Σαχινίδης Συμεών

Άσκηση 1 (10%)
Βασιζόμενοι σε ελληνική και διεθνή βιβλιογραφία, να ερευνήσετε ποια είναι τα χημικά και πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται στη διεργασία της κροκίδωσης για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών ή άλλων αιωρούμενων σωματιδίων. Η γραπτή απάντηση δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τις τρεις με τέσσερις σελίδες.

Απάντηση.

Εισαγωγή

Το ανεπεξέργαστο νερό περιέχει διάφορα συστατικά, όπως εδαφικό υλικό, ανόργανα υλικά, αδρανή στερεά, μικροβιολογικούς οργανισμούς (παθογόνα βακτήρια, ιοί), οργανική ύλη που προσδίδει χρώμα κ.ά. Ο σκοπός της κροκίδωσης (coagulation) είναι η αφαίρεση των ουσιών αυτών.
Η χημική κροκίδωση στην επεξεργασία του νερού είναι η διαδικασία κατά την οποία δημιουργούνται συσσωματώματα (κροκίδες) του αιωρούμενου υλικού σε κολλοειδείς διαστάσεις, που υπάρχει στο ανεπεξέργαστο νερό. Η διεργασία αυτή είναι απαραίτητη, προκειμένου να γίνει δυνατή η καθίζηση των ουσιών αυτών, οι οποίες λόγω των μικρών διαστάσεών τους (1 μm-10-3 μm) καθιζάνουν με πολύ μικρές ταχύτητες. Επομένως, με τα συσσωματώματα που δημιουργούνται κατά τη διεργασία της κροκίδωσης, τα οποία είναι μεγαλύτερου μεγέθους και πυκνότητας, διευκολύνεται και επιταχύνεται η κατακρήμνιση των ουσιών που περιέχονται στο νερό. Επιπλέον, διευκολύνεται η διεργασία της διύλισης.
Για να βελτιωθεί επομένως η καθίζηση των λεπτών τεμαχίων, πρέπει να εξασφαλισθεί η συνένωση τους και ο σχηματισμός μεγαλύτερων μορίων. Η προσπάθεια αυτή δυσχεραίνεται ή εξουδετερώνεται κυρίως από τις ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις, ασκούνται μεταξύ των τεμαχίων της ύλης και εκδηλώνται πολύ πιο έντονα στα μικρά τεμάχια (συνήθως διαμέτρου κάτω από 1 μικρό), λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των κολλοειδών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.

Κυρίως Θέμα

Κροκίδωση είναι η διεργασία κατά την οποία επιτυγχάνεται η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων. Κατά το στάδιο της κροκίδωσης τα χημικά κροκιδωτικά (κυρίως άλατα του τρισθενούς αργιλίου και του τρισθενούς σιδήρου) οδηγούν στη μείωση των δυνάμεων που παρεμποδίζουν την προσέγγιση και συνένωση των κολλοειδών σωματιδίων.
Συχνά, χρησιμοποιούνται και διάφορα πολυμερή ώστε να επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη αφαίρεση υλικού.

Με τη χρήση χημικών
ουσιών που ονομάζονται *κροκιδωτικά* εξουδετερώνεται το φορτίο των σωματιδίων και ευνοείται η προσέγγισή τους και ο σχηματισμός μεγαλύτερων συσσωματωμάτων. Ως κροκιδωτικά έχουν χρησιμοποιηθεί ουσίες όπως $Al_2(SO_4)_3 \times 18\ H_2O$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, καθώς και οργανικές πολυμερείς ενώσεις. Η προσθήκη του κροκιδωτικού πραγματοποιείται σε δεξαμενή με μέσο χρόνο παραμονής που κυμαίνεται μεταξύ 30-60sec, υπό συνθήκες ταχείας ανάμιξης. Η ταχεία ανάμιξη στοχεύει στην ομοιόμορφη διασπορά του διαλύματος του κροκιδωτικού στη μάζα του προς επεξεργασία νερού. Σε επόμενη δεξαμενή όπου επικρατούν συνθήκες αργής ανάμιξης και χρόνος παραμονής ίσος με μίση ώρα, πραγματοποιείται η *συσσωμάτωση*. Η μίξη στη συγκεκριμένη δεξαμενή θα πρέπει να ενθαρρύνει την επαφή μεταξύ των αιωρου-

μένων σωματιδίων και την αύξηση του μεγέθους τους, αλλά δεν θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα έντονη διότι προκαλείται θραύση των συσσωματωμάτων.

Όταν προστίθενται μεταλλικά άλατα σε νερό που έχει ικανοποιητική αλκαλικότητα σχηματίζονται μεταλλικά υδροξείδια του τύπου $M_p(OH)_q$ όπου M παριστάνει το μεταλλικό κατιόν. Τα υδροξείδια που σχηματίζονται (τιμές p και q) εξαρτώνται από τα συστατικά που περιέχει το νερό αλλά και από το PH και τη δόση του ιζηματοποιητικού που χρησιμοποιείται.
Τα χημικά που προστίθενται είναι δυνατόν να αποσταθεροποιούν τα κολλοειδή με διάφορους τρόπους όπως: (1) συμπίεση του διπλού στρώματος, (2) επιρρόφηση αντιιόντων και εξουδετέρωση του ηλεκτρικού φορτίου, (3) διασωματιδιακή γεφύρωση, (4) εγκλωβισμό στο ίζημα και (5) ετεροκροκίδωση (Τσώνης, 2003).
Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση κατά την επεξεργασία του νερού είναι φαινόμενα που αλληλοσυμπληρώνονται και επομένως δεν μπορούν να διαχωριστούν. Ο μηχανισμός της κροκίδωσης αναφέρεται όταν συμβαίνει μείωση των απωστικών δυνάμεων των ομώνυμα φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων και ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης όταν με σύνδεση των κολλοειδών σωματιδίων σχηματίζονται ορατοί θρόμβοι.
Προϋπόθεση για το σχηματισμό των θρόμβων είναι πρώτα η άρση της σταθερότητας του κολλοειδούς και ύστερα η πραγματοποίηση συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό θρόμβων. Έτσι στη δράση για την άρση της σταθερότητας του κολλοειδούς υπάγεται όχι μόνο η κροκίδωση αλλά και οι πρωτογενείς αντιδράσεις συσσωμάτωσης (Δερμίση Ν., 2004).

Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διαλυμάτων και η συνένωση των λεπτών τεμαχίων με τελικό στόχο την καλύτερη καθίζηση είναι ο βασικός σκοπός της χημικής κατακρημνίσεως ή ιζηματοποιήσεως.

Σαν κολλοειδή (διαλύματα) χαρακτηρίζονται τα υλικά (στερεά, υγρά ή αέρια), που έχουν διαχυθεί σε πολύ λεπτό καταμερισμό μέσα σ' ένα μέσο, π.χ. νερό.

Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι συσσωματώματα ατόμων ή μορίων ή ανάμικτα τεμάχια, που είναι μεγαλύτερα από τα μεμονωμένα άτομα ή μόρια, αλλά πάντως πολύ μικρά[1], ώστε να παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια.
Τα κολλοειδή, όπως και τα άλλα αιωρούμενα υλικά, προσελκύουν στην επιφάνεια τους (προσρόφηση) διάφορα ιόντα (π.χ. υδροξυλίου OH), κατά τρόπο εκλεκτικό, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται στην πράξη ομόσημα ηλεκτρισμένα με ένα δυναμικό πεδίο γύρω τους

Τα κολλοειδή που αιωρούνται στο νερό συνήθως είναι φορτισμένα με αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους.
Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων γίνεται με προσθήκη αλάτων του τρισθενούς σιδήρου και τρισθενούς αργιλίου, ή διάφορα πολυμερή τα οποία ονομάζουμε κροκιδωτικά (coagulants) (συνήθως άλατα του αργιλίου ή του σιδήρου). Ταχεία ανάδευση του νερού επιτυγχάνει ομοιόμορφη μίξη των κροκιδωτικών και τη δημιουργία μικρών συσσωματωμάτων τα οποία ονομάζονται κροκίδες.
Ωστόσο, οι κροκίδες που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία, λόγω μικρού μεγέθους δεν μπορούν ακόμα να αφαιρεθούν με καθίζηση. Γι’αυτό το σκοπό ακολουθεί η θρόμβωση (flocculation), διεργασία κατά την οποία σχηματίζονται συσσωματώματα μεγαλύτερου μεγέθους (θρόμβοι).

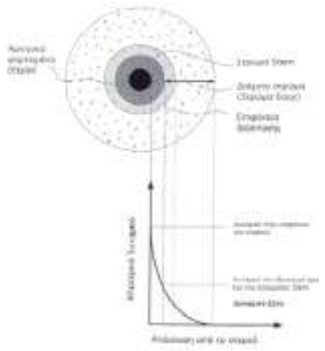
Τα μικρά συσσωματώματα ή κροκίδες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της κροκίδωσης δεν είναι αρκετά μεγάλα για να αφαιρεθούν από το νερό με τη διαδικασία της καθίζησης. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα ο χρόνος καθίζησης στερεών με διάμετρο μικρότερη των 0,01 mm είναι αρκετά μεγάλος, και για ορισμένα κολλοειδή μπορεί να φτάσει μέχρι και 20 χρόνια για καθίζηση μόνο ενός μέτρου.

Διάμετρος στερεού (mm)	Είδος στερεού	Χρόνος Καθίζησης ενός μέτρου
10	Χαλίκι (gravel)	1 sec
1	Άμμος (sand)	10 sec
0,1	Λεπτή άμμος (sand, fine)	2 min
0,01	Άργιλος (clay)	2 h
0,001	Βακτήρια (bacteria)	8 d
0,0001	Κολλοειδή (colloids)	2 y
0,00001	Κολλοειδή (colloids)	20 y

Η διεργασία που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων με διαστάσεις τέτοιες που διευκολύνουν την αφαίρεση τους με καθίζηση ονομάζεται θρόμβωση ή συσσωμάτωση. Η θρόμβωση είναι μια διαδικασία βραδείας ανάδευσης όπου οι κροκίδες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της κροκίδωσης έρχονται σε επαφή και φτιάχνουν μεγαλύτερα συσσωματώματα, τους θρόμβους. Η δημιουργία των θρόμβων βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη συνθετικών οργανικών πολυμερών, τα οποία επιταχύνουν την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων μέσω της διασωματικής γεφύρωσης, Τα συνθετικά οργανικά πολυμερή προσροφώνται στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων και καλύπτουν ένα τμήμα της επιφάνειας. Ένα κομμάτι του πολυμερούς μπορεί να αιωρείται στο νερό, να προσροφηθεί από άλλα κολλοειδή σωματίδια και να δημιουργήσει θρόμβους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα προσροφώμενα πολυμερή είναι δυνατόν να δράσουν όχι μόνον αποσταθεροποιητικά στα κολλοειδή σωματίδια, αλλά και σταθεροποιητικά.

Η κατακρήμνιση ανθρακικού ασβεστίου και υδροξειδίου του μαγνησίου (δυσδιάλυτες ενώσεις), οι οποίες είναι ενώσεις που προκύπτουν από διαλυτά συστατικά του νερού (ασβέστιο και μαγνήσιο) γίνεται μετά από κατάλληλη προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου.
Οι ουσίες αυτές κατακρημνίζονται στον πυθμένα δεξαμενής και με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται αφαίρεση αυτών των συστατικών.
Η ιζηματοποίηση αναφέρεται στο σχηματισμό ιζημάτων μετά από προσθήκη κροκιδωτικών στις δεξαμενές κροκίδωσης, αλλά και στο σχηματισμό ιζημάτων μετά από χημική κατακρήμνιση.(Μαρκαντωνάτος Γ.,1986).

Σε φυσικά νερά τα κολλοειδή σωματίδια είναι αρνητικά φορτισμένα και η επιφάνεια τους έλκει διάφορα θετικά ιόντα, που σχηματίζουν ένα στρώμα θετικών ιόντων το οποίο ονομάζεται στοιβάδα ή στρώμα Stern. Μια δεύτερη στοιβάδα ιόντων, το διάχυτο στρώμα ή στρώμα Gouy, περιβάλλει τη στοιβάδα Stern. Το διάχυτο στρώμα αποτελείται από δύο μέρη: το εσωτερικό και το εξωτερικό. Το εσωτερικό μέρος είναι ισχυρά συνδεδεμένο με το ηλεκτρικό πεδίο του κολλοειδούς σωματιδίου. Το εξωτερικό μέρος είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο με το κολλοειδές σωματίδιο και συνήθως δεν συμπαρασύρεται μαζί με τις κινήσεις του σωματιδίου στο νερό. Το όριο μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού μέρους του διάχυτου στρώματος ορίζεται από την επιφάνεια διάσπασης, της οποίας το ηλεκτρικό δυναμικό ονομάζεται δυναμικό ζήτα. Στο σχήμα απεικονίζεται ένα αρνητικά φορτισμένο.



Σχήμα .Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό Ζητα

Η θεωρία DLVO (φέρει τα αρχικά των ερευνητών που την πρότειναν Derjaguin, Landau, Verwey και Overbeek) δίνει την κλασσική εξήγηση για τη σταθερότητα των κολλοειδών αιωρημάτων. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων ασκούνται δύο αντίθετες δυνάμεις. Οι δυνάμεις αυτές αναφέρονται στην ηλεκτροστατική άπωση και στην έλξη που οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις van der Waals. Η ελκτική δύναμη μεταξύ
δύο κολλοειδών σωματιδίων που οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις van der Waals είναι στην ουσία η συνισταμένη των ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των μορίων των δύο σωματιδίων (Μήτρακας., 2001).

Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Σε ορισμένες περιπτώσεις ακατέργαστων νερών, εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, τα οποία είναι μικρο-ανόργανοι ρυπαντές. Η αφαίρεση αργύρου, μολύβδου, και χαλκού καθώς και η μείωση του σελενίου, του βαναδίου και του υδραργύρου σε ποσοστό 50%, είναι δυνατή μόνο μέσω κροκίδωσης με θειικό αλουμίνιο. Τα αποτελέσματα, ωστόσο, δεν είναι το ίδιο ικανοποιητικά για την απομάκρυνση χρωμίου, νικελίου, κοβαλτίου και μαγγανίου.

Η ιζηματοποίηση των μετάλλων συμβαίνει με τη μορφή υδροξειδίων, στην τιμή ελάχιστης διαλυτότητάς τους, με ρύθμιση του PH. Καθώς όμως, η τιμή PH ελάχιστης διαλυτότητας διαφέρει για κάθε μέταλλο, δημιουργούνται προβλήματα στις περιπτώσεις που απαιτείται η ταυτόχρονη καταβύθιση δύο μετάλλων, όπως για παράδειγμα του Cr και του Cd. Επιπλέον,ο πιθανός σχηματισμός συμπλόκων με σάπωνες ή άλλα οργανικά συστατικά αυξάνει τη διαλυτότητα των μετάλλων σε μεγάλες συγκεντρώσεις και εμποδίζει τον αποτελεσματικό διαχωρισμό του σχηματιζόμενου ιζήματος. Επίσης, η μορφή του ιζήματος που παράγεται, σε πολύ λεπτή, σχεδόν κολλοειδή διασπορά, καθιστά δύσκολο το διαχωρισμό του στο νερό. Για το λόγο αυτό, η ιζηματοποίηση των μετάλλων συνδυάζεται συνήθως
με θρόμβωση του σχηματιζόμενου με Fe^{3+} στην περιοχή PH 6-9 και μερικές φορές με Al^{3+} στην περιοχή PH 6-7. Η θρόμβωση του ιζήματος με τρισθενή κατιόντα είναι δυνατόν να οδηγήσει σε εναπομένουσες συγκεντρώσεις μετάλλων μικρότερες από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες, εξαιτίας φαινομένων προσρόφησης στους θρόμβους (Δερμίση., 2004).

Συμπέρασμα.

Τα συσσωματώματα που δημιουργούνται κατά τη διεργασία της κροκίδωσης, τα οποία είναι μεγαλύτερου μεγέθους και πυκνότητας, διευκολύνεται και επιταχύνεται η κατακρήμνιση των ουσιών που περιέχονται στο νερό. Διευκολύνεται η διεργασία της

διύλισης με αυτό τον τρόπο. Αποτελεί και ένα τρόπο απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων.

Βιβλιογραφία

Δερμίση. (2004). Προ-επεξεργασία του Νερού. Στο *Σχεδιασμός και Κατασκευή Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Νερού.* Θεσσαλονίκη.

Δερμίση, Ν. (2000). Χωροθέτηση,Σχεδιασμός και Κατασκευή Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Νερού. Στο *Σχεδιασμός και Κατασκευή Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Νερού, ΑΠΘ.* Θεσσαλονίκη.

Δερμίση Ν. (2004). "Καθίζηση-Επίπλευση". Στο *Σχεδιασμός και Κατασκευή Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Νερού.* Θεσσαλονίκη.

Δερμίση. (2004). "Ιζηματοποίηση". Στο *"Σχεδιασμός και Κατασκευή Εγκαταστάσεων επεξεργασίας Νερού".* Θεσσαλονίκη.

Δερμίση Ν. (2004). "Κροκίδωση - Συσσωμάτωση". Στο *Σχεδιασμός και Κατασκευή Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Νερού.* Θεσσαλονίκη.

Μαρκαντωνάτος Γ.(1986). Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων.Αστικά λύματα βιομηχανικά απόβλητα ζωικά απορρίμματα. Αθήνα.

Μήτρακας, Μ. (2001). *"Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού".* Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις:"ΤΖΙΟΛΑ",2η Έκδοση.

Τσώνης, Σ. Π. (2003). *"Καθαρισμός Νερού".* Αθήνα: Εκδόσεις"Παπασωτηρίου".

Geocities. (2007). *Cape Canaveral - Coagulation.* Retrieved from http://www.geocities.com/CapeCanaveral/3000/coag.