



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

School of Chemical and Environmental Engineering

Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων

Διάλεξη 3



Επικ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

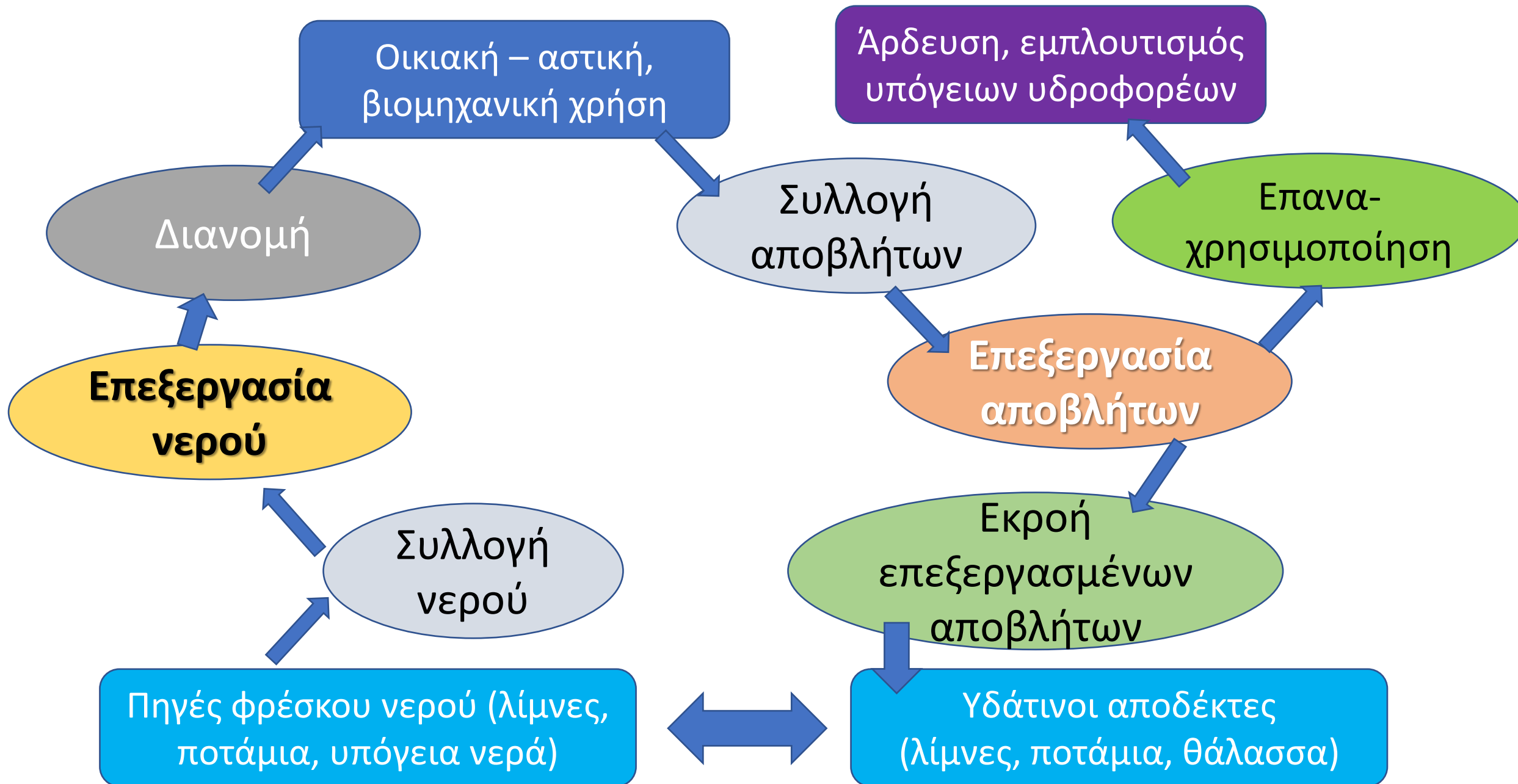
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Κτήριο K3, Γραφείο A23, Τηλ: 2821006121, astefanakis@tuc.gr

Γιατί;

- ανάγκη καθαρισμού του νερού και των υγρών αποβλήτων
- θέμα αισθητικής αποδοχής και υγείας
- απομάκρυνση κολλοειδών ουσιών που δημιουργούν χρώμα και θολερότητα στο νερό
- τα μικρόβια μπορούν επίσης να είναι κολλοειδή
- απαιτείται για το πόσιμο νερό

...η παραγωγή ασφαλούς και αισθητικά ελκυστικού νερού, το οποίο θα προστατεύει τη δημόσια υγεία και θα είναι σε συμφωνία με τα σύγχρονα πρότυπα ποιότητας του νερού.



Φυσικά επιφανειακά ύδατα

- **Ανόργανα στερεά:** άργιλος, ιλύς, οξειδία μετάλλων που παρασύρονται από τα εδάφη.
- **Οργανικά στερεά βιολογικής προέλευσης:** ιοί, βακτήρια, άλγη, πρωτόζωα, και προϊόντα βιολογικής αποσύνθεσης της οργανικής ύλης.
- **Αιωρούμενα στερεά** ($>1 \mu\text{m}$)
- **Κολλοειδή σωματίδια** ($0,001-1 \mu\text{m}$) και διαλελυμένα οργανικά συστατικά ($<1 \text{ nm}$), όπως τα χουμικά
- Σωματίδια και διαλελυμένα οργανικά συστατικά συνιστούν τη **Φυσική Οργανική Ύλη** (Natural Organic Matter, NOM) → γενικός όρος που περιγραφεί το εξαιρετικά σύνθετο μίγμα από οργανικά συστατικά που υπάρχουν στα φυσικά νερά

Προέλευση σωματιδίων στο νερό

- Συστατικά της γης ή της ατμόσφαιρας: άργιλοι, ιλύς, προϊόντα φυσικής αποσύνθεσης, παθογόνοι μικροοργανισμοί, κ.α.
- Παράγονται από **χημικές ή βιολογικές διεργασίες** στο νερό: φύκη, ιζήματα CaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, οργανικές υπολειμματικές ενώσεις (χουμικά οξέα), κ.ά

Το μέγεθος τους κυμαίνεται:

από λίγα nm (π.χ. ιοί) $\rightarrow$ μερικές εκατοντάδες μm (π.χ. το ζωοπλαγκτόν)

Γιατί είναι σημαντική η απομάκρυνση των σωματιδίων;

- 1) Μειώνουν τη διαύγεια του νερού σε μη αποδεκτά επίπεδα (θολότητα) για ανθρώπινη χρήση και επηρεάζουν το **χρώμα** του νερού (αισθητικοί λόγοι)
- 2) Ενδέχεται να είναι **μολυσματικοί** παράγοντες (π.χ. ιοί, βακτήρια και πρωτόζωα)
- 3) Προσροφούν **τοξικές** ενώσεις στην επιφάνειά τους
- 4) Η απολύμανση τέτοιου είδους νερού ως πόσιμο δεν είναι αποτελεσματική, εξαιτίας του εγκλωβισμού παθογόνων οργανισμών στα σωματίδια που αιωρούνται και προστατεύονται από το απολυμαντικό.
- 5) Πολλά συστατικά της NOM οδηγούν στο σχηματισμό παραπροϊόντων από την χλωρίωση.



Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά σωματιδίων στο νερό

- μέγεθος (particle size)
- αριθμός και η κατανομή (particle number and distribution)
- σχήμα (particle shape)
- αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και του διαλύτη (νερό) (particle solvent interactions)



Μέγεθος σωματιδίων στο νερό

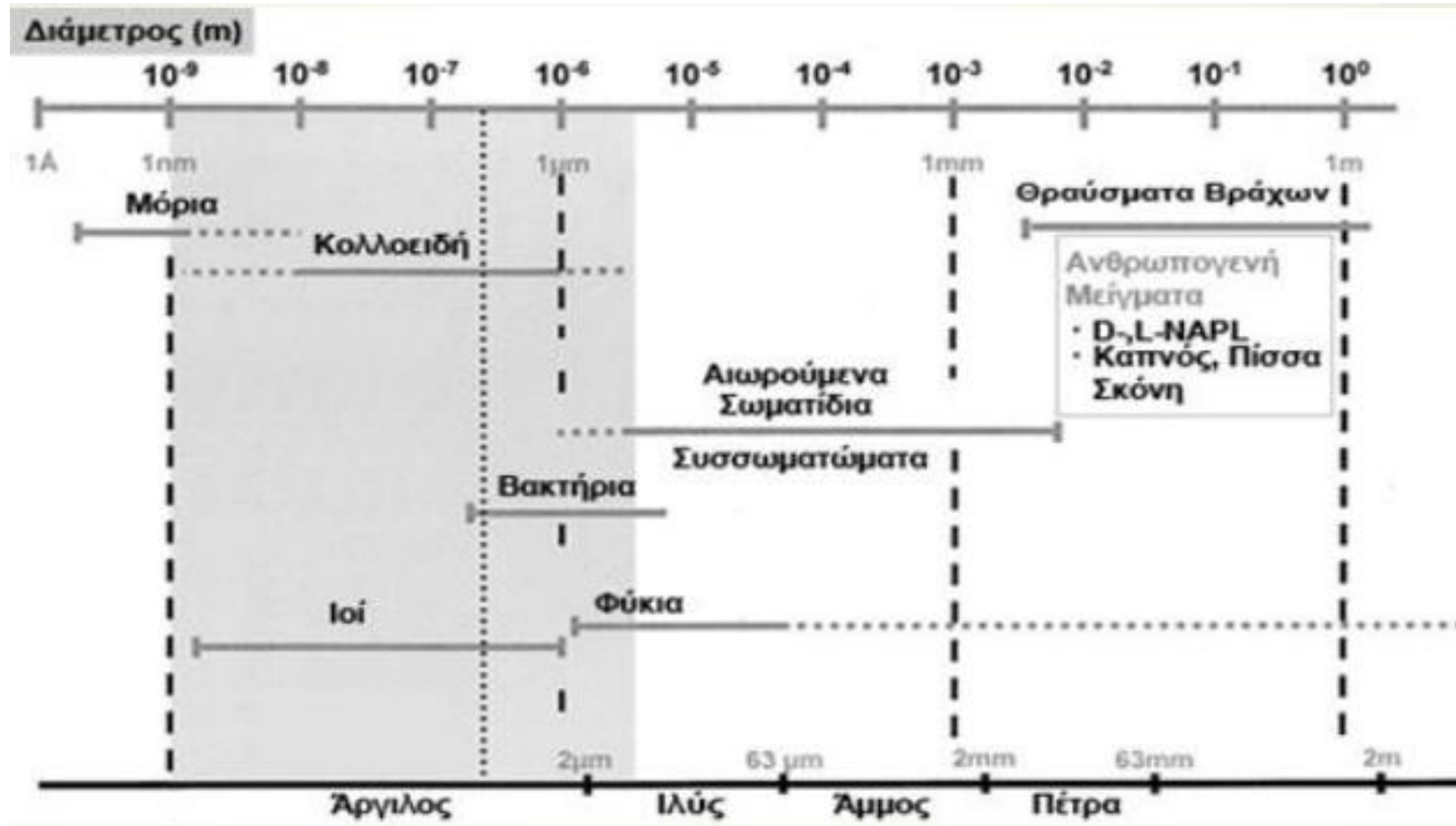
Τα σωματίδια στο νερό με βάση το μέγεθός τους διακρίνονται στα:

- αιωρούμενα (suspended) σωματίδια ($> 1 \mu\text{m}$)
- κολλοειδή (colloids) σωματίδια ($0,001-1 \mu\text{m}$)
- διαλελυμένα (dissolved) σωματίδια ($< 0,001 \mu\text{m}$ ή 1 nm)



ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Μέγεθος σωματιδίων στο νερό



Αιωρούμενα Στερεά στο Νερό

- Τα αιωρούμενα στερεά μπορεί να κυμαίνονται από **1 μm** έως και μερικά χιλιοστά (**mm**)
- Απομακρύνονται από την υδατική φάση με καθίζηση ή/και διήθηση.

Όμως, τί γίνεται με τα μικρότερα στερεά στο νερό

Υλικό	Μέγεθος (μm)	Χρόνος καθίζησης
Χαλαζίας	10.000	1 δευτ
	1.000	10 δευτ
	100	125 δευτ
Ιλύς	10	108 δευτ
Βακτήρια	1	180 ώρες
Κολλοειδή	0,1	755 μέρες

Υλικό	Διάμετρος (mm)	Ταχύτητα καθίζησης
Χαλίκι	10	0,73 m/s
Χονδρόκοκκη άμμος	1	0,23 m/s
Λεπτόκοκκη άμμος	0,1	0,6 m/min
Λάσπη	0,01	8,6 m/d
Μεγάλα κολλοειδή	0,0001 (10 micron)	0,3 m/year
Μικρά κολλοειδή	0,000001 (1 nano)	3 m/million years

καθίζηση με
βαρύτητα

κολλοειδή: τόσο μικρά, η καθίζηση με βαρύτητα δεν έχει αποτέλεσμα

- Συνήθως απαντώνται μαζί, με την κροκίδωση να προηγείται της συσσωμάτωσης.
- **Συνδυασμός** φυσικών φαινομένων και χημικών διεργασιών για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών μικρού μεγέθους ($<10 \mu\text{m}$)
- **Συνένωση** μικρών σωματιδίων σε μεγαλύτερα, τα οποία απομακρύνονται στη συνέχεια από το νερό με καθίζηση ή διήθηση



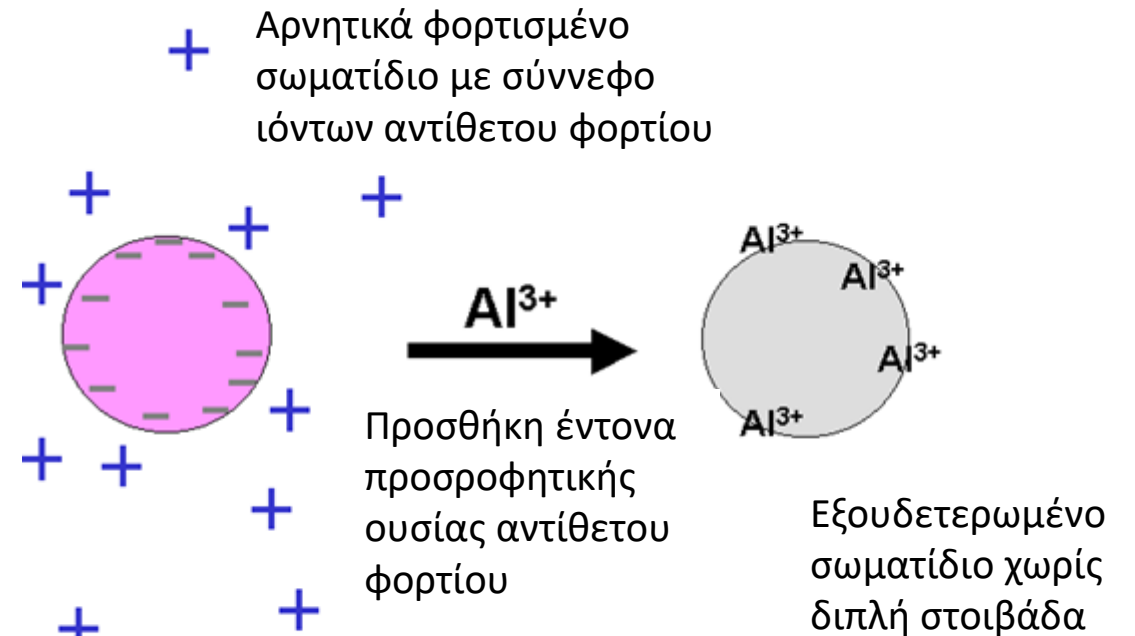
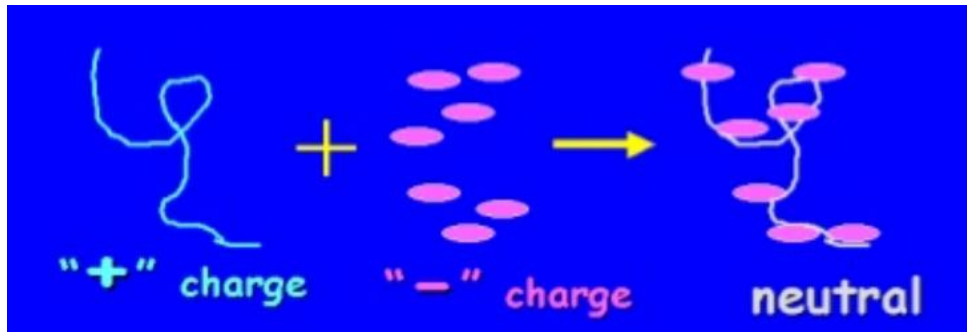
ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ (COAGULATION)

- Αποσταθεροποίηση κολλοειδών σωματιδίων με προσθήκη χημικών ουσιών (κροκιδωτικά) που εξουδετερώνουν τα φορτία
- Τα κροκιδωτικά είναι συνήθως άλατα κατιόντων ανώτερου σθένους (Al^{3+} , Fe^{3+} κ.α.)
- Η κροκίδωση είναι μία χημική διεργασία

Εφαρμογές

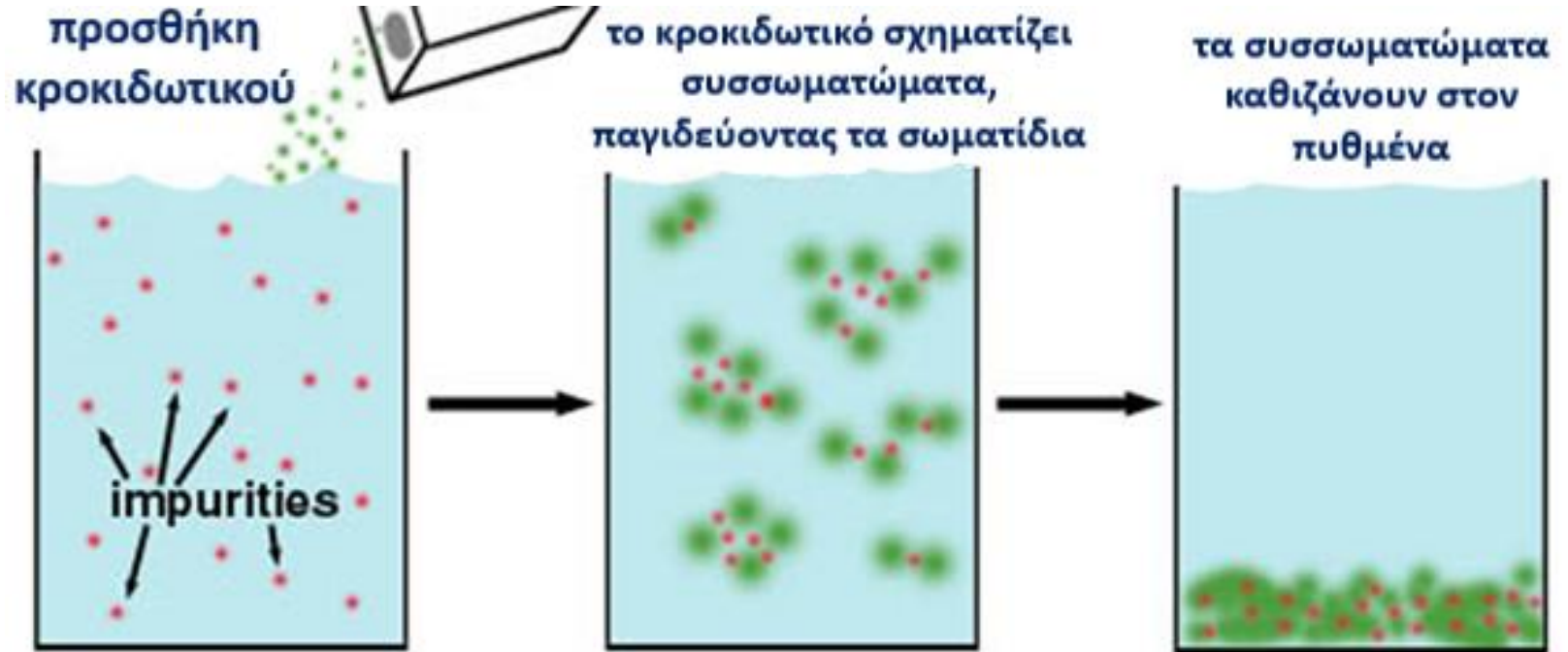
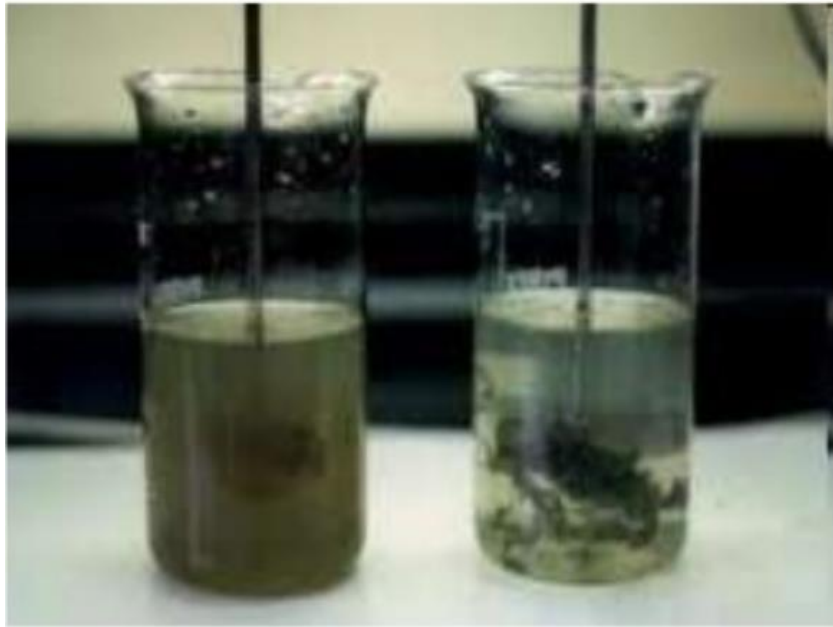
Βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν κολλοειδή και αιωρούμενα στερεά

Σκοπός κροκιδωτικού:
εξουδετέρωση περίσσειας φορτίου



M. Hubbe

ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ (COAGULATION)



ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT)

➤ Κροκιδωτικά μετάλλων

κροκιδωτικά με βάση το αργίλιο, με βάση τον σίδηρο, χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl_2)

➤ Οργανικά πολυμερή (κατιονικοί/ανιονικοί/μη-ιονικοί πολυηλεκτρολύτες)

Πολυακρυλαμίδιο, Chitosan, Moringa olifeira Alginates (εκχυλίσματα από καφέ φύκι)

➤ Άσβεστος (Lime)

➤ αργιλικό νάτριο

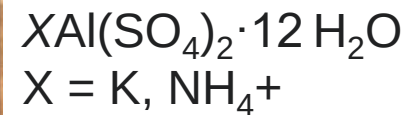
➤ αργιλικό χλωρίδιο

➤ χρωμικό χλωρίδιο

➤ τετραχλωριούχο τιτάνιο



Alum



Polyacrylamide



Magnesium chloride



Moringa olifeira

ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT)

Χημική φόρμουλα κύριων κροκιδωτικών

PRIMARY COAGULANT

- Aluminum sulfate (Alum) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ θεικό αργίλιο
- Ferrous sulfate FeSO_4 θειούχος σίδηρος
- Ferric sulfate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ θεικός σίδηρος
- Ferric chloride FeCl_3 χλωριούχος σίδηρος



aluminium sulfate
(βιομηχανία)



ferric chloride



ferric sulfate



ferrous sulfate

ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT)

Συνθετικά Οργανικά Πολυμερή (Πολυηλεκτρολύτες)

Αποτελούνται από μια αλυσίδα από επαναλαμβανόμενες υπομάδες ή μονομερή.

Εάν οι επαναλαμβανόμενες υπομονάδες έχουν την ίδια μοριακή δομή, τότε η ένωση αναφέρεται ως πολυμερές, ενώ εάν υπάρχουν περισσότερες από μία διαφορετικές υπομονάδες, η ένωση αναφέρεται ως συμπολυμερές (copolymer).

Οι πολυμερικές αλυσίδες μπορεί να είναι γραμμικές ή με διακλαδώσεις .

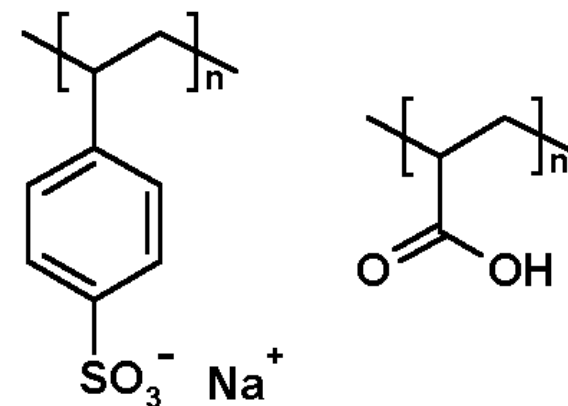
Η ποικιλία, ο τύπος και ο αριθμός των επιμέρους υποομάδων (ή μονομερών) οδηγούν στην παρασκευή πολυμερών με διαφορετικές ιδιότητες.

ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT)

Συνθετικά Οργανικά Πολυμερή (Πολυηλεκτρολύτες)

Τα πολυμερή μπορούν να χαρακτηριστούν γενικά ως αδιάλυτα στο νερό, **υδατοδιαλυτά**, ή ως συστήματα διασποράς.

Στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων χρησιμοποιούνται πάντα υδατοδιαλυτά (**πολυηλεκτρολύτες**) → στη δομή τους υπάρχουν πολικές ομάδες ή ομάδες που μπορούν να ιονιστούν ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$).



ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT)

Συνθετικά Οργανικά Πολυμερή (Πολυηλεκτρολύτες)

Κατά τη διάσταση των προαναφερόμενων ομάδων, το πολυμερές αποκτά φορτίο, θετικό ή αρνητικό και χαρακτηρίζεται ως **κατιονικός ή ανιονικός πολυηλεκτρολύτης** αντίστοιχα.

Εάν δεν υπάρχουν φορτισμένες ομάδες, τότε το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως μη ιονικός πολυηλεκτρολύτης.

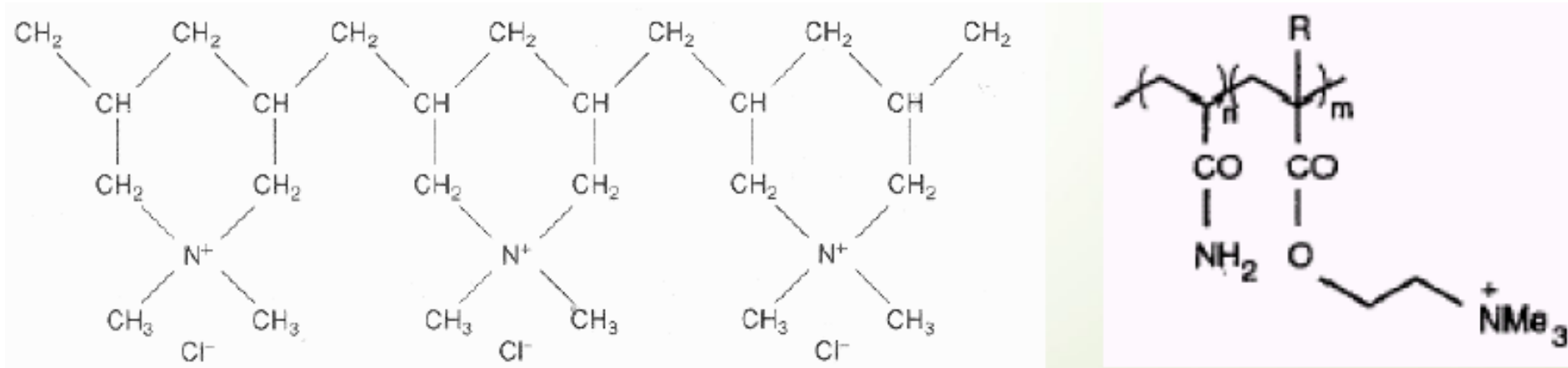
Χρήση είτε ως **κροκιδωτικά αντιδραστήρια** είτε ως **ενισχυτικά συσσωμάτωσης** (δηλαδή σε συνδυασμό με τα ανόργανα κροκιδωτικά αντιδραστήρια).

ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT)

Κατιονικοί πολυηλεκτρολύτες

Ευρεία χρήση ως κροκιδωτικά στην επεξεργασία νερού & υγρών αποβλήτων

Συνήθως διαθέτουν τεταρτοταγείς ομάδες του αμμωνίου με αποτέλεσμα να έχουν θετικό φορτίο ανεξάρτητα από την τιμή του pH.



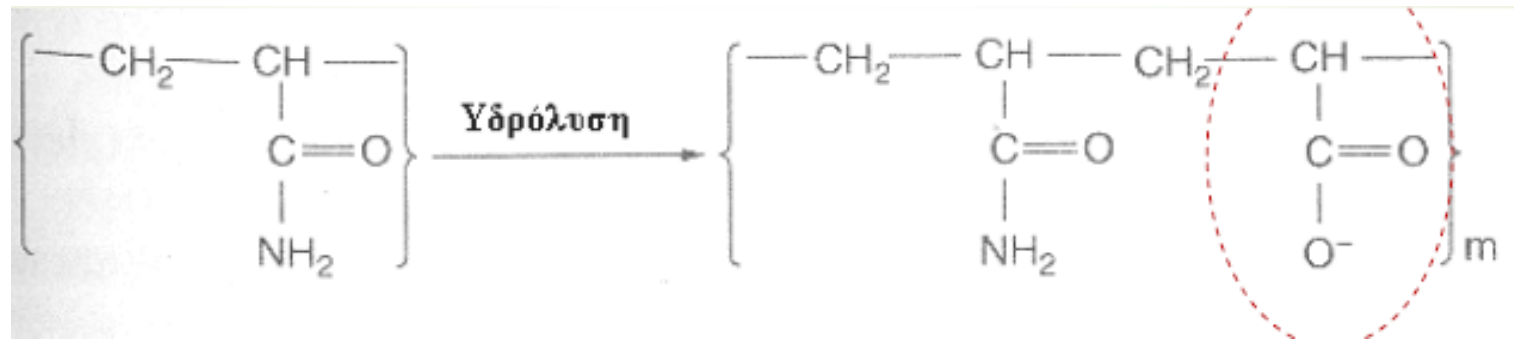
ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT)

Ανιονικοί πολυηλεκτρολύτες

Στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων χρησιμοποιούνται κυρίως ως ενισχυτικά συσσωμάτωσης.

Συνήθως περιέχουν ασθενείς όξινες καρβοξυλικές ομάδες, των οποίων η πυκνότητα φορτίου εξαρτάται από το pH.

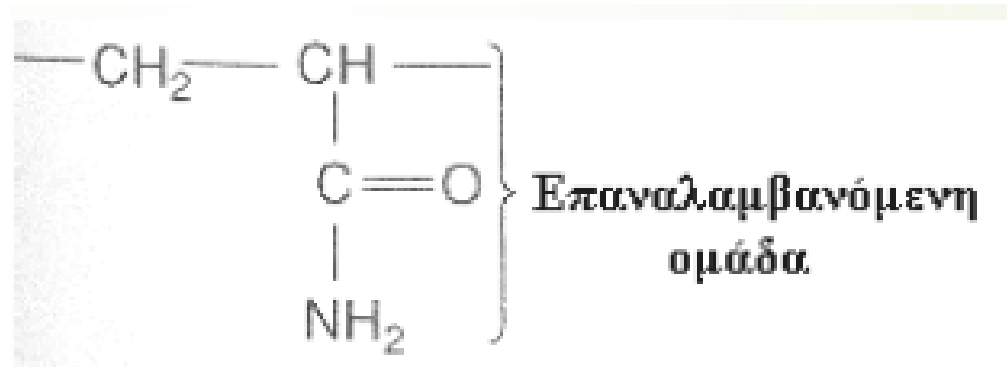
Επίσης έχουν παρασκευαστεί και πολυμερή με ομάδες σουλφονικού οξέος (δηλαδή με ισχυρά όξινες ομάδες).



ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT)

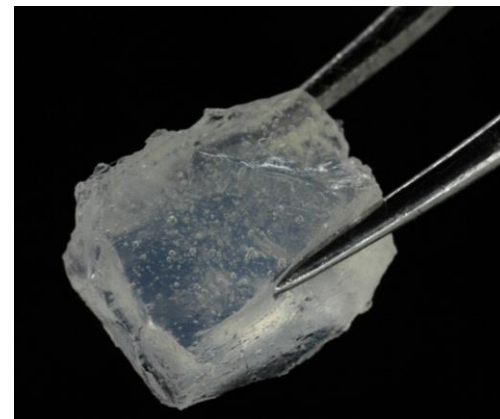
Μη-ιοντικοί πολυηλεκτρολύτες

Πολυμερή του ακρυλαμιδίου (polyacrylamide, PAM)





- Τα **οργανικά πολυμερή** είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά, όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με **ανόργανα άλατα**, ενώ παράλληλα ελαττώνουν σημαντικά την απαιτούμενη συγκέντρωση των προστιθέμενων ανόργανων αλάτων (έως και **80%**).
- Δε συνεισφέρουν στην αύξηση της συγκέντρωσης των ολικών στερεών, με αποτέλεσμα η ποσότητα της παραγόμενης **λάσπης** να μειώνεται σε ποσοστό **50-90%** σε σχέση με την ποσότητα λάσπης που παράγεται από τη χρήση μόνο των ανόργανων αλάτων.
- Δεν επηρεάζουν την τιμή του pH του προς κατεργασία δείγματος, ενώ και η αποτελεσματικότητά τους είναι ανεξάρτητη από το pH, και έτσι **δεν απαιτείται** η διόρθωσή του πριν ή μετά από την κατεργασία, ένα συνηθισμένο πρόβλημα, όταν χρησιμοποιούνται απλά άλατα



ΟΡΓΑΝΙΚΑ VS ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΑ

όμως...

- Υψηλότερο κόστος κατεργασίας (εξοπλισμός διαλυτοποίησης).
- Μεγάλη ποικιλία εμπορικά διαθέσιμων πολυηλεκτρολυτών (μη επαρκή στοιχεία με τις ιδιότητές τους από προμηθευτές).
- Πιθανή υπολειμματική τοξικότητα από τη χρήση τους.
- Χαμηλή απόδοση στην απομάκρυνση φωσφορικών κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων.



Τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο στην επεξεργασία του πόσιμου νερού και των υγρών αποβλήτων είναι **άλατα του αργιλίου** ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), **άλατα σιδήρου** (FeCl_3 και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) και η **άσβεστος** ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)



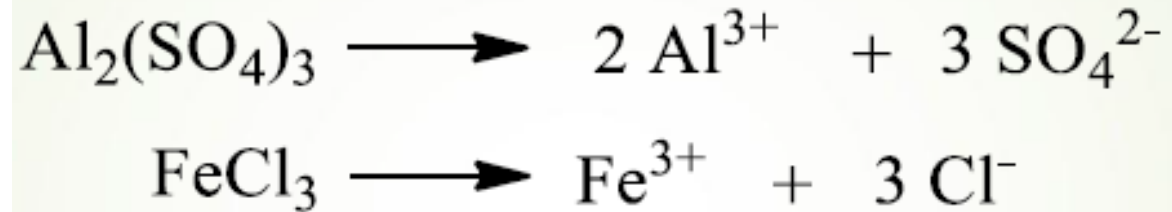
Το θειικό αργίλιο είναι **οικονομικότερο**

Τα άλατα του σιδήρου έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι αποτελεσματικότερα σε ευρύτερη περιοχή του pH

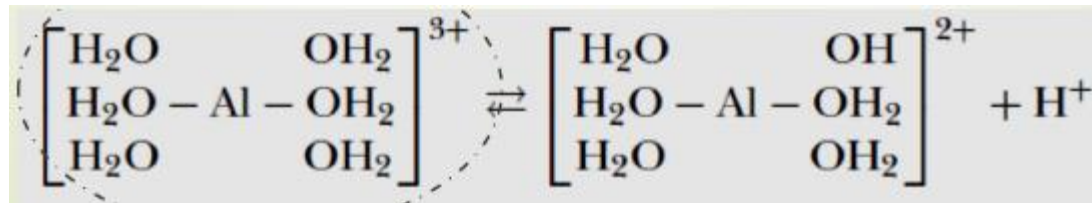
Βοηθήματα κροκίδωσης → πολυηλεκτρολύτες

Ανόργανα Κροκιδωτικά

Τα άλατα αυτά του αργιλίου και του σιδήρου όταν βρεθούν στο νερό δίστανται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

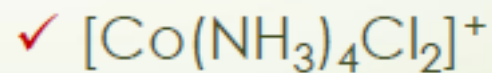
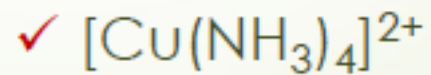
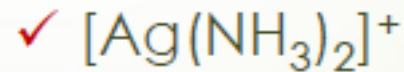
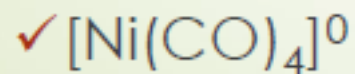
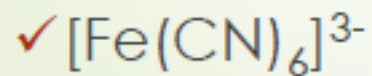
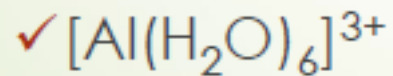
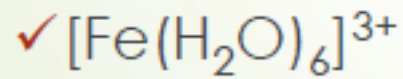


Τα ιόντα του τρισθενούς αργιλίου (Al^{3+}) και σιδήρου (Fe^{3+}) ενυδατώνονται και σχηματίζουν **σύμπλοκα ιόντα με το νερό (aquometal complexes)**, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ και $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, τα οποία συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξεο-βασικής ισορροπίας.



Σύμπλοκα (complexes)

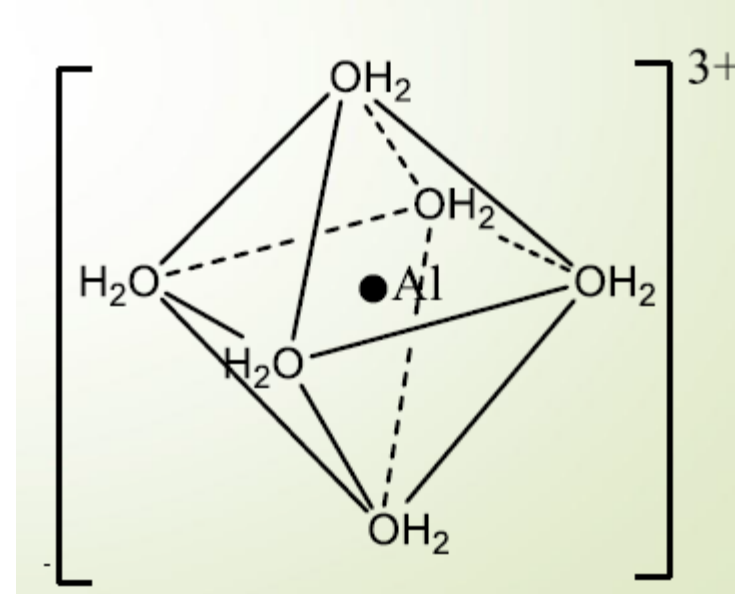
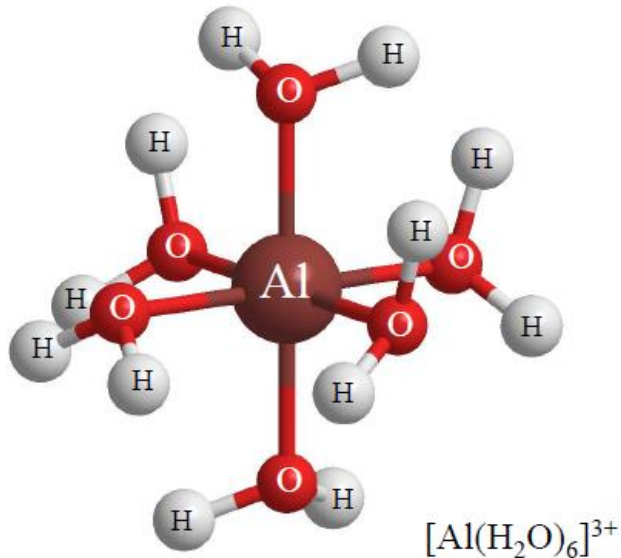
Μεταλλικά σύμπλοκα (complexes) ονομάζονται τα χημικά είδη που αποτελούνται από ένα κεντρικό **μεταλλικό ιόν** ενωμένο (συναρμολογμένο) με περιφερειακούς υποκαταστάτες (ligands) (μόρια ή ιόντα):



Σύμπλοκα (complexes)

Ο χώρος γύρω από το κεντρικό μεταλλικό ιόν στον οποίο βρίσκονται ενωμένα (συναρμωσμένα) τα ligands ονομάζεται **σφαίρα συναρμογής** (coordination sphere).

- Ο αριθμός των υποκαταστατών (ligands) ονομάζεται **αριθμός συναρμογής** (coordination number).

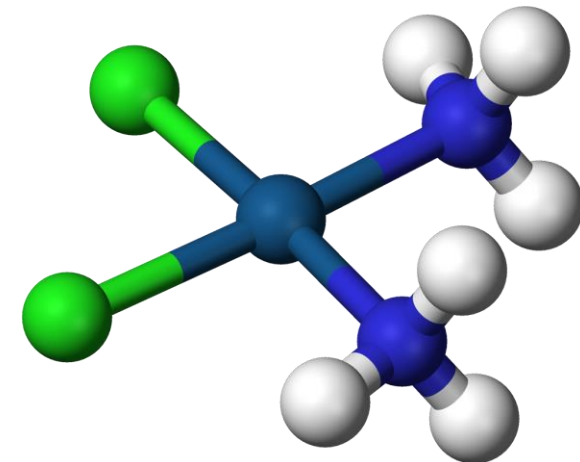


Σύμπλοκα (complexes)

Αριθμός συναρμογής ή σύνταξης

Ο αριθμός συναρμογής των μεταλλικών ιόντων είναι συνήθως σταθερός.

Αριθμός συναρμογής	Μεταλλικό ιόν
1	Na^+ , K^+
2	Cu^+ , Ag^+ , Au^+
4	Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}
6	Cr^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}



Είδη συμπλόκων

Μονοπυρηνικά

- Τα μονοπυρηνικά ή απλά σύμπλοκα είναι του τύπου $[ML_n]^{-ny+x}$, όπου το L είναι ένας οποιοσδήποτε υποκαταστάτης ιόν ή μόριο με φορτίο γ και **M είναι το μοναδικό κεντρικό μεταλλικό ιόν** ή άτομο με φορτίο χ.
- Το κεντρικό ιόν ή άτομο του μετάλλου περιβάλλεται πάντα από ένα **συγκεκριμένο** αριθμό υποκαταστατών που καθορίζεται από τον αριθμό μοριακής σύνταξής του.
- Οι μοναδικοί δεσμοί που αναπτύσσονται είναι αυτοί του τύπου M-L, δηλαδή ανάμεσα στους υποκαταστάτες και το κεντρικό ιόν ή άτομο.

Είδη συμπλόκων

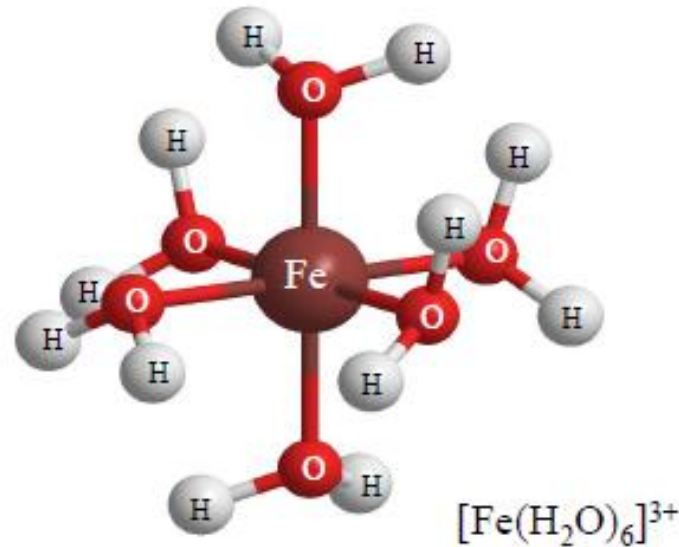
Πολυπυρηνικά

- Δύο ή και περισσότερα κεντρικά ιόντα ή άτομα των στοιχείων μετάπτωσης.
- Οι δεσμοί που αναπτύσσονται είναι αυτοί του τύπου M-L, δηλαδή ανάμεσα στους υποκαταστάτες και το κεντρικό ιόν ή άτομο.

Υδατικά σύμπλοκα (aquo complexes)

Αντιδράσεις ενυδάτωσης

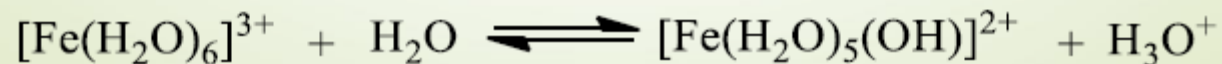
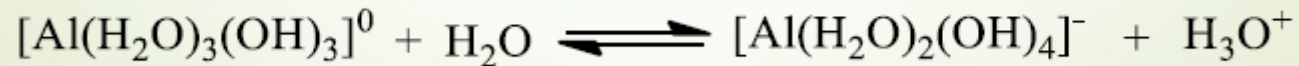
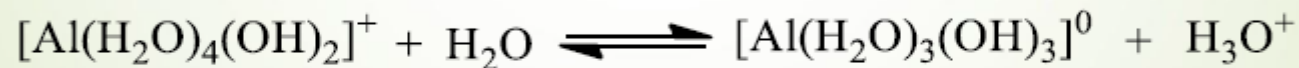
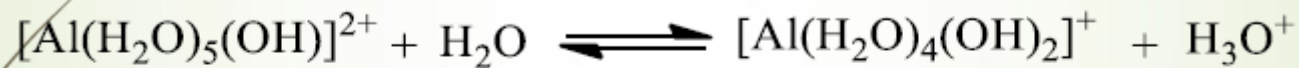
- το ligand είναι το **νερό**: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$, κ.α.
- Όλα τα μεταλλικά ιόντα όταν βρεθούν στο νερό σχηματίζουν υδατικά σύμπλοκα ενυδατώνονται:



Υδατικά σύμπλοκα (aquo complexes)

Αντιδράσεις υδρόλυσης

Κάποια υδατικά σύμπλοκα συμπεριφέρονται ως οξέα κατά Brønsted-Lowry, δηλαδή δρουν ως δότες πρωτονίου στο νερό (υδρολύονται):

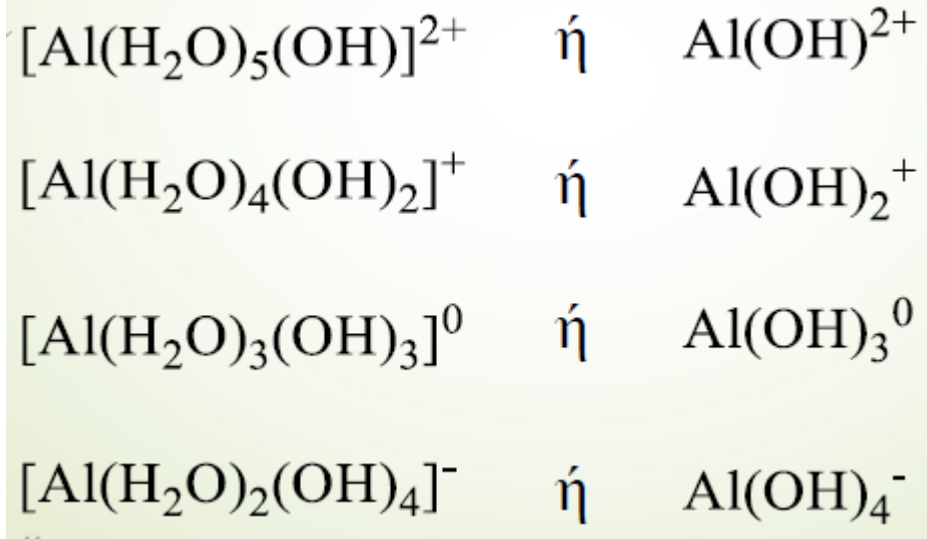


Υδρολύονται

↑ Αύξουσα ισχύς οξέων	Ισχυρά Οξέα	Οξέα	Βάσεις	Καμιά Αντίδραση σαν βάσεις	↓ Αύξουσα ισχύς βάσεων	
		HClO ₄	ClO ₄ ⁻			
		H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻			
		HI	I ⁻			
		HBr	Br ⁻			
		HCl	Cl ⁻			
	100% Διάσταση	HNO ₃	NO ₃ ⁻			
		H ₃ O ⁺	H ₂ O			
		Ασθενή Οξέα	CCl ₃ COOH	Cl ₃ CCOO ⁻		Ασθενείς Βάσεις
			HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻		
			H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻		
			HNO ₂	NO ₂ ⁻		
	HF		F ⁻			
	HCOOH		HCOO ⁻			
	Πολύ Ασθενή Οξέα	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	Ισχυρότερες Ασθενείς Βάσεις		
		H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻			
H ₂ S		HS ⁻				
NH ₄ ⁺		NH ₃				
HCN		CN ⁻	Ισχυρές Βάσεις			
HS ⁻		S ²⁻				
H ₂ O		OH ⁻				
NH ₃		NH ₂ ⁻				
H ₂	H ⁻					
CH ₄	CH ₃ ⁻					

Υδρόξυ σύμπλοκα (hydroxo complexes)

Τα υδρόξυ σύμπλοκα έχουν ως μοναδικά ligands ανιόντα υδροξυλίου -OH, εκτός από το(α) μόριο(α) του νερού:



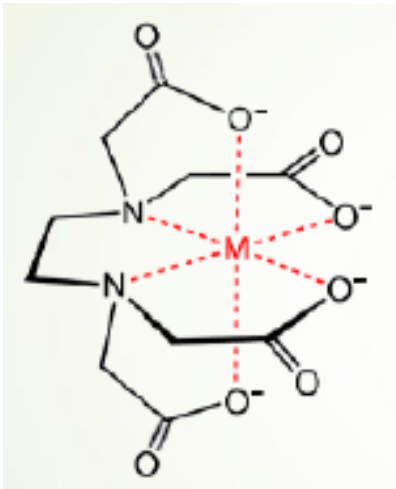
Υδρόξυ σύμπλοκα (hydroxo complexes)

Άλλοι κοινοί ανόργανοι υποκαταστάτες (Ligands)

Όνομα συμπλόκου	Ligand	Παραδείγματα Συμπλόκων
Όξο	O^{2-}	$CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-
Όξινα ανθρακικά/ανθρακικά	HCO_3^- CO_3^{2-}	$CoCO_3^0$, $NiCO_3^0$, $CuCO_3^0$, $ZnCO_3^0$, $CdCO_3^0$
Χλώρο	Cl^-	$NiCl^-$, $ZnCl^-$, $AgCl^0$, $AgCl_2^-$, $CdCl_2^0$, $HgCl_4^{2-}$
Κυανο	CN^-	$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$

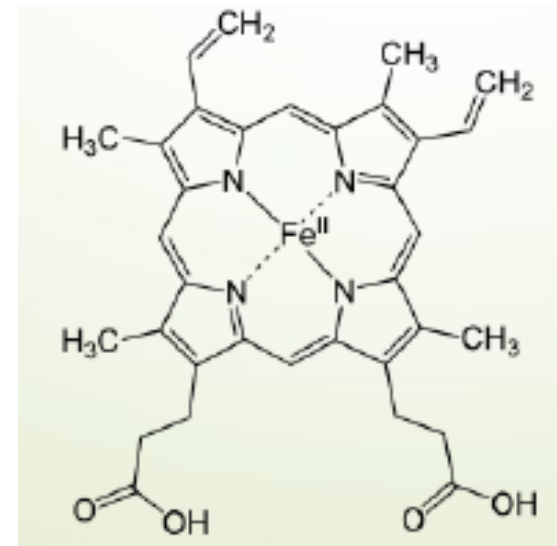
Οργανικοί υποκαταστάτες (χηλικά σύμπλοκα)

Βιταμίνη B12 ή EDTA



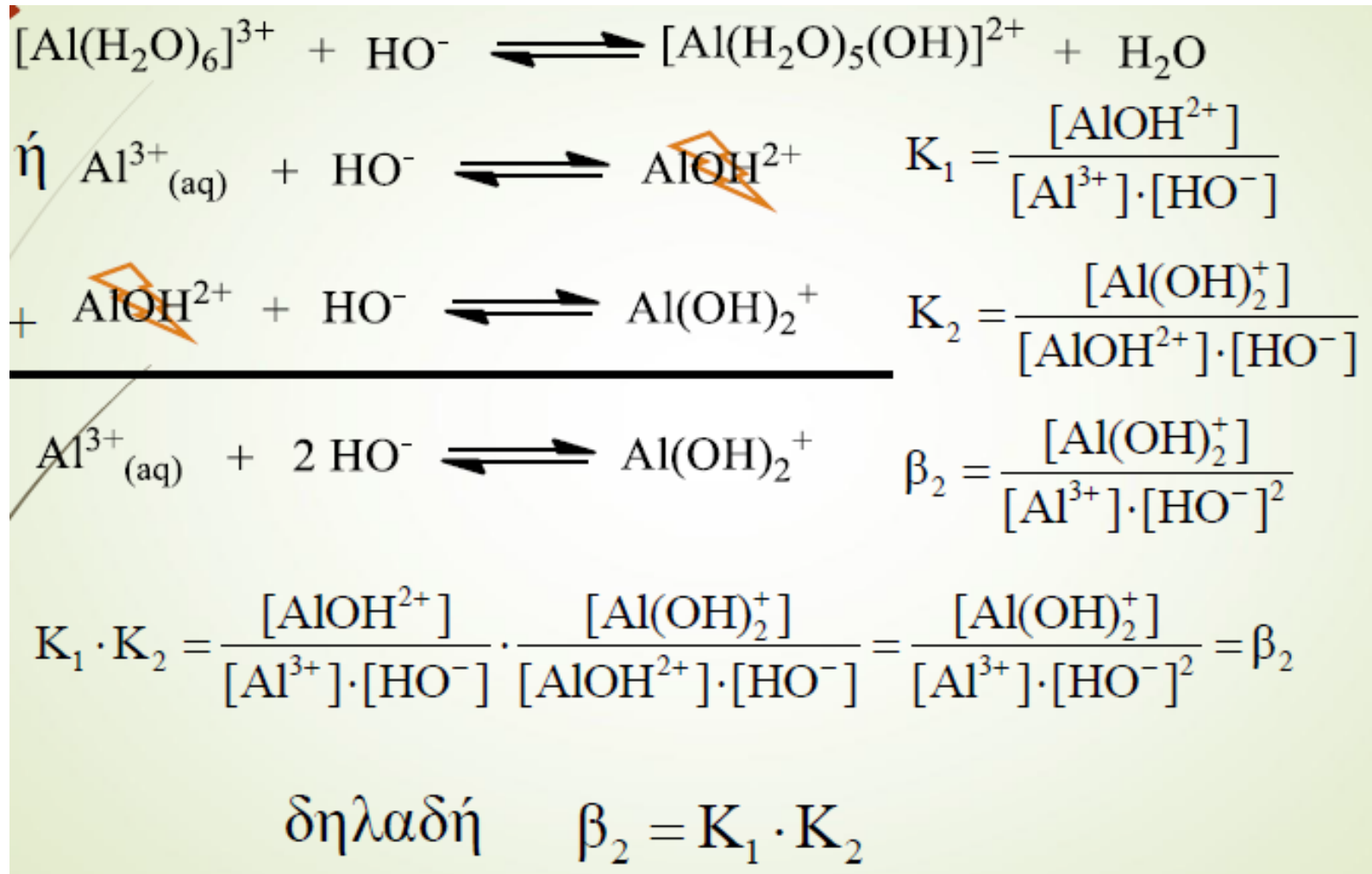
Χουμικές ενώσεις

Αιμοσφαιρίνη



- Το ίδιο άτομο μετάλλου συνδέεται με τον υποκαταστάτη (οργανική ένωση), σε περισσότερα του ενός σημεία, σχηματίζοντας εξαιρετικά ισχυρά σύμπλοκα με αυτά.
- Τα μέταλλα δεν μπορούν να αντιδράσουν με -OH προς σχηματισμό υδροξειδίων, συνήθως ιζήματα, κι έτσι δυσχεραίνεται η απομάκρυνσή τους από το νερό.

Σταθερές σχηματισμού συμπλόκων



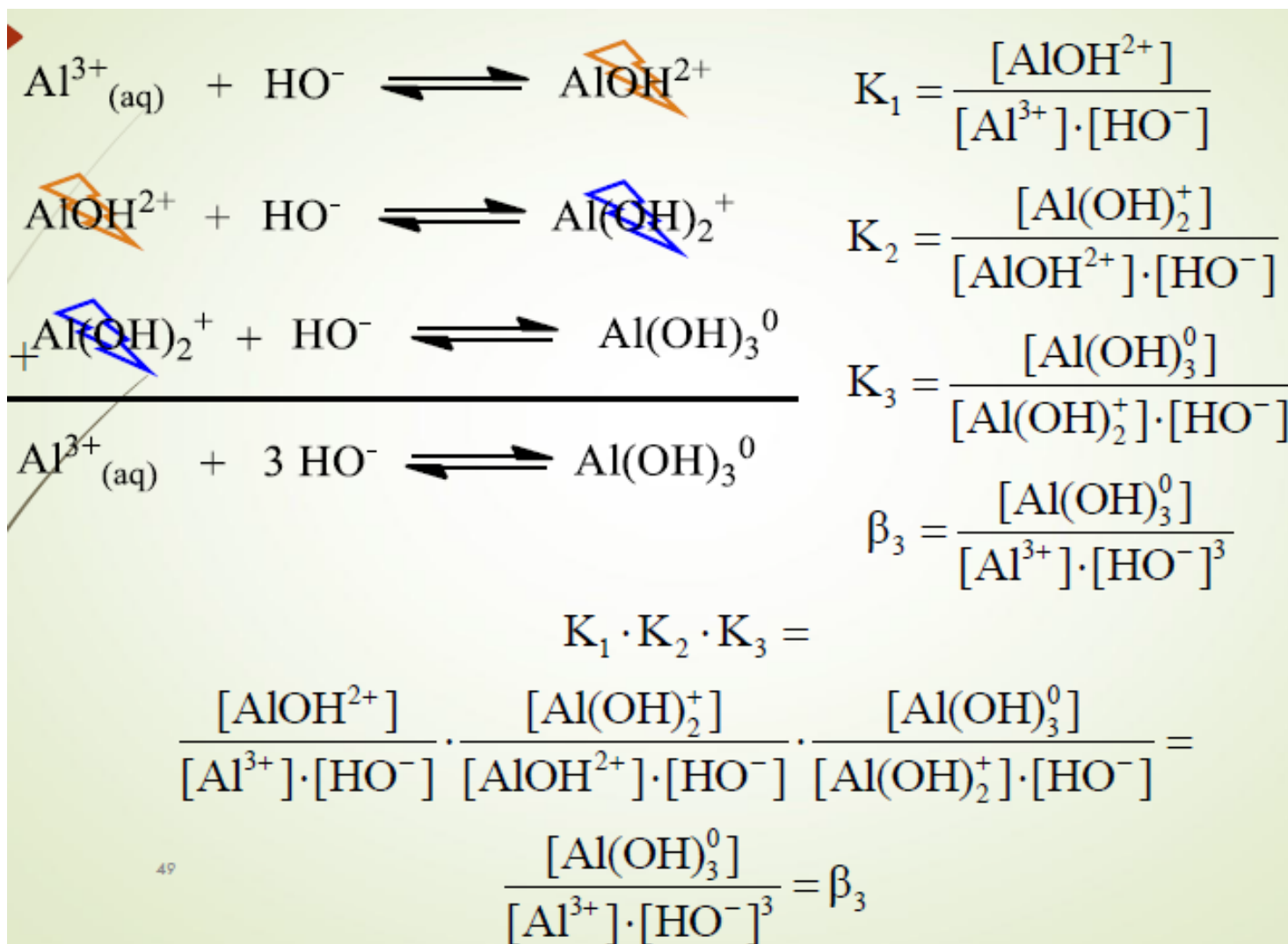
Σταθερές σχηματισμού συμπλόκων

K, β : σταθερές σχηματισμού ή σταθερές σταθερότητας (formation or stability constants) των συμπλόκων

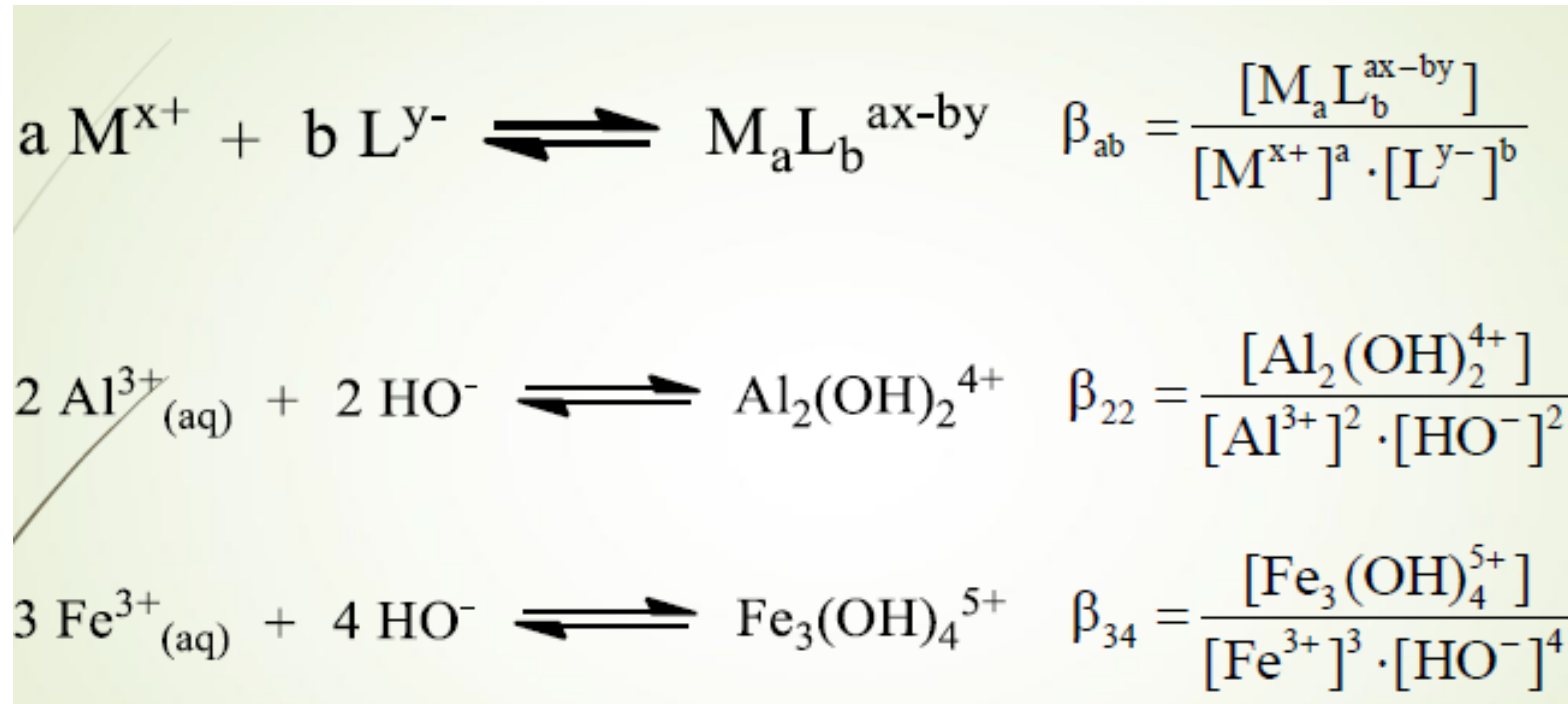
K_i : σταθερές χημικής ισορροπίας των **επιμέρους** αντιδράσεων σχηματισμού των συμπλόκων

β_i με $i \neq 1$: σταθερές χημικής ισορροπίας των **συνολικών** αντιδράσεων σχηματισμού των συμπλόκων

Σταθερές σχηματισμού συμπλόκων



Σταθερές σχηματισμού συμπλόκων



Συνήθως στην βιβλιογραφία δίνονται οι σταθερές K_1 , β_i

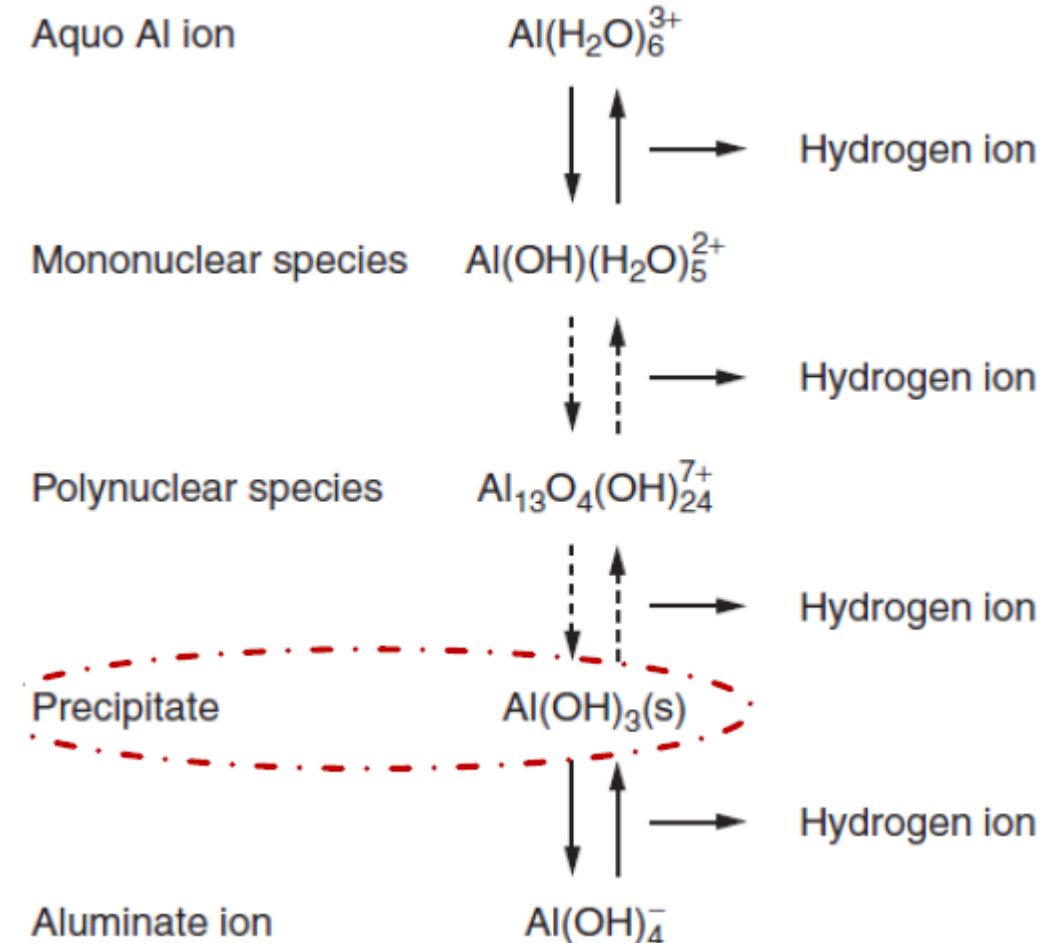
με $i \neq 1$ (για μονοπυρηνικά σύμπλοκα) και

β_{ab} με $a \neq 1$ (για πολυπυρηνικά σύμπλοκα).

Σταθερές σχηματισμού συμπλόκων

Τα υδατικά αυτά σύμπλοκα ακολουθούν μία σειρά αντιδράσεων υδρόλυσης που οδηγούν στο σχηματισμό πληθώρας διαλυμένων ειδών με έναν ή περισσότερους πυρήνες μετάλλου.

Δεδομένου ότι υπάρχει επαρκής αλκαλικότητα στο νερό, θα υπάρξει και δημιουργία ιζήματος με τη μορφή υδροξειδίου του αργιλίου.

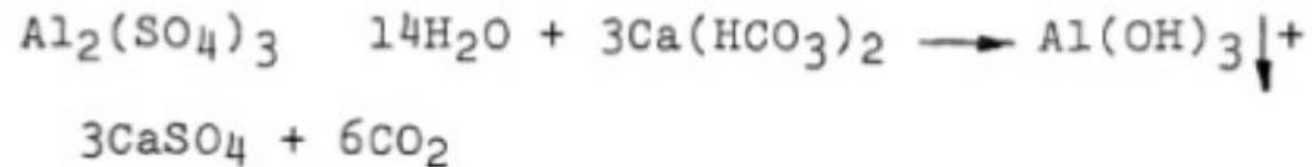


ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT): ALUM (θειικό αργίλιο)

- Μπορεί να γίνει η προμήθειά του σε υγρή μορφή με μια συγκέντρωση 8,3% ή σε ξηρή μορφή με μια συγκέντρωση 17%
- Αντιδρά με το νερό και καταλήγει σε θετικά φορτισμένα ιόντα



or



ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT): ALUM (θειικό αργίλιο)

Πλεονεκτήματα



- διαλύεται στο νερό
- δεν προκαλεί το άσχημο κοκκινωπό λεκέ στα πατώματα, τοιχώματα και εξοπλισμό όπως ο θειικός σίδηρος

Μειονεκτήματα

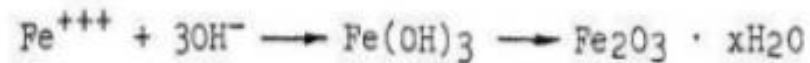
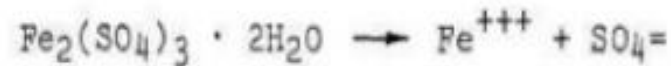


- Είναι αποτελεσματικό μόνο σε συγκεκριμένο εύρος pH
- καλή συσσωμάτωση δεν είναι δυνατή με το alum σε μερικά νερά

ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT): ΘΕΙΙΚΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ

- Ο **θειικός σίδηρος** (ferric sulphate) και ο **χλωριωμένος χαλκός** (κοπέρα) παρουσιάζουν ένα διπλό εύρος αποτελεσματικού pH, το ένα μεταξύ 4-6 και το άλλο 8-10
- Η κοπέρα έχει σημαντική διαλυτότητα κάτω από pH 8,5 και η χρήση της συνήθως περιορίζεται σε εύρος pH 8,5 – 10,5

Ferric Sulfate



ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟ (COAGULANT): ΘΕΙΙΚΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ

Πλεονεκτήματα



- Σχηματίζεται σε χαμηλές τιμές pH, έτσι ώστε η κροκίδωση να είναι δυνατή σε τιμές pH έως και 4.
- Αδιάλυτος για μεγάλο εύρος τιμών pH σε σχέση με το υδροξείδιο του αργιλίου, εκτός της ζώνης 7-8,5
- Τα συσσωματώματα που σχηματίζονται με σιδηρούχα κροκιδωτικά είναι βαρύτερα από τα αργιλικά συσσωματώματα
- Τα συσσωματώματα υδροξειδίου του σιδήρου δεν διαλύονται σε υψηλές τιμές pH
- Τα σιδηρούχα κροκιδωτικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση χρώματος σε υψηλές τιμές pH που απαιτούνται για την απομάκρυνση σιδήρου και μαγγανίου και για την αποσκλήρυνση νερού

Βοηθητικά κροκίδωσης

- επιταχύνουν τη διεργασία της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης παράγοντας πυκνά συσσωματώματα που σχηματίζονται γρήγορα και καθιζάνουν γρήγορα
- όταν προστίθενται, αυξάνουν την πυκνότητα συσσωματωμάτων και την σκληρότητα των συσσωματωμάτων έτσι ώστε να μην σπάνε κατά την ανάμιξη και καθίζηση

πχ

- ενεργοποιημένη πυριτία (activated silica), πυριτικά
- πολυμερή
- πολυηλεκτρολύτες
- ανθρακικό ασβέστιο (calcium carbonate)
- ορυκτά αργίλου

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ

- βελτιωμένη πρωτοβάθμια καθίζηση για τα ακατέργαστα υγρά απόβλητα
- καθαρισμός της εκροής (polishing)
- απομάκρυνση φωσφόρου



Raw waste



Floc Formation



Settle floc

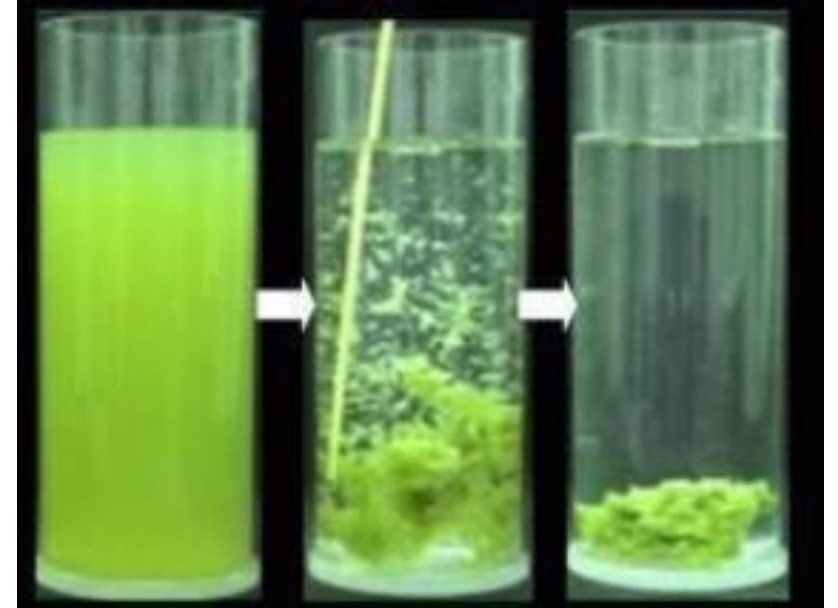
ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (FLOCCULATION)

- Συνένωση αποσταθεροποιημένων σωματιδίων, σε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια που είναι γνωστά ως φλόκοι και μπορούν να απομακρυνθούν με κατακρήμνιση ή επίπλευση (20-45 min)

π.χ. γάλα, αίμα, θαλασσινό νερό

Διεργασία

- αμοιβαία σύγκρουση μικρών φλόκων που καταλήγουν σε φλόκους μεγαλύτερου μεγέθους
- μικρή ταχύτητα ή απαλή ανάμιξη χρησιμοποιείται ώστε να μην σπάσουν οι μεγάλοι φλόκοι
- Πολυμερή ή ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους προστίθενται για την ενίσχυση σχηματισμού φλόκων

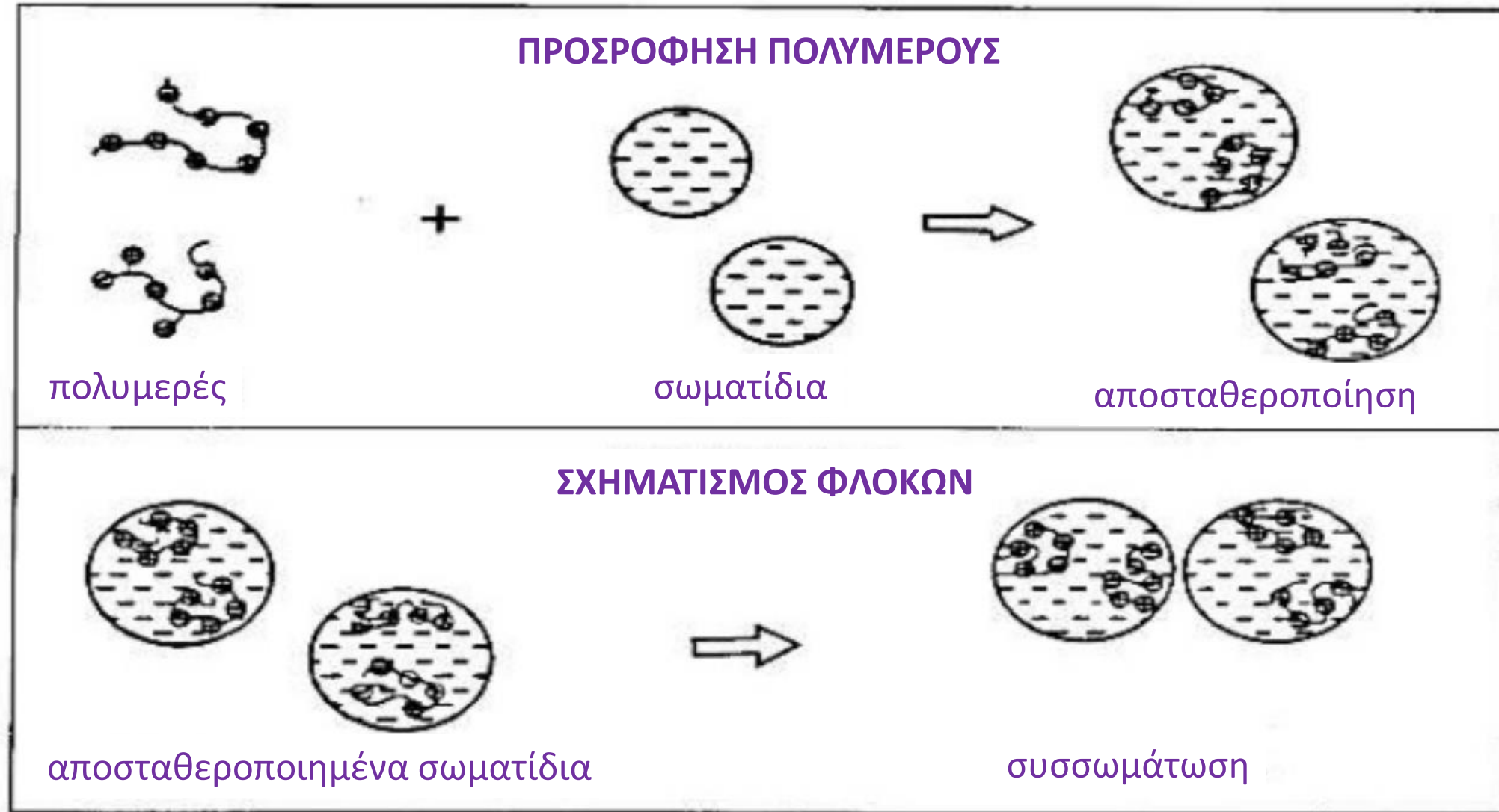


ΟΦΕΛΗ

- βελτίωση καθίζησης σωματιδίων στη δεξαμενή καθίζησης
- αύξηση απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών και BOD
- βελτίωση απόδοσης των δεξαμενών καθίζησης



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ (FLOCCULATION)



ΠΡΟΣ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

- Το σημείο της συσσωμάτωσης σε μια διεργασία καθαρισμού νερού
- Η χρήση κροκίδωσης και συσσωμάτωσης στη βιομηχανία νερού
- Αποσκλήρυνση (softening)
- Διαχωρισμός των φλόκων με καθίζηση (settling) και επίπλευση (flotation)

ΣΚΟΠΟΣ

Συνένωση σωματιδίων και σχηματισμός μεγαλύτερων φλόκων

Οι μονάδες σχεδιάζονται συχνά στη βάση της έντασης της ανάμιξης όπως περιγράφεται από τη βαθμίδα της ταχύτητας G

- ανάμιξη απαιτείται ως ένα βαθμό ώστε να διατηρεί τα σωματίδια σε επαφή με άλλα σωματίδια
- πολύ έντονη ανάμιξη μπορεί να σπάσει τους φλόκους

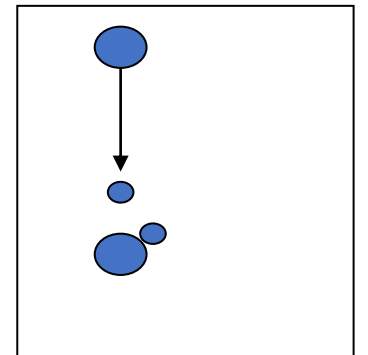
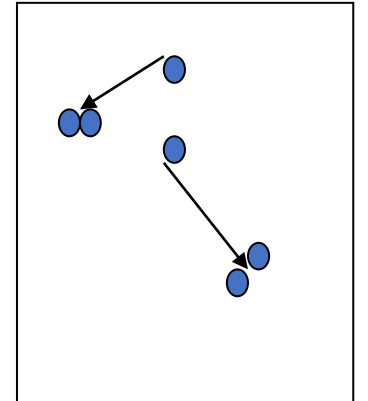
ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (FLOCCULATION)

Σχεδιασμός συσσωματωτή (flocculator)

Σχεδιάζονται κυρίως για να παρέχουν ικανό αριθμό ενδο-σωματιδιακών επαφών ώστε να επιτυγχάνεται η συνένωση των σωματιδίων, έτσι ώστε να απομακρύνονται αυτά αποτελεσματικά με καθίζηση ή επίπλευση

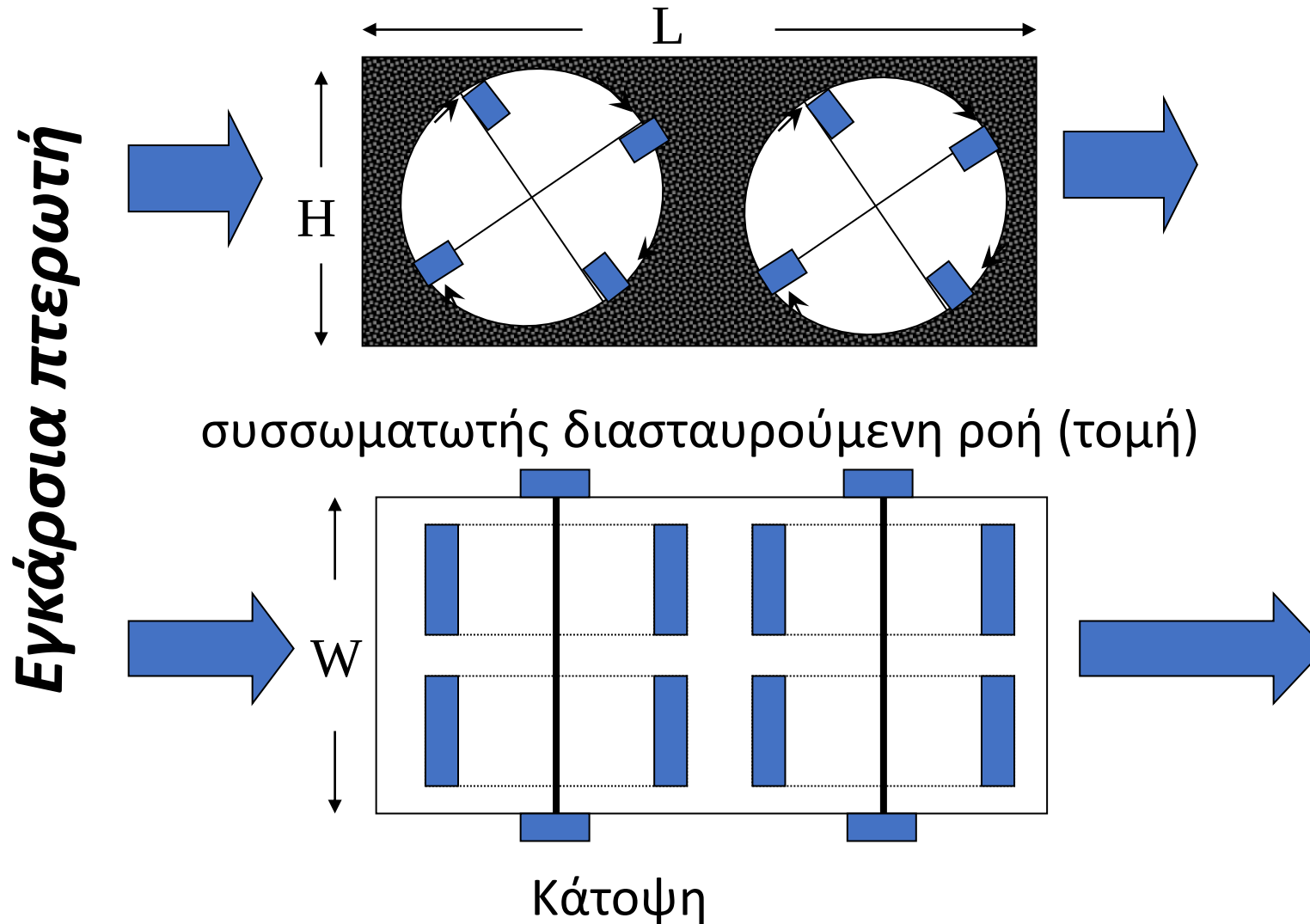
Μηχανισμός μεταφοράς

- Κίνηση Brown: για σχετικά μικρά σωματίδια, που ακολουθούν τυχαία κίνηση και συγκρούονται με άλλα σωματίδια (**περικινητική κίνηση**)
- Διαφορική καθίζηση: σωματίδια με διαφορετικές ταχύτητες καθίζησης στον κατακόρυφο άξονα συγκρούονται όταν ένα περνά το άλλο (**ορθοκινητική κίνηση**)



ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (FLOCCULATION)

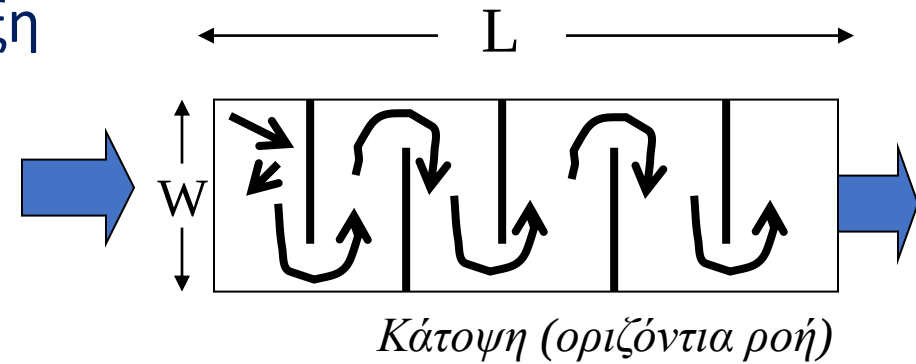
Μηχανικός συσσωματωτής (floculator)



ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (FLOCCULATION)

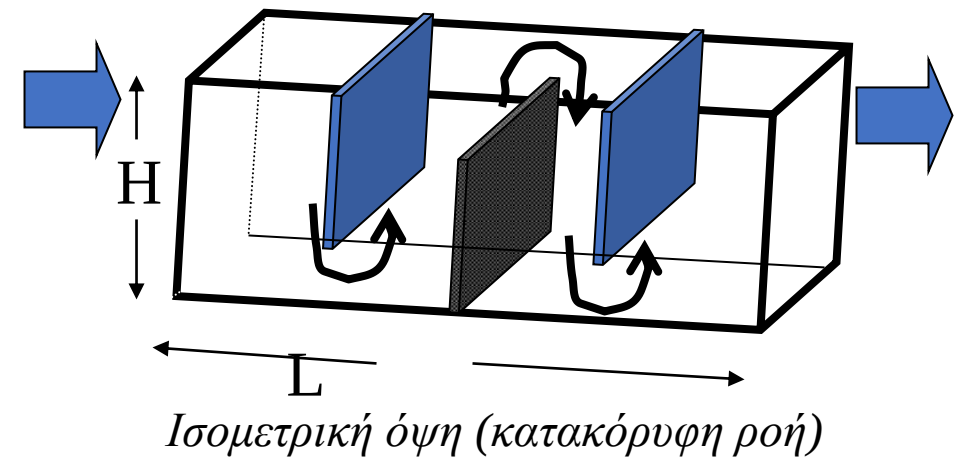
➤ Δεξαμενή οριζόντιων διαφραγμάτων (Horizontally baffled tank)

Το νερό ρέει οριζόντια. Τα τοιχώματα των διαφραγμάτων βοηθούν ώστε να δημιουργείται τυρβώδης ροή και έτσι να ενισχύεται η ανάμιξη



➤ Δεξαμενή κατακόρυφων διαφραγμάτων (Vertically baffled tank)

Το νερό ρέει κατακόρυφα. Τα τοιχώματα των διαφραγμάτων βοηθούν ώστε να δημιουργείται τυρβώδης ροή και έτσι να ενισχύεται η ανάμιξη



ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (FLOCCULATION)

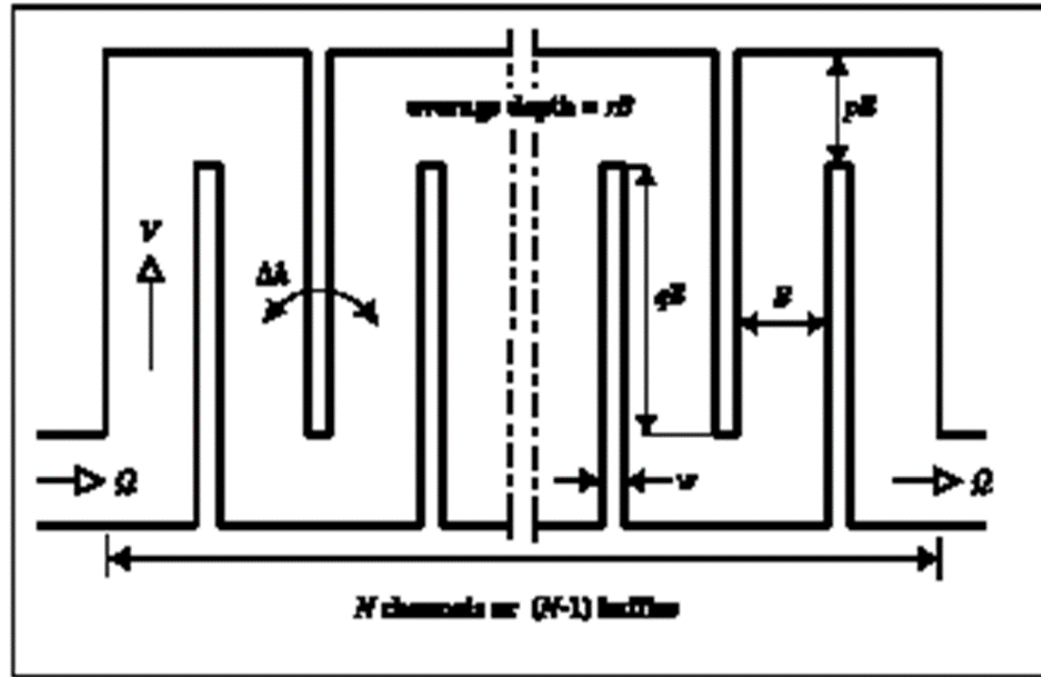
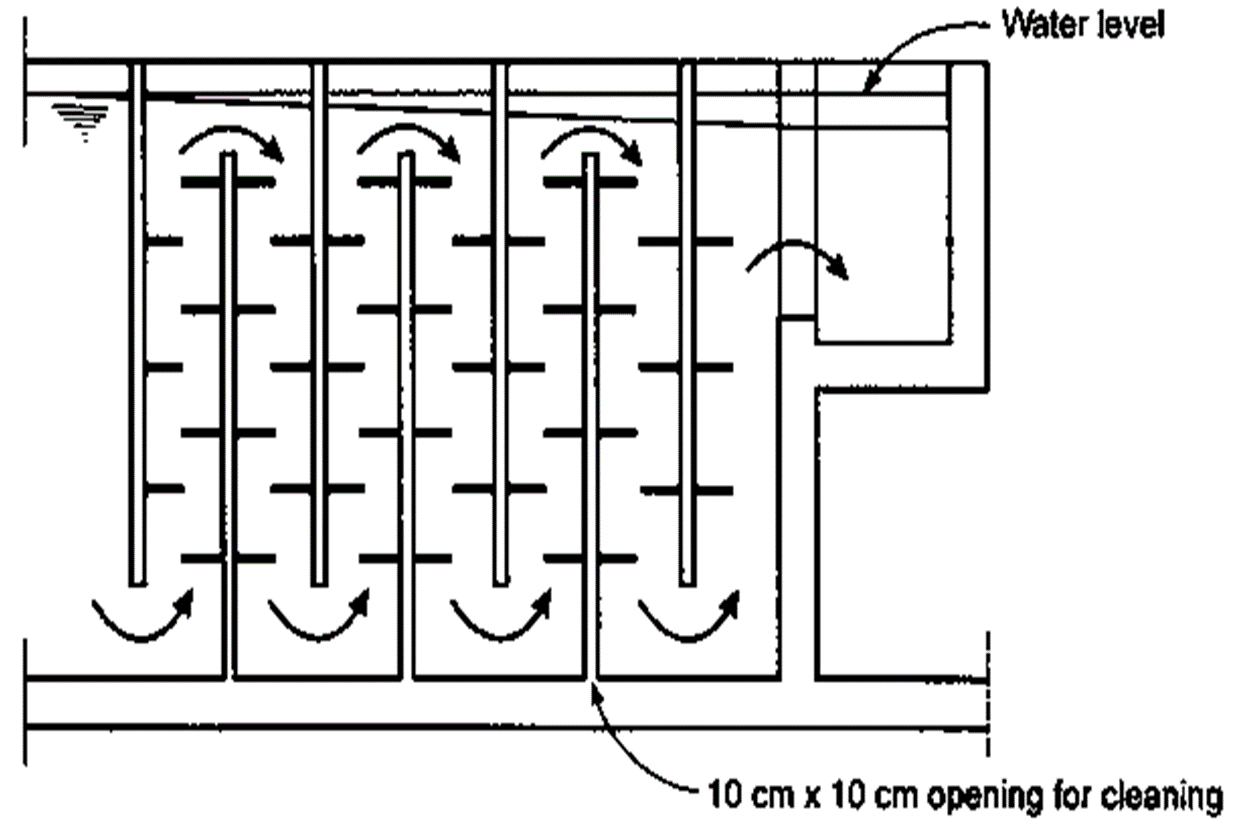


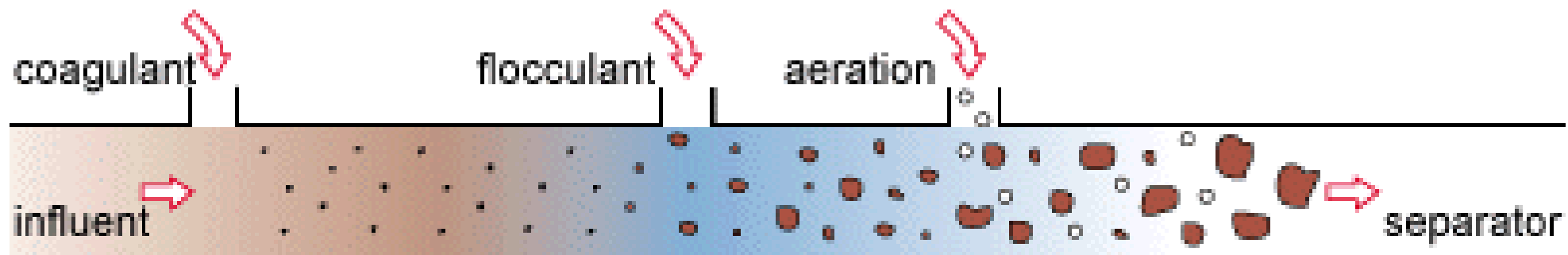
Figure 1 | Schematic layout of an around-the-end hydraulic flocculator, showing the notation used in this paper.



ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (FLOCCULATION)



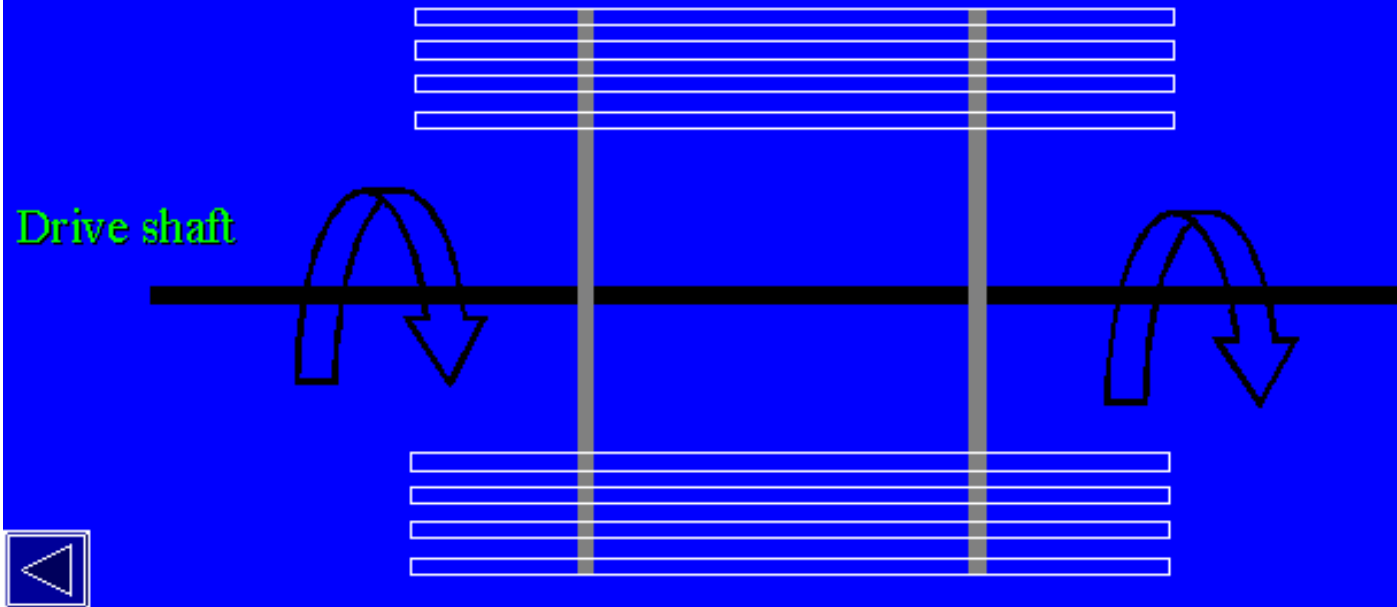
ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (FLOCCULATION): σωλήνας



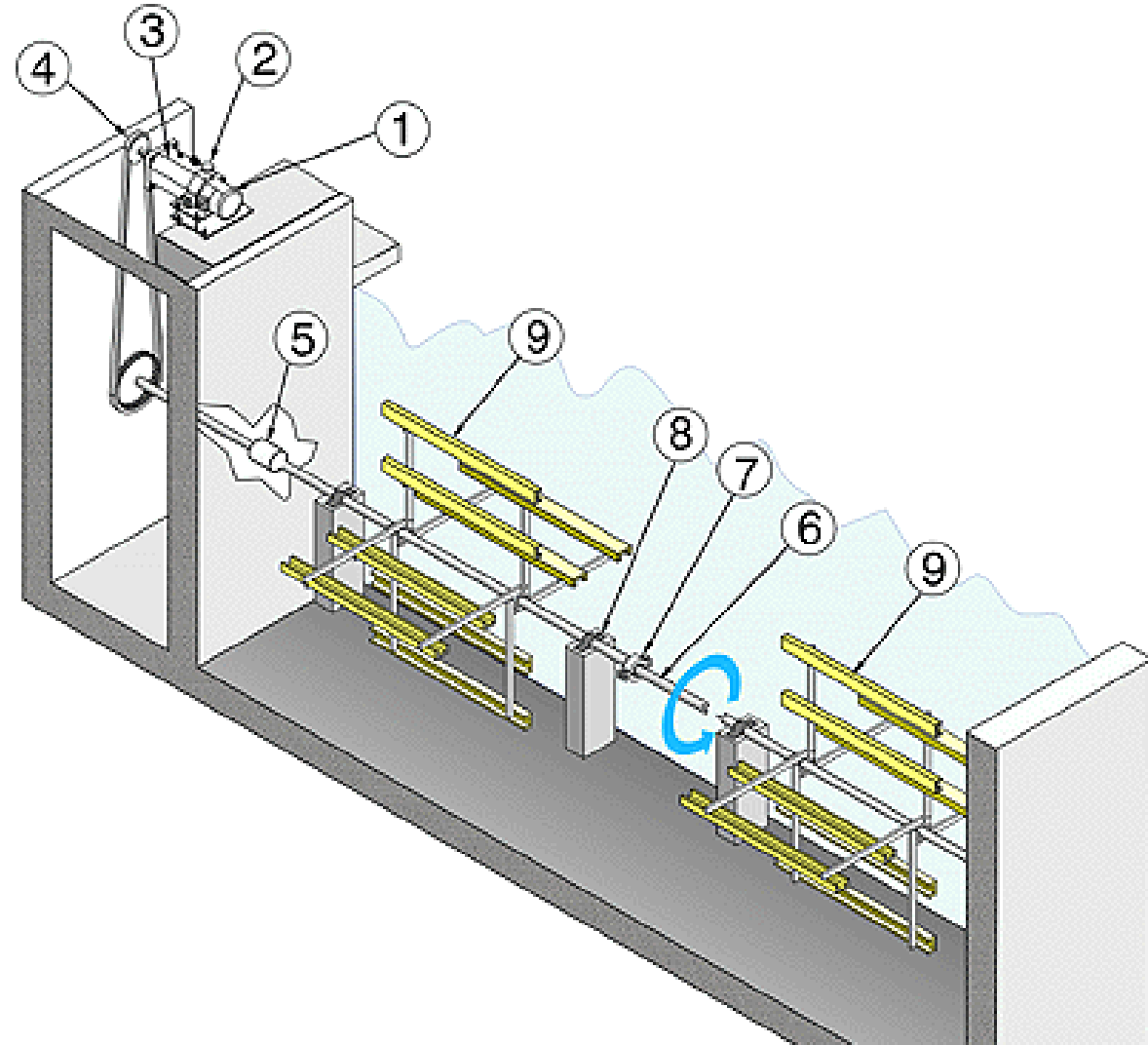
ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (FLOCCULATION): σωλήνας

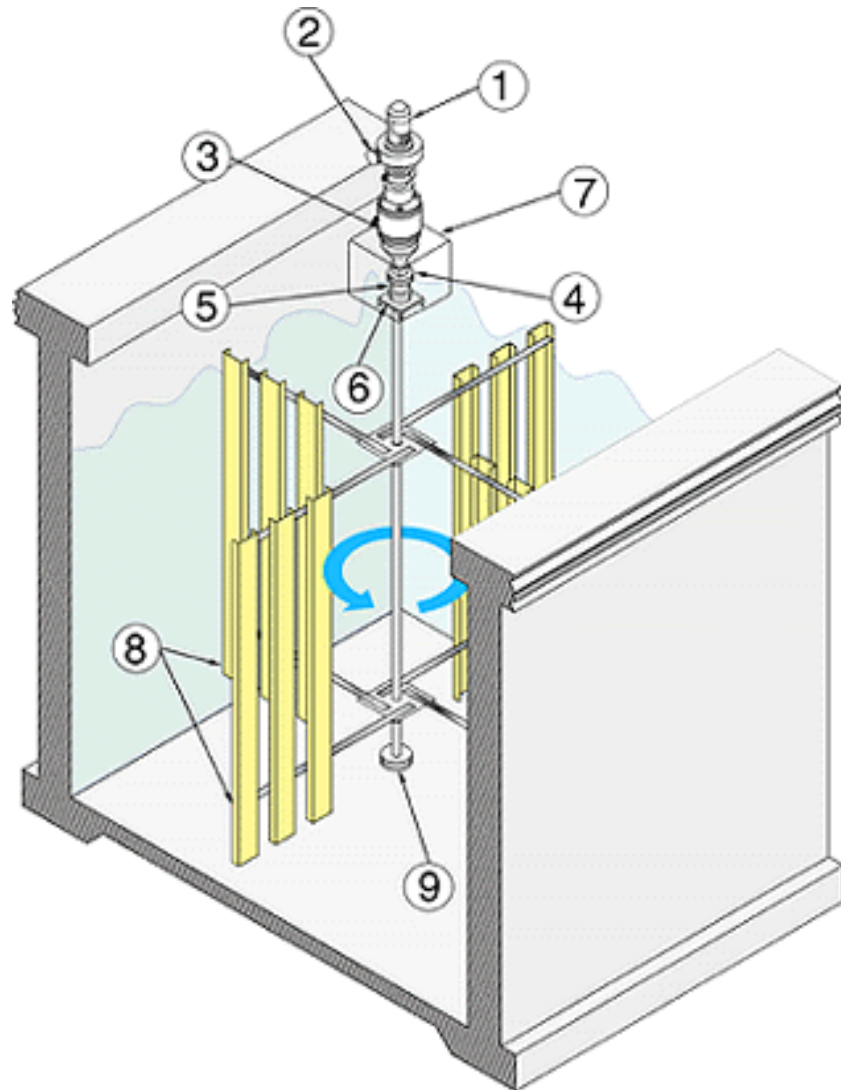


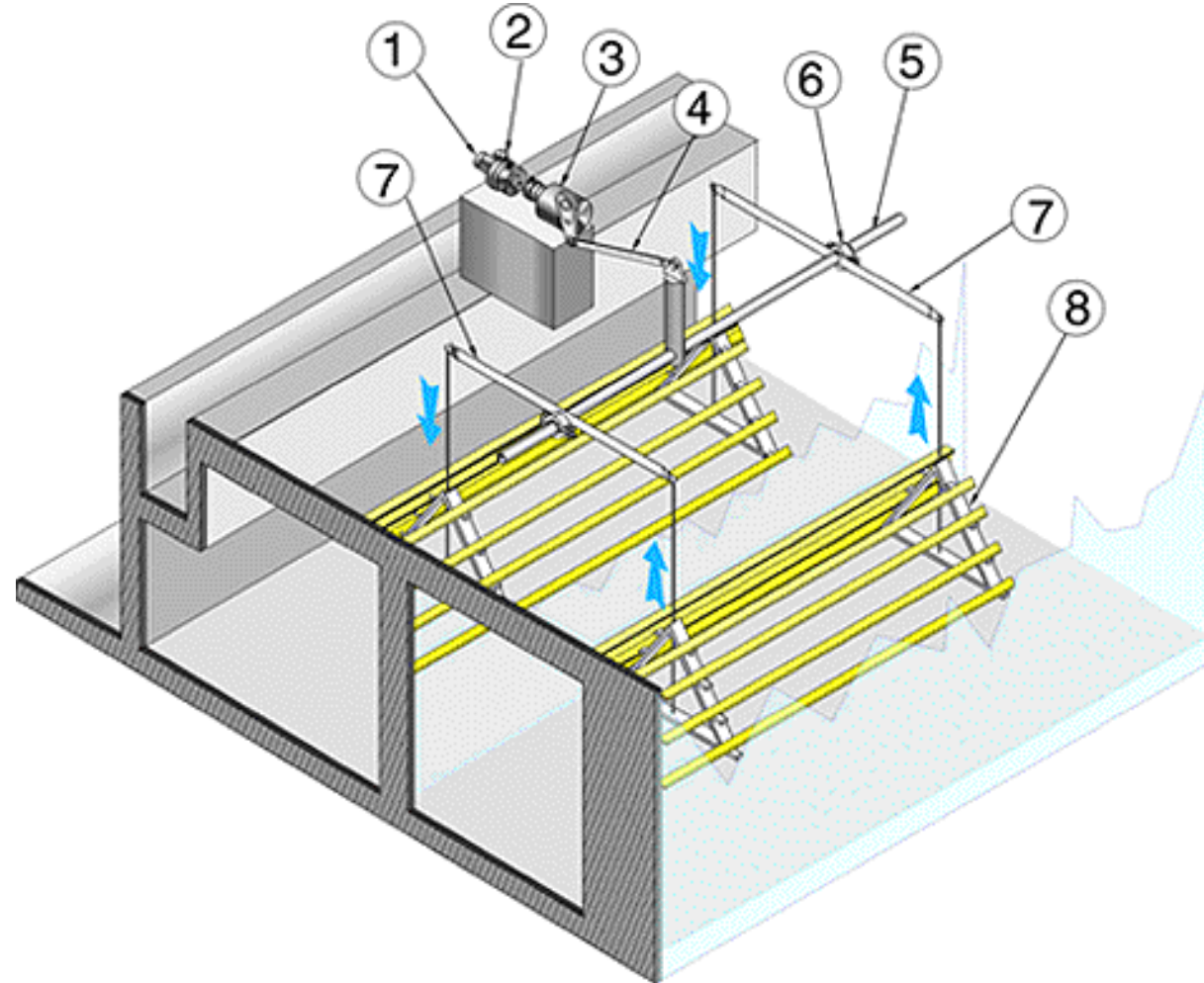
Flocculators



Usually 4 arms with 3-4 slats per arm







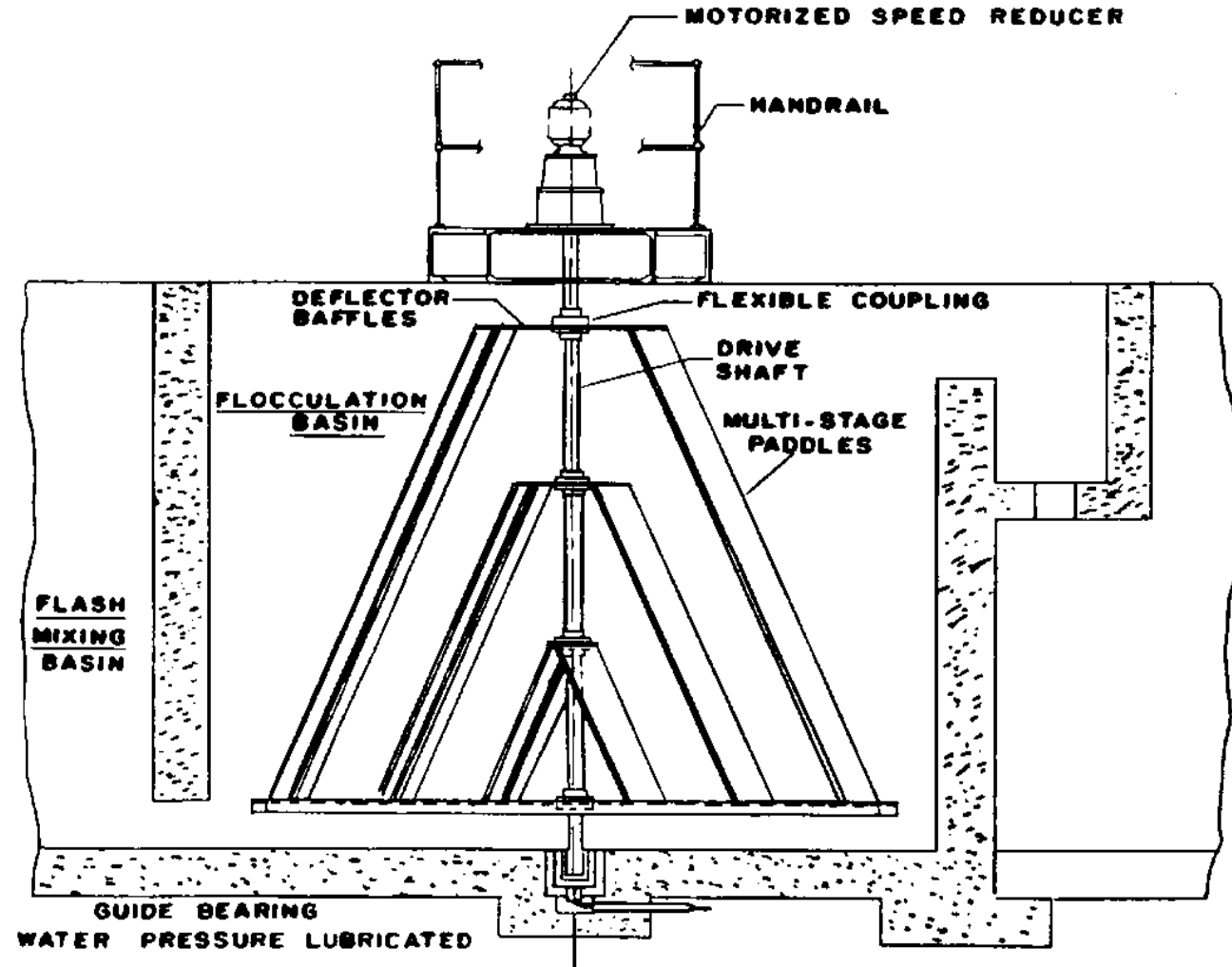
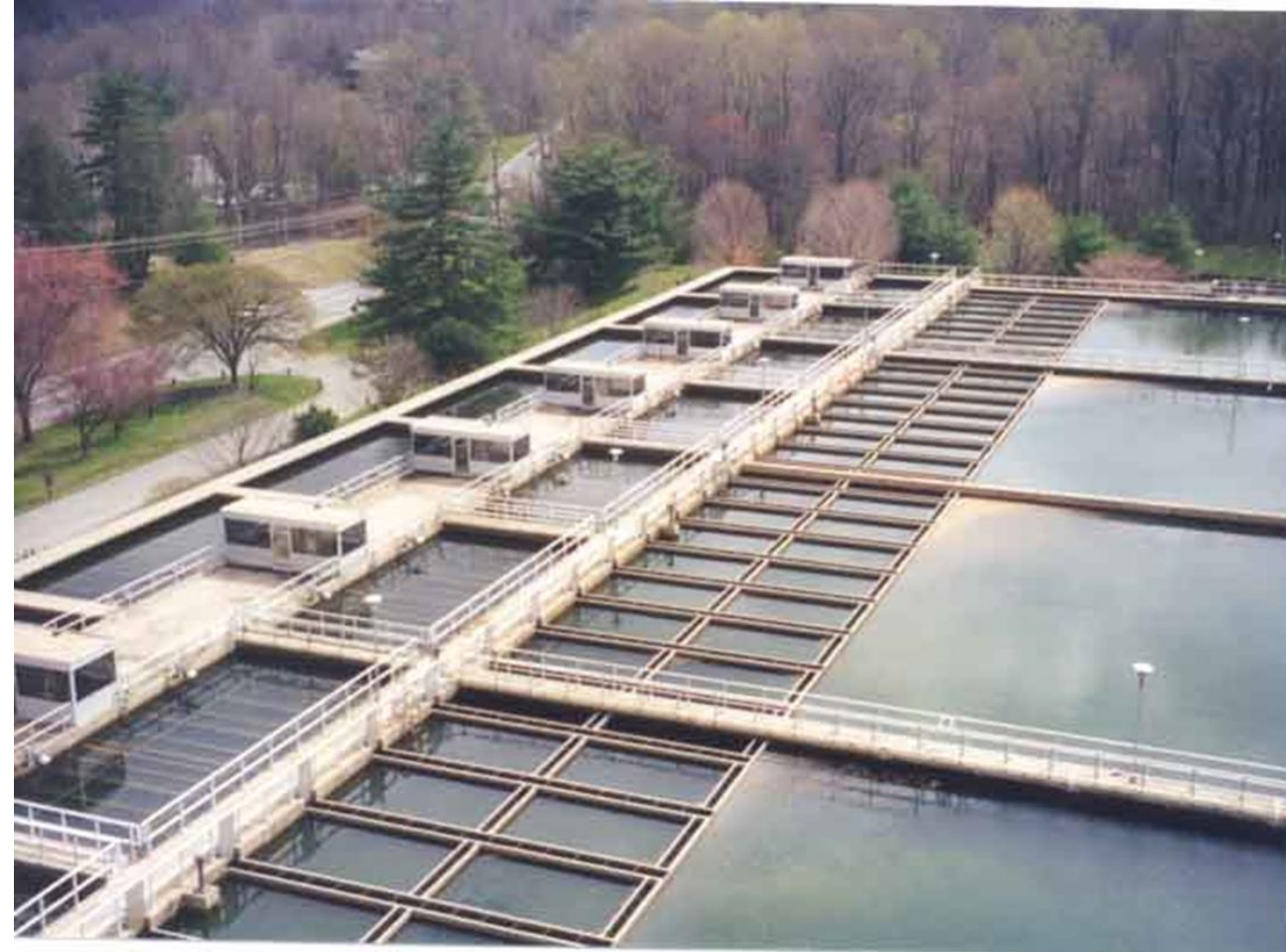


FIGURE 6-3
MECHANICAL FLOCCULATOR
VERTICAL SHAFT—PADDLE TYPE
(Courtesy of Ecodyne Corp.)

ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ

Συσσωματωτές ενσωματωμένοι στην καθίζηση



ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ

Συσσωματωτές ενσωματωμένοι στην καθίζηση (κι από τις δυο πλευρές)



ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ

Συσσωματωτές διάτρητου τοιχώματος



Ταχύτητα ροής διαμέσου: $0,0025 - 0,0076 \text{ m/s}$

Συσσωματωτές πτερυγίων μεταβλητής ταχύτητας

περιφερειακές ταχύτητες $0,0025 - 0,01 \text{ m/s}$

οριζόντιος άξονας: πιο αργός, ιδανικός για συμβατική συσσωμάτωση

οριζόντιος άξονας: πιο γρήγορος, ιδανικός για απευθείας διήθηση

Τυπικές διαστάσεις

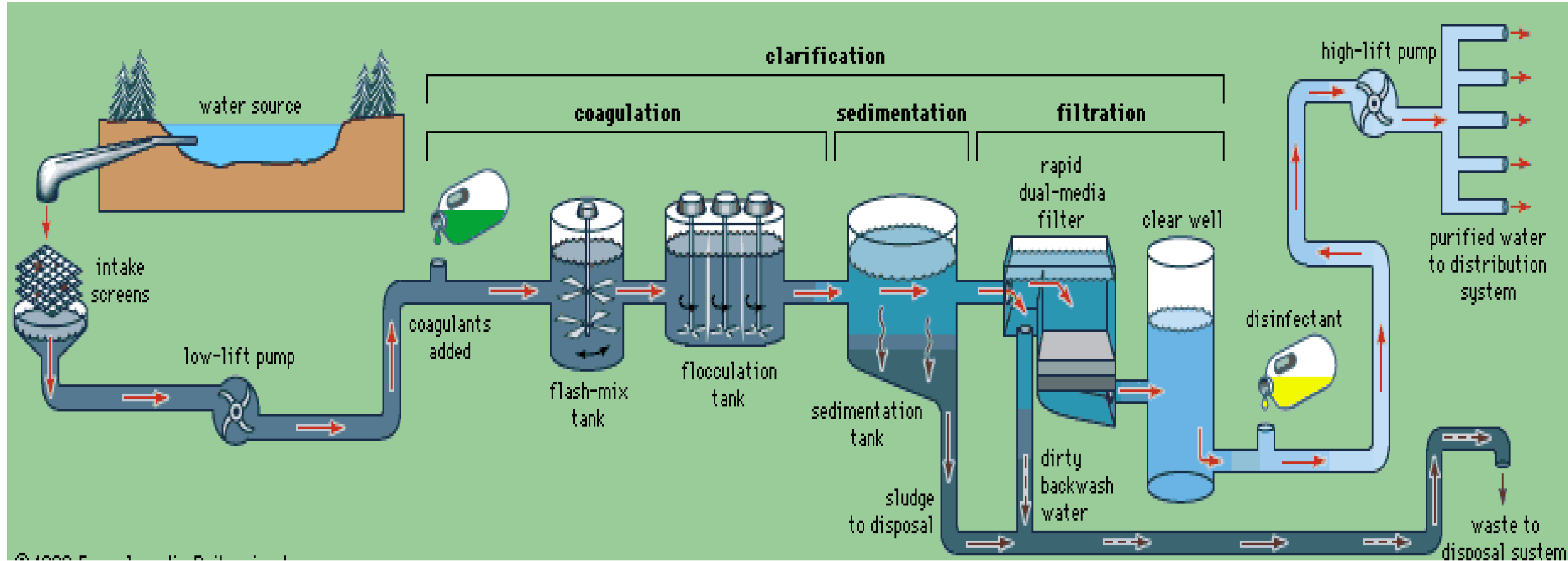
3,5 μέτρα βάθος

μήκος/πλάτος = 4

30 λεπτά χρόνος παραμονής

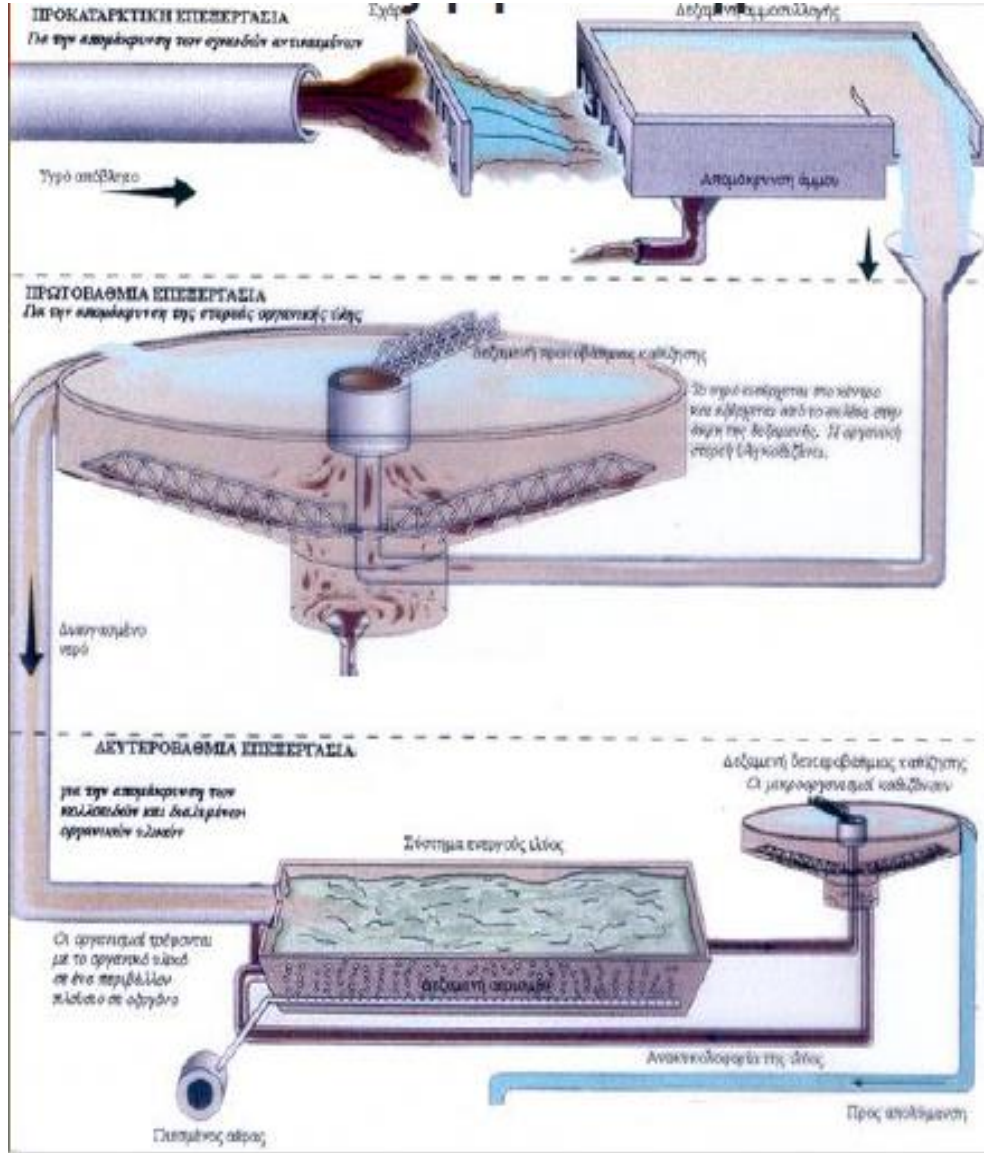
ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Ο ρόλος της Κροκίδωσης & Συσσωμάτωσης στην επεξεργασία νερού

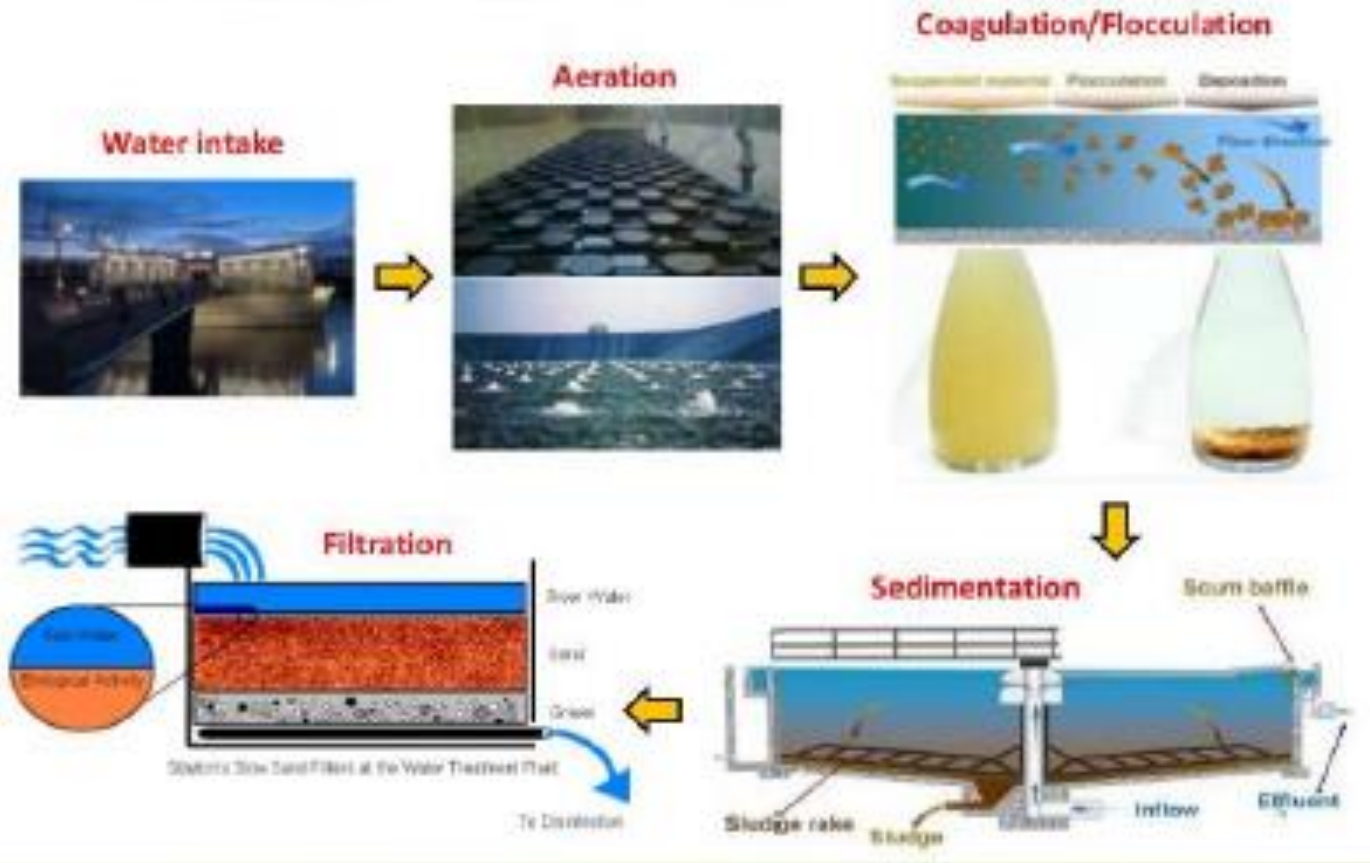


ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Ο ρόλος της Κροκίδωσης & Συσσωμάτωσης στην επεξεργασία νερού & υγρών αποβλήτων



A Typical Wastewater Treatment Plant

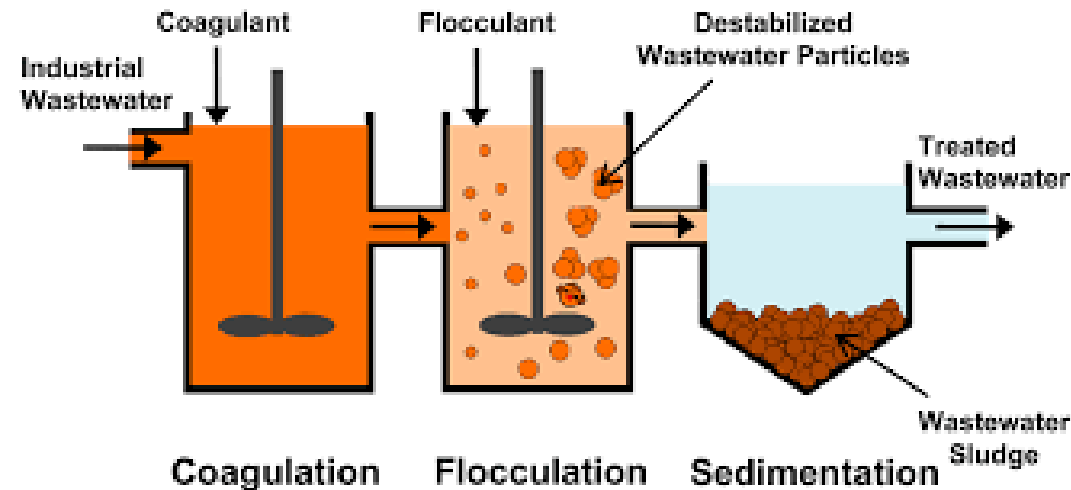


ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ

χημική τεχνική η οποία αποσκοπεί στην αποσταθεροποίηση των φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων

ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

τεχνική αργής ανάμιξης η οποία ενισχύει την συσσωμάτωση/συσσώρευση των αποσταθεροποιημένων σωματιδίων



- Σωματίδια σχετικά μικρού μεγέθους ($<1 \mu\text{m}$) δεν καθιζάνουν εύκολα ή επαρκώς γρήγορα.
- Ο λόγος είναι η ανάπτυξη ηλεκτρικών φορτίων στην επιφάνειά τους, τα οποία αποτρέπουν την προσέγγιση και συσσωμάτωσή τους, ώστε να αποκτήσουν μέγεθος ικανό για καθίζηση.
- Τα σωματίδια αυτά ονομάζονται **Κολλοειδή** (Colloids)

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

- Τα κολλοειδή είναι ετερογενή συστήματα που αποτελούνται από δυο φάσεις.
- Τα συστατικά ενός κολλοειδούς είναι το μέσον διασποράς και η διεσπαρμένη ουσία σε αντιστοιχία με τους όρους διαλύτης και διαλυμένη ουσία που χρησιμοποιούνται στα διαλύματα δηλαδή:

Διεσπαρμένη ουσία + μέσο διασποράς → κολλοειδές

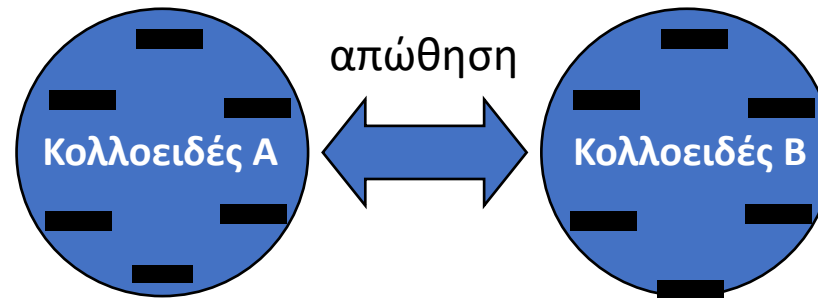
Διαλυμένη ουσία + διαλύτης → διάλυμα

- Τα κολλοειδή είναι μορφή μείγματος με διεσπαρμένα σωματίδια, τα οποία έχουν διαστάσεις από 1 ως 1000 nm. Τα σωματίδια αυτά παραμένουν διεσπαρμένα στον διαλύτη και δεν καταβυθίζονται.
- Η κολλοειδής κατάσταση βρίσκεται ανάμεσα στα διαλύματα και στα αιωρήματα (suspensions).

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

Σταθερότητα κολλοειδών

- Τα κολλοειδή έχουν ένα καθαρό αρνητικό φορτίο επιφάνειας
- Ηλεκτροστατικές δυνάμεις παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωσή τους



- Η κίνηση Brown διατηρεί τα κολλοειδή σε αιώρηση.
- Αδύνατη η απομάκρυνσή τους με καθίζηση βαρύτητας

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ Η ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ;

1. Τα διαλύματα είναι ομογενή, ενώ τα κολλοειδή και αιωρήματα είναι **ετερογενή** συστήματα.
2. Το μέγεθος των σωματιδίων στα διαλύματα είναι μικρότερο από 1 nm, στα κολλοειδή μεταξύ **1 nm και 1 μm**, και στα αιωρήματα μεγαλύτερο από 1 μm
3. Με την εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος στα διαλύματα πραγματοποιείται **ηλεκτρόλυση** και στα κολλοειδή **ηλεκτροφόρηση** ενώ στα αιωρήματα καμία επίδραση.
4. Τα σωματίδια των αιωρημάτων καθιζάνουν με την επίδραση του πεδίου βαρύτητας. Τα σωματίδια των διαλυμάτων και των κολλοειδών *δεν καθιζάνουν* με την επίδραση του πεδίου βαρύτητας.
5. Κατά τη δίοδο του φωτός μέσα σε ένα διάλυμα δεν παρατηρείται καμία διασπορά, σε αντίθεση με την δίοδο του σε κολλοειδές σύστημα όπου παρατηρείται **διασπορά** του φωτός και μια σχετική απορρόφηση.

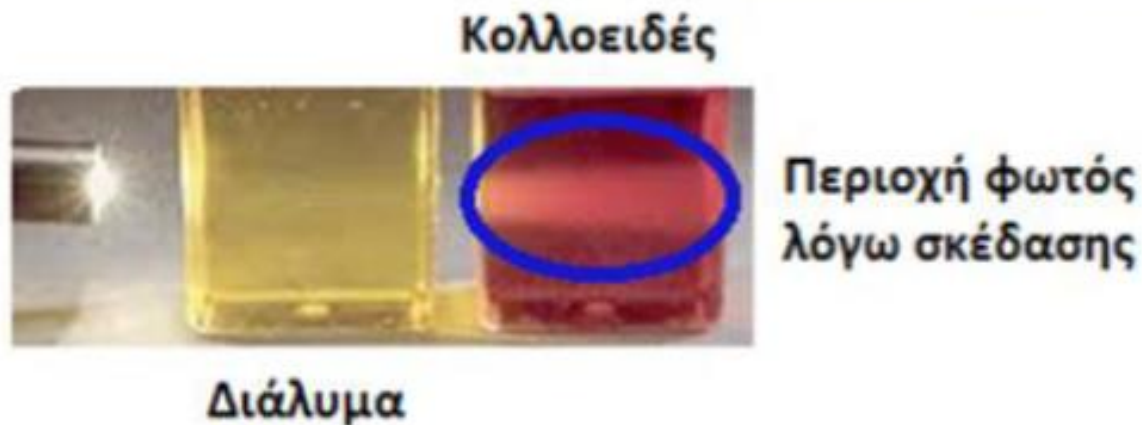
ΣΚΕΔΑΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ: ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΥΝΔΑΛΛ

Ένας εύκολος τρόπος ελέγχου για να αποφανθούμε αν ένα μείγμα είναι κολλοειδές ή όχι είναι να φωτίσουμε το μείγμα.

Αν έχουμε διάλυμα, τότε το φως θα περάσει χωρίς αποκλίσεις από αυτό.

Όμως, στην περίπτωση του κολλοειδούς θα παρατηρήσουμε σημαντικά φαινόμενα σκέδασης.

Αυτό συμβαίνει λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων του κολλοειδούς.



ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Μέσο	Διασπαρμένη φάση		
	Αέριο	Υγρό	Στερεό
Αέριο	Δεν σχηματίζουν κολλοειδή γιατί τα αέρια είναι πλήρως αναμείξιμα	Αερόλυμα (aerosol)	Αερόλυμα (aerosol)
Υγρό	Αφρός (foam)	Γαλάκτωμα (emulsion)	Λύμα (sol)
Στερεό	Αφρός (foam)	Πηκτική (gel)	Στερεό λύμα (solid sol)

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΤΥΠΟΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ				
Διασπα ρμ έ-νη φάση / ουσία	Μέσο διασποράς	Συμβο - λισμός	Τύπος συστήματος	Παραδείγματα
Σ	Υ	Σ/Υ	Αιώρημα ή Υδρόλυμα (sol)	Φυσικά νερά, ζελατίνη, πλαστικά, ψαρόκολλα, λύματα μετάλλων
Υ	Υ	Υ/Υ	Γαλάκτωμα	Γάλα , ορισμένα φυτοφά ρμακα, φυτικοί χυμοί (ρετσίνι, καουτσούκ, κλπ.), νερό σε λάδι
A	Υ	A/Υ	Αφρός	Αφρός σαπουνιού / απορρυπαντι - κών, κρέμα σαντιγί (chantilly)
Σ	Σ	Σ/Σ	Στερεά κολλοειδή / Στερεολύματα	Μεταλλεύματα, κράματα μετάλλων, έγχρωμα γυαλιά
Υ	Σ	Υ/Σ	Στερεό γαλάκτωμα, πηκτή πορώδη σώματα, (gel)	Διάφοροι ζελέδες, Τυρί, γαλακτώδης χαλαζίας, προσροφητικό υλικό, έδαφος / λάσπη
A	Σ	A/Σ	Στερεός αφρός, πορώδη σώματα	Ελαφρόπετρα, ενεργός άνθρακας
Σ	A	Σ/A	Στερεό αερόλυμα (aerosol)	Σκόνη, καπνός
Υ	A	Υ/A	Υγρό αερόλυμα (aerosol)	Ομίχλη, σύννεφα
A	A	A/A	Αερόλυμα	Ατμόσφαιρα

όπου Σ - στερεή, Υ - υγρή και Α - αέρια φάση



ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Αριθμός των κολλοειδών σωματιδίων:

- στα ανεπεξέργαστα επιφανειακά νερά κυμαίνεται από 10^2 έως 10^5 mL.
- στα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα και μετά την πρωτοβάθμια καθίζηση κυμαίνεται συνήθως από 10^6 έως 10^{12} /mL.

Τα κολλοειδή σωματίδια στο νερό και στα υγρά απόβλητα έχουν διάφορα σχήματα όπως σφαιρικό, ημισφαιρικό, ελλειψοειδές, σπειροειδές, νηματοιειδές, σχήμα ράβδου, δίσκου, κ.α.



ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ-ΜΕΣΟΥ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ (ΝΕΡΟ)

ΥΔΡΟΦΟΒΑ

Εμφανής διεπιφάνεια

Ελάχιστη συνάφεια με
τα μόρια του νερού

Θερμοδυναμικά &
ενεργειακά ασταθή

Μη αναστρέψιμη
συσσωμάτωση

ΥΔΡΟΦΙΛΑ

Μη εμφανής
διεπιφάνεια

Θερμοδυναμικά &
ενεργειακά σταθερό

Χαρακτηριστικές πολικές ομάδες
στην επιφάνειά τους

Ανόργανης & οργανικής
προέλευσης

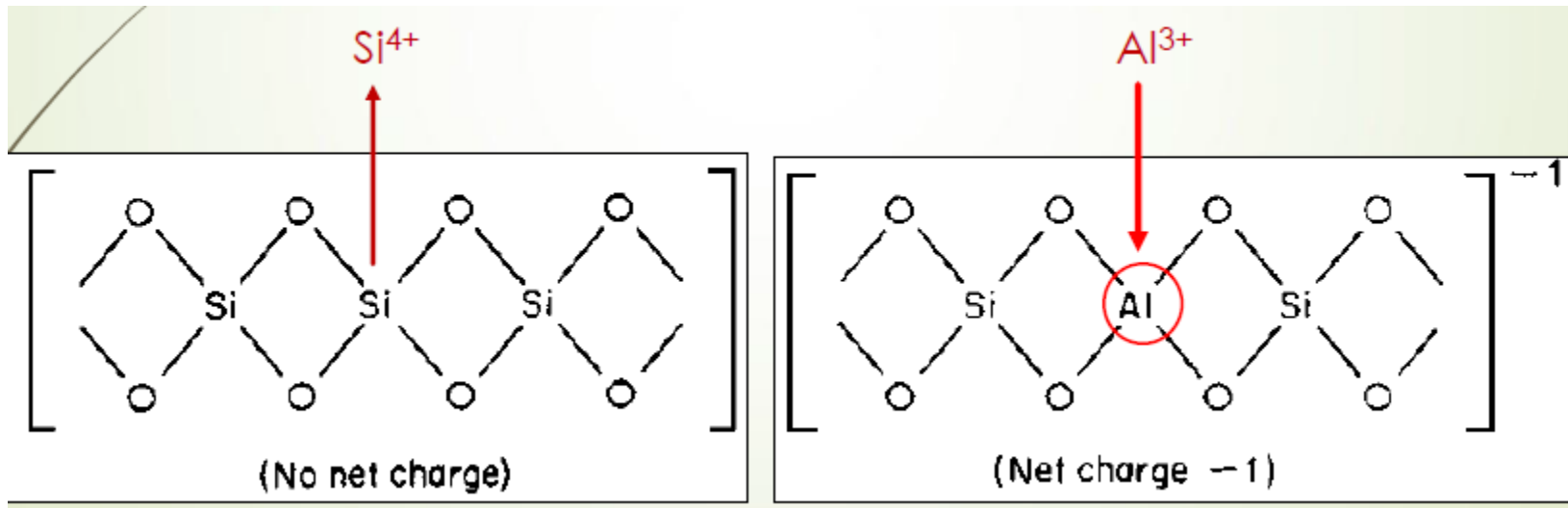
Α: άργιλος, οξειδία
μετάλλων

Ο: μ/ο, πρωτεΐνες, χουμικά
& φουλβικά οξέα

- Ανάπτυξη επιφανειακών **ηλεκτρικών φορτίων** → Σταθερότητα.
- Συνεπώς, τα σωματίδια παραμένουν σε αιώρημα χωρίς να συσσωματώνονται για σχετικά μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- Όμως είναι θερμοδυναμικά ασταθή και σε πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα συσσωματώνονται και καθιζάνουν.
- Τόσο αργή διεργασία που καθίσταται οικονομικά ασύμφορη.

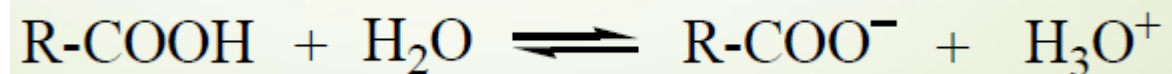
Που οφείλεται η σταθερότητα των σωματιδίων;

- **Κρυσταλλικές ατέλειες:** τα άτομα των μετάλλων στα μεταλλικά οξείδια μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα μεταλλικά άτομα (ισόμορφη αντικατάσταση) μικρότερου σθένους και να προκύψουν έτσι αρνητικά φορτία στα σωματίδια.



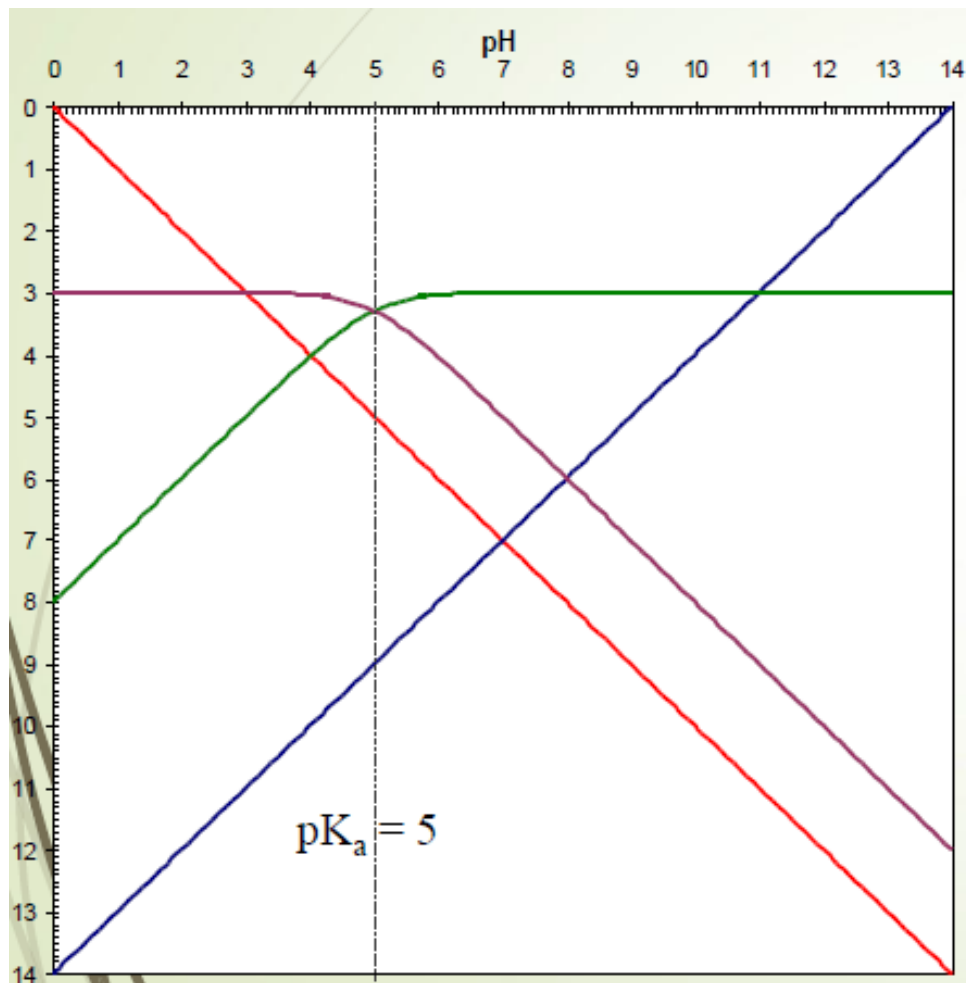
Που οφείλεται η σταθερότητα των σωματιδίων;

- **Δομικές ατέλειες:** στα αργιλικά και σε άλλα παρεμφερή ανόργανα σωματίδια, ατέλειες κατά το σχηματισμό των κρυστάλλων ή σπασμένοι δεσμοί στα άκρα του κρυσταλλικού πλέγματος οδηγούν στην ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων.
- **Επιλεκτική προσρόφηση συγκεκριμένων ιόντων:** τα σωματίδια μπορούν να προσροφήσουν φυσικές οργανικές ενώσεις (NOM) (π.χ. χουμικά και φουλβικά οξέα), οι οποίες περιέχουν καρβοξυλικές ομάδες (R-COOH) με pKa= 4-5.



ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Που οφείλεται η σταθερότητα των σωματιδίων;



- Σε $pH > pK_a = 5$ επικρατεί η μορφή $R-COO^-$ (carboxylate - καρβοξυλικό).
- Άρα στο pH των φυσικών νερών και των υγρών αποβλήτων ($6 < pH < 8$) οι ομάδες αυτές θα είναι αρνητικά φορτισμένες, συνεπώς και τα κολλοειδή σωματίδια αποκτούν αρνητικό επιφανειακό φορτίο.

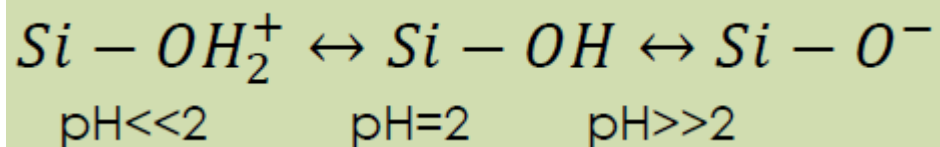
— $[H^+]$
— $[HO^-]$
— $[R-COO^-]$
— $[R-COOH]$

Που οφείλεται η σταθερότητα των σωματιδίων;

- **Ιοντισμός ανόργανων ομάδων στην επιφάνεια των σωματιδίων:** στην περίπτωση ουσιών όπως οι πρωτεΐνες ή οι μικροοργανισμοί, το επιφανειακό φορτίο δημιουργείται λόγω ιοντισμού χαρακτηριστικών ομάδων (π.χ. καρβοξυλικές ομάδες, ομάδες υδροξυλίου, αμινομάδες).

Το φορτίο των ομάδων αυτών εξαρτάται από το pH.

- Τα σωματίδια οξειδίου του πυριτίου, SiO_2 , (χαλαζιακή άμμος) περιέχουν ομάδες υδροξυλίου στην επιφάνειά τους που μπορούν είτε να δεχτούν είτε να δώσουν πρωτόνια
- Οι ομάδες αυτές στο νερό ιοντίζονται ως εξής:

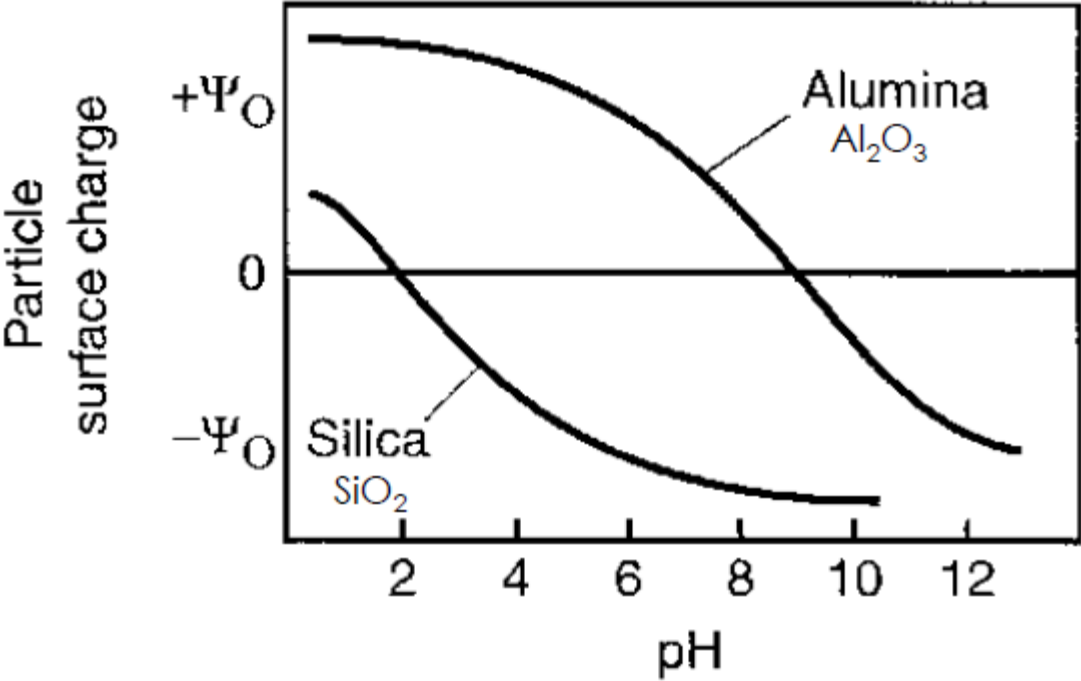


Που οφείλεται η σταθερότητα των σωματιδίων;

Η τιμή pH στην οποία το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων είναι μηδέν ονομάζεται **σημείο μηδενικού φορτίου** (pH of zero point of charge, pH_{zpc}) ή **ισοηλεκτρικό σημείο**

- Όταν $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ η επιφάνεια των σωματιδίων φορτίζεται αρνητικά.
- Όταν $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ η επιφάνεια των σωματιδίων φορτίζεται θετικά.





Type of Particle	Zero Point of Charge, pH_{ZPC}
Inorganic	
Al(OH) ₃ (amorphous)	7.5–8.5
Al ₂ O ₃	9.1
CuO ₃	9.5
Fe(OH) ₃ (amorphous)	8.5
MgO	12.4
MnO ₂	2–4.5
SiO ₂	2–3.5
Clays	
Kaolinite	3.3–4.6
Montmorillonite	2.5
Asbestos	
Chrysotile	10–12
Crocidolite	5–6
CaCO ₃	8–9
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	6–7
FePO ₄	3
AlPO ₄	4
Organic	
Algae	3–5
Bacteria	2–4
Humic acid	3
Oil droplets	2–5

Παράδειγμα υπολογισμού pzc (IEP)

Ένας ερευνητής πραγματοποίησε μία σειρά πειραμάτων μικροηλεκτροφόρησης μετρώντας το δυναμικό του διατμητικού επιπέδου σε αιωρήματα των στερεών οξειδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 και SiO_2 με σκοπό τον προσδιορισμό το pzc . Τα αποτελέσματα που πήρε ήταν τα ακόλουθα:

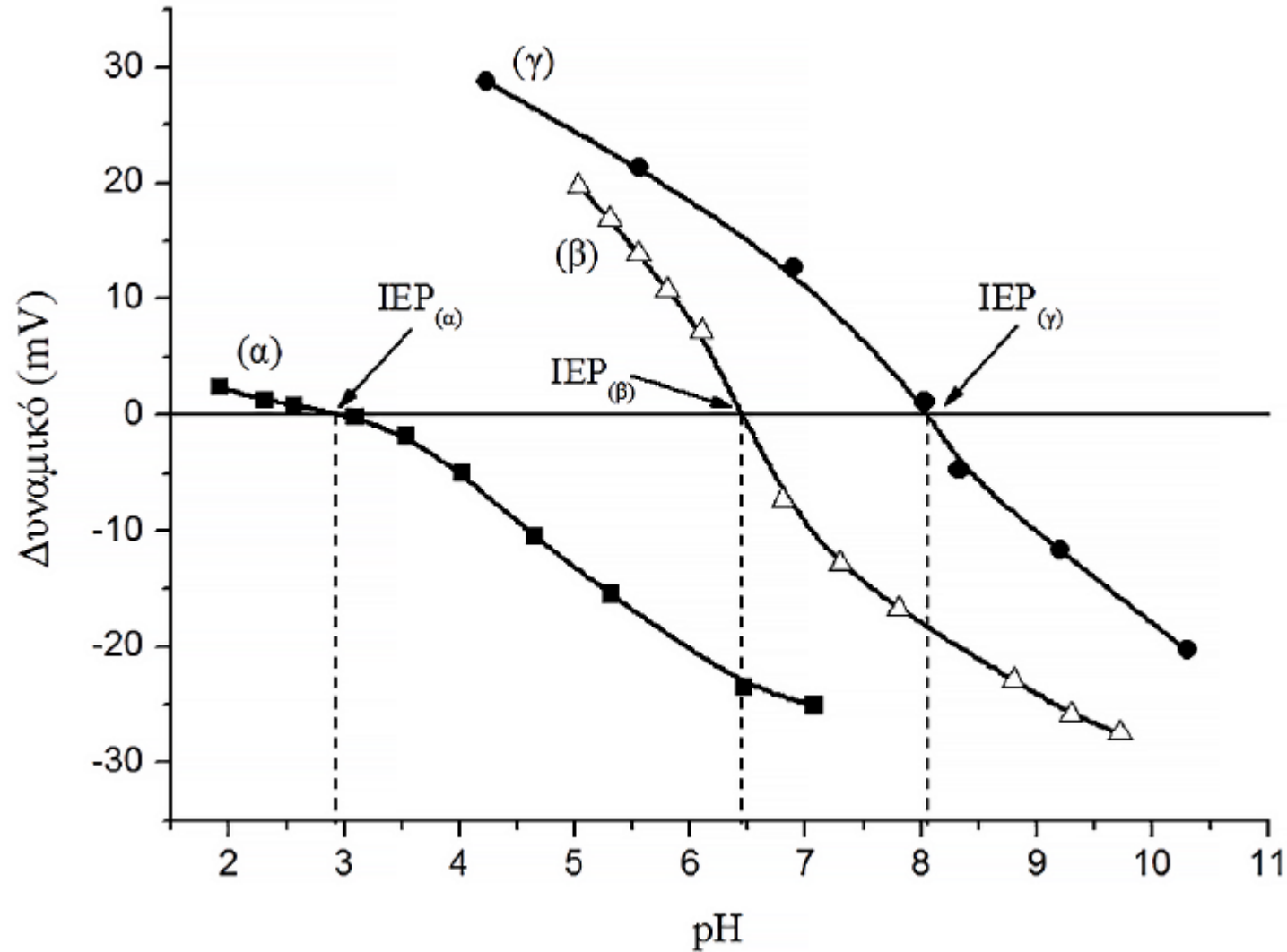
Προσδιορίστε το pzc για κάθε οξύδιο.

(α) SiO_2	
pH	Δυναμικό (mV)
7,07	-25
6,46	-23,5
5,31	-15,5
4,65	-10,5
4,02	-5
3,54	-1,8
3,1	-0,2
2,57	0,9
2,31	1,3
1,92	2,4

(β) TiO_2	
pH	Δυναμικό (mV)
9,72	-27,5
9,3	-25,8
8,8	-22,9
7,8	-16,8
7,3	-12,8
6,8	-7,4
6,1	7,3
5,8	10,8
5,55	13,9
5,3	16,9
5,03	19,8

(γ) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
pH	Δυναμικό (mV)
10,3	-20,3
9,2	-11,7
8,33	-4,7
8,03	1,1
6,9	12,7
5,56	21,3
4,23	28,8

Παράδειγμα υπολογισμού pzc (IEP)

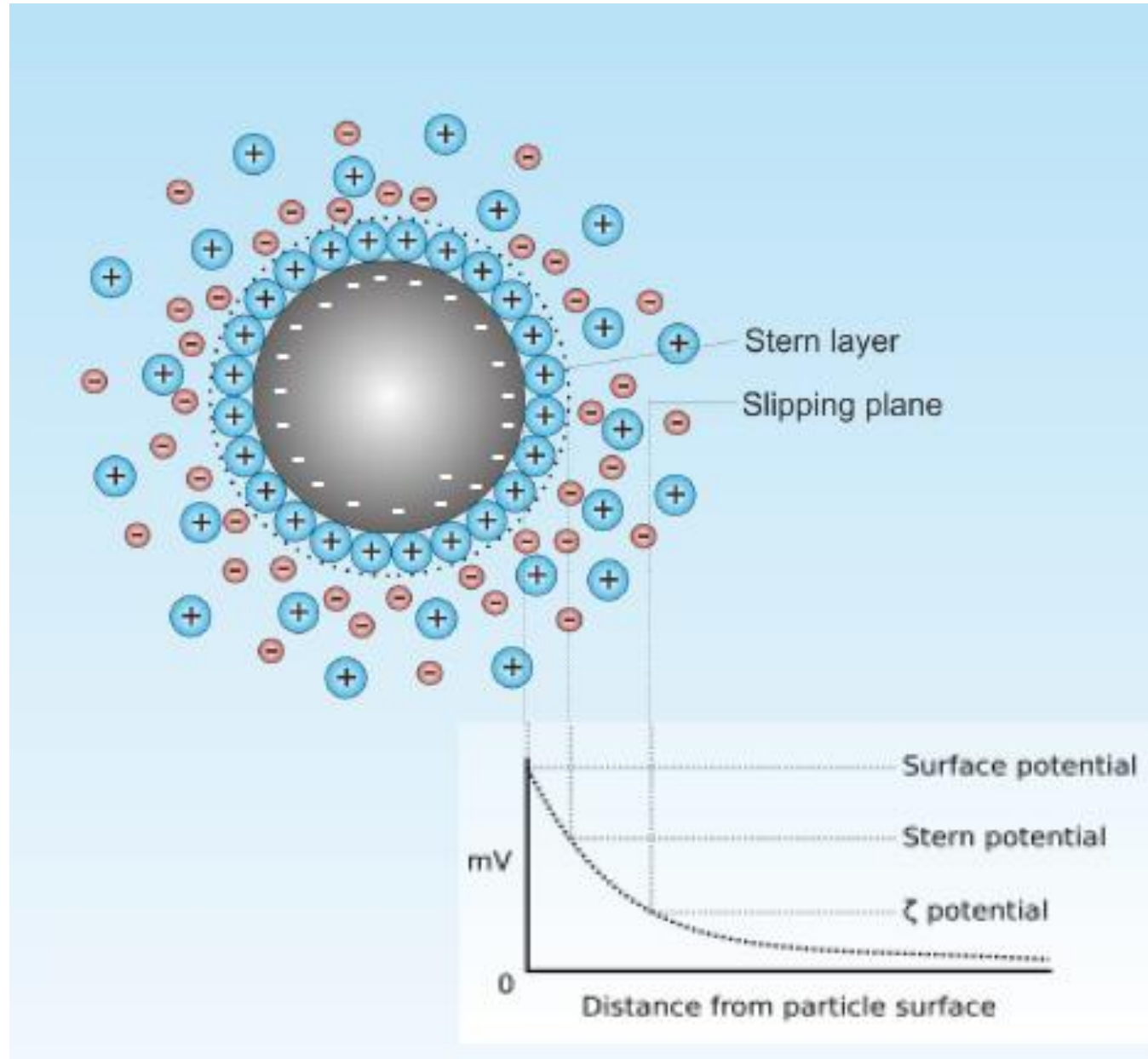


- $pzc_{SiO_2} = 2,9$
- $pzc_{TiO_2} = 6,4$
- $pzc_{Al_2O_3} = 8,1$

- Όπως τα κολλοειδή σωματίδια βρίσκονται ομογενώς διεσπαρμένα στο νερό, αναπτύσσουν φορτίο στην επιφάνειά τους, το οποίο εξαρτάται από το pH του μέσου διασποράς (νερό).
- Στη διαφασική περιοχή πάνω και κοντά στην επιφάνειά τους συσσωρεύονται **αντίθετα φορτισμένα ιόντα** (counterions), προκειμένου να εξουδετερώσουν το επιφανειακό φορτίο του σωματιδίου.
- Σχηματίζεται έτσι ένα συμπαγές στρώμα πάχους περίπου $5 \text{ \AA}$ (**στοιβάδα Stern ή στοιβάδα Helmholtz**) προσροφημένων κατιόντων τα οποία συνδέονται ισχυρά με την επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων.

Στα φυσικά ύδατα & υγρά απόβλητα συνήθως είναι $6 < \text{pH} < 8$, συνεπώς τα περισσότερα κολλοειδή θα έχουν αρνητικό φορτίο στην επιφάνειά τους.

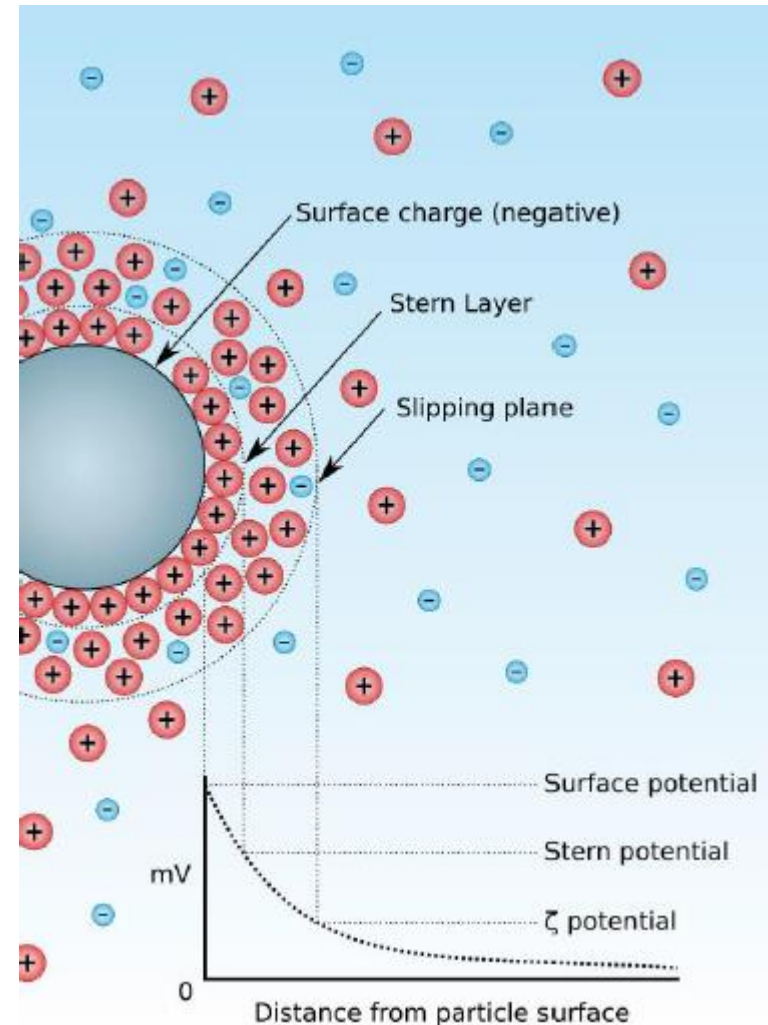
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΗ ΣΤΟΙΒΑΔΑ



ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΗ ΣΤΟΙΒΑΔΑ

- Η διάχυτη στοιβάδα (diffuse layer) ιόντων (κατιόντων και ανιόντων) εκτείνεται από τη στοιβάδα Helmholtz μέχρι το εσωτερικό του διαλύματος όπου το φορτίο είναι μηδέν (ηλεκτρική ουδετερότητα).

Τα ιόντα στη στοιβάδα διάχυσης δε βρίσκονται σε σταθερές θέσεις αλλά κινούνται συνεχώς λόγω διάχυσης (η οποία προκαλείται από τις συγκρούσεις με τα μόρια του διαλύτη).

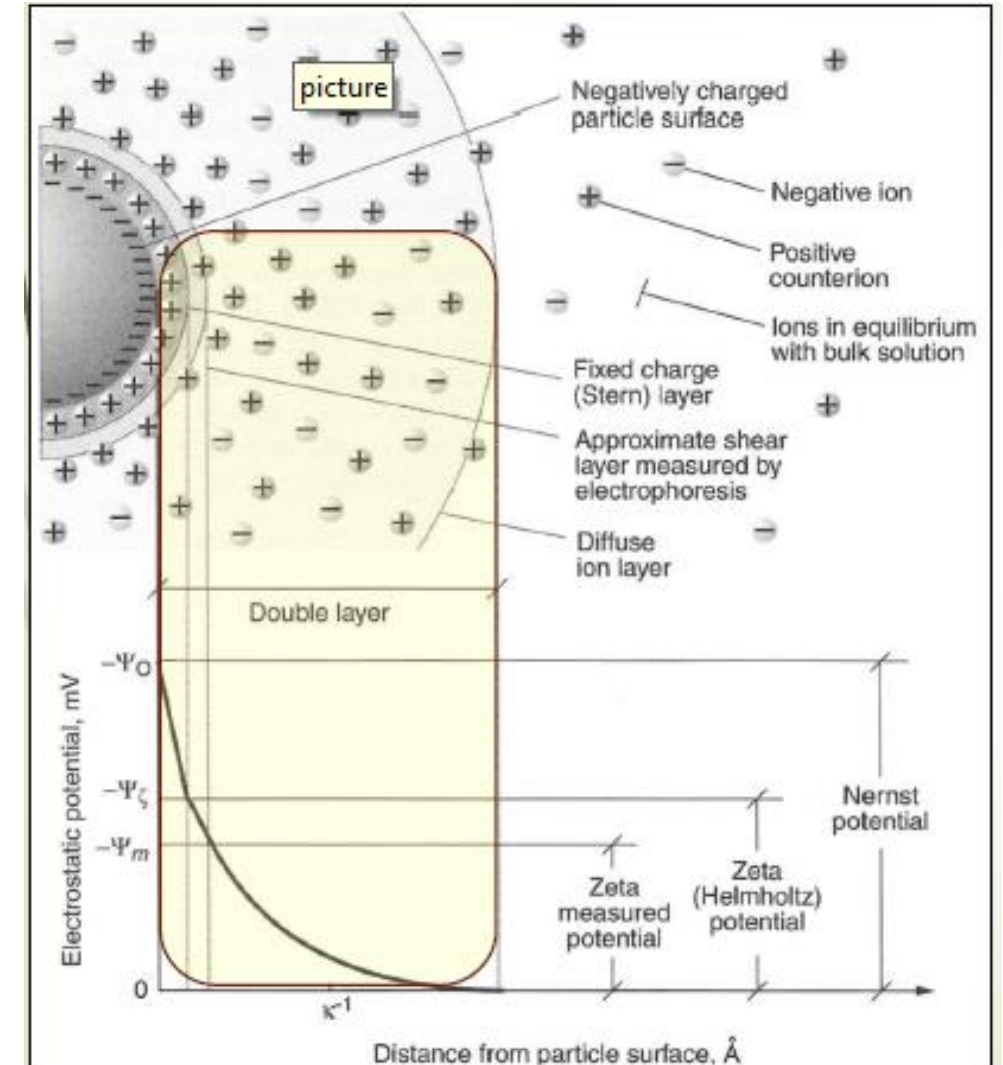


ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΗ ΣΤΟΙΒΑΔΑ

Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα αποτελείται από:

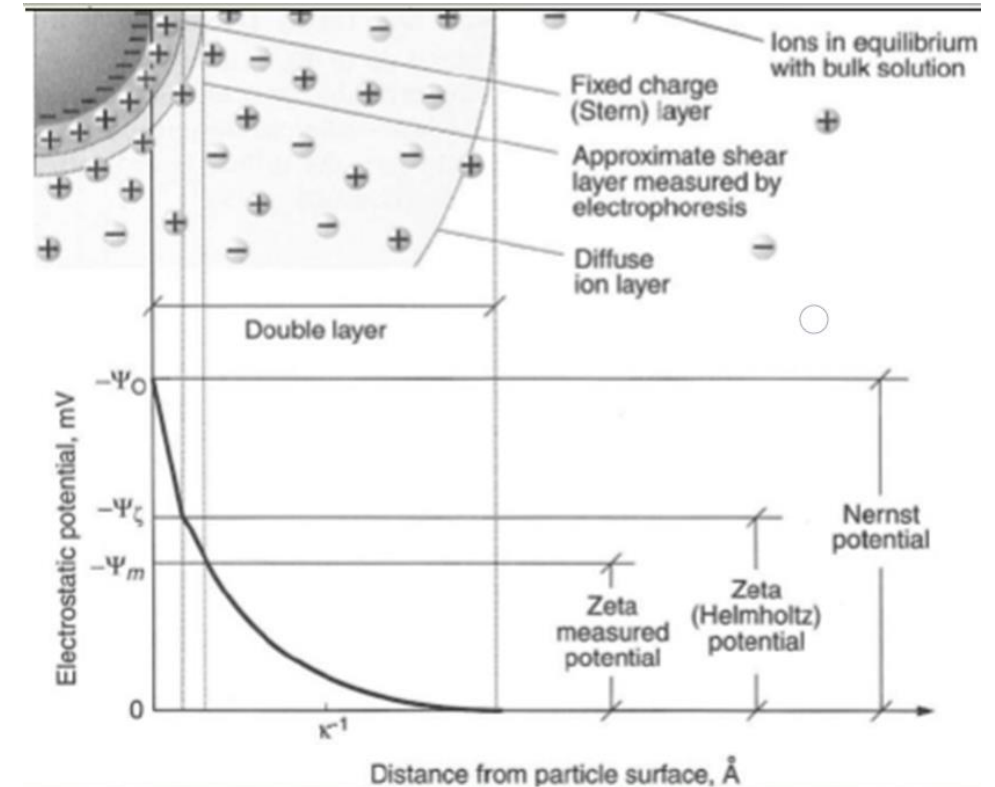
- το **συμπαγές σταθερό στρώμα** (στρώμα Stern), όπου το δυναμικό μειώνεται από ψ_0 σε ψ_z , και
- το **διάχυτο στρώμα** όπου το δυναμικό μειώνεται από ψ_z σε 0.

και μπορεί να εκτείνεται μέχρι τα 300 Å προς τον όγκο του διαλύματος.



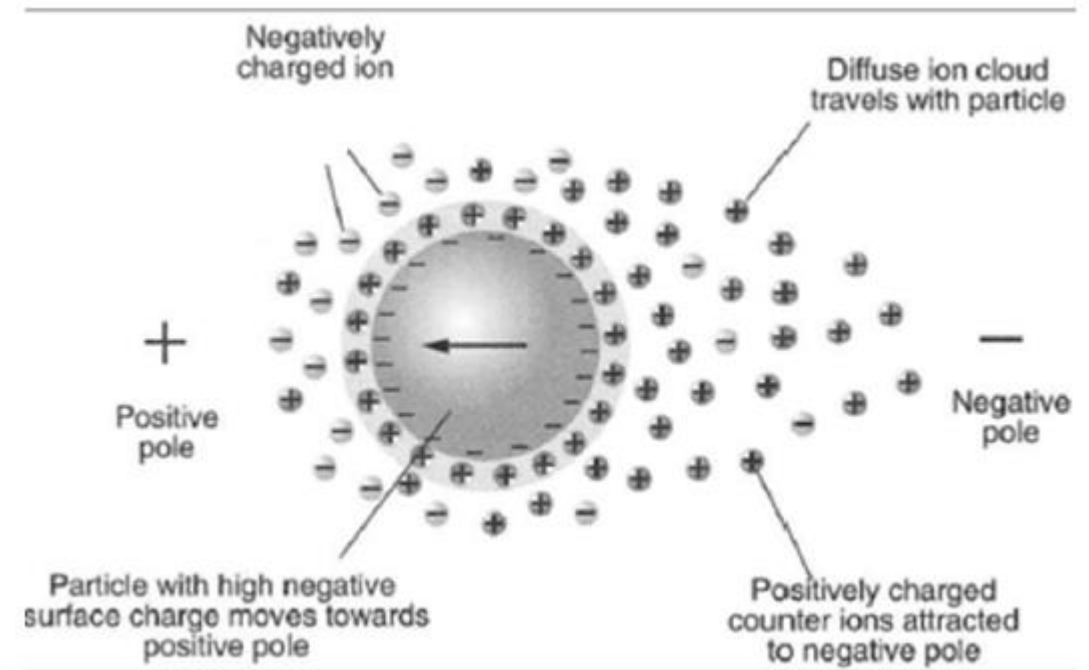
ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

- Λόγω της ύπαρξης φορτίων δημιουργείται ένα ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο εκτείνεται από την επιφάνεια των φορτισμένων σωματιδίων μέχρι το εσωτερικό του διαλύματος.
- Το δυναμικό αυτό έχει τη μέγιστη τιμή Ψ_0 στην επιφάνεια του σωματιδίου και μειώνεται με την αύξηση της απόστασης από την επιφάνεια του σωματιδίου.
- Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ του στρώματος Stern και της κυρίως μάζας του διαλύματος ορίζεται ως **δυναμικό Ζήτα (Ψ_z)** ή ηλεκτροκινητικό δυναμικό.
- Το δυναμικό αυτό δρα παρεμποδίζοντας την συνένωση των κολλοειδών .

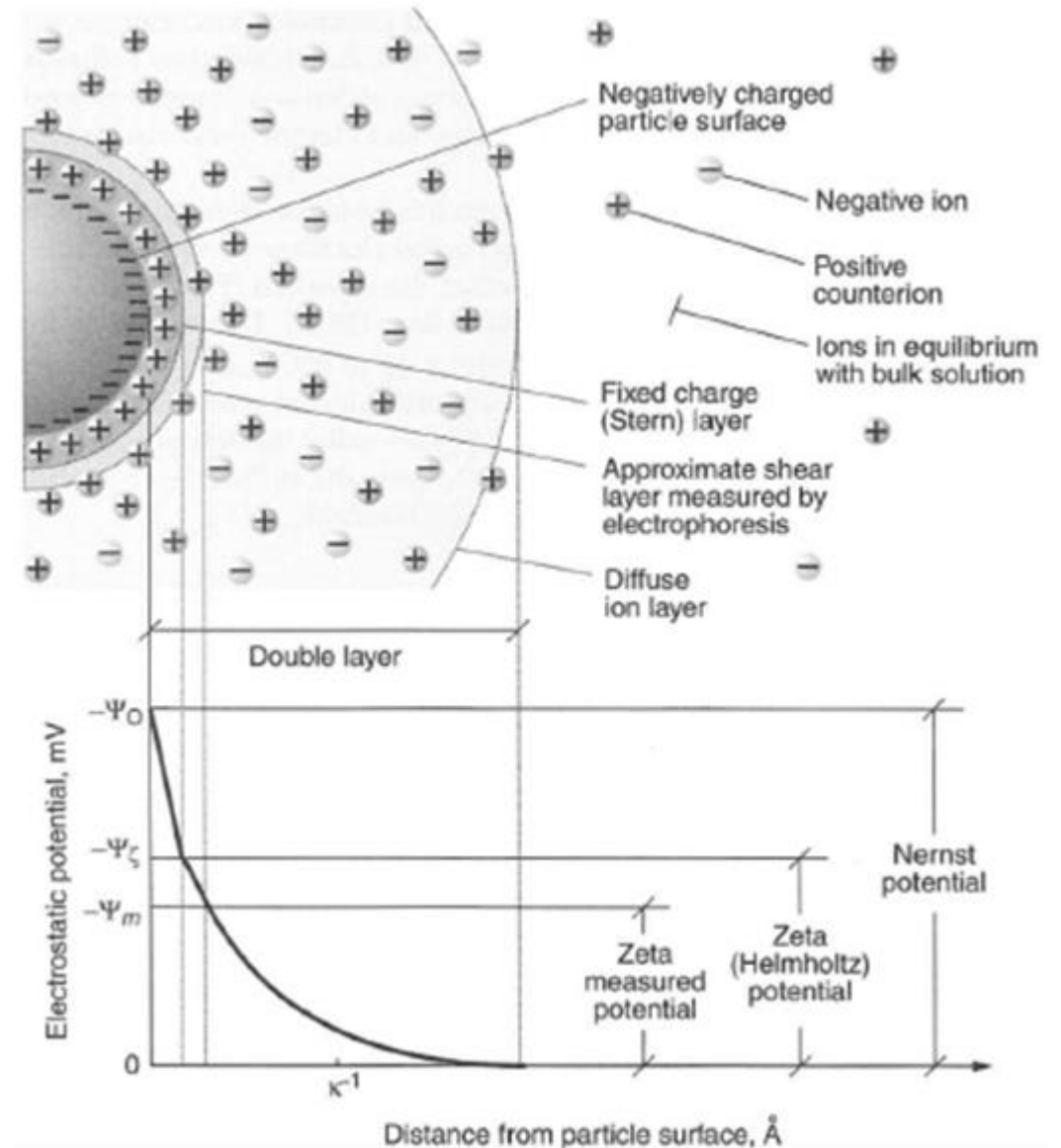


ΕΠΙΠΕΔΟ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ

- Αν το σωματίδιο κινηθεί στο διάλυμα, τότε μαζί του κινείται τόσο η σταθερή στοιβάδα των αντιθέτως φορτισμένων ιόντων, όσο και ένα μέρος της διάχυτης στοιβάδας.
- Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός **επιπέδου διάτμησης (shear plane)**.
- Το επίπεδο διάτμησης είναι ουσιαστικά το όριο μεταξύ των φορτίων τα οποία κινούνται μαζί με το σωματίδιο και αυτών που δεν ακολουθούν την κίνησή του.

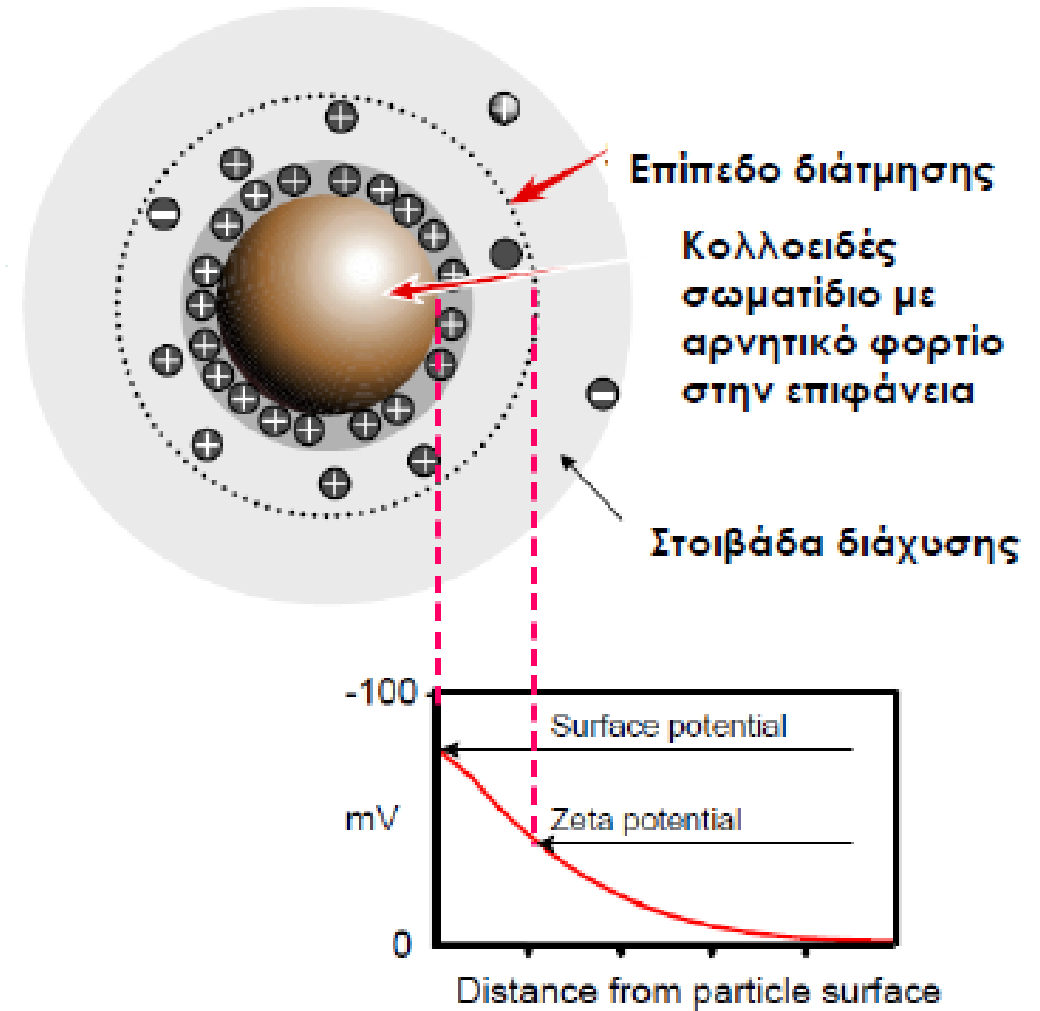


- βρίσκεται μέσα στη διάχυτη στοιβάδα, προς τα δεξιά του θεωρητικού επιπέδου διάτμησης, έτσι όπως αυτό ορίζεται από τη στοιβάδα Helmholtz.



Ζ-ΔΥΝΑΜΙΚΟ

- Το ηλεκτρικό δυναμικό στο επίπεδο διάτμησης της διάχυτης στοιβάδας κατά την κίνηση του κολλοειδούς ονομάζεται **ζ δυναμικό** (ζ potential) και είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει τον βαθμό σταθερότητας των κολλοειδών.
- Το ζ δυναμικό μπορεί να πάρει τόσο θετικές όσο και αρνητικές τιμές (εξαρτάται από τα ηλεκτρικά φορτία)



ζ-δυναμικό, σε mV	σταθερότητα κολλοειδών
0 έως ± 5	ασταθές, γρήγορη συσσωμάτωση
± 10 έως ± 30	σχετικά ασταθές
± 30 έως ± 40	μέτρια σταθερότητα
± 40 έως ± 60	καλή σταθερότητα
πάνω από ± 60	εξαιρετική σταθερότητα

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ Ζ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ: ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗ (ELECTROPHORESIS)

- Όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο σε ένα κολλοειδές διάλυμα βρίσκεται μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δημιουργείται από δύο ηλεκτρόδια, τότε τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια θα μετακινηθούν προς το θετικό ηλεκτρόδιο, και αντίστροφα.
- Εφαρμόζοντας τάση στα δύο ηλεκτρόδια, αναγκάζουμε το φορτισμένο σωματίδιο να κινηθεί προς το ηλεκτρόδιο αντιθέτου φορτίου. Η κίνηση αυτή ονομάζεται **ηλεκτροφόρηση** (electrophoresis)
- Η ταχύτητα κίνησης είναι ανάλογη του δυναμικού της διεπιφάνειας και κατά συνέπεια, του φορτίου του σωματιδίου.

Η τιμή του ζ δυναμικού υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\zeta = \frac{4\pi qd}{\varepsilon}$$

Όπου

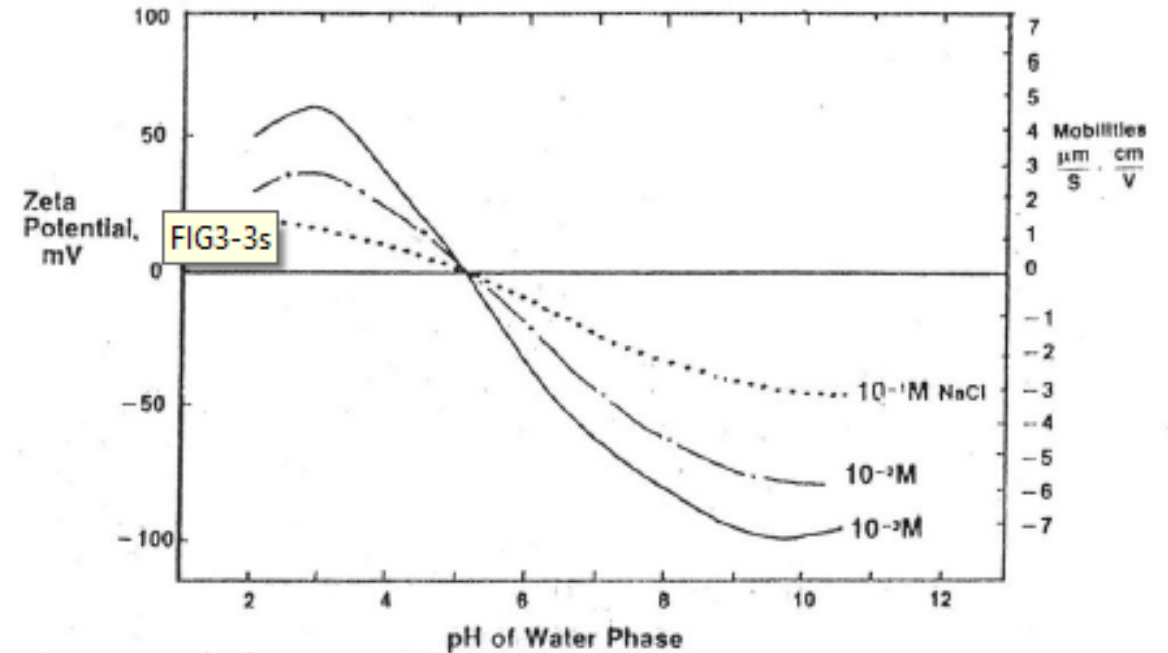
ζ, το ζ δυναμικό

q, το φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας

d, το πάχος στοιβάδας που περιβάλλει τη διατμητική επιφάνεια

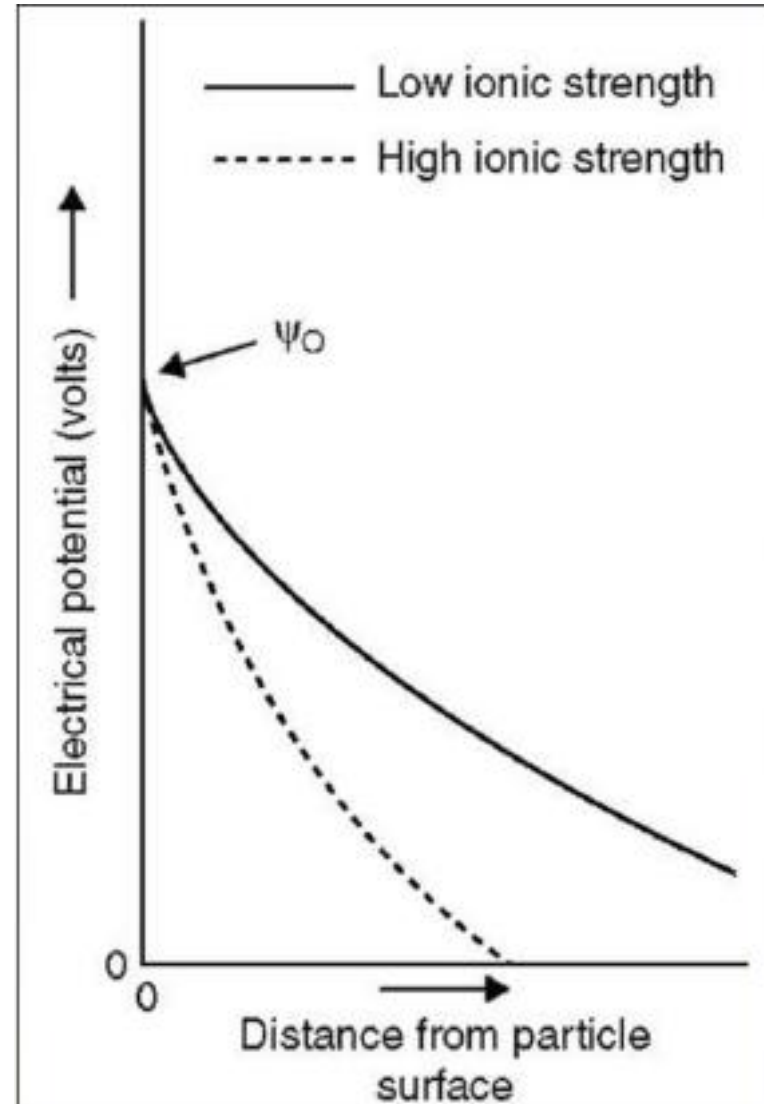
ε, η διηλεκτρική σταθερά του νερού (78,54)

- το pH του διαλύματος
- το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων
- ο αριθμός των φορτίων στο σωματίδιο
- η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου
- η φύση των ιόντων στη διάχυτη στοιβάδα
- η ιοντική ισχύ του διαλύματος



- Το pH, καθώς μία μεταβολή στο pH θα επηρεάσει μέσω των αντιδράσεων υδατικής ισορροπίας τα σταθερά φορτία στην επιφάνεια του κολλοειδούς.
- Τη συνολική συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα, δηλαδή την ιοντική ισχύ

Μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού
συναρτήσει της απόστασης από την
επιφάνεια του σωματιδίου.



τελος (για σήμερα...)