειμματικού Br_2 | 159 |
| 12.1 | Ποσοστό απομάκρυνσης BrO_3^- από υπερκάθαρο νερό σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε CTAC του διαλύματος εμπλουτισμού της AARM | 166 |
| 12.2 | IR φάσματα του CTAC και της ερυθράς ιλύος, της AARM και της CTAC-AARM | 168 |
| 12.3 | Ροφητική ικανότητα της EI, της AARM και της CTAC-AARM σε συνάρτηση με το pH | 171 |
| 12.4 | Ρόφηση BrO_3^- από υπερκάθαρο νερό σε AARM και CTAC-AARM σε συνάρτηση προς το χρόνο επαφής | 173 |
| 12.5 | Μοντέλο Langmuir για τη ρόφηση BrO_3^- σε AARM | 179 |
| 12.6 | Μοντέλο Langmuir για τη ρόφηση BrO_3^- σε CTAC-AARM | 179 |
| 12.7 | Ρόφηση του BrO_3^- από ψυκτικό νερό με χρήση AARM και CTAC-AARM | 182 |
| 12.8 | Ροφητική ικανότητα της AARM και της CTAC-AARM ως προς τη συγκέντρωση των ανταγωνιστικών ανιόντων NO_3^- και SO_4^{2-} στο ψυκτικό νερό | 185 |
| 12.9 | Ροφητική ικανότητα της AARM και της CTAC-AARM ως προς τη συγκέντρωση ολικής σκληρότητας και της m-αλκαλικότητας στο ψυκτικό νερό | 186 |

| | | |
|------|--|-----|
| 13.1 | Διάταξη παράπλευρης διήθησης με φίλτρα άμμου και ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση BrO_3^- από ψυκτικό νερό | 192 |
| 13.2 | Διάταξη παράπλευρης καθίζησης για την απομάκρυνση BrO_3^- από ψυκτικό νερό με χρήση αιωρήματος EI. | 193 |

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

| Πίνακας | | Σελίδα |
|---------|--|--------|
| 2.1 | Αποδόμηση του HOCl υπό την παρουσία Br ⁻ | 19 |
| 2.2 | Αναλυτικός μηχανισμός οξείδωσης του HOBr/OBr ⁻ | 29 |
| 3.1 | Μέθοδοι προσδιορισμού BrO ₃ ⁻ με ιοντική χρωματογραφία | 32 |
| 3.2 | Μέθοδοι προσδιορισμού BrO ₃ ⁻ με ιοντική χρωματογραφία συζευγμένη με ICP-MS | 34 |
| 3.3 | Μέθοδοι προσδιορισμού BrO ₃ ⁻ με ιοντική χρωματογραφία με παραγοντοποίηση συζευγμένη με φασματοφωτομετρία | 38 |
| 3.4 | Μέθοδοι προσδιορισμού BrO ₃ ⁻ με φασματοφωτομετρία υπεριώδους/ορατού (UV/Vis) σε διάφορους τύπους νερού | 40 |
| 4.1 | Χημική σύσταση Ερυθράς Ιλύος | 50 |
| 7.1 | Συνήθη προβλήματα που προκαλεί η ποιότητα του βιομηχανικού νερού στον εξοπλισμό | 72 |
| 8.1 | Χαρακτηριστικά μεγέθη του ρυθμιστή pH 716 DMS Titrino του Οίκου Metrohm AG | 90 |
| 8.2 | Στοιχεία πλήρωσης του συστήματος στήλης/προ-στήλης Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC | 95 |
| 8.3 | Λειτουργικές παράμετροι του συστήματος στήλης/προ-στήλης Ion Pac® AS9-HC/AG9-HC | 95 |
| 8.4 | Χαρακτηριστικά απόδοσης της μεθόδου προσδιορισμού ολικού Br ₂ σε φασματοφωτόμετρο HACH DR4000 | 103 |
| 8.5 | Λειτουργικές συνθήκες ιοντικής χρωματογραφίας που αφορούν στο πρότυπο χρωματογράφημα της μεθόδου 300.1 της EPA | 107 |
| 9.1 | Χημικό προφίλ συμπληρωματικού νερού από βιομηχανία παραγωγής ενέργειας | 113 |
| 9.2 | Χαρακτηριστικά αξιολογούμενων ενεργών ανθράκων | 116 |
| 9.3 | Χημικό προφίλ ψυκτικού νερού από βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλου για τον έλεγχο ρόφησης των BrO ₃ ⁻ από ενεργούς άνθρακες | 117 |
| 9.4 | Χημικό προφίλ ψυκτικού νερού από βιομηχανία παραγωγής τροφίμων | 121 |

| | | |
|------|--|-----|
| 9.5 | Χημικό προφίλ ψυκτικού νερού διαφορετικών κύκλων συμπύκνωσης | 122 |
| 9.6 | Σύσταση ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία της με οξύ και εμπλουτισμό με CTAC | 122 |
| 10.1 | Οριακές τιμές της Ηλ. Αγωγιμότητας, του Οργανικού φορτίου και της Θερμοκρασίας για τα συνθετικά δείγματα που μελετήθηκαν στην εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό | 126 |
| 10.2 | Σύνολο μετρήσεων υπολειμματικού βρωμίου για τα συνθετικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό | 128 |
| 10.3 | Εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και αναφορά ANOVA στα δεδομένα του Πίνακα 10.2 | 132 |
| 10.4 | Πορεία του προσαρμοσμένου R^2 μέχρι την τελική του τιμή με την σταδιακή ενσωμάτωση όλων των ανεξάρτητων μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό | 134 |
| 10.5 | Εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης με συμπερίληψη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανεξαρτήτων μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση του υπολειμματικού βρωμίου στο ψυκτικό νερό και αναφορά ANOVA | 136 |
| 10.6 | Εξισώσεις καμπυλών απαίτησης σε βρώμιο των συνθετικών δειγμάτων ψυκτικού νερού του Πίνακα 10.1 | 139 |
| 11.1 | Προφίλ συνθετικών δειγμάτων ψυκτικού νερού που παρασκευάστηκαν για τη μελέτη της ροφητικής ικανότητας του GAC Norit 1240W | 146 |
| 11.2 | Γενικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιηθέντων μοντέλων ρόφησης | 147 |
| 11.3 | Υπολογιστική προσέγγιση μοντέλων ισοθέρμων στα πειραματικά δεδομένα ρόφησης BrO_3^- σε ενεργό άνθρακα GAC (Norit 1240W) για το Συνθετικό Δείγμα #1 του Πίνακα 11.1 | 149 |
| 11.4 | Ροφητικά μοντέλα που περιγράφουν καλύτερα την ρόφηση του BrO_3^- από διάφορα νερά και σε διάφορα μέσα | 150 |
| 11.5 | Μέγιστη ποσότητα BrO_3^- που μπορεί να ροφηθεί ανα g GAC για τα Συνθετικά Δείγματα του Πίνακα 11.1 | 161 |

| | | |
|------|---|-----|
| 11.6 | Ροφητική ικανότητα εκφρασμένη μέσω της παραμέτρου q_m ($\text{mg BrO}_3^-/\text{g GAC}$) για διαφόρους τύπους ενεργού άνθρακα και διάφορους τύπους νερού | 163 |
| 12.1 | Μέγιστη ροφημένη ποσότητα CTAC σε AARM και ενεργό άνθρακα | 166 |
| 12.2 | Εξισώσεις και παράμετροι μοντέλων κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης | 174 |
| 12.3 | R^2 και οι σταθερές αντίδρασης για το (ψεύδο)πρώτης και (ψευδο)δεύτερης τάξης μοντέλο κινητικής που περιγράφουν τη ρόφηση BrO_3^- από AARM και CTAC-AARM | 175 |
| 12.4 | Μοντέλα κινητικής που περιγράφουν καλύτερα τη ρόφηση του BrO_3^- σε διάφορα μέσα. | 176 |
| 12.5 | Μοντέλα ισοθέρμων που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της ρόφησης του BrO_3^- σε AARM και CTAC-AARM | 178 |
| 12.6 | Τιμή της παραμέτρου q_m που αφορά ένα πλήθος ροφητικών μέσων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη ρόφηση του BrO_3^- από νερό | 180 |
| 12.7 | Ρυθμός πτώσης ποσοστού απομάκρυνσης BrO_3^- από ψυκτικό νερό σε σχέση με τους κύκλους συμπύκνωσης | 183 |
| 12.8 | Απομάκρυνση BrO_3^- από ψυκτικό νερό με GAC (Norit 1240W), AARM και CTAC-AARM | 184 |

ΣΑΡΑΝΤΗΣ – ΦΟΙΒΟΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΥΛΟΣ

Συριανού 4, 114 74 Αθήνα | 6944 187361 | fmegalopoulos@texne.gr

Εκπαίδευση

Donald Bren School of Environmental Science and Management, University of California, Santa Barbara | *Μεταπτυχιακές σπουδές (MSc) “Environmental Science and Management”* (3,71/4) | 2000-2002

Πολυτεχνείο Κρήτης | *Πτυχίο Μηχανικού Παραγωγής και Διοίκησης* (7,87/10) | 1996 – 2000

Επαγγελματική Εμπειρία

TEXNE A.E. (Τεχνολογία & Χημεία του Νερού A.E.)

Πρόεδρος του Διοικητικού Συμβουλίου & Διευθύνων Σύμβουλος | 1.2008 - Σήμερα

Στρατηγικός και επιχειρησιακός σχεδιασμός | Ανάπτυξη νέων εφαρμογών | Υποβολή προσφορών σε δημόσιους διαγωνισμούς | Συνεργασία με οίκους παραγωγής ειδικών χημικών προϊόντων (specialties) και εξοπλισμού του εξωτερικού

Διευθύνων Σύμβουλος | 4.2006 – 12.2007

Υλοποίηση μετατροπής, της προσωπική επιχείρησης «Δρ. Α. Μεγαλόπουλος, Τεχνολογία & Χημεία του Νερού» σε ανώνυμη εταιρία υπό την ονομασία TEXNE AE | Υπεύθυνος πιστοποίησης εταιρίας με πρότυπο ποιότητας ISO 9001 | Έρευνα αγοράς για διάφορες γεωγραφικές περιφέρειες της ελληνικής επικράτειας | Υλοποίηση συστήματος ελέγχου αποθεμάτων και δικτύου τροφοδοσίας



Τεχνικός Σύμβουλος | 4.2004 – 3.2006

Υλοποίηση αριθμού τεχνικών έργων ως επικεφαλής μηχανικού ανά την ελληνική επικράτεια σε όλο το φάσμα της επεξεργασίας του νερού (πόσιμοι, βιομηχανικοί και απονέρον) | Ψηφιοποίηση τεχνικού αρχείου εταιρίας «Δρ. Α. Μεγαλόπουλος, Τεχνολογία & Χημεία του ΝΕρού»

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά


Megalopoulos F, Ochsenkuehn-Petropoulou M. Bromate removal from water by acid activated and surfactant enriched red mud - the case of cooling water. 2019. *Environmental Technology* 41:28, 3756-3766.

Megalopoulos F, Ochsenkuehn-Petropoulou M. Factors affecting activated carbon's bromate removal ability from concentrated organic load rich cooling water, in the presence of residual bromine. 2017. *Desalination and Water Treatment* 70, 269-274.

Megalopoulos F, Ochsenkuehn-Petropoulou M. Estimation of the residual bromine concentration after disinfection of cooling water by statistical evaluation. 2015. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 50, 144-150

Συμμετοχή σε διεθνή & εθνικά συνέδρια

Διεθνές Συνέδριο «3rd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference (BR2020)» που πραγματοποιήθηκε διαδικτυακά στις 29/9 – 1/10 του 2020. Έλαβε χώρα παρουσίαση της εργασίας «Acid activated and CTAC enriched red mud as bromate adsorber from water», F.A. Megalopoulos, LA V. Tsakanika and M. T. Ochsenkuehn-Petropoulou (Conf. Proceed. p.p. 113-118)



10^ο Διεθνές Συνέδριο «IMA 2017 – 10th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications» που πραγματοποιήθηκε στο Ηράκλειο στις 17-21 Σεπτεμβρίου 2017. Έλαβε χώρα παρουσίαση της Εργασίας «Bromate removal from water using surfactant modified red mud» F. Megalopoulos and M. Ochsenkuehn-Petropoulou (MO20, p.93)

9^ο Διεθνές Συνέδριο «IMA 2015 – 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications» που πραγματοποιήθηκε στην Καλαμάτα στις 20-24 Σεπτεμβρίου 2015. Έλαβε χώρα παρουσίαση της Εργασίας «Influence of elevated pH and strong organic load presence on granular activated carbon's bromated removal ability» F. Megalopoulos and M. Ochsenkuehn-Petropoulou (TH06)

Διεθνές Συνέδριο IWA Balkan Young Water Professionals που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη στις 10-12 Μαΐου 2015. Έλαβε χώρα παρουσίαση της Εργασίας «Bromate removal from industrial cooling water with the use of granular activated carbon» F. Megalopoulos and M. Ochsenkuehn-Petropoulou.

8^ο Διεθνές Συνέδριο «IMA 2013 – 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications» που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη στις 15-19 Σεπτεμβρίου 2013. Έλαβε χώρα παρουσίαση της Εργασίας «Spectrophotometrical determination of trace levels of bromate in bromine processed cooling water» F. Megalopoulos and M. Ochsenkuehn-Petropoulou (p3-20)

9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής που πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα στις 23-25 Μαΐου 2013. Αναρτήθηκε ανακοίνωση (poster) με τίτλο «Ανάπτυξη μοντέλου για τον προσδιορισμό του υπολειμματικού βρωμίου κατά την απολύμανση ψυκτικού νερού». Φοίβος Α. Μεγαλόπουλος και Μαρία Θ. Όξενκιουν-Πετροπούλου (EN0201).

8^ο Διεθνές Συνέδριο «Aegean Analytical Chemistry Days» που πραγματοποιήθηκε στη Σμύρνη της Τουρκίας στις 16-20 Σεπτεμβρίου 2012. Αναρτήθηκε ανακοίνωση (poster) με τίτλο «Bromine demand of cooling water: Patterns by which chemical and operational parameters are affecting it». F. Megalopoulos and M Ochsenkuehn-Petropoulou (p2-52)

Ειδικές Γνώσεις

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά (Άριστη γνώση)

Γερμανικά (Πολύ καλή γνώση - Zertifikat -Deutsch als Fremdsprache)

Γαλλικά (Καλή γνώση - Certificat de Langue Francaise)