

# Χημικά αντιδραστήρια κροκίδωσης και η χρήση τους στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων

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

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 1 Εισαγωγή
- 2 Ανόργανα αντιδραστήρια κροκίδωσης
  - 2.1 Απλά άλατα σιδήρου
    - 2.1.1 Θεϊικός σίδηρος (τρισθενής)
    - 2.1.2 Θεϊικός σίδηρος (δισθενής)
    - 2.1.3 Χλωριούχος σίδηρος (τρισθενής)
  - 2.2 Προ-πολυμερισμένα αντιδραστήρια κροκίδωσης)
    - 2.2.1 Χλωριούχος πολυσίδηρος (Polyferric chloride, PFCI)
    - 2.2.2 Θεϊικός πολυσίδηρος (Polyferric Sulphate, PFS)
- 3 Οργανικά αντιδραστήρια κροκίδωσης)
  - 3.1 Γενικά στοιχεία
  - 3.2 Ιδιότητες πολυηλεκτρολυτών
  - 3.3 Φυσικά οργανικά πολυμερή
    - 3.3.1 Moringa Oleifera
    - 3.3.2 Χιτοζάνη
  - 3.4 Συνθετικά οργανικά πολυμερή
    - 3.4.1 Κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες
    - 3.4.2 Ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες
    - 3.4.3 Μη – ιονικοί πολυηλεκτρολύτες
    - 3.4.4 Αμφοτερικοί πολυηλεκτρολύτες
  - 3.5 Εφαρμογές στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων
- 4 Τροποποιημένα (βελτιωμένα) αντιδραστήρια κροκίδωσης
  - 4.1 Σύνθετα αντιδραστήρια με προσθήκη ανόργανων ενώσεων
    - 4.1.1 Γενικά στοιχεία – πολυμερισμός πυριτίου
    - 4.1.2 Τροποποιημένα αντιδραστήρια κροκίδωσης του σιδήρου με προσθήκη πολυπυριτικού οξέος
  - 4.2 Σύνθετα αντιδραστήρια με προσθήκη οργανικών ενώσεων
    - 4.2.1 Τροποποιημένα αντιδραστήρια κροκίδωσης του σιδήρου με προσθήκη οργανικών πολυηλεκτρολυτών

## 1 Εισαγωγή

Ο στόχος της διεργασίας της κροκίδωσης–συσσωμάτωσης είναι η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ρύπων (κολλοειδή σωματίδια, φυσική οργανική ύλη κ.α) μέσω της αποσταθεροποίησης τους και εν συνεχεία το σχηματισμό συσσωματωμάτων που θα απομακρυνθούν κυρίως με την καθίζηση τους (και ενδεχομένως και με τη διήθηση τους με κατάλληλο διηθητικό μέσο). Οι επιμέρους διεργασίες, δηλαδή της αποσταθεροποίησης και της συσσωμάτωσης, πραγματοποιούνται με τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων, γνωστών και ως κροκιδωτικά αντιδραστήρια ή απλά κροκιδωτικά. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες και βασικές κατηγορίες:

- α) ανόργανα άλατα των μετάλλων του σιδήρου ή/και του αργιλίου β)  
οργανικές πολυμερείς ενώσεις.

Στόχος αυτής της παρουσίασης είναι η περιγραφή και οι εφαρμογές των ευρύτερα χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων κροκίδωσης (ανόργανα με βάση το σίδηρο και οργανικά) καθώς και η ανασκόπηση των τελευταίων εξελίξεων σχετικά με την παρασκευή και την εφαρμογή νέων, βελτιωμένων κροκιδωτικών αντιδραστηρίων.

## 2 Ανόργανα αντιδραστήρια κροκίδωσης

Τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια κροκίδωσης έχουν ως βάση τους είτε το σίδηρο είτε το αργίλιο και διακρίνονται και αυτά με τη σειρά τους σε δύο βασικές κατηγορίες:

- α) Απλά (συμβατικά) ανόργανα άλατα.
- β) Προ–πολυμερισμένα ανόργανα άλατα

Η ευρεία χρήση των δύο αυτών μετάλλων προέρχεται αφενός από την μεγάλη αποτελεσματικότητα τους ως κροκιδωτικά αντιδραστήρια λόγω του υψηλού φορτίου του ιόντος τους και αφετέρου από τη μεγάλη διαθεσιμότητα τους (είναι από τα πιο άφθονα μεταλλικά στοιχεία στον πλανήτη) και το σχετικά χαμηλό κόστος τους.

Η υψηλή αποτελεσματικότητα τους οφείλεται στην ιδιότητα που έχουν να υδρολύονται και να σχηματίζουν πολυπυρηνικά σύμπλοκα και πολυμερισμένα είδη του μετάλλου, τα οποία διαθέτουν ενισχυμένες ικανότητες προσρόφησης.

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται τα σημαντικότερα από τα απλά άλατα του

σιδήρου και του αργιλίου που χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων.

Σημαντικότερα απλά ανόργανα άλατα του Fe και Al (Kim, 1995, Crittenden et al., 2005)

Όνομασία	Χημικός τύπος	Χρήση
Θειικό αργίλιο	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	Πρωτεύον κροκιδωτικό
Χλωριούχο αργίλιο	$AlCl_3$	Πρωτεύον κροκιδωτικό
Αργλικό νάτριο	$Na_2Al_2O_4$	Σε συνδυασμό με το θειικό αργίλιο, προσδίδει αλκαλικότητα και έλεγχο pH
Χλωριούχος σίδηρος	$FeCl_3$	Πρωτεύον κροκιδωτικό
Θειικός σίδηρος (δισθενής)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Πρωτεύον κροκιδωτικό, σε συνδυασμό με υδροξείδιο του ασβεστίου ( $Ca(OH)_2$ ).
Θειικός σίδηρος (τρισθενής)	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	Πρωτεύον κροκιδωτικό

## 2.1 Απλά άλατα του σιδήρου

### 2.1.1 Θειικός σίδηρος (τρισθενής)

Το ανόργανο κροκιδωτικό αντιδραστήριο του τρισθενούς θειικού σιδήρου είναι διαθέσιμο σε στερεή και σε υγρή μορφή. Στη στερεά μορφή του είναι κοκκώδες στερεό και οι τυπικές του προδιαγραφές είναι: 72 – 75%  $Fe_2(SO_4)_3$  και 20 – 21 %  $Fe^{3+}$  κατά βάρος. Στην υγρή μορφή οι τυπικές προδιαγραφές του είναι: 40 – 42 %  $Fe_2(SO_4)_3$  και 11 – 12 %  $Fe^{3+}$  κατά βάρος.

Γενικά, όλα τα ανόργανα κροκιδωτικά του σιδήρου λειτουργούν αποτελεσματικά σε ένα εύρος pH 4 – 11. Ειδικότερα ο θειϊκός σίδηρος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός για την απομάκρυνση χρώματος σε χαμηλές τιμές pH καθώς και για την απομάκρυνση σιδήρου και μαγγανίου σε υψηλές τιμές pH (Bratby, 2006).

### **2.1.2 Θειϊκός σίδηρος (δισθενής)**

Βρίσκεται ως στερεό (σε κρυσταλλική ή κοκκώδη μορφή) που περιέχει 20% Fe κατά βάρος. Ο δισθενής θειϊκός σίδηρος αντιδρά είτε με τη ήδη υπάρχουσα είτε με την προστιθέμενη αλκαλικότητα στο δείγμα προς σχηματισμό του υδροξειδίου του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Το τελευταίο λόγω της υψηλής διαλυτότητάς του πρέπει να οξειδωθεί προς  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Σε τιμές pH μεγαλύτερες από 8.5, η οξείδωση πραγματοποιείται από το διαλυμένο οξυγόνο του νερού. Συνήθως προστίθεται και υδροξείδιο του ασβεστίου (lime) για να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή αλκαλικότητας. Ο συνδυασμός θειϊκού σιδήρου και υδροξειδίου του ασβεστίου είναι πολύ αποτελεσματικός σε υψηλές τιμές pH για την απομάκρυνση σιδήρου και μαγγανίου (Bratby, 2006).

### **2.1.3 Χλωριούχος σίδηρος (τρισθενής)**

Το ανόργανο αντιδραστήριο κροκίδωσης του τριχλωριούχου σιδήρου ( $\text{FeCl}_3$ ) είναι εμπορικά διαθέσιμο σε στερεή (κρυσταλλική ή άνυδρη μορφή) και σε υγρή μορφή (η οποία είναι και η πλέον διαδεδομένη). Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την αποθήκευση του χλωριούχου σιδήρου λόγω των διαβρωτικών ιδιοτήτων που έχει και λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητάς του. Οι τυπικές προδιαγραφές του αντιδραστηρίου στην υγρή του μορφή είναι: α) 40–43 %  $\text{FeCl}_3$  κατά βάρος, β) πυκνότητα 1.45 Kg/L, γ) ιξώδες 13.7 centipoise στους 20 °C, δ) pH = 1.0 (Bratby, 2006).

Γενικά, η εφαρμογή των απλών ανόργανων κροκιδωτικών αντιδραστηρίων είναι διαδεδομένη κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους και της ευκολίας στη χρήση τους. Όπως περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 2.5, με την προσθήκη του αντιδραστηρίου στο νερό, το μεταλλικό κατιόν υδρολύεται σχηματίζοντας μια σειρά από διάφορα προϊόντα υδρόλυσης. Ο μηχανισμός δράσης των απλών αλάτων είναι κατά κύριο λόγο ο μηχανισμός της σαρωτικής κροκίδωσης μέσω του σχηματισμού του υδροξειδίου του

σιδήρου. Σε αυτή την περίπτωση απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις κροκιδωτικού και ρύθμιση του pH (ελάχιστη διαλυτότητα του  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  σε pH 6 – 8).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η κατεύθυνση των αντιδράσεων υδρόλυσης και τα σχηματιζόμενα προϊόντα εξαρτώνται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία νερού και συγκεκριμένα από το pH, τη θερμοκρασία, την αλκαλικότητα καθώς και από την συγκέντρωση του αντιδραστήριου και το ρυθμό ανάδευσης, με αποτέλεσμα κάθε φορά η πορεία της υδρόλυσης να είναι μη ελεγχόμενη και τελικά η αποτελεσματικότητα της διεργασίας να μεταβάλλεται σημαντικά. Το σημαντικό αυτό μειονέκτημα των απλών ανόργανων αλάτων οδήγησε στο σχεδιασμό και στην ανάπτυξη των προ-πολυμερισμένων ανόργανων κροκιδωτικών.

## **2.2 Προ – πολυμερισμένα αντιδραστήρια κροκιδώσης (IPFs)**

Η καινοτομία των προ-πολυμερισμένων αντιδραστηρίων κροκιδώσης (στη διεθνή βιβλιογραφία είναι γνωστά και ως Inorganic Polymeric Flocculants, IPFs) έγκειται στο γεγονός ότι κατά τη διαδικασία παρασκευής τους επικρατούν οι κατάλληλες συνθήκες προς το σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων υδρόλυσης για την βέλτιστη απόδοση των κροκιδωτικών. Το μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι τα υδρολυμένα προϊόντα του μετάλλου που σχηματίζονται δεν έχουν την τάση να υδρολυθούν περαιτέρω κατά την προσθήκη του αντιδραστήριου στο προς επεξεργασία υγρό. Αυτό σημαίνει ότι η σύσταση και το είδος των προϊόντων υδρόλυσης παραμένει σταθερή και ανεξάρτητη από τις ιδιαίτερες κάθε φορά συνθήκες, που επικρατούν κατά την επεξεργασία ενός δείγματος, εξασφαλίζοντας την υψηλή αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

Συνολικά τα πλεονεκτήματα των προ-πολυμερισμένων κροκιδωτικών έναντι των απλών αλάτων συνοψίζονται στα εξής (Jiang and Graham, 1998, Bratby, 2006):

- α) λειτουργούν αποτελεσματικά σε μεγάλο εύρος τιμών pH
- β) λειτουργούν αποτελεσματικά σε μεγάλο εύρος τιμών θερμοκρασίας του δείγματος
- γ) απαιτούνται χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης του κροκιδωτικού για την επίτευξη των επιμέρους στόχων της επεξεργασίας
- δ) η λειτουργία τους είναι λιγότερο ευαίσθητη σε μεταβολές των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του προς επεξεργασία υγρού
- ε) χαμηλότερη υπολειμματική συγκέντρωση του μετάλλου

στ) χαμηλότερη παραγωγή λάσπης

Κατα αντιστοιχία με τα απλά ανόργανα άλατα, τα προ-πολυμερισμένα αντιδραστήρια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στα αντιδραστήρια με βάση το σίδηρο και το αργίλιο. Τα τελευταία 20–30 χρόνια έχουν παρασκευαστεί και μελετηθεί πλήθος από τα τέτοια αντιδραστήρια κροκίδωσης, τα σημαντικότερα από τα οποία περιλαμβάνουν τα: χλωριούχο πολυαργίλιο (polyaluminium chloride), θειϊκό πολυαργίλιο (polyaluminium sulphate), χλωριούχος πολυσίδηρος (polyferric chloride) και θειϊκός πολυσίδηρος (polyferric sulphate). Στη συνέχεια της ενότητας περιγράφονται οι ιδιότητες των προ-πολυμερισμένων αντιδραστηρίων του σιδήρου.

### **2.2.1 Χλωριούχος πολυσίδηρος, (Polyferric chloride, PFCI)**

Ο χλωριούχος πολυσίδηρος (PFCI) είναι ένα ανόργανο προ-πολυμερισμένο αντιδραστήριο κροκίδωσης που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών τα τελευταία 20–25 χρόνια. (Leprince et al., 1984, Tang and Stumm, 1987, Tabg and Stumm, 1987b, Tchoubar et al., 1991, Liu et al., 2005, Lei et al., 2009, Wang et al., 2009). Το 1984 οι Leprince et al, ανέφεραν την παρασκευή του εν λόγω κροκιδωτικού μέσω της μερικής εξουδετέρωσης του τριχλωριούχου σιδήρου με προσθήκη διαλύματος  $\text{NaHCO}_3$ . Το 1987 οι Tang and Stumm παρασκεύασαν με τον ίδιο τρόπο το προ-πολυμερισμένο χλωριούχο πολυσίδηρο (αν και δεν χρησιμοποιούν αυτόν τον όρο). Παρατήρησαν ότι οι μεταβολές του pH με τον χρόνο οφείλονται στη διαδικασία της υδρόλυσης και πολυμερισμού του ιόντος του σιδήρου. Στο δεύτερο μέρος της εργασίας τους, οι Tang and Stumm (1987b) αναφέρουν ότι τα πολυμερισμένα είδη του σιδήρου έχουν αυξημένες προσροφητικές ικανότητες προς την επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων εξαιτίας των παρακάτω λόγων: α) τα πολυμερισμένα είδη είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος και διαθέτουν λιγότερα μόρια νερού στη δομή τους, β) λόγω της παρουσίας των συμπλοκοποιημένων ομάδων υδροξυλίου, γ) η αντικατάσταση ενός μορίου ύδατος από μια ομάδα υδροξυλίου καθιστά το σύμπλοκο περισσότερο υδροφοβικό με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ικανότητα χημικής προσροφησής του στην επιφάνεια του κολλοειδούς, δ) περισσότερες από μία ομάδα υδροξυλίου μπορούν να προσροφηθούν στην διεπιφάνεια στερεού–υγρού.

Οι Wang and Tang (2001) ανέφεραν την παρασκευή του PFCI με αργή προσθήκη διαλύματος  $\text{NaHCO}_3$  υπό ισχυρή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου σε διαφορετικούς λόγους ( $r = \text{OH}/\text{Fe}$ ). Ο προσδιορισμός της κατανομής των ειδών του σιδήρου έδειξε πολύ χαμηλό ποσοστό των πολυμερισμένων ειδών (από 0 – 2.8% κατά βάρος). Ο σχηματισμός των πολυμερισμένων ειδών του σιδήρου εξαρτάται σημαντικά από τις παρακάτω παραμέτρους (Flynn, 1984, Jiang and Graham, 1998):

- α) συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Fe}^{3+}$
- β) Βασικότητα ή ο μοριακός λόγος  $r = [\text{OH}]/[\text{Fe}]$
- γ) χρόνος ωρίμανσης
- δ) παρουσία ανιόντων
- ε) ρυθμός ανάμιξης και προσθήκης του αντιδραστηρίου της βάσης (π.χ  $\text{NaOH}$  ή  $\text{NaHCO}_3$ )
- στ) το είδος και η ισχύς του αντιδραστηρίου της βάσης

Αντίθετα, οι Liu and Chian (2005) ανέφεραν την παρασκευή ενός σταθερού αντιδραστηρίου PFCI (με τη μέθοδο της προσθήκης  $\text{NaHCO}_3$  σε  $\text{FeCl}_3$ ) με υψηλό ποσοστό πολυμερισμού (~ 80%). Διαπίστωσαν επίσης ότι η αργή προσθήκη της βάσης συντελεί δραστικά προς τον σχηματισμό αντιδραστηρίων PFCI με υψηλή συγκέντρωση πολυμερισμένων ειδών του σιδήρου.

Τέλος, διαπιστώθηκε ότι το PFCI με υψηλό ποσοστό πολυμερισμού είναι αποτελεσματικότερο και λειτουργεί σε μεγαλύτερο εύρος pH σε σχέση με το απλό άλας  $\text{FeCl}_3$  κατά την επεξεργασία αιωρήματος καολίνη – NOM (Liu and Chin, 2009).

### 2.2.2 Θεϊκός πολυσίδηρος, (Polyferric Sulphate, PFS)

Ο θεϊκός πολυσίδηρος, (Polyferric Sulphate, PFS) είναι ένα προ-πολυμερισμένο αντιδραστήριο που παρακευάζεται με μερική εξουδετέρωση του θεϊκού άλατος. Πιο συγκεκριμένα, με ελεγχόμενη προσθήκη ιόντων υδροξυλίου κατευθύνονται οι αντιδράσεις υδρόλυσης προς τα επιθυμητά προϊόντα. Το PFS περιέχει πολυμερισμένα προϊόντα υδρόλυσης, που περιλαμβάνουν τα  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{6+}$ ,  $[\text{Fe}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$  κ.α (με γενικό τύπο  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}$ ), τα οποία φέρουν υψηλό κατιονικό φορτίο. Συνολικά περιγράφεται από τον χημικό τύπο  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{(6-n)/2}]_m$ , όπου  $n < 2$  και  $m > 10$  (Cheng, 2001, Cheng 2001b).

Η παρασκευή, ο χαρακτηρισμός αλλά και η εφαρμογή του PFS έχει μελετηθεί αρκετά εκτεταμένα στη διεθνή βιβλιογραφία τα τελευταία 15 χρόνια (Jiang and Graham 1996, Li et al 1997, Jiang and Graham 1998b, Jiang and Graham 1998c, Cheng 2001, Cheng, 2001b, Chang 2001, Chang and Wang, 2002, Cheng 2002, Cheng and Chi 2002, Fan 2002, Zouboulis et al., 2007, Zouboulis et al., 2008). Μια ιδιαίτερα διαδεδομένη μέθοδο παρασκευής του PFS αποτελεί η καταλυτική οξείδωση του δισθενούς θειϊκού σιδήρου παρουσία πυκνού θειϊκού οξέος. Ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται το χλωρικό νάτριο ( $\text{NaClO}_3$ ) και ως καταλύτης το νιτρώδες νάτριο ( $\text{NaNO}_2$ ) (Cheng 2001, Cheng 2001b, Chang 2001, Chang and Wang, 2002). Παρόμοια μέθοδο παρασκευής πρότειναν και οι Fan et al., (2002) με τη σημαντική διαφοροποίηση της μη χρησιμοποίησης καταλύτη για την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου αλλά την εφαρμογή υψηλότερων θερμοκρασιών σε αυτό το στάδιο. Νωρίτερα χρονικά, οι Jiang and Graham 1998d κατοχύρωσαν μια πρότυπη μέθοδο παρασκευής που περιλαμβάνει την οξείδωση του δισθενούς θειϊκού σιδήρου σε υψηλές θερμοκρασίες ( $\sim 90^\circ \text{C}$ ) και στη συνέχεια τον πολυμερισμό του τρισθενούς σιδήρου που προκύπτει. Ως οξειδωτικό αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε πυκνό νιτρικό οξύ (ή διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου), ενώ ως αντιδραστήριο για τον πολυμερισμό χρησιμοποιήθηκε όξινο ανθρακικό νάτριο (ή καυστικό νάτριο). Ο σχηματισμός και οι ιδιότητες του PFS εξαρτώνται σημαντικά από τους παρακάτω παράγοντες (Jiang and Graham, 1998, Zouboulis et al., 2008):

- α) ο ρυθμός προσθήκης του  $\text{NaHCO}_3$  (ή του  $\text{NaOH}$ )
- β) η θερμοκρασία και η διάρκεια του σταδίου του πολυμερισμού,
- γ) ο μοριακός λόγος  $r = \text{OH}/\text{Fe}$ .

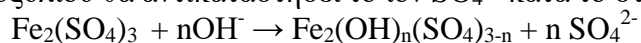
Συνολικά ο μηχανισμός σχηματισμού του PFS διακρίνεται σε τρία στάδια και περιγράφεται ως εξής:

#### 1. Οξείδωση

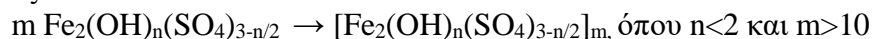


#### 2. Υδρόλυση

Το ιόν υδροξυλίου θα αντικαταστήσει το ιόν  $\text{SO}_4^{2-}$  κατά το στάδιο της υδρόλυσης:



#### 3. Πολυμερισμός





Η μελέτη της απόδοσης του προ-πολυμερισμένου κροκιδωτικού αντιδραστηρίου PFS έδειξε με σαφήνεια ότι είναι αποτελεσματικότερο σε σύγκριση με το απλό άλας του τρισθενούς σιδήρου (Ferric Sulphate, FS). Πιο συγκεκριμένα, το PFS είναι αποτελεσματικότερο στην απομάκρυνση της θολότητας, του χρώματος, της φυσικής οργανικής ύλης και της βιολογικής μάζας (άλγη) σε σχέση με το απλό FS (Jiang and Graham, 1996, Jiang and Graham, 1998c, Cheng 2002, Cheng and Chi 2002, Zouboulis et al., 2008). Επίσης, οι Zouboulis et al., 2008, έδειξαν ότι το PFS απομακρύνει με μεγάλη επιτυχία τα φωσφορικά ιόντα από βιολογικά προ – επεξεργασμένο αστικό απόβλητο, αναδεικνύοντας και τη δυνατότητα χρήσης της διεργασίας της κροκίδωσης για την τριτοβάθμια επεξεργασία αποβλήτων. Η βελτιωμένη αποτελεσματικότητα αποδόθηκε στην υψηλή συγκέντρωση των πολυμερισμένων ειδών του σιδήρου που περιέχονται στη σύνθεση του PFS. Επίσης, το PFS λειτουργεί αποτελεσματικά σε ένα ευρύτερο φάσμα τιμών του pH, ενώ παράλληλα, οι τιμές του υπολλειματικού σιδήρου στο επεξεργασμένο δείγμα είναι χαμηλότερες. Επιπροσθέτως, μελετήθηκε η πιθανή τοξικότητα του PFS και η σχετική έρευνα υποστηρίζει ότι το πόσιμο νερό που επεξεργάστηκε με το PFS είναι ασφαλές για τον άνθρωπο (Hendrich et al., 2001).

### **3 Οργανικά αντιδραστήρια κροκίδωσης**

#### **3.1 Γενικά στοιχεία**

Τα οργανικά πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων και συγκεκριμένα στις διεργασίες κροκίδωσης–συσσωμάτωσης και αφυδάτωσης λάσπης, που παράγεται κατά τις επιμέρους διεργασίες της μονάδας επεξεργασίας.

Το πολυμερές είναι μια αλυσίδα από επαναλαμβανόμενες υποομάδες ή μονομερή. Εάν οι επαναλαμβανόμενες υπο-μονάδες έχουν την ίδια μοριακή δομή, τότε η ένωση αναφέρεται ως πολυμερές, ενώ εάν υπάρχουν περισσότερες από μία διαφορετικές υπο-μονάδες, η ένωση αναφέρεται ως συμπολυμερές (copolymer). Οι ποικιλία, ο τύπος και ο αριθμός των επιμέρους υποομάδων (ή μονομερών) οδηγούν στην παρασκευή πολυμερών με διαφορετικές ιδιότητες. Οι πολυμερικές αλυσίδες μπορεί να είναι γραμμικές ή με διακλαδώσεις. Σύμφωνα με τη διαλυτότητά τους στο νερό, τα πολυμερή μπορούν να χαρακτηριστούν γενικά ως αδιάλυτα στο νερό, υδατοδιαλυτά, ή ως συστήματα

διασποράς. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων είναι πάντα υδατοδιαλυτά. Ένα πολυμερές είναι υδατοδιαλυτό εάν στη δομή του υπάρχουν πολικές ομάδες ή ομάδες που μπορούν να ιονιστούν. Ως τέτοιες ομάδες χαρακτηρίζονται οι παρακάτω:  $-C=O$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-CONH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ . Σε αυτή την περίπτωση τα πολυμερή ονομάζονται πολυηλεκτρολύτες. Βεβαίως, ένα πολυμερές θα περιέχει και υδρόφοβες ομάδες. Κατά τη διάσταση των προαναφερόμενων ομάδων, το πολυμερές αποκτά φορτίο, θετικό ή αρνητικό και χαρακτηρίζεται ως κατιονικός ή ανιονικός πολυηλεκτρολύτης αντίστοιχα. Τα πολυμερή που ενδέχεται να έχουν τόσο θετικό, όσο και αρνητικό φορτίο χαρακτηρίζονται ως αμφολύτες (ή αμφοτερικοί), ενώ εάν δεν υπάρχουν φορτισμένες ομάδες, τότε το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως μη-ιονικός πολυηλεκτρολύτης.

Στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων, οι πολυηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως πρωτεύοντα κροκιδωτικά αντιδραστήρια είτε ως ενισχυτικά συσσωμάτωσης (δηλαδή σε συνδυασμό με τα ανόργανα κροκιδωτικά αντιδραστήρια). Οι μηχανισμοί δράσης των οργανικών πολυμερών είναι η προσρόφηση του πολυμερούς, ο σχηματισμός διασωματιδιακών γεφυρών και ο μηχανισμός τοπικής συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου (Electrostatic patch mechanism). Τελικά, ο μηχανισμός που θα εφαρμοστεί (αν και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι συνδυασμός μηχανισμών) εξαρτάται από τα επιμέρους χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία υγρού καθώς και από τις ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου πολυηλεκτρολύτη (Bratby, 2006).

### 3.2 Ιδιότητες πολυηλεκτρολυτών

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των πολυηλεκτρολυτών είναι το μοριακό βάρος και η πυκνότητα φορτίου. Ως πυκνότητα φορτίου ορίζεται ο αριθμός των φορτισμένων ομάδων ενός πολυμερούς ανά μονάδα μονομερούς, και συνήθως εκφράζεται ως «κλάσμα mole» (mole %) του συνόλου των φορτισμένων μονομερών διαιρούμενου δια του ολικού αριθμού των μονομερών στο μακρομόριο (Mortimer, 1991). Η πυκνότητα φορτίου εκφράζεται και με τις μονάδες C/g ή meq/g. Η πυκνότητα φορτίου εξαρτάται από το pH, στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα αποπρωτονίωση του πολυμερούς.

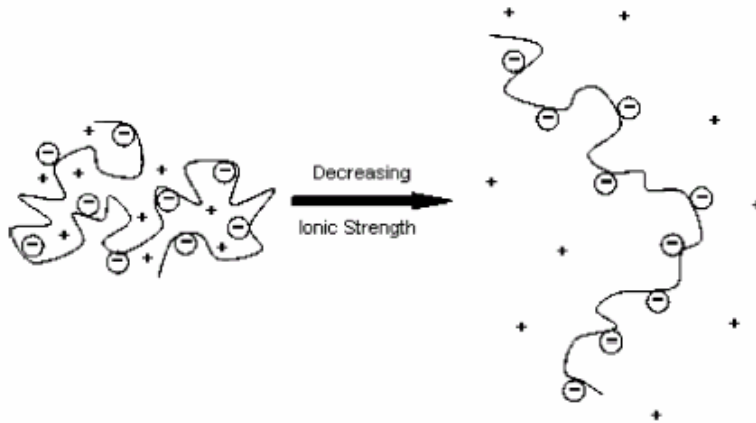
Το μοριακό βάρος αποτελεί μια έμμεση ένδειξη του μεγέθους της αλυσίδας του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, υψηλό μοριακό βάρος αντιστοιχεί σε μεγάλη

πολυμερική αλυσίδα, ενώ χαμηλό μοριακό βάρος αποτελεί ένδειξη μικρής πολυμερικής αλυσίδας. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι επιμέρους κατηγορίες των πολυηλεκτρολυτών ανάλογα με το μοριακό βάρος και την πυκνότητα φορτίου. Το μοριακό βάρος και η πυκνότητα φορτίου επηρεάζουν σημαντικά το μέγεθος αλλά και τη διαμόρφωση που λαμβάνει ένα πολυμερές όταν διαλυθεί σε ένα διαλύτη. Γενικά, ένα πολυμερές τείνει να πάρει μια τυχαία διαμόρφωση τύπου έλικας (ή σπείρας). Όταν διαλυθεί σε ένα διαλύτη με μεγάλη συνάφεια τότε η διαμόρφωση της αλυσίδας επεκτείνεται λόγω της τάσης να αυξήσει τον αριθμό των επαφών μεταξύ του διαλύτη και των ομάδων του πολυμερούς.

Κατηγοριοποίηση των πολυηλεκτρολυτών (Bolto, 1995).

Κατηγορία	Μοριακό βάρος (Da)	Πυκνότητα φορτίου(mol%)
Χαμηλό	$10^4 - 10^5$	~10
Μεσαίο	$10^5 - 10^6$	~25
Υψηλό	$\sim 10^7$	50 - 10

Στην αντίθετη περίπτωση η πολυμερική αλυσίδα συμπιέζεται. Ομοίως, όταν η πυκνότητα φορτίου είναι υψηλή, τότε η πολυμερική «έλικα» επεκτείνεται εξαιτίας των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των ομώνυμα φορτισμένων ομάδων του πολυηλεκτρολύτη. Ωστόσο, οι αλληλεπιδράσεις αυτές καθίστανται αμελητέες όταν η ιονική ισχύς του διαλύματος είναι υψηλή. Για παράδειγμα, σε υψηλή ιονική ισχύ (ή σε χαμηλό pH), η πολυμερική «έλικα» ενός ανιονικού πολυηλεκτρολύτη θα συμπιεστεί σημαντικά, ενώ σε χαμηλή ιονική ισχύ (ή σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH) θα επεκταθεί (παρακάτω σχήμα). Στην περίπτωση που ένας πολυηλεκτρολύτης χάσει το φορτίο του με την προσρόφηση του σε μια επιφάνεια σωματιδίου, τότε η πολυμερική «έλικα» τείνει να επανέλθει στην αρχική της θέση έλκοντας και το σωματίδιο προωθώντας με αυτό τον τρόπο τον σχηματισμό ενός συσσωματώματος (Bache, 2007, Bolto, 2007).



Επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας με την ελάττωση της ιονικής ισχύος (Bolto 2007)

Τέλος, τα οργανικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην κατεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων μπορούν, επίσης, να καταταχθούν σε δύο κύριες κατηγορίες, τα φυσικά και τα συνθετικά πολυμερή.

### 3.3 Φυσικά οργανικά πολυμερή

Τα φυσικά οργανικά πολυμερή χρησιμοποιούνται εδώ και χιλιάδες χρόνια ως αντιδραστήρια κροκίδωσης–συσσωμάτωσης. Σανσκριτικά κείμενα έχουν καταγράψει τη χρήση σπόρων του φυτού Nirmali ως μέσο για την διάγνωση του νερού. Γενικά, υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος από φυσικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως μέσα για το καθαρισμό του νερού. Υπάρχουν ενδείξεις για τη χρήση σπόρων από φυτά σε χώρες (κυρίως αναπτυσσόμενες), όπως η Αίγυπτος, το Σουδάν, η Τυνησία, η Νότια Αφρική, η Βολιβία κ.α.

Άλλες κατηγορίες φυσικών πολυμερών αποτελούν το άμυλο και τα παράγωγα του, καθώς και πολυσακχαρίτες, όπως η τανίνες, η χιτοζάνη κ.α.

Τα πλεονεκτήματα των φυσικών οργανικών πολυμερών συνίστανται στα εξής:

- α) είναι μη-τοξικά
- β) είναι βιοαποικοδομήσιμα
- γ) είναι διαθέσιμα σε τοπικό επίπεδο

Ωστόσο, η χρησιμοποιήσή τους παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα και πιο συγκεκριμένα:

- α) δεν είναι αποτελεσματικά για κάθε τύπο νερού ή αποβλήτων

β) η αξιολόγηση τους μπορεί να γίνει μόνο για κάθε περίπτωση ξεχωριστά.

### 3.3.1 *Moringa Oleifera*

Το δένδρο *Moringa Oleifera* πρωτοαναπτύχθηκε στη βόρεια Ινδία αλλά ευδοκμεί σε διάφορες τροπικές και ημιτροπικές χώρες στην Αφρική, στη Νοτιοανατολική Ασία, καθώς και στην Κεντρική και Λατινική Αμερική. Είναι ένα εξαιρετικά θρεπτικό φυτό με πλήθος πιθανών χρήσεων. Οι σπόροι του *M. Oleifera* διαθέτουν 40% κατά βάρος φυτικό έλαιο (πλούσιο σε ολεϊκό οξύ). Το έλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μαγειρική αλλά και στη παραγωγή σαπώνων. Το ξηρό υπόλειμμα από την εκχύλιση του ελαίου χρησιμοποιείται ως τροφή ζώων και ως λίπασμα. Επίσης, τα άνθη και οι (ψημένοι) σπόροι είναι θρεπτικοί και χρησιμοποιούνται ως τροφή. Περιέχουν 27% πρωτεΐνη και είναι πλούσια σε βιταμίνη Α και C, ασβέστιο, σίδηρο και φωσφόρο (Bratby, 2006).

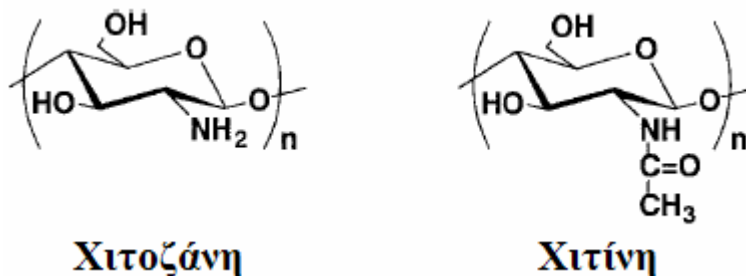
Ως κροκιδωτικό αντιδραστήριο χρησιμοποιείται το υδατικό εκχύλισμα του ξηρού υπολείμματος που παράγεται κατά την εκχύλιση των σπόρων του *M. Oleifera* προς παραγωγή ελαίου. Η κροκιδωτική του δράση ομοιάζει με εκείνη ενός φυσικού κατιονικού πολυηλεκτρολύτη. Ο προτεινόμενος μηχανισμός κροκιδωτικής δράσης του είναι συνδυασμός του μηχανισμού «μερική εξουδετέρωση του φορτίου» και του μηχανισμού «σχηματισμός μικρο-γεφυρών». Η κατεργασία κυρίως των επιφανειακών νερών αλλά και υγρών αποβλήτων με *M. Oleifera* οδηγεί σε ιδιαίτερος ικανοποιητική απομάκρυνση του χρώματος, των μικροοργανισμών και κυρίως των αιωρούμενων στερεών.

Γενικά, έχει προταθεί, ότι η κροκιδωτική απόδοση του *M. Oleifera* σε ότι αφορά την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (θολότητα), εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την αρχική θολότητα του προς επεξεργασία υγρού. Επομένως, σε νερά υψηλής θολότητας, η κροκιδωτική απόδοση του *M. Oleifera* είναι εξαιρετική, ενώ αντίθετα, σε νερά χαμηλής θολότητας η απόδοση μειώνεται αισθητά. Σχετικές έρευνες, που πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή, αλλά και σε πιλοτική κλίμακα κατέδειξαν ότι το *M. Oleifera* είναι πολύ αποτελεσματικό ως κύριο κροκιδωτικό αντιδραστήριο αλλά επίσης και ως βοηθητικό, όταν το θεϊκό αργίλιο χρησιμοποιείται ως κύριο κροκιδωτικό (Ndabigengesere and Narasiah, 1998, Bhatia et al., 2006, Liew et al., 2006).

### 3.3.2 Χιτοζάνη

Η χιτοζάνη παράγεται από τη χιτίνη με απομάκρυνση της ακετυλο-ομάδας που περιέχεται στο μόριο της κατά την αντίδραση με αλκαλικό διάλυμα. Η χιτίνη είναι το κύριο στοιχείο του κυτταρικού τοιχώματος των μυκήτων, των ασπόνδυλων, κ.α. καθώς και του σκελετού των οστρακόδερμων (κάβουρας, γαρίδα κ.α.). Η αμινοομάδα στο μόριο της χιτοζάνης έχει σταθερά  $pK_a \sim 6.5$  με αποτέλεσμα η χιτοζάνη να είναι θετικά φορτισμένη και διαλυτή σε όξινα και ουδέτερα διαλύματα γεγονός που επιτρέπει την εύκολη χρήση της σε διάφορες εφαρμογές. Εκτός από φυσικό κροκιδωτικό για την κατεργασία νερού, η χιτοζάνη χρησιμοποιείται ευρέως και ως συστατικό, που αφενός βελτιώνει την ανάπτυξη των φυτών και αφετέρου ενισχύει τα φυτά ενάντια σε μυκητιακές μολύνσεις (Hirano, 1999, Pan et al., 1999) (Σχήμα 4.2).

Η χιτοζάνη είναι ένα βιοαποικοδομήσιμο, μη-τοξικό, γραμμικό πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους. Είναι αποτελεσματικό κροκιδωτικό αντιδραστήριο για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών κυρίως από τα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η κροκιδωτική ικανότητα της χιτοζάνης κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων από βιομηχανία παραγωγής τροφίμων σε σύγκριση με άλλα συνθετικά οργανικά πολυμερή.



Χημική δομή της επαναλαμβανόμενης ομάδας των Χιτοζάνη και Χιτίνη.

Τα συγκεκριμένα απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης και αιωρούμενων στερεών, με αποτέλεσμα να καθίσταται οικονομικά συμφέρουσα η ανάκτηση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας οργανικής ύλης. Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η χιτοζάνη είναι σαφώς πιο αποτελεσματική από τα συνθετικά πολυμερή και ότι η ανάκτηση της οργανικής ύλης γίνεται σε

ικανοποιητικό βαθμό με ταυτόχρονη διατήρηση των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται σε αυτή (Bough et al., 1978). Παρόμοια έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε βιομηχανία παραγωγής μύρας κατέδειξε την αποτελεσματικότητα της χιτοζάνης τόσο για την απομάκρυνση των κολλοειδών σωματιδίων, όσο και του COD από τα αντίστοιχα υγρά απόβλητα. Επίσης, στην ίδια έρευνα πραγματοποιήθηκε η οικονομικού τύπου σύγκριση μεταξύ της χιτοζάνης και ενός συμβατικού κροκιδωτικού αντιδραστηρίου (θειϊκό αργίλιο) κατά την κατεργασία των υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένου και των εσόδων κατά τη μεταπώληση της ανακτώμενης οργανικής ύλης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση της χιτοζάνης είναι οικονομικά συμφέρουσα (Cheng et al., 2005)

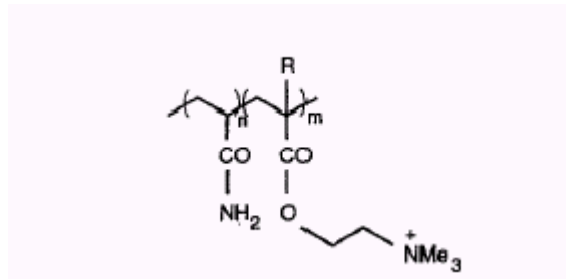
### **3.4 Συνθετικά οργανικά πολυμερή**

Η χρήση των συνθετικών πολυηλεκτρολυτών στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι πολύ διαδεδομένη. Το μεγάλο τους πλεονέκτημα έγκειται στην ελεγχόμενη παρασκευή τους που οδηγεί στη παραγωγή ενώσεων με τις επιθυμητές ιδιότητες, όπως είναι ο αριθμός και το είδος των φορτισμένων υποομάδων καθώς και το μοριακό τους βάρος. Εμπορικά, υπάρχουν διαθέσιμα ένα πλήθος τέτοιων πολυμερών, των οποίων η αξιολόγηση μπορεί να γίνει μέσω της διαδικασίας δοκιμής και λάθους για την καταλληλότητά τους στην επεξεργασία διαφορετικού τύπου νερού ή αποβλήτων. Αυτό το εγχείρημα δυσκολεύεται από την έλλειψη σημαντικών πληροφοριών από τη πλευρά των παρασκευαστών, όπως ο τύπος του πολυμερούς, ο βαθμός πολυμερισμού, το μοριακό βάρος, η πυκνότητα φορτίου κ.α. λόγω του εμπορικού ανταγωνισμού. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι διάφοροι τύποι διαθέσιμων πολυηλεκτρολυτών κατηγοριοποιημένοι με βάση το φορτίο των ομάδων τους.

#### **3.4.1 Κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες**

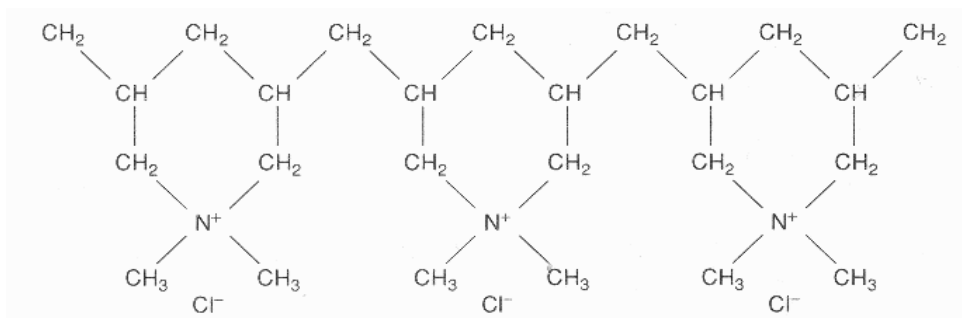
Υπάρχει διαθέσιμη μια μεγάλη ποικιλία κατιονικών πολυηλεκτρολυτών με διαφορετικές μοριακές δομές που παρασκευάζονται με διαφορετικές τεχνικές/μεθόδους. Συνήθως διαθέτουν τεταρτοταγείς ομάδες του αμμωνίου με αποτέλεσμα να έχουν θετικό φορτίο ανεξάρτητα από την τιμή του pH. Τα πολυμερή αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται ως ισχυροί πολυηλεκτρολύτες.

Επίσης, διάφορα κατιονικά παράγωγα (συμπολυμερή) του πολυακρυλαμιδίου είναι εμπορικά διαθέσιμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το συμπολυμερές του ακρυλαμιδίου με το τεταρτοταγές διμεθυλ-αμινο-αιθυλ-ακρυλικό οξύ (quaternized dimethylaminoethyl acrylate), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία νερού (Bolto and Gregory, 2007). Η πυκνότητα του κατιονικού φορτίου κυμαίνεται από 10–100 mol% (Bolto, 1995) (σχήμα 4.3)



Συμπολυμερές του ακρυλαμιδίου με το τεταρτοταγές διμεθυλ-αμινο-αιθυλ-ακρυλικό οξύ (Bolto 1995)

Μια σημαντική κατηγορία κατιονικών πολυηλεκτρολυτών είναι εκείνα που παρασκευάζονται με πολυμερισμό του διαλλυλ-διμεθυλ-χλωριούχου αμμωνίου (diallyldimethylammonium chloride, DADMAC) προς το πολυ - διάλλυλ-διμεθυλ-χλωριούχο αμμώνιο (poly -DADMAC). Το πολυμερές έχει μικρό έως μεσαίο μοριακό βάρος (από 2–3 x 10<sup>6</sup> Daltons) (Bratby, 2006). Οι πολυηλεκτρολύτες αυτού του τύπου είναι εμπορικά διαθέσιμοι ως υδατικά διαλύματα σε συγκεντρώσεις έως και 40% w/w και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην κατεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων (σχήμα 4.4).



Χημικός τύπος του πολυ - διάλλυλ-διμεθυλ-χλωριούχο αμμώνιο (PDADMAC) (Bratby, 2006)



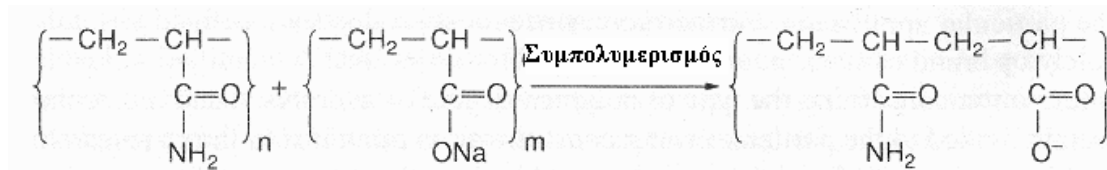
Ως ασθενείς κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες χαρακτηρίζονται τα παράγωγα της πολυαιθυλοαμίνης (polyethylenimine PEI) με πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, τεταρτοταγείς αμινομάδες, ή μίγμα αυτών, που διαθέτουν χαμηλότερο μοριακό βάρος από το πολυακρυλαμίδιο (Bratby, 2006). Αν και το μονομερές της αιθυλοαμίνης ( $H_2C(NH)H_2C$ ) είναι ιδιαίτερα τοξικό, τα παράγωγα της PEI θεωρούνται ασφαλή δεδομένου ότι περιέχουν πολύ χαμηλή ποσότητα του μονομερούς.

### 3.4.2 Ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες

Οι πιο διαδεδομένοι σε χρήση ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες περιέχουν ασθενείς όξινες καρβοξυλικές ομάδες, των οποίων η πυκνότητα φορτίου εξαρτάται από το pH. Επίσης έχουν παρασκευαστεί και πολυμερή με ομάδες σουλφονικού οξέος (δηλαδή με ισχυρά όξινες ομάδες) (Bolto, 1995).

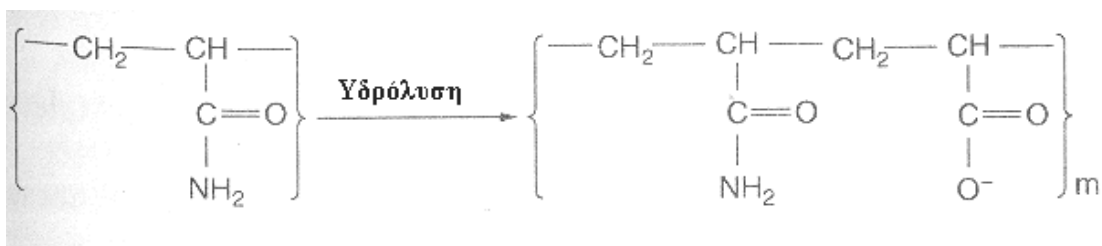
Υψηλού μοριακού βάρους (και χαμηλής πυκνότητας φορτίου) ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά συσσωμάτωσης στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων. Τέτοια συμπολυμερή με ανιονικό χαρακτήρα μπορούν να παρασκευαστούν με δύο τρόπους:

α) συμπολυμερισμός του ακρυλαμιδίου με άλλες οργανικές ομάδες που περιέχουν ανιονικά φορτισμένες ομάδες, όπως το ακρυλικό οξύ (ή άλατα του). Η πλειονότητα των ανιονικών πολυακρυλαμιδίων παρασκευάζονται από ακρυλαμίδιο και ακρυλικό νάτριο (Mortimer, 1991) (σχήμα 4.5).



Συμπολυμερισμός ακρυλαμιδίου και ακρυλικού νατρίου (Bratby)

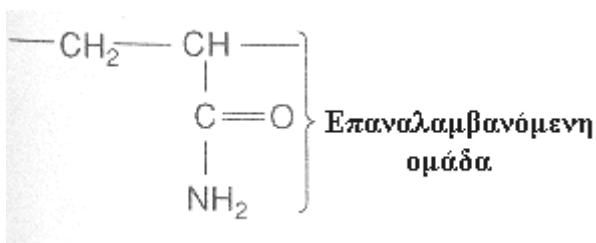
β) πολυμερισμός του ακρυλαμιδίου που ακολουθείται από μερική υδρολύση του. Κατά την υδρολύση του το πολυμερές αποκτά καρβοξυλικές ομάδες που του προσδίδουν ανιονικό χαρακτήρα (Bratby, 2006, Bolto and Gregory, 2007). (σχήμα 4.6).



Χημικός τύπος του ανιονικού πολυακρυλαμιδίου (Bratby)

### 3.4.3 Μη-ιονικοί πολυηλεκτρολύτες

Συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες που χαρακτηρίζονται ως μη-ιονικοί είναι τα πολυμερή του ακρυλαμιδίου (Polyacrylamide PAM) (σχήμα 4.7).



Χημικός τύπος του πολυακρυλαμιδίου

Ωστόσο, περιέχουν ένα μικρό ποσοστό ανιονικών ομάδων (1–3%) που προέρχονται κατά την υδρόλυση των αμιδικών ομάδων. Η συγκέντρωση των ανιονικών ομάδων μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τον κατάλληλο έλεγχο της συγκέντρωσης του μονομερούς, του pH, της θερμοκρασίας και του τύπου του εκκινητή της αντίδρασης πολυμερισμού.

Ένας δεύτερος τύπος μη-ιονικού πολυμερούς είναι τα πολυμερή του πολυαιθυλενοξειδίου, τα οποία μπορούν να έχουν από χαμηλό έως υψηλό μοριακό βάρος (Bolto and Gregory, 2007).

### 3.4.4 Αμφοτερικοί πολυηλεκτρολύτες

Οι πολυηλεκτρολύτες τέτοιου τύπου διαθέτουν ταυτόχρονα κατιονικές και ανιονικές ομάδες στην ίδια πολυμερική αλυσίδα. Οι αντίθετα φορτισμένες ομάδες μπορεί να είναι ισχυροί ή ασθενείς ηλεκτρολύτες, ενώ η σχετική αναλογία τους μπορεί να ποικίλει. Χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, στην

επεξεργασία λάσπης και στην προσρόφιση μεταλλικών ιόντων και χρωμάτων (Bolto, 1995).

### **3.5 Εφαρμογές στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων**

Οι πολυηλεκτρολύτες βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είτε ως πρωτεύοντα κροκιδωτικά αντιδραστήρια είτε ως ενισχυτικά συσσωμάτωσης.

Στην πρώτη περίπτωση, οι λειτουργικές ομάδες που ανήκουν στην πολυμερική αλυσίδα έχουν την ικανότητα (εκτός από το να φέρουν ηλεκτρικά φορτία) να προσροφούνται σε μια κατάλληλη επιφάνεια. Επομένως, οι πολυηλεκτρολύτες είναι σε θέση να αποσταθεροποιήσουν τα σωματίδια με μηχανισμούς που θα συνδυάζουν την εξουδετέρωση φορτίου και την προσρόφιση. Είναι φανερό ότι ανάλογα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του συστήματος και του χρησιμοποιούμενου πολυηλεκτρολύτη, ο μηχανισμός αποσταθεροποίησης θα μεταβάλλεται. Κατάλληλα για τέτοιου είδους εφαρμογές είναι πολυηλεκτρολύτες με υψηλή πυκνότητα φορτίου και χαμηλό-μεσαίο μοριακό βάρος.

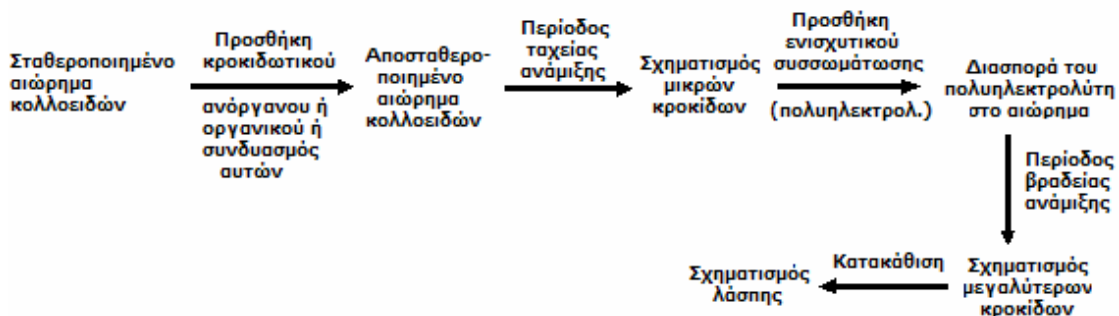
Η χρήση των πολυηλεκτρολυτών ως πρωτεύοντα κροκιδωτικά αντιδραστήρια περιλαμβάνει εφαρμογές, όπως η επεξεργασία νερών με υψηλή θολότητα, νερών χρωματισμένα με χουμικές ενώσεις, η απομάκρυνση μικροοργανισμών και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές (Bratby, 2006).

Σχετικά με την απομάκρυνση της θολότητας, οι κατιονικοί και μη-ιονικοί πολυηλεκτρολύτες λειτουργούν ικανοποιητικά σε σύγκριση με το θειϊκό αργίλιο, σε αντίθεση με τους ανιονικούς πολυηλεκτρολύτες. Αντίθετα, η αποτελεσματικότητα των πολυηλεκτρολυτών στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης είναι μη-ικανοποιητική σε σύγκριση με τα ανόργανα αντιδραστήρια, λόγω σχηματισμού μικρών κροκίδων που καθιζάνουν δύσκολα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι οι πολυηλεκτρολύτες δεν μπορούν να σχηματίσουν αδιάλυτα προιόντα υδρόλυσης (όπως τα ανόργανα κροκιδωτικά), τα οποία αυξάνουν τον αριθμό των σωματιδίων προωθώντας κατά αυτό τον τρόπο το σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων (Bratby, 2006).

Αντίθετα, οι (κατιονικοί) πολυηλεκτρολύτες είναι πολύ αποτελεσματικοί στην αποσταθεροποίηση και απομάκρυνση των μικροοργανισμών, ενώ η εφαρμογή ανιονικών και μη-ιονικών πολυμερών παρουσιάζει σημαντικά ελαττωμένη αποτελεσματικότητα.

Μια δεύτερη και ενδεχομένως πιο σημαντική εφαρμογή των οργανικών πολυμερών στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων είναι ως ενισχυτικά συσσωμάτωσης (floculant aid).

Σε αυτήν την περίπτωση, οι πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τα ανόργανα κροκιδωτικά αντιδραστήρια του σιδήρου και του αργιλίου. Οι πολυηλεκτρολύτες επιτυγχάνουν την ενίσχυση/βελτίωση της ορθοκινητικής συσσωμάτωσης των σωματιδίων που έχουν ήδη αποσταθεροποιηθεί από την προσθήκη του πρωτεύοντος κροκιδωτικού (σχήμα 4.8). Ως αποτέλεσμα της προσθήκης του ενισχυτικού συσσωμάτωσης είναι ο σχηματισμός κροκίδων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά σχετικά με: α) το μέγεθος, β) την πυκνότητα, γ) αντοχή, δ) ικανότητα καθίζησης κ.α. Κατάλληλοι για τέτοιες εφαρμογές είναι οι πολυηλεκτρολύτες με χαμηλή πυκνότητα φορτίου και υψηλό μοριακό βάρος.



Περιγραφή της κροκίδωσης/συσσωμάτωσης με τη χρήση ενισχυτικού συσσωμάτωσης (Bratby, 2006).

Παράλληλα, η χρήση των οργανικών πολυμερών ως ενισχυτικά συσσωμάτωσης έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης του ανόργανου κροκιδωτικού που πρέπει να προστεθεί (40–60% ελάττωση) (Bolto and Gregory, 2007). Συνήθως, η προσθήκη του ενισχυτικού συσσωμάτωσης ακολουθεί (χρονικά) εκείνη του πρωτεύοντος κροκιδωτικού (1–3 min αργότερα). Κατά αυτό τον τρόπο, οι αρχικές κροκίδες έχουν τον απαραίτητο χρόνο να «μεγαλώσουν» πριν τη προσθήκη του ενισχυτικού συσσωμάτωσης

υποβοηθώντας τη λειτουργία του και συντελώντας στην ελάττωση της απαιτούμενης συγκέντρωσης του.

Συνολικά, τα πλεονεκτήματα της χρήσης των πολυηλεκτρολυτών συνοψίζονται στα εξής (Bolto, 1995):

- α) ο διαχωρισμός των στερεών από την υγρή φάση βελτιώνεται σημαντικά
- β) σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων του ανόργανου κροκιδωτικού αντιδραστηρίου
- γ) ελάττωση της παραγόμενης λάσπης
- δ) η διεργασία εξαρτάται λιγότερο από το pH του συστήματος
- ε) είναι εφικτή η επεξεργασία περισσότερων και διαφορετικών τύπων νερού/αποβλήτων

Ωστόσο, η χρήση τους ενέχει και ορισμένα μειονεκτήματα:

- α) το λειτουργικό κόστος της διεργασίας αυξάνεται
- β) πιθανή τοξική δράση των μονομερών που παραμένουν στο νερό μετά την επεξεργασία
- γ) μη επαρκής πληροφόρηση των χημικών χαρακτηριστικών των πολυηλεκτρολυτών από τους παρασκευαστές
- δ) υπερβολική δόση μπορεί να οδηγήσει σε επανασταθεροποίηση του συστήματος
- ε) τα πολυμερή μπορεί να αποδομηθούν κατά την αποθήκευση τους ως διαλύματα.

#### **4 Τροποποιημένα (βελτιωμένα) αντιδραστήρια κροκίδωσης**

Ο προ-πολυμερισμός του μετάλλου των αντιδραστηρίων IPFs επέφερε μια σημαντικότερη βελτίωση στις ιδιότητες και κυρίως στην αποτελεσματικότητά τους, σε σύγκριση με τα απλά ανόργανα άλατα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι τα IPFs υπολείπονται σε αποτελεσματικότητα σε σχέση με τα οργανικά πολυμερή ιδιαίτερα σε σχέση με την ικανότητα τους να ενισχύουν την συσσωμάτωση και το σχηματισμό μεγαλύτερων και εύκολα διαχωριζόμενων κροκίδων.

Δεδομένου της συνεχώς αυξανόμενης ανάγκης για νερό καλύτερης ποιότητας καθώς και της θέσπισης ολοένα και αυστηρότερων ορίων διάθεσης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στους αποδέκτες, η τάση για τη βελτίωση των διεργασιών και ειδικότερα της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης καθίσταται προφανής. Επομένως, η έρευνα στο πεδίο της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης επικεντρώθηκε στη σύνθεση και εφαρμογή

νέων βελτιωμένων αντιδραστηρίων κροκίδωσης, με απώτερο στόχο τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας.

Η παρατήρηση ότι η αυξημένη ικανότητα των οργανικών πολυμερών στο στάδιο της συσσωμάτωσης οφείλεται στην παρουσία των πολυμερικών αλυσίδων μεγάλου μοριακού βάρους αποτέλεσε τη βάση για την σύνθεση και ανάπτυξη των νέων αντιδραστηρίων κροκίδωσης. Στο πλαίσιο αυτό, η ενεδεχόμενη τροποποίηση των IPFs με στόχο την αύξηση του μοριακού βάρους (ή το σχηματισμό μεγαλύτερων και περισσότερων πολυμερισμένων ειδών) θα οδηγήσει σε βελτίωση των ιδιοτήτων και της εν γένει αποτελεσματικότητας τους. Προτάθηκαν δύο προσεγγίσεις προς αυτήν την κατεύθυνση: α) την τροποποίηση της πειραματικής διαδικασίας με στόχο την βελτιστοποίηση της σύστασης των IPFs και β) την τροποποίηση της σύστασης των IPFs με προσθήκη κατάλληλων ενώσεων, είτε ανόργανων είτε οργανικών. Συγκεκριμένα, οι Wang and Tang, 2001 ανέφεραν ότι ως πιθανοί τροποποιητές μπορεί να λειτουργήσουν οι παρακάτω κατηγορίες ενώσεων:

- α) ανόργανα ανιόντα: θειϊκά, φωσφορικά, πυριτικά
- β) οργανικά ανιόντα: οργανικά οξέα, επιφανειοδραστικές ενώσεις
- γ) συνθετικοί και φυσικοί οργανικοί πολυηλεκτρολύτες

Στο πεδίο των ανόργανων αντιδραστηρίων με βάση το σίδηρο και οι δύο προσεγγίσεις προσέλκυσαν σημαντική ερευνητική προσοχή, αν και η δεύτερη προσέγγιση παρουσιάζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον και δυναμική.

Σχετικά με την πρώτη προσέγγιση, στις ενότητες 4.3.2.1 και 4.3.2.2 καταγράφηκαν οι διαφορετικές μεθοδολογίες παρασκευής των ανόργανων αντιδραστηρίων (PFCI και PFS), οι οποίες στόχευαν στην αύξηση της αποτελεσματικότητας τους μέσω της αύξησης του βαθμού πολυμερισμού του μετάλλου και της συγκέντρωσης των επιθυμητών πολυμερισμένων ενώσεων. Στην επόμενη ενότητα περιγράφονται οι ερευνητικές προσπάθειες στο πλαίσιο της δεύτερης προσέγγισης.

## **4.1 Σύνθετα αντιδραστήρια με προσθήκη ανόργανων ενώσεων**

### **4.1.1 Γενικά στοιχεία – πολυμερισμός πυριτίου**

Η ανόργανη ένωση που χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στην σύνθεση νέων τροποποιημένων σύνθετων αντιδραστηρίων είναι τα πυριτικά ανιόντα (με τη μορφή

πολυπυριτικού οξέος). Πολυμερισμένες ενώσεις του πυριτίου (activated silica) χρησιμοποιούνται ως ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες και λειτουργούν ως ανόργανα ενισχυτικά συσσωμάτωσης.

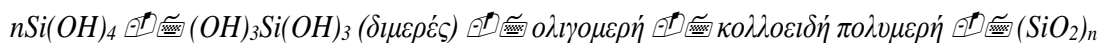
Το πυρίτιο ανήκει στην ομάδα IVA του περιοδικού πίνακα και είναι το δεύτερο στοιχείο, από άποψης αφθονίας, στο στερεό φλοιό της γης. Έχει ατομικό αριθμό 14, αριθμό συναρμογής 4 και σχηματίζει ενώσεις με αριθμό συναρμογής +2 και +4. Είναι πολύ δραστικό στοιχείο και για αυτό δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Οι ενώσεις του SiO<sub>2</sub> ως πυριτικά ή αργιλοπυριτικά άλατα αφθονούν στον φλοιό της γης και χαρακτηρίζονται από την πολυπλοκότητα της σύστασης και της δομής τους επειδή περιέχουν μεταλλικά άλατα όλων των ομάδων του περιοδικού πίνακα. Χαρακτηριστικά άλατα αποτελούν η άμμος, ο χαλαζίας, ο αχάτης, ο οπάλιος, ο καολίνης κ.α. (Καραγιαννίδης, 2009).

Το πυριτικό οξύ μπορεί να βρεθεί είτε ως απομονωμένο μόριο, γνωστό και ως μονοπυριτικό ή ορθοπυριτικό οξύ (-Si(OH)<sub>4</sub>) είτε ως πολυμερές σύμπλοκο, γνωστό και ως πολυπυριτικό οξύ. Το μονοπυριτικό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ με pKa 9.9, 11.8 και 12.0. Το μονοπυριτικό οξύ έχει την τάση να πολυμερίζεται με ταυτόχρονη απώλεια μορίων νερού και να σχηματίζει πολυμερικές ενώσεις που αποτελούνται από πυριτικά τετράεδρα που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς πυριτίου – οξυγόνου – πυριτίου (Si – O – Si).

Ο σχηματισμός του πολυπυριτικού οξέος περιγράφεται από την εξίσωση (Dietzel 2000):



ή εναλλακτικά από την παρακάτω ακολουθία αντιδράσεων (Ning 2002):



Γενικά, ο πολυμερισμός του μονοπυριτικού οξέος μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διμερών (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>), τριμερών (Si<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>3-</sup>), τετραμερών (Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4-</sup>) κ.α. Οι πυριτικές ενώσεις με μέχρι 10 άτομα πυριτίου ονομάζονται ολιγομερή ή χαμηλού μοριακού βάρους πυριτικά, ενώ οι πυριτικές ενώσεις με μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού ονομάζονται υψηλού μοριακού βάρους πυριτικά

(Dietzel, 2000). Το μέγεθος των πολυμερισμένων ενώσεων κυμαίνεται από 100–1000 nm (κολλοειδή σωματίδια).

Η ακριβής φύση και έκταση σχηματισμού των διαφόρων πολυμερών μορφών του πυριτίου εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι: η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του πυριτίου, η παρουσία άλλων ιόντων, η τιμή του pH και ο χρόνος ωρίμανσης (aging) (Chan, 1989, Ning, 2002, Dietzel and Usdowski, 1995). Ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι η τιμή του pH. Συγκεκριμένα, ο πολυμερισμός καταλύεται από υδροξυλιόντα και είναι πολύ γρήγορος σε ουδέτερο, ή σε ασθενές αλκαλικό περιβάλλον (pH 7–9). Πάνω από την τιμή pH 9, καθώς και σε μικρότερες τιμές pH από 6, η αντίδραση πολυμερισμού επιβραδύνεται σημαντικά. Επίσης, με την ωρίμανση ο συνεχόμενος πολυμερισμός μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων και τελικά στο σχηματισμό του άμορφου πολυμερισμένου διοξειδίου του πυριτίου ((SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>). Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός του άμορφου (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> και να παραμείνουν οι πολυμερισμένες μορφές του πυριτίου σε διαλυτή μορφή, θα πρέπει το pH του διαλύματος να ρυθμιστεί εκτός της περιοχής του άμεσου πολυμερισμού. Αυτό επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση της τιμής του pH στην περιοχή 2-3, όπου ο πολυμερισμός επιβραδύνεται σε μεγάλο βαθμό και η σταθερότητα των πολυπυριτικών είναι η μέγιστη (Chan, 1989, Dietzel, 2000, Ning, 2002). Επίσης, ο ρυθμός του πολυμερισμού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ παρουσία διαλυμένων (κυρίως δισθενών) κατιόντων η σταθερότητα του πολυπυριτικού οξέος αυξάνεται (Chan, 1989, Dietzel, 2000).

#### **4.1.2 Τροποποιημένα αντιδραστήρια κροκίδωσης του σιδήρου με προσθήκη πολυπυριτικού οξέος.**

Τα τελευταία 20 χρόνια παρατηρείται ένα συνεχές αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη σύνθεση και την εφαρμογή νέων αντιδραστηρίων κροκίδωσης του σιδήρου με προσθήκη πολυπυριτικού οξέος (Gao et al 2000, Vigneswaran et al., 2000, Wang and Tang 2001, Wang et al 2002, Ohno et al., 2004, Okuda et al 2006, Okuda et al 2006b), Tran et al 2006, Fu et al 2007, Fu et al 2007b, Fu and Yu 2007, Moussas and Zouboulis 2008, Song and Ren 2008, Zouboulis and Moussas 2008, Fu and Yu 2009, Xu et al 2009)



Επίσης, παρόμοια (αν όχι μεγαλύτερη) δραστηριότητα καταγράφεται και για την παρασκευή αντίστοιχων αντιδραστηρίων με βάση το αργίλιο (Gao et al 2002a, Gao et al 2002b, Gao et al 2003, Cheng et al 2005b, Gao et al 2007, Cheng et al 2008, Tzoupanos et al., 2008, Tzoupanos and Zouboulis 2009, Tzoupanos et al 2009).

Οι Hasegawa et al., 1991 δημοσίευσαν μια εργασία στην οποία πραγματοποίησαν τη σύνθεση, χαρακτηρισμό και αξιολόγηση της κροκιδωτικής ικανότητας ενός νέου τύπου αντιδραστηρίων κροκίδωσης. Σε σταθερό πολυπυριτικό οξύ προσέθεσαν απλά άλατα του σιδήρου (ή του αργιλίου) π.χ χλωριούχο τρισθενή σίδηρο, παρασκευάζοντας ένα προϊόν με σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες αλλά και κροκιδωτική ικανότητα σε σχέση με τα απλά ανόργανα άλατα. Τα σύνθετα κροκιδωτικά διέθεταν συστατικά μεγαλύτερου μοριακού βάρους (λόγω της παρουσίας του πολυπυριτικού οξέος) με αποτέλεσμα οι σχηματιζόμενες κροκίδες να είναι πιο ανθεκτικές, με μεγαλύτερη καθιζησιμότητα συντελώντας στην βελτιωμένη απομάκρυνση της θολότητας και του χρώματος. Την ίδια χρονιά οι Hashimoto et al 1991, παρασκεύασαν και μελέτησαν αντίστοιχα τροποποιημένα αντιδραστήρια του σιδήρου με διαφορετική αναλογία συγκέντρωσης σιδήρου και πυριτίου (Si/Fe). Τα αποτελέσματα τους ανέδειξαν την βελτιωμένη κροκιδωτική συμπεριφορά των νέων αντιδραστηρίων σε σχέση με τα συμβατικά ανόργανα άλατα, λόγω της ενισχυμένης ικανότητάς τους να σχηματίζουν διασωματιδιακές γέφυρες εξαιτίας του μεγαλύτερου μοριακού τους βάρους.

Γενικά, στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές εργασίες, στις οποίες εφαρμόζονται τα αντιδραστήρια που πρότειναν οι Hasegawa et al., 1991 (Wang et al., 2002, Vigneswaran et al., 2000, Ohno et al., 2004, Okuda et al 2006, Okuda et al 2006b). Το 2000, οι Gao et al δημοσίευσαν την σύνθεση του αντιδραστηρίου (Polyferric Silicate Sulfate, PFSS) με προσθήκη σε διάλυμα πολυπυριτικού οξέος στερεού θειϊκού τρισθενούς σιδήρου. Η συγκέντρωση του προστιθέμενου θειϊκού σιδήρου μεταβαλλόταν με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία μοριακής συγκέντρωσης σιδήρου προς πυριτίου (Fe/Si). Διαπιστώθηκε ότι ο λόγος Fe/Si επηρεάζει σημαντικά το ζ-δυναμικό, τη σταθερότητα και την κροκιδωτική συμπεριφορά του αντιδραστηρίου PFSS. Συγκεκριμένα, τη βέλτιστη σταθερότητα παρουσίασε το αντιδραστήριο με μοριακό λόγο Fe/Si = 1.0, ενώ η καλύτερη κροκιδωτική απόδοση επιτεύχθηκε με το αντιδραστήριο για Fe/Si = 1.5. Γενικά, τα αντιδραστήρια PFSS παρουσίασαν ενισχυμένη

ικανότητα συσσωμάτωσης, με ταυτόχρονη όμως ελάττωση του κατιονικού τους φορτίου.

Αξίζει να υπογραμμιστεί ότι τα κροκιδωτικά αυτά είναι συνδυασμός πολυπυριτικού οξέος με απλά ανόργανα άλατα του σιδήρου, σε αντιδιαστολή με το δεύτερο τύπο σύνθετων τροποποιημένων αντιδραστηρίων που αναπτύχθηκαν, στα οποία γίνεται συνδυασμός πολυπυριτικού οξέος με προ-πολυμερισμένα άλατα του σιδήρου (IPFs).

Οι Wang and Tang 2001, παρασκεύασαν το τροποποιημένο ανόργανο PFSi (polyferric silicate chloride) με τη μέθοδο του συμπολυμερισμού (co-polymerization). Σύμφωνα με αυτή την τεχνική, το άλας του σιδήρου προστίθεται σε διάλυμα πολυπυριτικού οξέος και στη συνέχεια στο προκύπτον μίγμα προστίθεται το διάλυμα της βάσης που θα προωθήσει/επιταχύνει τον πολυμερισμό του σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, προσέθεσαν τριχλωριούχο σίδηρο σε φρέσκο πολυπυριτικό οξύ και στη συνέχεια προσέθεσαν με αργό ρυθμό διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου, ώστε να εκκινήσουν τον πολυμερισμό/υδρόλυση του σιδήρου. Διαπίστωσαν ότι, οι ιδιότητες και η κατανομή των ειδών του σιδήρου επηρεάζονται από το λόγο Si/Fe, το λόγο  $r = [\text{OH}]/[\text{Fe}]$  και από τον τύπο του πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε. Τα αντιδραστήρια PFSi ήταν σταθερά για μεγάλο χρονικό διάστημα, ωστόσο ο βαθμός πολυμερισμού του σιδήρου παρέμεινε σε χαμηλές τιμές (2-3%). Επίσης, τα PFSi παρουσίασαν βελτιωμένη κροκιδωτική συμπεριφορά σε σχέση με το μη τροποποιημένο PFCI, ενώ με αυξανόμενες τιμές Si/Fe διαπιστώθηκε ότι ελαττώνεται η ικανότητα τους στην εξουδετέρωση του φορτίου των σωματιδίων.

Στη συνέχεια, δημοσιεύτηκαν 3 εργασίες, στις οποίες παρασκευάστηκε το αντιδραστήριο PSF (polysilicic ferric) με μία εναλλακτική μέθοδο (Fu et al., 2007, Fu and Yu, 2007, Fu et al., 2009). Πιο συγκεκριμένα, πολυπυριτικό οξύ αναμείχτηκε με θειικό δισθενή σίδηρο σε όξινο περιβάλλον σε διαφορετικές αναλογίες για να επιτευχθούν οι επιθυμητοί λόγοι Si/Fe. Στη συνέχεια προστέθηκε χλωρικό νάτριο ( $\text{NaClO}_3$ ), το οποίο αφενός οξειδώνει το  $\text{Fe}^{2+}$  προς  $\text{Fe}^{3+}$  και αφετέρου προκαλεί τον πολυμερισμό του  $\text{Fe}^{3+}$ . Παρασκευάστηκαν υγρά αντιδραστήρια με τα εξής χαρακτηριστικά: Si/Fe = 0.5, 1.0, 3.0, συγκέντρωση σιδήρου  $[\text{Fe}] = 10 \text{ g/L}$  και pH = 1.05–1.65. Στη συνέχεια, παρασκεύασαν και στερεά αντιδραστήρια PSF με ξήρανση των υγρών PSF με δύο τρόπους: α) με αργή απομάκρυνση του νερού σε συνθήκες δωματίου

με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα ζελατινώδες στερεό και β) με ξήρανση σε φούρνο στους 50° C για 1-2 μέρες, οπότε προκύπτει σκόνη PSF. Η ανάλυση με τις μεθόδους XRD, IR και SEM έδειξε ότι το PSF αποτελείται από πολύπλοκες ενώσεις των Fe, Si και άλλων ιόντων παρά ένα απλό μίγμα αυτών των στοιχείων. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι το PSF είναι αποτελεσματικότερο από το μη τροποποιημένο PFS στην απομάκρυνση της θολότητας και της φυσικής οργανικής ύλης κατά την επεξεργασία επιφανειακού νερού. Το ίδιο αντιδραστήριο μελετήθηκε ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης ολικού φωσφόρου από α) επιρυσπασμένο απεσταγμένο νερό με  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , β) επιρυσπασμένο επιφανειακό νερό ποταμού με  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  και γ) υγρό αστικό απόβλητο (Fu and Yu, 2009). Και στις τρεις περιπτώσεις βρέθηκε ότι το PSF είναι πολύ αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του ολικού φωσφόρου σε τιμές pH 7–12. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης περιλάμβανε συμπλοκοποίηση και προσρόφηση στο αδιάλυτο  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  και σε πολύ μικρό ποσοστό σχηματισμό του αδιάλυτου  $\text{FePO}_4$ .

Οι Song and Ren, 2008 πρότειναν τη σύνθεση του polyferric silicate sulfate (PFSS) με την τεχνική του διαδοχικού πολυμερισμού (composite polymerization). Σύμφωνα με αυτήν την τεχνική, το πολυπυριτικό οξύ προστίθεται στο ήδη προ-πολυμερισμένο ανόργανο άλας. Στη συγκεκριμένη εργασία, προ-πολυμερισμένο PFS προστέθηκε στο πολυπυριτικό οξύ σε αναλογίες Si/Fe από 0.1–5.0. Τα αντιδραστήρια παρουσίασαν ικανοποιητική σταθερότητα για χρονικό διάστημα 30–50 ημερών. Σε συμφωνία με τις προηγούμενες δημοσιεύσεις, οι Song and Ren 2008 διαπίστωσαν ότι το PFSS παρουσιάζει βελτιωμένη κροκιδωτική συμπεριφορά (απομάκρυνση θολότητας και COD) σε σύγκριση με το PFS, λόγω σχηματισμού ισχυρότερων κροκίδων με μεγαλύτερη καθιζηματικότητα. Ο χαρακτηρισμός του PFSS έδειξε ότι τα κυριότερα είδη του σιδήρου στη σύσταση του είναι μονομερή και ολιγομερή.

Οι Xu et al 2009, μελέτησαν την επίδραση του είδους του οξέος που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση του PSF με τις δύο διαθέσιμες τεχνικές: του συμπολυμερισμού (co-polymerisation) και του διαδοχικού πολυμερισμού (composite polymerisation). Χρησιμοποιήθηκαν τα εξής οξέα:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Διαπιστώθηκαν σημαντικές διαφορές στην μορφολογία αλλά και στις χαρακτηριστικές κορυφές του IR των αντιδραστηρίων που παρασκευάστηκαν με διαφορετικό οξύ. Επίσης,

το PSF με το οξικό οξύ βρέθηκε ότι παρουσιάζει την καλύτερη κροκιδωτική απόδοση για την απομάκρυνση της θολότητας και της φυσικής οργανικής ύλης.

#### **4.2 Σύνθετα αντιδραστήρια με προσθήκη οργανικών ενώσεων**

Στο πλαίσιο της συνεχούς προσπάθειας για ανάπτυξη νέων βελτιωμένων αντιδραστηρίων κροκίδωσης, η νέα τάση αφορά στο συνδυασμό ανόργανων προ-πολυμερισμένων αντιδραστηρίων και οργανικών πολυηλεκτρολυτών. Ως επί το πλείστον στις μονάδες επεξεργασίας το ανόργανο και το οργανικό αντιδραστήριο κροκίδωσης προστίθεται σε δύο φάσεις (πρώτα το ανόργανο και ακολουθεί το οργανικό). Επομένως, ο συνδυασμός ανόργανου προ-πολυμερισμένου άλατος και οργανικού πολυηλεκτρολύτη σε ένα αντιδραστήριο θα επιφέρει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

α) Βελτιωμένες ιδιότητες για το νέο σύνθετο αντιδραστήριο καθώς θα συνδυάζονται τα επιμέρους πλεονεκτήματα των δύο βασικών συστατικών του, δηλαδή η ικανότητα εξουδετέρωσης του φορτίου από το ανόργανο και η ενισχυμένη ικανότητα συσσωμάτωσης λόγω του υψηλού μοριακού βάρους του πολυηλεκτρολύτη.

β) Απλοποίηση και πιθανή ελάττωση του κόστους της διεργασίας καθώς η προσθήκη των αντιδραστηρίων θα γίνεται σε ένα στάδιο.

γ) Δεν είναι απαραίτητη η επιπλέον παρασκευή και διαχείριση του διαλύματος του πολυηλεκτρολύτη, που συνήθως είναι απαιτητική λόγω του υψηλού ιξώδους του διαλύματος.

Στο πλαίσιο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί τύποι πολυηλεκτρολυτών, π.χ φυσικοί ή συνθετικοί και κατιονικοί, ανιονικοί ή μη-ιονικοί.

Γενικά, προτιμούνται οι συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες λόγω της ελεγχόμενης παρασκευής τους, που επιτρέπει τη διαμόρφωση των επιθυμητών ιδιοτήτων (μοριακό βάρος, πυκνότητα φορτίου).

##### **4.2.1 Τροποποιημένα αντιδραστήρια κροκίδωσης του σιδήρου με προσθήκη οργανικών πολυηλεκτρολυτών**

Τα τελευταία 5–6 χρόνια παρατηρείται μια σημαντική ερευνητική δραστηριότητα προς την κατεύθυνση της σύνθεσης νέων τροποποιημένων αντιδραστηρίων με την προσθήκη οργανικών πολυηλεκτρολυτών τόσο για την περίπτωση του αργιλίου (Gao et

al., 2005 Shi and Tang, 2006) όσο και για το σίδηρο (Wang et al 2006, Gao et al 2007b; Wang et al 2007 Gao et al 2008, Wei et al 2009, Wei et al 2009b, Wei et al 2009c, Moussas and Zouboulis 2009).

Κοινό σημείο των παραπάνω εργασιών (εκτός από εκείνη των Moussas and Zouboulis, 2009) είναι ότι πραγματεύονται την σύνθεση του ίδιου σύνθετου τροποποιημένου αντιδραστηρίου του σιδήρου και τις διάφορες εφαρμογές του στην επεξεργασία νερών και αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η παρασκευή του σύνθετου αντιδραστηρίου με συνδυασμό του προ-πολυμερισμένου ανόργανου polyferric chloride (PFC) με τον κατιονικό πολυηλεκτρολύτη polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) με την τεχνική του διαδοχικού πολυμερισμού (composite polymerisation).

Οι Wang et al 2008 ανέφεραν την παρασκευή του εν λόγω αντιδραστηρίου (PFC–PDMDAAC) με διαφορετική συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη (3.5, 7.0 και 14 % κατά βάρος). Ο λόγος  $r = [\text{OH}]/[\text{Fe}]$  ήταν σταθερός και ίσος με 1.0, ενώ το pH είχε τιμές 0.80-0.90. Η μελέτη των αντιδραστηρίων ανέδειξε τις διαφορές στην κατανομή των χημικών ειδών του σιδήρου στο PFC–PDMDAAC σε σχέση με το μη τροποποιημένο PFC. Στο αντιδραστήριο με 14% w/w PDMDAAC, οι κύριες μορφές του σιδήρου είναι πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος. Επίσης, το σύνθετο αντιδραστήριο παρουσίασε καλύτερη κροκιδωτική απόδοση κατά την επεξεργασία επιφανειακού νερού σχετικά με την απομάκρυνση της θολότητας, της φυσικής οργανικής ύλης και του  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , σε σύγκριση με το απλό PFC.

Την ίδια χρονιά, οι Gao et al 2008 δημοσίευσαν μια μελέτη για το ίδιο σύνθετο αντιδραστήριο PFC–PDMDAAC ( $W_{\text{Fe}} = 7.9\%$ ,  $W_{\text{PDM}} = 7.0\%$ ,  $r = 1.0$ ,  $\text{pH} = 0.83$ ). Η ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου έδειξε ότι το PFC–PDMDAAC είναι ένα απλό μίγμα των δύο συστατικών. Προσδιορίστηκε το μέσο μέγεθος και το εμβαδόν της ειδικής επιφάνειας του PFC–PDMDAAC και βρεθηκε να είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με το PFC (PFC–PDMDAAC:  $240\mu\text{m}$ ,  $3.2\text{m}^2/\text{g}$ , PFC:  $160\mu\text{m}$ ,  $2.0\text{m}^2/\text{g}$ ). Η μελέτη της κινητικής της διεργασίας με τη συσκευή PDA έδειξε ότι το PFC–PDMDAAC επιτρέπει το σχηματισμό μεγαλύτερων κροκιδών με ταχύτερο ρυθμό σε σύγκριση με το PFC. Τέλος, διαπιστώθηκε πως η κροκιδωτική αποτελεσματικότητα του PFC–PDMDAAC

είναι υψηλότερη τόσο από το PFC όσο και από το PDMDAAC για την επεξεργασία συγκεκριμένων δειγμάτων νερού και αποβλήτων.

Οι Wei et al 2009, διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα του PFC-PDMDAAC ( $W_{Fe} = 7.0\%$ ,  $W_{PDM} = 7.0\%$ ,  $r = 0.5$ ) για την απομάκρυνση των χουμικών οξέων από επιρυσασμένο απιονισμένο νερό. Για την καλύτερη σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν δύο ακόμη συνδυασμοί κροκιδωτικών αντιδραστηρίων: 1) PFCF: το PFC προστέθηκε στο δείγμα στην εκκίνηση της ταχείας μίξης και 1 λεπτό αργότερα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα από το PDMDAAC, και 2) PDF: η σειρά προσθήκης του ανόργανου και οργανικού αντιδραστηρίου αντιστράφηκε. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι σε ουδέτερο pH και τα τρία κροκιδωτικά παρουσίασαν παρόμοια απομάκρυνση των χουμικών οξέων, ενώ αντίθετα σημειώθηκε σημαντική διαφορά στην ικανότητα εξουδετέρωσης του φορτίου των χουμικών ενώσεων κατά σειρά: PFCF > PFC-PDMDAAC > PDF. Επίσης, η ανάλυση με τη μέθοδο Ferron (όπως επεξηγείται στην ενότητα 5.2.3) έδειξε ότι το σύνθετο αντιδραστήριο διαθέτει το μεγαλύτερο ποσοστό πολυμερισμένων ειδών του σιδήρου. Επίσης, η μελέτη με τη συσκευή PDA κατέδειξε ότι για το δεδομένο σύστημα χουμικών οξέων, οι σχηματιζόμενες κροκίδες και για τα τρία κροκιδωτικά έχουν παρόμοιο μέγεθος.

Παρόμοια μελέτη πραγματοποίησαν οι Wei et al 2009b συγκρίνοντας την κροκιδωτική συμπεριφορά των PFC-PDMDAAC με τα απλά PFC και PDMDAAC καθώς και με τους συνδυασμούς των PFC, PDMDAAC όπως περιγράφηκαν ανωτέρω (PFC + PDMDAAC και PDMDAAC + PFC) στην επεξεργασία επιφανειακού νερού ποταμού. Σε σχέση με τα απλά PFC και PDMDAAC, το τροποποιημένο PFC-PDMDAAC είναι αποτελεσματικότερο στην απομάκρυνση της θολότητας, DOC και SUVA (δείκτης παρουσίας οργανικής ύλης). Επίσης, παρουσίασε και ελαφρώς καλύτερη κροκιδωτική συμπεριφορά σε σύγκριση με τα PFC + PDMDAAC και PDMDAAC + PFC. Διαπιστώθηκε ότι ο βασικός μηχανισμός λειτουργίας του PFC-PDMDAAC είναι η προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου.

Τα συμπεράσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την έρευνα των Wei et al 2009c, που πραγματεύεται την αποτελεσματικότητα των τριών κροκιδωτικών (PFC-PDMDAAC, PFC + PDMDAAC και PDMDAAC + PFC) στην απομάκρυνση χρωμάτων.

Πράγματι, τα αποτελέσματα έδειξαν καλύτερη απόδοση για το PFC–PDMDAAC λόγω συνέργειας μεταξύ των PFC και PDMDAAC.



**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)