

ΑΝΑΓΩΓΗ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Π.Ν. Πέτση, Β.Χ. Σαρασίδης*, Κ.Β. Πλάκας, Α.Ι. Καράμπελας

Εργαστήριο Φυσικών Πόρων & Εναλλακτικών Μορφών Ενέργειας, Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, 57001, Θέρμη, Θεσσαλονίκη
(*sarasidis@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η αναγωγή των νιτρικών ιόντων στο νερό με τη βοήθεια φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα μεμβράνης (ΦΑΜ) χρησιμοποιώντας αιώρημα TiO_2 ως καταλύτη, ακτινοβολία UV-A, μεμβράνη υπερδιήθησης (Ultrafiltration-UF) και οργανικά οξέα ως θυσιαζόμενα αναγωγικά μέσα. Με στόχο τη βελτιστοποίηση των σχετικών οξειδοαναγωγικών δράσεων, δοκιμάστηκαν τρία διαφορετικά οργανικά οξέα (χουμικό οξύ, οξικό οξύ και μυρμηγκικό οξύ) ενώ για το οργανικό οξύ με τη βέλτιστη απόδοση αναγωγής των νιτρικών (μυρμηγκικό οξύ) μελετήθηκε η επίδραση του λόγου της μοριακής συγκέντρωσης των οργανικών ως προς τα νιτρικά ιόντα, της συγκέντρωσης του καταλύτη και της ισχύος της UV-A ακτινοβολίας ανά μονάδα όγκου τόσο στο ρυθμό αναγωγής των νιτρικών όσο και στο ρυθμό οξείδωσης των οργανικών. Επίσης, υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα της διεργασίας αναγωγής των νιτρικών ως προς αέριο άζωτο. Μεταξύ των τριών οξέων, η οξείδωση του μυρμηγκικού οξέος συνοδεύτηκε από καλύτερη απομάκρυνση/αναγωγή των νιτρικών. Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη βελτίωσε την αναγωγική δράση του συστήματος μέχρι όμως μίας ορισμένης τιμής (0.5 g/L), πέρα από την οποία η απόδοση μειώθηκε. Όσον αφορά την ισχύ της ακτινοβολίας η μείωση από τα 4.7 στα 3.5 W/L φάνηκε να ευνοεί την απομάκρυνση των νιτρικών αλλά όχι απαραίτητα την εκλεκτική αναγωγή ως προς άζωτο, με την τελευταία να ευνοείται σε μεγαλύτερες τιμές ισχύος ακτινοβολίας UV-A. Στις συνθήκες βέλτιστης αναγωγής των νιτρικών ως προς αέριο άζωτο (>90%), ήτοι μοριακό λόγο συγκεντρώσεων οξύ/νιτρικά 21.6, συγκέντρωση καταλύτη 0.75 g/L και ισχύ ακτινοβολίας 4.7 W/L, η απόδοση απομάκρυνσης των νιτρικών και του ολικού οργανικού άνθρακα έφτασε μετά από 5 ώρες επεξεργασίας περίπου στο 37% και 99%, αντίστοιχα. Η συμπεριφορά της μεμβράνης κρίνεται πολύ ικανοποιητική, καθώς πετυχαίνει πλήρη κατακράτηση των σωματιδίων καταλύτη, χωρίς εμφάνιση φαινομένων αναντίστρεπτης ρύπανσης.

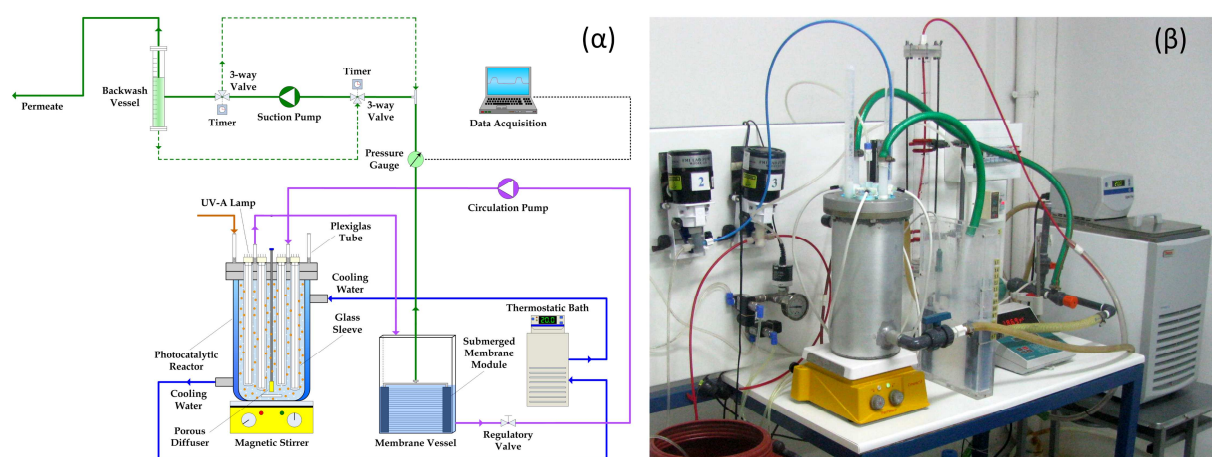
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα καθώς και των επιφανειακών υδάτων από νιτρικά ιόντα (NO_3^-) είναι ένα σοβαρό πρόβλημα διεθνώς, το οποίο οφείλεται κυρίως στην εκτεταμένη χρήση αζωτούχων λιπασμάτων και σε εντατικές γεωργικές δραστηριότητες^[1]. Τα νιτρικά στα επιφανειακά νερά προκαλούν προβλήματα ευτροφισμού, ενώ παράλληλα είναι γνωστή η ιδιαίτερα επιβλαβής επίδρασή τους στην ανθρώπινη υγεία^[2]. Υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης νιτρικών στον ανθρώπινο οργανισμό μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες όπως καρκίνο στο γαστρικό σύστημα, μεθαιμογλοβιναίμια, λέμφωμα non Hodgkins^[3]. Για το λόγο αυτό, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει ορίσει ως μέγιστο επιτρεπτό όριο νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό τα 50 mg NO_3^- /L. Διάφορες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση των νιτρικών από το νερό, οι οποίες βασίζονται σε διεργασίες φυσικές (διήθηση με μεμβράνες, ιοντοεναλλαγή κ.α.), βιολογικές (απονιτροποίηση με ετερότροφα βακτήρια), χημικές (απονιτροποίηση παρουσία μετάλλων) και ηλεκτροχημικές (ηλεκτροκροκίδωση, ηλεκτροδιάλυση). Αν και η βιολογική απονιτροποίηση είναι σαφώς η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την απομάκρυνση των νιτρικών σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, η εφαρμογή της αφορά κυρίως υγρά απόβλητα και αστικά λύματα (όχι για επεξεργασία πόσιμου νερού) ενώ για εγκαταστάσεις μικρότερης

κλίμακας θεωρείται μια αρκετά δαπανηρή διεργασία^[2]. Η αναγωγή των νιτρικών με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι μια σχετικά νέα προσέγγιση που δεν έχει μελετηθεί επαρκώς. Στη φωτοκατάλυση, μια πηγή φωτός χρησιμοποιείται για τη διέγερση του καταλύτη και με τον τρόπο αυτό, η επιφάνεια του προάγει μια σειρά από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις^[2]. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από τη λειτουργία ενός εργαστηριακού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα μεμβράνης (ΦΑΜ) με σκοπό την αναγωγή-απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από υπόγεια και επιφανειακά νερά, καθώς και από ρεύματα υγρών αποβλήτων όταν συνυπάρχουν ή προστίθενται σε αυτά οργανικές ενώσεις.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ο ΦΑΜ ο οποίος σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο εργαστήριο ΕΦΕΜ/ΕΚΕΤΑ. Αποτελείται κυρίως από ένα μεταλλικό δοχείο ενεργού όγκου 2.3 L και από ένα δοχείο Plexiglas® ενεργού όγκου 1.7 L. Στο εσωτερικό του δοχείου από αλουμίνιο έχουν προσαρμοστεί κατάλληλα 4 λάμπες UV-A ακτινοβολίας, οι οποίες τοποθετούνται μέσα σε 4 κυλινδρικά περιβλήματα από χαλαζιακό γυαλί (Quartz). Το δοχείο έχει διπλά τοιχώματα, και με τη βοήθεια ενός θερμοστατούμενου λουτρού εξασφαλίζεται σταθερή θερμοκρασία 20°C καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Στο δοχείο Plexiglas® βρίσκεται εμβαπτισμένο ένα στοιχείο μεμβρανών UF συνολικής επιφάνειας 0.133 m². Η αναρρόφηση του διηθήματος, το οποίο συλλέγεται στο δοχείο του διηθήματος, γίνεται με τη βοήθεια μιας αντλίας θετικής εκτοπίσεως με σταθερή ανηγμένη ροή διηθήματος (Flux), περίπου 15 L/(m²·h). Ένα κατάλληλο σύστημα αυτοματισμού, αποτελούμενο από δύο τρίοδες βάνες και έναν χρονοδιακόπτη, επιτρέπει την περιοδική πλύση των μεμβρανών με το διηθήμα, με αντίστροφη της ροής σε ελεγχόμενα, τόσο σε συχνότητα όσο και σε διάρκεια, χρονικά διαστήματα. Με το πρωτόκολλο καθαρισμού μεμβρανών που επιλέχθηκε γίνεται 1 min πλύσης κάθε 9 min αναρρόφησης. Ένας μεταδότης πίεσης που βρίσκεται στο ρεύμα διηθήματος, συνδέεται με υπολογιστή και μια κάρτα μνήμης, έτσι ώστε να μετρά και να καταγράφει τις τιμές της διαμεμβρανικής πίεσης (Transmembrane Pressure-TMP), η οποία αποτελεί και ένδειξη της ρύπανσης των μεμβρανών. Μια φυγοκεντρική αντλία εξασφαλίζει την ανακυκλοφορία του αιωρήματος του καταλύτη, μεταξύ του μεταλλικού δοχείου και του δοχείου των μεμβρανών, με ρυθμό ροής περίπου 16 L/min. Ο συνολικός ενεργός όγκος του ΦΑΜ είναι 4 L κι η μέγιστη συνολική ισχύς της UV-A ακτινοβολίας στο σύστημα είναι 18.1 W.



Σχήμα 1. (α) Σχηματικό διάγραμμα και (β) φωτογραφία του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα σε λειτουργία.

Στα πειράματα της παρούσας εργασίας ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε διοξειδίο του τιτανίου (TiO₂ Aeroxide® P-25, Evonik) υπό μορφή αιωρήματος. Το συγκεκριμένο υλικό αποτελείται από ένα μίγμα με αναλογία 75% ανατάση και 25% ρουτίλιο, έχει μέσο αρχικό μέγεθος σωματιδίων 21 nm, ενεργή επιφάνεια ~50 m²/g και σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζει την τάση να δημιουργεί συσσωματώματα μεγέθους ~1-10 μm, κάτι που εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως για

παράδειγμα η τιμή του pH στο διάλυμα^[4]. Ως πηγή νιτρικών χρησιμοποιήθηκε νιτρικό νάτριο καθαρότητας > 99% (NaNO₃, Fluka), ενώ για την παρασκευή των διαλυμάτων των θυσιαζόμενων αναγωγικών μέσων χρησιμοποιήθηκαν πυκνά διαλύματα οργανικών οξέων, όπως χουμικό (Humic Acid-HA, Sigma-Aldrich), οξικό (Acetic Acid-AA, C₂H₄O₂, 99.8% κ.β., Merck) και μυρμηκικό (Formic Acid-FA, HCOOH, 98% κ.ο., Panreac). Όλα τα παραπάνω αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς καμία προεπεξεργασία. Το νερό τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις εργαστηριακές δοκιμές ήταν απιονισμένο (DI) (pH 5.5-5.8, ηλεκτρική αγωγιμότητα < 5 μS/cm και συγκέντρωση TOC < 0.05 mg/L). Μεμβράνες υπερδιήθησης κοίλων ινών (PURON®, KOCH Membrane Systems) από φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) με ονομαστικό μέγεθος πόρων 0.03 μm και εξωτερική διάμετρο 2.6 mm χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του στοιχείου των μεμβρανών. Ως πηγή φωτός υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A επιλέχθηκαν 4 ειδικές λάμπες μαύρου φωτός (Actinic BL PL-L 24 W, Philips) χαμηλής πίεσης, με ονομαστική ισχύ 24 W που εκπέμπουν σε μήκος κύματος 365 nm. Η μέτρηση της έντασης της UV-A ακτινοβολίας των λαμπών ελεγχόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα με τη βοήθεια ενός φορητού ραδιομέτρου (RM-12, Dr. Gröbel) και ενός UV-A αισθητήρα που προσαρμόζεται πάνω σε αυτό. Οι τιμές pH των διαλυμάτων μετρήθηκαν με κατάλληλο ηλεκτρόδιο σε ψηφιακό πολύ-όργανο (InoLab 750, WTW). Οι συγκεντρώσεις συγκέντρωση των νιτρικών (NO_2^-), νιτρικών (NO_3^-) και των αμμωνιακών (NH_4^+) ιόντων στα υγρά δείγματα μετρήθηκαν φασματοφωτομετρικά σύμφωνα με κατάλληλες χρωματομετρικές μεθόδους (Nitrate Test Spectroquant, Ammonium Test Spectroquant και APHA 4500-NO₃B, Merck). Η μεταβολή στις συγκεντρώσεις των οργανικών οξέων αποτιμήθηκε με μετρήσεις των αντίστοιχων συγκεντρώσεων ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon-TOC) με τη βοήθεια ενός αναλυτή TOC (TOC-L CSH/CSN, Shimadzu) ο οποίος ήταν συζευγμένος με μονάδα ολικού αζώτου (TNM-L) για την ταυτόχρονη μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου (Total Nitrogen-TN). Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής. Αρχικά, παρασκευάζεται ένα διάλυμα NO₃⁻ επιθυμητής συγκέντρωσης, στο οποίο προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα οργανικού οξέος. Το διάλυμα αυτό αναδεύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα για 2 h. Για την προετοιμασία του αιωρήματος του TiO₂, κατάλληλη ποσότητα διαλύεται με DI σε ογκομετρική φιάλη που τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 1 h, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ικανοποιητική διασπορά. Στη συνέχεια, το διάλυμα NO₃⁻ οργανικού οξέος και το αιώρημα του TiO₂ μεταφέρονται στον αντιδραστήρα, αναμιγνύονται και αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 4 L. Έπειτα, αφήνονται να ανακυκλοφορήσουν μεταξύ του δοχείου των λαμπών και του δοχείου των μεμβρανών για περίπου 30 min χωρίς την εφαρμογή UV-A ακτινοβολίας, ούτως ώστε να επιτευχθεί πλήρης ομοιογένεια του μίγματος. Το χρονικό αυτό διάστημα βρέθηκε ότι ήταν αρκετό για την ολοκλήρωση της προσρόφησης των NO₃⁻ και του οργανικού οξέος επάνω στην επιφάνεια του TiO₂ (στάδιο προσρόφησης). Αμέσως μετά, ανάβουν οι λάμπες και το πείραμα ξεκινάει (χρόνος t=0). Δείγματα συλλέγονται σε τακτά χρονικά διαστήματα ανάλογα με την εξέλιξη του πειράματος. Η συνολική διάρκεια των πειραμάτων είναι 5 ώρες. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα βασικότερα πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν στον ΦΑΜ.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Προκαταρκτικά πειράματα αναφοράς πραγματοποιήθηκαν με FA και AA, μελετώντας την επίδραση των φαινομένων προσρόφησης και φωτόλυσης ξεχωριστά στην απομάκρυνση των NO₃⁻. Αρχικά, μελετήθηκε η προσρόφηση των νιτρικών μόνο στο σύστημα (τοιχώματα δοχείων, γυάλινα περιβλήματα, μεμβράνες, κτλ.) απουσία φωτός και καταλύτη, ενώ στη συνέχεια μελετήθηκε και επάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση των NO₃⁻ είναι κατά 11-14% μεγαλύτερη στην περίπτωση του AA. Η φωτόλυση των νιτρικών και των οξέων πραγματοποιήθηκε απουσία καταλύτη με τη μέγιστη δυνατή τιμή ισχύος ακτινοβολίας UV-A ανά μονάδα όγκου υγρού (P_R). Για τα οργανικά οξέα, η φωτόλυση του AA και του FA ήταν 9 και 13%, αντίστοιχα, ενώ για τα NO₃⁻ το ποσοστό κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα, μεταξύ 13-15% και στις

δύο περιπτώσεις. Το τελευταίο είναι μάλλον αναμενόμενο, καθώς τα νιτρικά φωτολύονται στα 270-330nm, δίνοντας μέγιστη κορυφή κοντά στα 300nm^[2], αρκετά χαμηλότερα από το μήκος κύματος που εκπέμπουν οι λάμπες UV-A (365nm).

Πίνακας 1. Σύνοψη κυριότερων πειραματικών συνθηκών και αποτελεσμάτων.

Πείραμα No	Οργανικό Οξύ	[NO ₃] _ο (mg/L)	[OO] _ο (mg/L)	[TOC] _ο (mg/L)	pH _ο	Αναλογία OO/NO ₃	[TiO ₂] (mg/L)	P _R (W/L)	Απομάκρ. NO ₃ (%)	Απομάκρ. TOC (%)
1	FA	200	800	212.4	2.8	5.4	0.50	4.7	39.1	97.8
2	FA	100	800	191.5	3.1	10.8	0.50	4.7	32.5	99.0
3	FA	50	800	202.4	2.8	21.6	0.50	4.7	55.0	96.8
4	FA	50	800	226.0	2.8	21.6	0.25	4.7	34.1	93.9
5	FA	50	800	209.6	2.7	21.6	0.75	4.7	36.8	99.3
6	FA	50	800	220.7	2.8	21.6	0.50	3.5	60.3	84.8
7	FA	50	800	221.9	2.9	21.6	0.50	2.3	52.1	61.7
8	FA	50	400	111.8	2.8	10.8	0.50	2.3	32.9	95.5
9	AA	100	400	149.1	3.9	4.1	0.50	4.7	22.7	36.2
10	HA	100	10	3.02	6.8	0.1 ¹	0.50	4.7	18.2	90.2

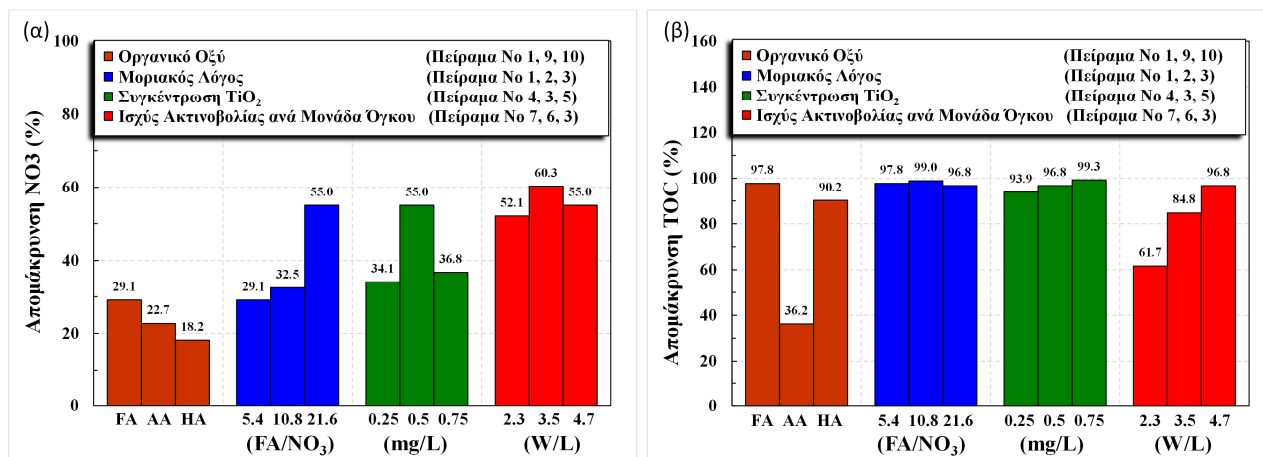
OO: Οργανικό Οξύ, ¹ αναλογία συγκεντρώσεων

Ακολούθησε μια σειρά πειραμάτων φωτοκαταλυτικής αναγωγής νιτρικών παρουσία οργανικών οξέων, εξετάζοντας την επίδραση του είδους του οργανικού οξέος (OO) ως θυσιαζόμενου αναγωγικού μέσου, του λόγου των μοριακών συγκεντρώσεων OO/NO₃⁻, της συγκέντρωσης του TiO₂ και της ισχύος P_R, στην % απομάκρυνση τόσο των NO₃⁻ όσο και του TOC. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Μεταξύ των τριών οργανικών οξέων που δοκιμάστηκαν, το FA δείχνει ότι είναι περισσότερο αποτελεσματικό για την αναγωγή των NO₃⁻, σημειώνοντας ποσοστά απομάκρυνσης από 30 έως 60% μετά από 5 ώρες επεξεργασίας. Για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, τα ποσοστά αναγωγής ήταν 39% για το FA, 23% για το AA και μόλις 18% για το HA (Σχήμα 2α). Τα εν λόγω αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα διότι η οξειδωση του FA παράγει ρίζες διοξειδίου του άνθρακα (·CO₂), οι οποίες έχουν ισχυρή αναγωγική δράση με αποτέλεσμα την ενίσχυση της απόδοσης. Τα χαμηλά ποσοστά στις δυο τελευταίες περιπτώσεις οφείλονται στην μάλλον βραδεία κινητική της αντίδρασης οξειδωσης του AA και στο σχετικά μεγάλο μέγεθος του μορίου των HA. Σύμφωνα με τη θεωρία, όσο πιο μικρό είναι το μόριο του οξέος, τόσο πιο εύκολα επικάθεται στις σπές που δημιουργούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, εμποδίζοντας με τον τρόπο αυτό τον επανασυνδυασμό των ζευγών σπών-ηλεκτρονίων, χρησιμοποιώντας έτσι τα ηλεκτρόνια για την αναγωγή των νιτρικών. Εξάλλου, το ουδέτερο pH (6.8) του διαλύματος με την προσθήκη HA λειτουργεί αρνητικά, καθώς σε αυτή την τιμή το TiO₂ είναι αρνητικά φορτισμένο λόγω ισοηλεκτρικού σημείου (pH_{pzc}=5.8), με αποτέλεσμα την ηλεκτροστατική άπωση των ανιόντων (NO₃⁻). Στα πειράματα με FA, ο λόγος των μοριακών συγκεντρώσεων FA/NO₃⁻ φαίνεται ότι έχει σημαντική θετική επίδραση στο ποσοστό απομάκρυνσης των NO₃⁻. Μάλιστα, ο διπλασιασμός του λόγου από 10.8 σε 21.6 συνεπάγεται αύξηση από 32.5 σε 55% (Σχήμα 2α). Έχει βρεθεί ότι κατά την αντίδραση μετατροπής των NO₃⁻ σε αέριο άζωτο, 1 mole NO₃ στοιχειομετρικά απαιτεί 8 mole FA^[5]. Συνεπώς, στην περίπτωση που ο μοριακός λόγος είναι 5.4, η συγκέντρωση του FA δεν επαρκεί για την αναγωγή, γεγονός που δικαιολογεί το μικρό ποσοστό αναγωγής των NO₃⁻. Για μοριακό λόγο 10.8, παρόλο που το FA θεωρητικά βρίσκεται σε περίσσεια, η συγκέντρωση του δεν είναι αρκετή για την πλήρη αναγωγή των NO₃⁻, αφού μέρος αυτού καταναλώνεται στην αναγωγή άλλων ενδιάμεσων προϊόντων, όπως τα NO₂ ως προς NH₄ ή αέριο άζωτο. Όσον αφορά στην % απομάκρυνση TOC και το ρυθμό οξειδωσης του FA, ο μοριακός λόγος δε φαίνεται να διαδραματίζει κανένα ρόλο καθώς η απόδοση παραμένει σταθερά πάνω από 97% (Σχήμα 2β).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2α, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του καταλύτη από 0.25 g/L σε 0.5 g/L οδήγησε σε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης από 34.1 σε 55%. Η περαιτέρω αύξηση στα 0.75 g/L είχε αρνητική επίδραση, οδηγώντας σχεδόν στα ίδια επίπεδα με εκείνα των 0.25 g/L (36.8%), που ενδεχομένως οφείλεται στα φαινόμενα σκέδασης της UV-A ακτινοβολίας. Καμία

σημαντική επίδραση κι αυτής της παραμέτρου δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση της % οξειδωσης του FA.

Αν και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα παράλληλα μέσα στο σύστημα του ΦΑΜ, η ισχύς της ακτινοβολίας P_R φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο την οξείδωση του οξέος και λιγότερο την αναγωγή των NO_3^- . Σύμφωνα με το Σχήμα 2β, η P_R επιδρά σημαντικά στο ρυθμό οξείδωσης του FA. Συγκεκριμένα, όταν η τιμή διπλασιάστηκε από 2.3 σε 4.7 W/L, η απομάκρυνση του TOC βελτιώθηκε κατά 35%. Αντίθετα, η επίδρασή της στην απομάκρυνση των NO_3^- ήταν λιγότερο σημαντική, και κυμάνθηκε μεταξύ 52 και 60% (Σχήμα 2α). Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνεται ότι ο ρυθμός οξείδωσης του FA είναι ταχύτερος από τον αντίστοιχο της αναγωγής των NO_3^- , και ότι η αντίδραση οξείδωσης σχεδόν τερματίζεται μετά από 5 ώρες πειράματος, λόγω εξάντλησης του FA, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις.



Σχήμα 2. Επίδραση των κυριότερων λειτουργικών παραμέτρων στην % απομάκρυνση (α) NO_3^- και (β) TOC μετά από 5 ώρες λειτουργίας του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα.

Η αναγωγή των NO_3^- μπορεί να οδηγήσει είτε σε αμμωνιακά, είτε σε αέριο άζωτο, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που ευνοούν την αντίδραση προς τη μία ή την άλλη κατεύθυνση. Η εκλεκτικότητα της διεργασίας προς αέριο άζωτο $S(N_{gas})$ υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση^[6]:

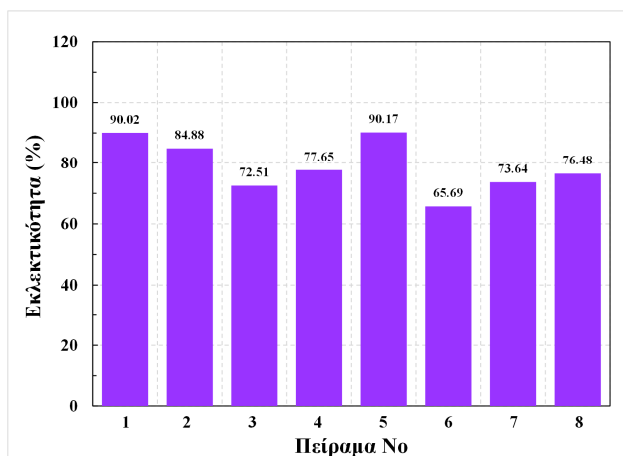
$$S(N_{gas}) = \frac{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t - [NH_4^+]_t - [NO_2^-]_t}{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t} \quad (1)$$

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων (NO_2^-) ήταν σχεδόν μηδενική σε όλα τα δείγματα, υποδηλώνοντας ότι τα νιτρώδη αποτελούν ένα ενδιάμεσο παραπροϊόν, το οποίο στη συνέχεια ανάγεται σε NH_4 ή N_2 . Ο λόγος της μοριακής συγκέντρωσης FA/ NO_3 , φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στην $S(N_{gas})$, καθώς η αύξηση του λόγου από 4 στα 16 προκαλεί μείωση του ποσοστού της $S(N_{gas})$ από 90 σε 73% (Σχήμα 3). Επιπρόσθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 από 0.25 σε 0.75 g/L, οδηγεί σε αύξηση της $S(N_{gas})$ από 72 σε 90%. Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι η $S(N_{gas})$ επηρεάζεται από τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς και από την αναλογία αζωτούχων ενώσεων/αναγωγικού μέσου^[7]. Αντίθετα, η P_R δε προκαλεί σημαντικές μεταβολές στην $S(N_{gas})$, της οποίας οι τιμές παραμένουν σχεδόν σταθερές (66-73%).

Σε όλα ανεξαιρέτως τα πειράματα, οι τιμές TMP και της ροής του διηθήματος παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητες καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος, γεγονός που υποδηλώνει τη μηδαμινή αναντιστρεπτή ρύπανση των μεμβρανών UF. Η λειτουργία της διεργασίας διήθησης θεωρείται γενικά ως εξαιρετική, επιτυγχάνοντας πλήρη απόρριψη των σωματιδίων καταλύτη (>99%), και συνεισφέροντας με τον τρόπο αυτό στη συνολική απόδοση του ΦΑΜ.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα ενθαρρυντικά πειραματικά αποτελέσματα αυτής της εργασίας απέδειξαν ότι η ετερογενής



Σχήμα 3. Ποσοστό εκλεκτικότητας ως προς αέριο άζωτο στα πειράματα με μυρμηκικό οξύ μετά από 5 ώρες λειτουργίας του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα.

φωτοκαταλυτική αναγωγή των νιτρικών ιόντων ενισχύεται με την παρουσία οργανικών οξέων στο νερό, τα οποία έχουν το ρόλο του θυσιαζόμενου αναγωγικού μέσου. Συγκεκριμένα, το μυρμηκικό οξύ έχει την καλύτερη απόδοση ως προς το ποσοστό αναγωγής των νιτρικών, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 30 και 60% μετά από 5 ώρες επεξεργασίας. Στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις μεγαλύτερο από 90%. Η χρήση του οξικού οξέος, ως ενός φθηνού θυσιαζόμενου αντιδραστηρίου, απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας για την επίτευξη των παραπάνω αποδόσεων αναγωγής των νιτρικών, υποδηλώνοντας τη βραδεία κινητική της οξειδωσής του. Ειδικότερα, στα πειράματα με μυρμηκικό οξύ, ο λόγος των συγκεντρώσεων OO/NO_3 φαίνεται ότι έχει σημαντική θετική επίδραση στην απόδοση αναγωγής των νιτρικών, η αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 επιδρά γενικά θετικά μέχρι όμως τα 0.5 g/L κι η ισχύς P_R έχει σαφώς θετική επίδραση στην απομάκρυνση του TOC, όπως αναμένεται. Επιπρόσθετα, η εκλεκτικότητα ως προς άζωτο κυμαίνεται από 66 έως 90% σε όλες τις περιπτώσεις. Η ερευνητική δραστηριότητα συνεχίζεται για διερεύνηση της προοπτικής πρακτικής εφαρμογής της μεθόδου στον τομέα επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ανάπτυξη καινοτόμου συστήματος προηγμένης φωτοχημικής οξειδωσής μη βιοδιασπάσιμων οργανικών υλικών σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα-PHOTOX», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-04456).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M.G. Rupert. J. Environ. Qual. 37 (2008) 240-248.
- [2] H.O.N. Tugaoen, S. Garcia-Segura, K. Hristovski, P. Westerhoff. Sci. Tot. Environ. 599 (2017) 1524-1551
- [3] I. Badiker, M.A.A. Mohamed, H. Terao, K. Kato, K. Ohta. Environ. Int. 29 (8) (2004) 1009-1017.
- [4] D.P. Ho, S. Vigneswaran, H.H. Ngo, Seppur 68 (2009) 145-152.
- [5] D. de Bem Luiz, H. J. José, R.D.F. Peralta Muniz Moreira. J Chem. Techn. Biotechnol 90 (5) (2015) 821-829.
- [6] K. Doudrick, O. Monzón, A. Mangonon, K. Hristovski, P. Westerhoff. J. Envir. Eng. 138 (8) (2011) 852861.
- [7] F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan. Journal of Catalysis 232 (2) (2005) 424-431.