



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

ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ – ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ

Πηγή: Αναστασίου Μ. Φυσικοχημικές και Βιοτεχνολογικές Μέθοδοι Επεξεργασίας για τον Καθαρισμό Νερού και Υγρών Αποβλήτων από Βαρέα Μέταλλα. Τ.Ε.Ι. Καβάλας, 2011. www.digilib.teiemi.gr/ispu/bitstream/123456789/2046/1/012011195.pdf

Γενικά

Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι διεργασίες που εφαρμόζονται στην επεξεργασία του νερού για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών μικρού μεγέθους (< 10 μm). Οι διεργασίες αυτές απαιτούν συνδυασμό φυσικών και χημικών φαινομένων και στοχεύουν στη συνένωση των μικρών σωματιδίων σε μεγαλύτερα, τα οποία απομακρύνονται στη συνέχεια από το νερό με καθίζηση ή επίπλευση ή διήθηση.

Η χημική κατακρήμνιση διαλυμένων και κolloειδών ουσιών είναι μια διεργασία η οποία βασίζεται στη λειτουργία της συσσωμάτωσης και κροκίδωσης των κolloειδών σωματιδίων που υπάρχουν αρχικά ή δημιουργούνται κατά την επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων. Για να απομακρυνθούν τα κolloειδή πρέπει να εξασφαλιστεί η συνένωσή τους και ο σχηματισμός μεγαλύτερων μορίων για πιο αποτελεσματική καθίζηση. Η αυθόρμητη συνένωση των σωματιδίων, λόγω των δυνάμεων έλξης Van der Waals, εξουδετερώνεται από τις ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις. Οι ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις αυξάνονται όσο μικρότερα είναι τα κolloειδή (διάμετρος κolloειδούς 1 nm), λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των κolloειδών ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν.

Ειδικότερα, η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι διεργασίες που αποσταθεροποιούν τα κolloειδή διαλύματα και συνενώνουν τα λεπτά τεμάχια με αποτέλεσμα την καθίζηση τους (εικόνα 1). Οι διεργασίες αυτές γίνονται καλύτερα κατανοητές αν προηγηθεί κάποια αναφορά στα κolloειδή και τις ιδιότητές που αυτά παρουσιάζουν. Κolloειδή ονομάζονται όλα τα συστήματα διασποράς (μίγματα σε οποιαδήποτε κατάσταση, δηλαδή αέρια, υγρή ή στερεή) σε μορφή τεμαχιδίων τάξης μεγέθους 10^{-7} - 10^{-4} cm που ονομάζονται μικκύλια. Οπτικά φαίνονται ότι είναι ομογενή μίγματα. Τα μικκύλια μπορεί να είναι συσσωματώματα μορίων, μικροκρύσταλλοι, ή μεγαλομόρια (μόρια πολύ μεγάλου μοριακού βάρους και διαστάσεων, όπως πρωτεΐνες, πολυμερή, νουκλεϊνικά οξέα, πολυσακχαρίτες κ.ά.).



Εικόνα 1. Πείραμα κροκίδωσης

Ανάλογα με την ικανότητα ή όχι να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και να αυξάνουν το μέγεθός τους, τα μικκύλια διακρίνονται σε υδρόφοβα, (αν το κύριο συστατικό είναι το νερό) αν δεν έχουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και δεν αυξάνουν το μέγεθός τους και σε υδρόφιλα, (αν το κύριο συστατικό είναι το νερό) αν έχουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και να αυξάνουν το μέγεθός τους. Ενώ λοιπόν τα μικκύλια των κολλοειδών είναι σχετικά μεγάλα και βαριά, δεν καταβυθίζονται όπως θα περίμενε κανείς, γιατί απωθούνται αμοιβαία μεταξύ τους, επειδή έχουν εξωτερικά ομοειδές ηλεκτρικό φορτίο (θετικό ή αρνητικό). 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.

Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ένα διάλυμα που περιέχει κολλοειδή προκαλεί κίνηση των σωματιδίων, συνεπώς τα κολλοειδή σωματίδια θεωρούνται ως μερικώς ιονισμένα επιφανειακά. Στην επιφάνεια ενός φορτισμένου κολλοειδούς σωματιδίου προσκολλώνται ιόντα με αντίθετο φορτίο σχηματίζοντας ένα συμπαγές στρώμα, το οποίο καλείται 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 Z 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 αυτή βασίζεται σε δύο βασικές λειτουργίες, τη συσσωμάτωση και την κροκίδωση.

Κροκίδωση ή θρόμβωση ονομάζεται το φαινόμενο της εξουδετέρωσης του ηλεκτρικού φορτίου των μικκυλίων κολλοειδούς διασποράς, με αποτέλεσμα τη συνένωση των αποσταθεροποιημένων κολλοειδών και τη δημιουργία μεγάλων σχηματισμών, δηλαδή κροκίδων. Ακολουθεί η συσσωμάτωση και καταβύθισή τους. Φυσικά ο όρος καταβύθιση έχει νόημα όταν τα πρώην κολλοειδή συστατικά είναι βαρύτερα από το κύριο συστατικό του πρώην κολλοειδούς συστήματος. Αν είναι ελαφρύτερα τότε και πάλι απομακρύνονται, αλλά προς τα πάνω (π.χ. ως φυσαλίδες, αν είναι αέρια). Σε κάθε περίπτωση, με την κροκίδωση το συνολικό σύστημα παύει να φαίνεται ομογενές. Κι αυτό γιατί όταν με τη συσσωμάτωση τα τεμαχίδια των συστατικών ξεπεράσουν το όριο των 10^{-4} cm, γίνονται πλέον ορατά.

Συσσωμάτωση 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.

Οι μηχανισμοί με τους οποίους επιτυγχάνεται η συσσωμάτωση και κροκίδωση των κολλοειδών είναι οι εξής:

- Αμοιβαία Συσσωμάτωση Με την προσθήκη, συνήθως, μεταλλικών οξειδίων (π.χ. θειικού αργιλίου) παρουσιάζονται πολυσθενή θετικά ιόντα τα οποία εξουδετερώνουν τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή.
- Ηλεκτροστατική συσσωμάτωση Με την προσθήκη ηλεκτρολυτών, προκαλείται αποσταθεροποίηση των κολλοειδών λόγω μείωσης της ηλεκτροστατικής άπωσης, δηλαδή 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 ± 0.5 mV.

- Συσσωμάτωση με προσρόφηση Η αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος γίνεται με την προσθήκη πολυηλεκτρολυτών οι οποίοι μεταβάλλουν το φορτίο των κολλοειδών, μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης.
- Συσσωμάτωση με γεφύρωση Η αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς διαλύματος είναι αποτέλεσμα της προσθήκης μακρομορίων ή πολυηλεκτρολυτών, που προσροφώνται στην επιφάνεια των κολλοειδών, δημιουργώντας γεφυρώσεις.
- Συσσωμάτωση με σάρωση Η σάρωση των κολλοειδών 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 είναι

- Θειικό αργίλιο ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$),
- Θειικός σίδηρος ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$),
- Θειικός υποσίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- Χλωριούχος σίδηρος ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
- Αργιλικό νάτριο (NaAlO_2),
- Υδράσβεστος ($\text{Ca}(\text{OH})_2$),
- Θειικό οξύ (H_2SO_4),
- Διοξείδιο του θείου (SO_2).

Χρησιμοποιούνται ακόμα διάφοροι πολυηλεκτρολύτες (πολυοξέα και πολυαμίδια με ηλεκτρικά ενεργές ομάδες όπως COOH^- , $\text{CH}_2\text{COH-CO}^-$, NH_2^- , κ.λ.π. που κυκλοφορούν με διάφορες εμπορικές ονομασίες) σαν βοηθητικά θρόμβωσης.

Η ποσότητα των κροκιδωτικών υλικών καθώς επίσης και το περιβάλλον στο οποίο δρουν καλύτερα (θερμοκρασία, pH, ανάδευση κ.λ.π.) ελέγχεται με εργαστηριακές δοκιμές (Jar test) (εικόνα 2).



Εικόνα 2. Συσκευή κροκίδωσης (Jar test)

Μηχανισμοί δράσης των χημικών μέσων κροκίδωσης

Θειικό αργίλιο

Με την προσθήκη θειικού αργιλίου, γίνεται αρχικά διάλυση και ιονισμός του κατά την αντίδραση: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}_2\text{O}$

Στη συνέχεια, τα διαθέσιμα ιόντα του Al^{3+} εξουδετερώνουν με το θετικό τους φορτίο το αντίστοιχο αρνητικό φορτίο των κολλοειδών (πραγματοποιείται δηλαδή αμοιβαία συσσωμάτωση). Επιπλέον, τα ιόντα αργιλίου αντιδρούν με τα υδροξυλιόντα (OH^-) του νερού κατά την αντίδραση: $2Al^{3+} + 6OH^- \rightleftharpoons Al_2O_3 \cdot xH_2O \downarrow$

Το θειικό αργίλιο μπορεί να αντιδράσει απευθείας με τα όξινα ανθρακικά άλατα του Ca (και του Mg) κατά την αντίδραση:



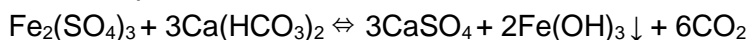
Και στις δύο περιπτώσεις, τα σχηματιζόμενα αδιάλυτα ιζήματα παρασύρουν τα αιωρούμενα λεπτομερή σωματίδια (πραγματοποιείται δηλαδή συσσωμάτωση με σάρωση).

Με την επιπλέον προσθήκη υδρασβέστου (συνδυασμός alum και lime), αυξάνεται η ποσότητα του σχηματιζόμενου αδιάλυτου ιζήματος υδροξειδίου του αργιλίου, $Al(OH)_3$, άρα και η ικανότητα κατακρήμνισης των κολλοειδών.

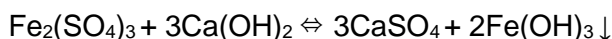
Θειικός σίδηρος

Ο θειικός σίδηρος συμπεριφέρεται όπως και το θειικό αργίλιο. Με τη διάλυσή του ελευθερώνονται ιόντα τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}), τα οποία εξουδετερώνουν τα ηλεκτρικά φορτία των κολλοειδών (αμοιβαία συσσωμάτωση).

Ο θειικός σίδηρος αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου κατά την αντίδραση:



Ο συνδυασμός του με υδράσβεστο οδηγεί στην αντίδραση:



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

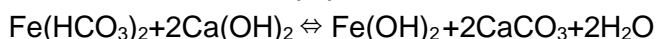
Θειικός υποσίδηρος

Κατά κανόνα, ο θειικός υποσίδηρος χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με υδράσβεστο για το σχηματισμό κροκίδων.

Η αντίδρασή του αρχικά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου δίνει:



Με περαιτέρω προσθήκη υδρασβέστου, ο διπτανθρακικός υποσίδηρος γίνεται:

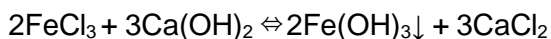
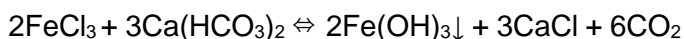
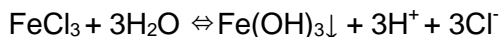


Στη συνέχεια, το σχηματισθέν υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου, $Fe(OH)_2$ οξειδώνεται από το διαλυμένο οξυγόνο σε υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, $Fe(OH)_3$, που είναι η επιθυμητή τελική μορφή: $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3 \downarrow$

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 ($Fe(OH)_3 \downarrow$).

Χλωριούχος σίδηρος

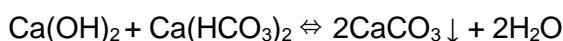
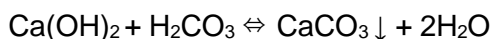
Ο χλωριούχος σίδηρος, όταν διαλυθεί στο νερό, υδρολύεται ή αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου ή με την προστιθέμενη υδράσβεστο, κατά τις αντιδράσεις:



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

Υδράσβεστος

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 (H_2CO_3) και τα διττανθρακικά άλατα παράγοντας αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), 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