

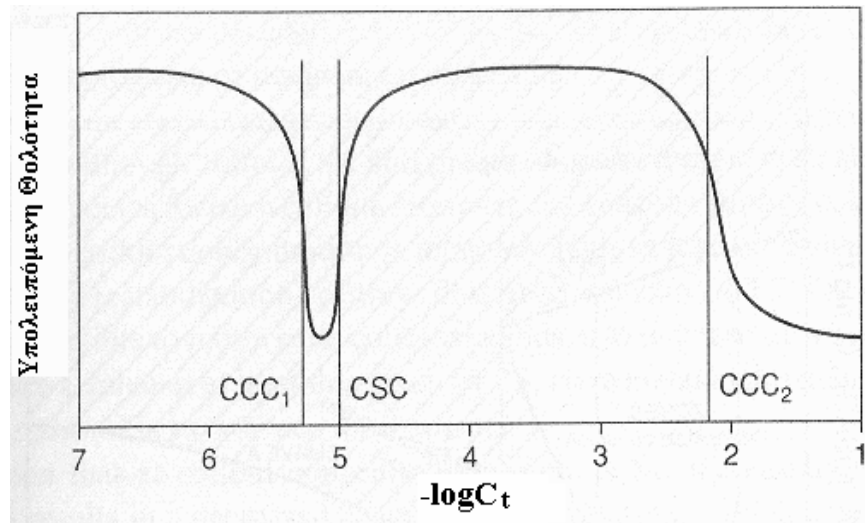
## Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης

Πηγή: ΜΟΥΣΣΑΣ Α. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ, ΝΕΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΚΡΟΚΙΑΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΣΙΔΗΡΟ, Α.Π.Θ 2010

Η αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης δεν εξαρτάται μόνο από τον τύπο και τις ιδιότητες του χημικού κροκιδωτικού αντιδραστηρίου και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων που πρόκειται να απομακρυνθούν. Ιδιαίτερο ρόλο σε αυτήν διαδραματίζουν και ορισμένοι άλλοι παράγοντες, που επηρεάζουν ανάλογα τη χημεία του αντιδραστηρίου, καθώς και τις ιδιότητες του αιωρήματος.

### Συγκέντρωση του αντιδραστηρίου κροκίδωσης–Συγκέντρωση των κολλοειδών συστατικών

Ο μηχανισμός μέσω του οποίου προχωρά η αποσταθεροποίηση και η συσσωμάτωση των σωματιδίων εξαρτάται από την χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου σε συνδυασμό με την συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων στο αιώρημα. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του κροκιδωτικού τα ακόλουθα φαινόμενα πραγματοποιούνται, όπως φαίνονται και στο σχήμα



Αποσταθεροποίηση των σωματιδίων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου (Bratby, 2006)

α) Η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου που προκαλεί την πρώτη αποσταθεροποίηση των σωματιδίων κωδικοποιείται ως  $CCC_1$  (critical coagulant concentration). Ο μηχανισμός της αποσταθεροποίησης είναι είτε της προσρόφησης-εξουδετέρωσης φορτίου για χαμηλές συγκεντρώσεις κολλοειδών σωματιδίων είτε του

σχηματισμού διασωματιδιακών γεφυρών (από τα πολυμερισμένα είδη του κροκιδωτικού) για υψηλές συγκεντρώσεις των σωματιδίων.

β) Αν χρησιμοποιηθούν υψηλότερες συγκεντρώσεις από την  $CCC_1$  τότε θα προκύψει η επανασταθεροποίηση των σωματιδίων. Η ελάχιστη συγκέντρωση που θα το επιτύχει είναι γνωστή ως CSC (critical stabilization concentration). Η εν λόγω επανασταθεροποίηση προκύπτει είτε λόγω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων των κατιόντων που θα προσροφηθούν στην επιφάνεια του σωματιδίου και θα επιφέρουν αντιστροφή φορτίου είτε λόγω της πλήρους προσρόφησης των πολυμερισμένων ειδών του μετάλλου μη αφήνοντας αρκετό χώρο στην επιφάνεια των σωματιδίων για το σχηματισμό των διασωματιδιακών γεφυρών.

γ) Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου παρατηρείται μία νέα περιοχή αποσταθεροποίησης, της οποίας η κρίσιμη συγκέντρωση κωδικοποιείται ως  $CCC_2$ . Ομοίως διακρίνονται δύο πιθανοί μηχανισμοί αποσταθεροποίησης, η ισχύς των οποίων εξαρτάται από την συγκέντρωση των κolloειδών σωματιδίων. Για υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων επικρατεί ο μηχανισμός της συμπίεσης της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας ενώ για χαμηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων επικρατεί ο μηχανισμός της σαρωτικής κροκίδωσης (Bratby, 2006).

### **Θερμοκρασία**

Η θερμοκρασία είναι μία κρίσιμη ιδιότητα του διαλύματος που επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, οι μεταβολές της θερμοκρασίας επιδρούν στην πορεία των αντιδράσεων υδρόλυσης του μετάλλου του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου, καθώς επίσης και στο σχηματισμό και τη διαλυτότητα του υδροξειδίου του μετάλλου. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί επιτάχυνση της υδρόλυσης του Fe(III) και συνεπώς ο χρόνος σχηματισμού των πολυμερών ειδών του σιδήρου ελαττώνεται (Duan and Gregory, 2003). Αντιθέτως, με ελάττωση της θερμοκρασίας, η ελάχιστη διαλυτότητα του υδροξειδίου του αργιλίου μετακινείται προς υψηλότερα pH με αποτέλεσμα να μετακινείται αντιστοίχως και η βέλτιστη τιμή pH της λειτουργίας του αντιδραστηρίου (Bratby, 2006). Σύμφωνα και με την τελευταία παρατήρηση σημειώνεται ότι η επίδραση της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερος σημαντική όταν ο μηχανισμός της κροκίδωσης είναι εκείνος της σαρωτικής κροκίδωσης. Η αιτία αυτού του φαινομένου έγκειται στο γεγονός ότι η ελάττωση της θερμοκρασίας επηρεάζει το σχηματισμό των συσσωματωμάτων, τα οποία σχηματίζονται

με αργούς ρυθμούς και είναι μικρότερα σε μέγεθος σε σχέση με εκείνα που θα σχηματίζονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με τελικό αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται η ικανότητα απομάκρυνσης των σωματιδίων μέσω του σχηματισμού των κροκίδων (Duan and Gregory, 2003, Bache and Gregory, 2007, Xiao et al., 2008). Ωστόσο, οι περισσότερες αρνητικές επιδράσεις της ελάττωσης της θερμοκρασίας μπορούν να εξουδετερωθούν με αύξηση του pH, ιδιαίτερα σε σχέση με τις αντιδράσεις υδρόλυσης καθώς θα διατηρείται σχετικά σταθερή η συγκέντρωση των υποκαταστατών (OH<sup>-</sup>) που πρόκειται να συμπλοκοποιηθούν με το μέταλλο (Van Benschotten and Edzwalt, 1990, Kang and Cleasby, 1995).

## **pH**

Η επίδραση του pH του νερού/αποβλήτου στην αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης είναι πολύ σημαντική για τους εξής λόγους: α) Όπως έχει ήδη αναφερθεί το pH επηρεάζει σημαντικά την πορεία και τα τελικά προϊόντα κατά την υδρόλυση των μετάλλων των συμβατικών κροκιδωτικών αντιδραστηρίων. Επομένως, ανάλογα με την τιμή του pH που επικρατεί θα σχηματίζονται και τα αντίστοιχα προϊόντα υδρόλυσης, που σε κάποιες περιπτώσεις δεν θα είναι τα ενδεδειγμένα για την αποτελεσματική λειτουργία της διεργασίας. Με λίγα λόγια, η αδυναμία ελέγχου της υδρόλυσης σε συνάρτηση με την τιμή του pH του προς επεξεργασία δείγματος έχει ως αποτέλεσμα την εξάρτηση της κροκίδωσης από το ίδιο το δείγμα. β) Οι μεταβολές του pH επηρεάζουν σημαντικά και τις ιδιότητες των σωματιδίων ή/και των χημικών ενώσεων που πρόκειται να απομακρυνθούν και ιδιαίτερα το επιφανειακό φορτίο τους. (Bratby, 2006, Yan et al., 2008, Zhao et al., 2009).

## **Αλκαλικότητα**

Ομοίως και η παράμετρος της αλκαλικότητας επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης ιδιαίτερα σε σχέση με την απομάκρυνση της φυσικής οργανικής ύλης (NOM). Η αλκαλικότητα επιδρά στις αντιδράσεις υδρόλυσης των κατιόντων του μετάλλου καθώς προσφέρει ιόντα υδροξυλίου (OH<sup>-</sup>) τα οποία καταναλώνονται κατά την προσθήκη των μη-πολυμερισμένων αντιδραστηρίων κροκίδωσης στο νερό οδηγώντας τελικά σε μεταβολή του αρχικού pH του νερού (Yan et al., 2008). Το τελευταίο δεν ισχύει για την περίπτωση των προ-πολυμερισμένων αντιδραστηρίων καθώς έχουν ήδη προ-σχηματιστεί τα προϊόντα υδρόλυσης, γεγονός που αποδεικνύεται και από τις μικρές μεταβολές του αρχικού pH. Επομένως, για τα συμβατικά αντιδραστήρια, αυξημένες τιμές

αλκαλικότητας θα βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα τους κυρίως μέσα από το σχηματισμό του υδροξειδίου του μετάλλου και την εφαρμογή του μηχανισμού της σαρωτικής κροκίδωσης (Ye et al., 2007). Ωστόσο, πολύ υψηλές τιμές αλκαλικότητας θα έχουν ως αποτέλεσμα την απαίτηση μεγαλύτερων ποσοτήτων κροκιδωτικού αντιδραστηρίου που θα επιτύχουν την αποσταθεροποίηση των σωματιδίων καθώς μέρος της ποσότητας θα καταναλώνεται από την αλκαλικότητα σύμφωνα με την αντίδραση.



Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην επίδραση της αλκαλικότητας στην απομάκρυνση της φυσικής οργανικής ύλης. Η αλκαλικότητα διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο καθώς υψηλές τιμές αλκαλικότητας τείνουν να διατηρούν σε υψηλές τιμές το pH της κροκίδωσης με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η απομάκρυνση των NOM (Yu et al., 2009).

### **Ανιόντα**

Η παρουσία ορισμένων ανιόντων επηρεάζει σημαντικά την υδρόλυση του μετάλλου μέσα στο αιώρημα. Πιο συγκεκριμένα, η ικανότητα του ανιόντος να επηρεάζει τις αντιδράσεις υδρόλυσης σχετίζεται με την ηλεκτραρνητικότητα του καθώς και με την τάση που έχει να αντιδρά με το κατιόν του μετάλλου. Τελικά, η δράση του ανιόντος έχει ως αποτέλεσμα να αντιδρά με το μέταλλο και να συνεισφέρει στην αποσταθεροποιητική του ικανότητα μεταβάλλοντας (αυξάνοντας) το εύρος του pH μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η πιο αποτελεσματική κροκίδωση. Παράλληλα, αναφέρεται ότι η παρουσία των ανιόντων μεταβάλλει και την βέλτιστη δόση του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου καθώς και την υπολλειμματική συγκεντρωσή του στο τελικό διάλυμα (Letterman and Vanderbrook, 1983).

Η σχετική ικανότητα των ανιόντων να μεταβάλλουν το βέλτιστο pH φαίνεται στην παρακάτω ανισότητα: φωσφορικά > πυριτικά > θειικά > φθοριούχα > όξινα ανθρακικά > χλωριούχα > νιτρικά (Letterman and Vanderbrook, 1983). Η ανισότητα αυτή εξηγεί το λόγο για τον οποίο το θειικό αργίλιο είναι, σε γενικές γραμμές, καλύτερο κροκιδωτικό αντιδραστήριο από το νιτρικό αργίλιο (Bratby, 2006). Το θειικό ανιόν συναρμόζεται σχετικά ισχυρά με τα μεταλλικά ιόντα με αποτέλεσμα η δράση του να περιλαμβάνει τη διεύρυνση του βέλτιστου εύρους pH προς την όξινη περιοχή.

### **Αξιολόγηση και βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας της**

## κροκίδωσης

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας της κροκίδωσης για ένα συγκεκριμένο τύπο νερού/αποβλήτου είναι μια δύσκολη και σύνθετη διαδικασία, η οποία εξαρτάται σημαντικά από ένα πλήθος από παραμέτρους, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι:

- α) ο τύπος του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου,
- β) η χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση του κροκιδωτικού,
- γ) το pH του προς επεξεργασία νερού,
- δ) οι συνθήκες ανάδευσης,
- ε) ο τύπος και η αντίστοιχη συγκέντρωση ενισχυτικών συσσωμάτωσης (floculant aids) (Bratby, 2006).

Ο προσδιορισμός των τιμών παραμέτρων που οδηγούν στη βέλτιστη αποτελεσματικότητα της διεργασίας μπορεί να επιτευχθεί μέσα από σειρές πειραμάτων κροκίδωσης εργαστηριακής κλίμακας, γνωστά και ως jar tests.

### **Εργαστηριακά πειράματα κροκίδωσης (Jar Tests)**

Η εφαρμογή των jar tests είναι ένα ιδανικό εργαλείο για τον προσδιορισμό και την ενδεχόμενη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών κατά τη διεργασία της κροκίδωσης, γεγονός που πιστοποιείται από το μεγάλο πλήθος των ερευνών που έχουν δημοσιευτεί και χρησιμοποιούν αυτήν τη μέθοδο (Clark and Stephenson, 1999, Franceschi et al., 2002, Kan et al., 2002, McCurdy et al., 2004, Bouyer et al., 2005, Aragonis-Beltrana et al., 2009). Ο απώτερος στόχος της εφαρμογής τους είναι η προσομοίωση, στο βαθμό που είναι αυτό εφικτό, των συνθηκών που θα επικρατήσουν κατά τη λειτουργία μιας μονάδας κροκίδωσης σε μεγάλη κλίμακα. Ωστόσο, τα αποτελέσματα των jar tests για την οργάνωση και βελτιστοποίηση της λειτουργίας μιας μονάδας επεξεργασίας μεγάλης κλίμακας δεν αξιοποιούνται κατάλληλα.

Η συσκευή των jar tests φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 3.8 Αποτελείται από μια συστοιχία αναδευτήρων που θέτονται σε κίνηση από έναν ηλεκτρικό κινητήρα. Οι αναδευτήρες βυθίζονται σε κατάλληλα ποτήρια (τετράγωνης ή/και κυκλικής βάσης) όγκου 600 mL ή/και 1000 mL. Δεν συνίσταται η χρήση ποτηριών μικρότερου όγκου διότι στη περίπτωση που χρησιμοποιούνται οργανικοί πολυηλεκτρολύτες, η εσωτερική επιφάνεια των ποτηριών λειτουργεί ως σημείο προσροφήσής τους. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται όταν χρησιμοποιούνται μικρά σε όγκο ποτήρια, καθώς επίσης και όταν

επεξεργάζεται νερό χαμηλής θολότητας ως αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η συνολική επιφάνεια των σωματιδίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνη του εσωτερικού του ποτηριού. Η ταχύτητα περιστροφής των αναδευτήρων είναι μεταβαλλόμενη δεδομένου ότι για τη φάση της αποσταθεροποίησης απαιτείται ταχεία μίξη, ενώ για τη φάση της συσσωμάτωσης απαιτείται βραδεία μίξη. Κάποια επιπλέον δευτερεύοντα χαρακτηριστικά



Σχήμα 3.8. Συσκευή jar test

της συσκευής περιλαμβάνουν α) μια φωτεινή πηγή στη βάση ή στην κορυφή της συσκευής, β) ένα μαύρο φόντο για την διευκόλυνση διάκρισης των κροκιδών γ) ένα εξάρτημα για την ταυτόχρονη προσθήκη των κροκιδωτικών σε κάθε ποτήρι.

Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των jar tests πραγματοποιείται με την επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων σε σχέση με τα χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία δείγματος αλλά και με βάση το στόχο που έχει τεθεί (π.χ. απομάκρυνση θολότητας ή απομάκρυνση φωσφορικών κ.α.). Η συνήθης πρακτική περιλαμβάνει τη συλλογή δείγματος από το υπερκείμενο υγρό (ή την διήθηση του μέσα από κατάλληλο διηθητικό μέσο) και στη συνέχεια προσδιορισμός χαρακτηριστικών παραμέτρων όπως α) απομάκρυνση θολότητας, β) απομάκρυνση φυσικής οργανικής ύλης ως συνάρτηση της απορρόφησης στα 254 nm, γ) υπολλειματική συγκέντρωση του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε, δ) απομάκρυνση χρώματος κτλ.

Γενικά, η πειραματική διαδικασία των jar tests διατηρείται πρακτικά η ίδια

ανεξάρτητα από τις παραμέτρους αξιολόγησης που επιλέχθηκαν και μπορεί να διακριθεί στις επιμέρους φάσεις:

1. Φάση της ταχείας ανάμιξης: οι αναδευτήρες έχουν τεθεί στην επιθυμητή ταχύτητα και προστίθενται ταυτόχρονα οι ποσότητες του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου, με τέτοιο τρόπο ώστε η διάλυση του αντιδραστηρίου να είναι άμεση και ομογενής.
2. Φάση της βραδείας ανάμιξης: μετά το πέρας του προκαθορισμένου χρόνου της ταχείας ανάμιξης, οι αναδευτήρες ρυθμίζονται στην επιθυμητή χαμηλή ταχύτητα για το επίσης προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Αξίζει να σημειώσουμε ότι, οι επιθυμητοί χρόνοι αλλά και οι ταχύτητες περιστροφής για κάθε φάση προσδιορίζονται με τη μέθοδο της δοκιμής και σφάλματος (trial and error).
3. Μετά το πέρας της βραδείας ανάμιξης (και ανάλογα με τη μέθοδο που έχει επιλεγεί) τα δείγματα αφήνονται σε ηρεμία για να κατακαθίσουν ή διηθούνται άμεσα μέσω ενός κατάλληλου διηθητικού μέσου.
4. Το υπερκείμενο υγρό (ή το διήθημα που προέκυψε) αναλύονται για τον προσδιορισμό των κατάλληλων παραμέτρων όπως έχει ήδη προκαθορισθεί.



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](mailto:enerchem@enerchem.gr)

web site: [www.enerchem.gr](http://www.enerchem.gr)