

Κροκίδωση – Συσσωμάτωση – Χημική κατακρήμνιση

Πηγή: Μαρία Λοιζίδου, ΕΜΠ, Αθήνα 2006

Η χημική κατακρήμνιση βασίζεται στη λειτουργία της συσσωμάτωσης και κροκίδωσης των κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν αρχικά ή δημιουργούνται κατά την επεξεργασία. Για να απομακρυνθούν τα κολλοειδή πρέπει να εξασφαλιστεί η συνένωσή τους και ο σχηματισμός μεγαλύτερων μορίων με πιο αποτελεσματική καθίζηση. Η αυθόρμητη συνένωση των σωματιδίων, η οποία αναμένεται βάση των δυνάμεων έλξεως Van der Waals, εξουδετερώνεται από ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις. Οι δυνάμεις αυτές αυξάνονται όσο μικρότερα είναι τα τεμάχια ύλης (διάμετρος κολλοειδούς 1 μm), λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των κολλοειδών ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν. Η συσσωμάτωση και κροκίδωση είναι οι διεργασίες που αποσταθεροποιούν τα κολλοειδή διαλύματα και συνενώνουν τα λεπτά τεμάχια με αποτέλεσμα την καθίζηση τους. Για να γίνει κατανοητή η διεργασία συσσωμάτωσης- κροκίδωσης, θεωρείται αναγκαία η αναφορά στα κολλοειδή και τις ιδιότητές που αυτά παρουσιάζουν:

Τα κολλοειδή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα υδρόφοβα και τα υδρόφιλα. Η σταθερότητα των υδροφόβων κολλοειδών οφείλεται στις απωστικές ηλεκτρικές δυνάμεις, ενώ των υδρόφιλων οφείλεται περισσότερο στη συγγένεια τους με το νερό (διασκορπίζονται εύκολα στη μάζα του) και λιγότερο στα ηλεκτρικά φορτία που διαθέτουν. Ένας επιπλέον λόγος σταθερότητας των κολλοειδών είναι η προστασία που τους παρέχουν ορισμένες ουσίες που προσροφώνται σε αυτά.

Σαν αποτέλεσμα της διάλυσης, τα κολλοειδή σωματίδια θεωρούνται ως μερικώς ιονισμένα επιφανειακά. Απόδειξη αποτελεί η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, η οποία προκαλεί κίνηση των σωματιδίων. Η θεωρητική ερμηνεία αυτών των ηλεκτροκινητικών φαινομένων οδήγησε στην υπόθεση κατά την οποία, όταν ένα κολλοειδές σωματίδιο φορτιστεί τότε προσκολλώνται στην επιφάνεια του ιόντα με αντίθετο φορτίο, σχηματίζοντας ένα συμπαγές στρώμα (στρώμα Stern). Γύρω από το συμπαγές αυτό στρώμα σχηματίζεται ένα πιο χαλαρό, που αποτελείται από ένα διάχυτο νέφος ιόντων. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ του στρώματος Stern και της κυρίως μάζας του διαλύματος ορίζεται ως δυναμικό Ζήτα (Zeta potential) ή ηλεκτροκινητικό δυναμικό. Το δυναμικό αυτό δρα παρεμποδίζοντας την συνένωση των κολλοειδών. Άρα για να γίνει συνένωση των κολλοειδών πρέπει το διάλυμα να αποσταθεροποιηθεί είτε με ελάττωση του

δυναμικού-Z είτε με παρεμπόδιση της δράσης του.

Η αποσταθεροποίηση βασίζεται σε δύο βασικές λειτουργίες, τη συσσωμάτωση και την κροκίδωση: Συσσωμάτωση (coagulation) είναι η διεργασία κατά την οποία τα κολλοειδή και λεπτομερή αιωρούμενα υλικά ενός υδατικού διαλύματος προετοιμάζονται με κατάλληλα μέσα για συνένωση. Πρακτικά, η συσσωμάτωση αποτελεί τη διεργασία αποσταθεροποίησης του σταθερού κολλοειδούς διαλύματος. Κροκίδωση (flocculation) είναι η συνένωση των αποσταθεροποιημένων κολλοειδών και η δημιουργία μεγάλων σχηματισμών (κροκίδων, flocs). Οι μηχανισμοί με τους οποίους επιτυγχάνεται η συσσωμάτωση και κροκίδωση των κολλοειδών είναι οι εξής:

i) Αμοιβαία Συσσωμάτωση:

Με την προσθήκη, συνήθως, μεταλλικών οξειδίων (π.χ. θειικού αργιλίου) παρουσιάζονται πολυσθενή θετικά ιόντα τα οποία εξουδετερώνουν τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή.

ii) Ηλεκτροστατική συσσωμάτωση:

Με την προσθήκη ηλεκτρολυτών, προκαλείται αποσταθεροποίηση των κολλοειδών λόγω μείωσης της ηλεκτροστατικής άπωσης (μείωση του δυναμικού-Z). Η ποσότητα του προστιθέμενου ηλεκτρολύτη είναι ανάλογη του δυναμικού-Z και όχι της ποσότητας των κολλοειδών και εξαρτάται από το σθένος των ιόντων του κροκιδωτικού μέσου. Η ικανότητα κροκίδωσης αυξάνει γεωμετρικά με το σθένος του προστιθέμενου ιόντος π.χ. $\text{Na}^{+1} : \text{Mg}^{+2} : \text{Al}^{+3} = 1 : 60 : 600$.

Η πιο αποτελεσματική κροκίδωση πραγματοποιείται όταν το δυναμικό-Z γίνεται μηδέν (ισοηλεκτρικό σημείο), ωστόσο είναι αρκετά ικανοποιητική και για τιμές του δυναμικού $\pm 0.5 \text{ mV}$.

iii) Συσσωμάτωση με προσρόφηση

Στην περίπτωση αυτή, η αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος γίνεται με την προσθήκη πολυηλεκτρολυτών οι οποίοι μεταβάλλουν το φορτίο των κολλοειδών, μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης.

iv) Συσσωμάτωση με γεφύρωση:

Στην περίπτωση αυτή η αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος είναι

αποτέλεσμα της προσθήκης μακρομορίων ή πολυηλεκτρολυτών, που προσροφώνται στην επιφάνεια των κolloειδών, δημιουργώντας γεφυρώσεις.

ν)Συσσωμάτωση με σάρωση:

Η σάρωση των κolloειδών σωματιδίων γίνεται από τα αδιάλυτα υδροξείδια των μετάλλων τα οποία καθώς καθιζάνουν αργά, συμπαρασύρουν τα αιωρούμενα σωματίδια.

Τα κυριότερα χημικά μέσα που χρησιμοποιούνται για τη συσσωμάτωση και κροκίδωση παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Χημικά μέσα συσσωμάτωσης - κροκίδωσης

Κροκιδωτικό μέσο	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Ισοδύναμο βάρος
1. Θεϊκό αργίλιο (alum)	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	666.7	111.1
2. Θεϊκός σίδηρος	Fe ₂ (SO ₄) ₃	400	66.7
3. Θεϊκός υποσίδηρος	FeSO ₄ .7H ₂ O	278	139
4. Χλωριούχος σίδηρος	FeCl ₃	162.1	54.1
5. Αργιλικό νάτριο	NaAlO ₂	82	-
6. Υδράσβεστος (lime)	Ca(OH) ₂	74.1	37
7. Θεϊκό οξύ	H ₂ SO ₄	98.1	49
8. Διοξείδιο του θείου	SO ₂	64.1	-

Οι μηχανισμοί με τους οποίους δρουν τα κυριότερα χημικά μέσα κατά την κροκίδωση και χημική κατακρήμνιση περιγράφονται αναλυτικά ως εξής:

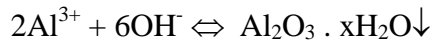
Θεϊκό αργίλιο (alum)

Με την προσθήκη θεϊκού αργιλίου, γίνεται αρχικά διάλυση και ιονισμός του κατά την αντίδραση:

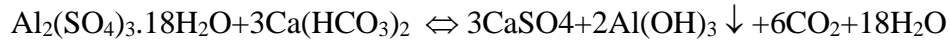


Στη συνέχεια, τα διαθέσιμα Al³⁺ εξουδετερώνουν με το θετικό τους φορτίο το αντίστοιχο αρνητικό φορτίο των κolloειδών (αμοιβαία συσσωμάτωση).

Επιπλέον, τα ιόντα αργιλίου αντιδρούν με τα υδροξυλιόντα του νερού κατά την αντίδραση:



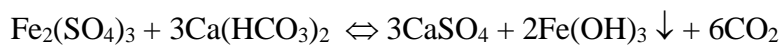
Επίσης, το θεικό αργίλιο μπορεί να αντιδράσει απευθείας με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου (και μαγνησίου) κατά την αντίδραση:



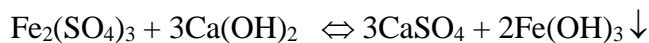
Και στις δύο περιπτώσεις, τα σχηματιζόμενα αδιάλυτα ζελατινώδη ιζήματα παρασύρουν τα αιωρούμενα λεπτομερή σωματίδια (συσσωμάτωση με σάρωση). Από την τελευταία αντίδραση γίνεται φανερό ότι με την επιπλέον προσθήκη υδρασβέστου (συνδυασμός alum και lime), αυξάνεται η ποσότητα του σχηματιζόμενου αδιάλυτου ιζήματος υδροξειδίου του αργιλίου, $\text{Al}(\text{OH})_3$, άρα και η ικανότητα κατακρήμνισης των κολλοειδών.

Θεικός σίδηρος

Ο θεικός σίδηρος συμπεριφέρεται όπως και το θεικό αργίλιο: Με τη διάλυσή του ελευθερώνονται Fe^{3+} , τα οποία εξουδετερώνουν τα ηλεκτρικά φορτία των κολλοειδών (αμοιβαία συσσωμάτωση). Αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου κατά την αντίδραση:



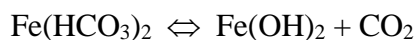
ενώ ο συνδυασμός του με υδράσβεστο οδηγεί στην αντίδραση:



Το σχηματιζόμενο, και στις δύο περιπτώσεις, αδιάλυτο ίζημα υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ συμπαρασύρει τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια (συσσωμάτωση με σάρωση).

Θεικός υποσίδηρος

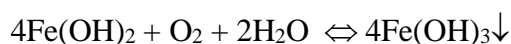
Κατά κανόνα, ο θεικός υποσίδηρος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με υδράσβεστο για το σχηματισμό κροκίδων. Η αντίδρασή του αρχικά, με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου δίνει:



Με την περαιτέρω προσθήκη υδρασβέστου, ο διττανθρακικός υποσίδηρος γίνεται:



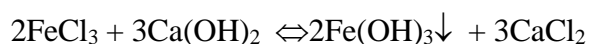
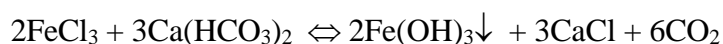
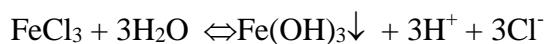
Στη συνέχεια, το σχηματισθέν υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ οξειδώνεται από το διαλυμένο οξυγόνο σε υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, που είναι η επιθυμητή τελική μορφή:



Η οξείδωση ευνοείται από την υψηλή τιμή του pH η οποία οφείλεται κατά μεγάλο μέρος στην προσθήκη της υδρασβέστου. Παρατηρείται, ότι και στην περίπτωση αυτή λαμβάνουν χώρα τόσο η αμοιβαία συσσωμάτωση (Fe^{3+}) όσο και η συσσωμάτωση με σάρωση ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$).

Χλωριούχος σίδηρος

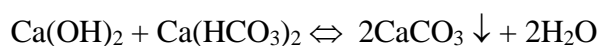
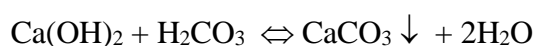
Ο χλωριούχος σίδηρος, όταν διαλυθεί στο νερό, υδρολύεται ή αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου ή με την προστιθέμενη υδράσβεστο, κατά τις αντιδράσεις:



Και στις τρεις περιπτώσεις παράγεται ίζημα υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, το οποίο ευνοεί τη συσσωμάτωση με σάρωση.

Υδράσβεστος (lime)

Όταν χρησιμοποιηθεί ως μέσο συσσωμάτωσης μόνο υδράσβεστος, εκτός από την παρουσία των δισθενών θετικών ιόντων του ασβεστίου (Ca^{2+}) γίνεται αντίδραση με το ελεύθερο ανθρακικό οξύ και τα διττανθρακικά άλατα παράγοντας αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο, που αποτελεί τους πυρήνες κροκιδώσεως των κολλοειδών:



Λόγω των πολλών παραλλήλων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, απαιτείται αρκετή ποσότητα υδρασβέστου για να ικανοποιηθούν όλες οι απαιτήσεις. Η ποσότητα αυτή περιορίζεται σημαντικά, αν γίνει συνδυασμός της χρήσης του με άλλα κροκιδωτικά μέσα (π.χ. θειικό αργίλιο).



ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Αχαρνών 364 & Γλαράκι 10B, Αθήνα, 11145

Τηλ: 211 1820 163-4-5 Φαξ: 211 1820 166

e-mail: enerchem@enerchem.gr

web site: www.enerchem.gr