



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 4



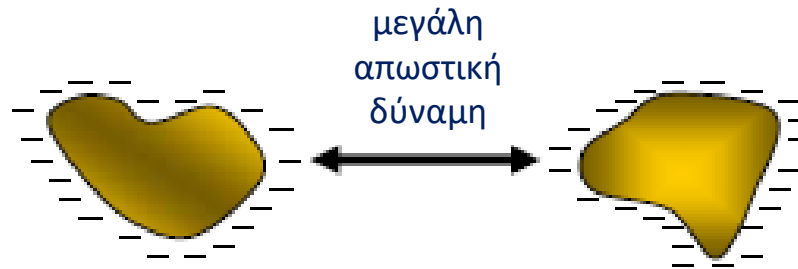
Επικ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Κτήριο Κ3, Γραφείο Α23, Τηλ: 2821006121, astefanakis@tuc.gr

Η αλληλεπίδραση μεταξύ κολλοειδών μπορεί να είναι:

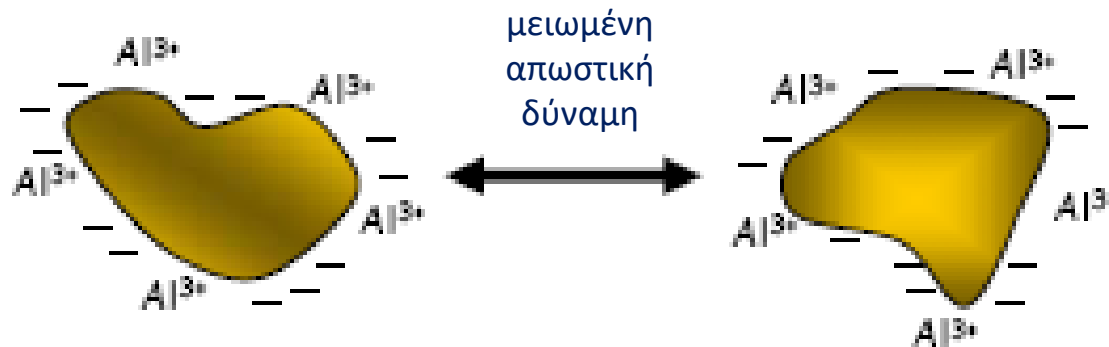
- **απωστική**, λόγω των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των όμοια φορτισμένων σωματιδίων (με απλά λόγια, αρνητικά κολλοειδή απωθούν αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή)



- **ελκτική** ή ενδομοριακή, λόγω των ελκτικών δυνάμεων van der Waals

Η σταθερότητα των κολλοειδών σωματιδίων στο νερό εξαρτάται από τη σχετική ισχύ των δύο αυτών αντίθετων αλληλεπιδράσεων.

- Τα κροκιδωτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση των ηλεκτροστατικών απωθητικών δυνάμεων
- Η ηλεκροστατική απώθηση μειώνεται με την προσθήκη ιόντων αντίθετου φορτίου (Al^{+3})



- Ο κύριος μηχανισμός ο οποίος ελέγχει τη σταθερότητα τόσο των υδρόφοβων όσο και των υδρόφιλων κολλοειδών σωματιδίων είναι η **ηλεκτροστατική άπωση**
- Προκύπτει επειδή τα σωματίδια έχουν αρνητικό φορτίο στην επιφάνειά τους.

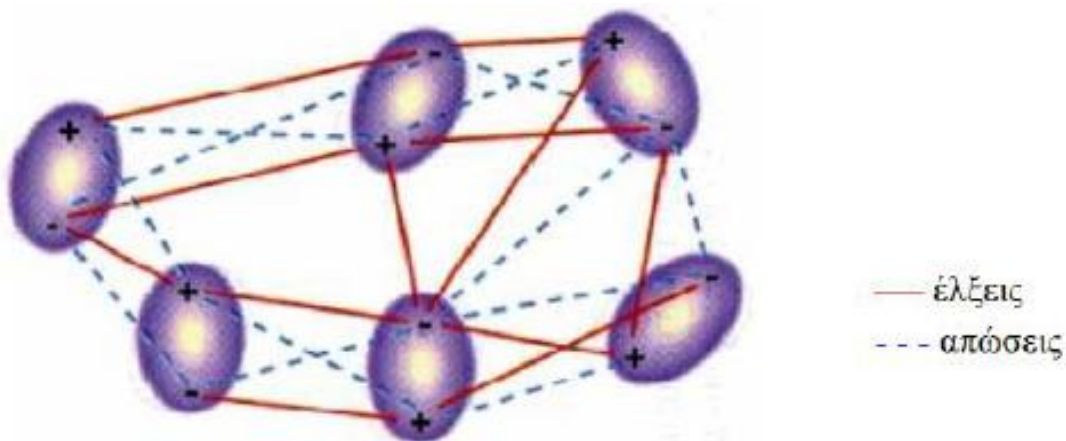
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ - ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

- Αναπτύσσονται μεταξύ όλων των ειδών των σωματιδίων (άτομα, μόρια, ιόντα)
- Προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλων, είτε μόνιμων είτε παροδικών (επαγόμενων διπόλων), στα άτομα τα οποία βρίσκονται στις επιφάνειες των σωματιδίων και στο νερό.

Δυνάμεις Keesom

Πολικό μόριο ή μόνιμο δίπολο μόριο (polar molecule or permanent dipole)

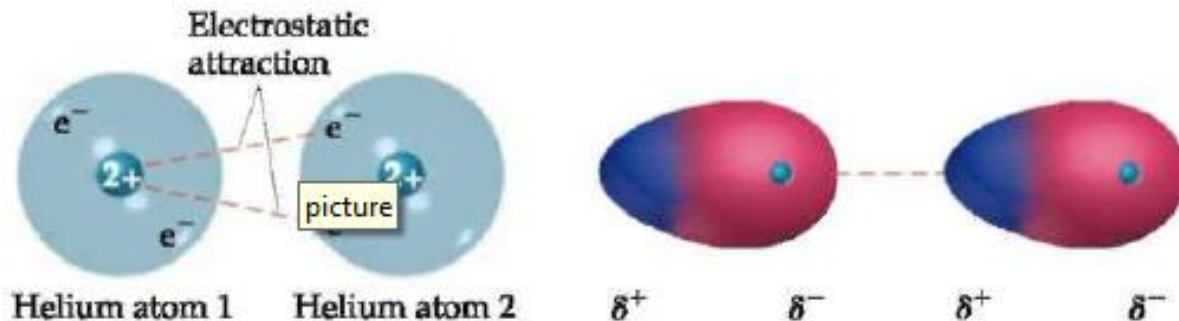
χαρακτηρίζεται ένα μόριο που έχει δύο κέντρα (πόλους) φορτίων: το ένα παρουσιάζει περίσσεια αρνητικού φορτίου (δ^-) και το άλλο έλλειψη αρνητικού φορτίου (δ^+).



Δυνάμεις Διπόλου Διπόλου, π.χ. HCl

Δυνάμεις Διασποράς (London)

- Στιγμαία δίπολα είναι τα μη πολικά μόρια (π.χ. He, H₂, O₂, N₂) τα οποία αποκτούν στιγμαία διπολικότητα εξαιτίας κάποιας απόκλισης από την κατάσταση ισορροπίας της ηλεκτρονιακής κατανομής τους. Αυτό μπορεί να οδηγήσει και στη στιγμαία εμφάνιση διπολικότητας εξ' επαγωγής γειτονικών μορίων.
- Μεταξύ των στιγμαίων αυτών διπόλων αναπτύσσονται **ασθενείς ελκτικές δυνάμεις**, οι οποίες ονομάζονται **δυνάμεις London** ή **δυνάμεις διασποράς** (dispersion forces), επειδή οι δυνάμεις δεν έχουν μια ορισμένη κατεύθυνση.



Δυνάμεις Δυνάμεις Διασποράς (London)

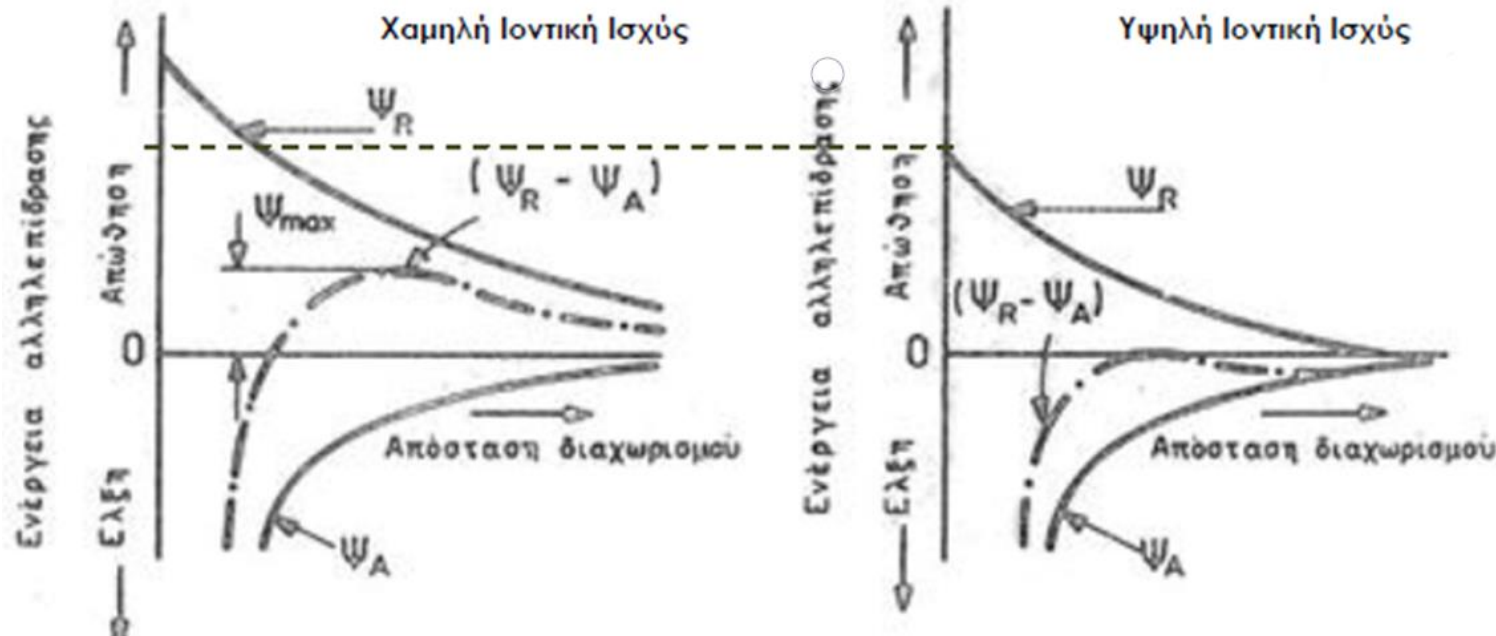
ΕΛΚΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

- Το εύρος δράσης τους κυμαίνεται από 0,2 nm έως πάνω από 10 nm.
- Οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals είναι αρκετά **ισχυρές** να υπερνικήσουν τις απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις όταν τα σωματίδια πλησιάζουν πολύ κοντά μεταξύ τους.
- Ωστόσο, μειώνονται πολύ γρήγορα κατά την **αύξηση της απόστασης** των σωματιδίων (η ισχύς τους είναι αντιστρόφως ανάλογη της 6^{ης} δύναμης της απόστασης).
- Κατά συνέπεια, οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals έχουν **μικρότερη εμβέλεια** σε σχέση με τις απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις.
- Ως αποτέλεσμα, υπάρχει ένα **ενεργειακό φράγμα** που πρέπει να ξεπεραστεί προκειμένου να έρθουν τα σωματίδια πιο κοντά για να συσσωματωθούν.
- Η χρήση των κροκιδωτικών εξυπηρετεί αυτόν ακριβώς το σκοπό, δηλαδή να μειωθεί η απωστική δύναμη και να αποσταθεροποιηθούν τα σωματίδια

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος των κολλοειδών σωματιδίων καθορίζεται από το άθροισμα των ελκτικών και των απωστικών δυνάμεων.

σε ένα κολλοειδές με υψηλό ζ δυναμικό, η αλληλεπίδραση χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ενός ενεργειακού φράγματος ή εμποδίου (barrier) → τα σωματίδια δεν μπορούν να πλησιάσουν αρκετά (υπερίσχυση απωστικών δυνάμεων)



Αντίθετα, η ύπαρξη υψηλής ιοντικής ισχύος μειώνει την ηλεκτρική απωστική δύναμη των διπλών στοιβάδων, με αποτέλεσμα την υπερίσχυση των ελκτικών δυνάμεων van der Waals .

Στη σταθερότητα των κολλοειδών οφείλεται η θολότητα (Turbidity) των επιφανειακών νερών και των υγρών αποβλήτων.

Για να μπορέσουμε να απομακρύνουμε ένα κολλοειδές, πρέπει να γίνουν δύο πράγματα:

- i. να αποσταθεροποιηθούν τα φορτία στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων
- ii. να δώσουμε την ευκαιρία μετακίνησης των αποσταθεροποιημένων σωματιδίων, ώστε να συσσωματωθούν.

- Επιτυγχάνεται με τη **μείωση** των ηλεκτροστατικών δυνάμεων απώθησης οι οποίες υπάρχουν μεταξύ των ομόσημα φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων στο νερό.
- Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών είναι μια διεργασία η οποία προηγείται της καθίζησης και της διήθησης
- Τα σωματίδια ενός σταθερού αιωρήματος τροποποιούνται κατάλληλα ώστε να αυξηθεί η τάση πρόσδεσης τού ενός στο άλλο.
- Η τροποποίηση αυτή περιλαμβάνει την προσθήκη στο διάλυμα κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων (κροκιδωτικά, coagulants) και είναι απαραίτητη για να καταστεί δυνατή η συσσωμάτωση των κολλοειδών.
- Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών επιτυγχάνεται με διάφορους μηχανισμούς .



Μείωση του ενεργειακού φράγματος (θεωρία DLVO) με την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων (κροκιδωτικά) που οδηγούν στη μείωση των δυνάμεων που παρεμποδίζουν την προσέγγιση και συνένωση των κολλοειδών σωματιδίων και τα οποία μπορούν να είναι:

- **ανόργανα άλατα πολυσθενών μετάλλων** (κυρίως αργιλίου ή σιδήρου),
- **οργανικοί πολυηλεκτρολύτες** (πολυμερισμένες οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους) που ενισχύουν την αποτελεσματικότητα

1. Συμπίεση της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας (compression of the electrical double layer)
2. Προσρόφηση αντιθέτως φορτισμένων ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων με αποτέλεσμα την τοπική εξουδετέρωση των φορτίων (counter ion adsorption and surface charge neutralization)
3. Προσρόφηση και διασωματιδιακή γεφύρωση (adsorption and interparticle bridging)
4. Παρασυρμός από ίζημα (enmeshment in a precipitate, or «sweep floc»)

1. ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ

- Με τη συμπίεση της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας τα σωματίδια στο νερό έρχονται πιο κοντά, ως αποτέλεσμα της άτακτης κίνησης (**κίνηση Brown**).
- Στην περίπτωση αυτή τα σωματίδια παραμένουν ενωμένα λόγω των ελκτικών δυνάμεων van der Waals

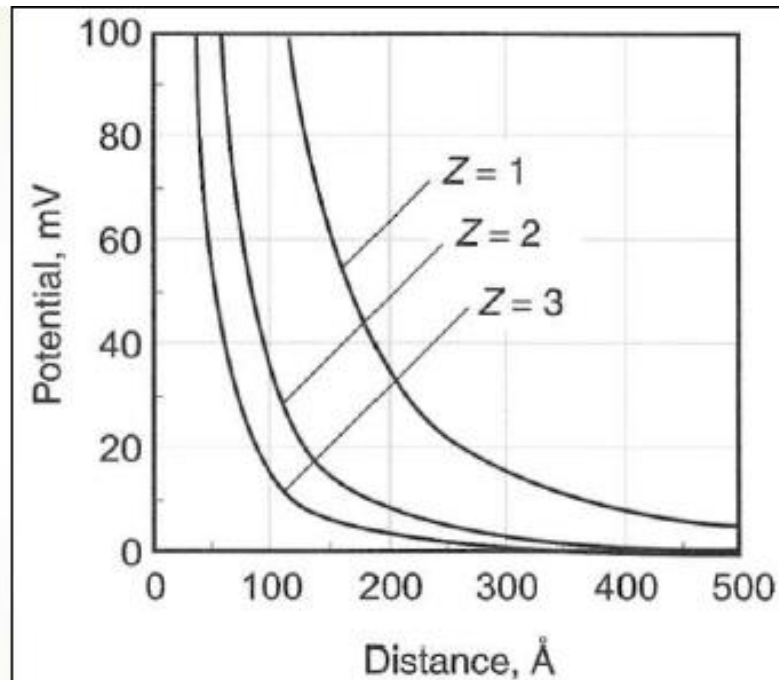
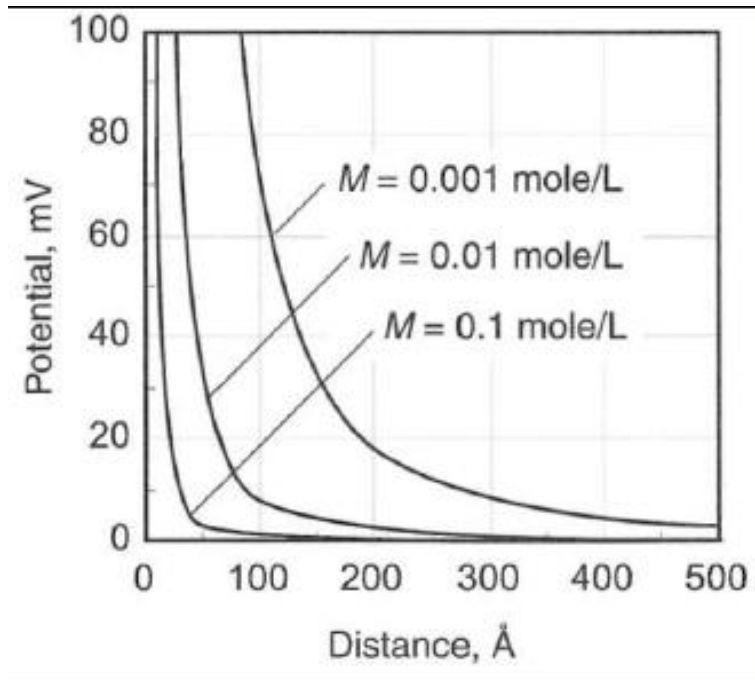
Για να πραγματοποιηθεί η συμπίεση της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας, προστίθεται ένας **ηλεκτρολύτης** στο αιώρημα των κολλοειδών σωματιδίων (π.χ. NaCl) → αύξηση ιοντικής ισχύος

- Αν προστεθούν αρκετά ιόντα αντίθετου φορτίου η ηλεκτρική διπλή στοιβάδα **συμπιέζεται** (μειώνεται το πάχος της), δηλαδή εκτείνεται σε μικρότερη απόσταση από την επιφάνεια του σωματιδίου προς το εσωτερικό του διαλύματος → **μειώνεται το ζ δυναμικό**
- **Μειώνεται** η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των κολλοειδών (μειώνεται το ενεργειακό φράγμα) ώστε να υπερσχύσουν οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals
- Η αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς γίνεται όταν το ζ δυναμικό προσεγγίζει την τιμή μηδέν.

ΠΑΧΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ

Το πάχος της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας μειώνεται δραματικά με:

- την αύξηση της ιοντικής συγκέντρωσης του διαλύματος {96,2 A - 30,4 - A 9,6 A}
- με την αύξηση του φορτίου των ιόντων



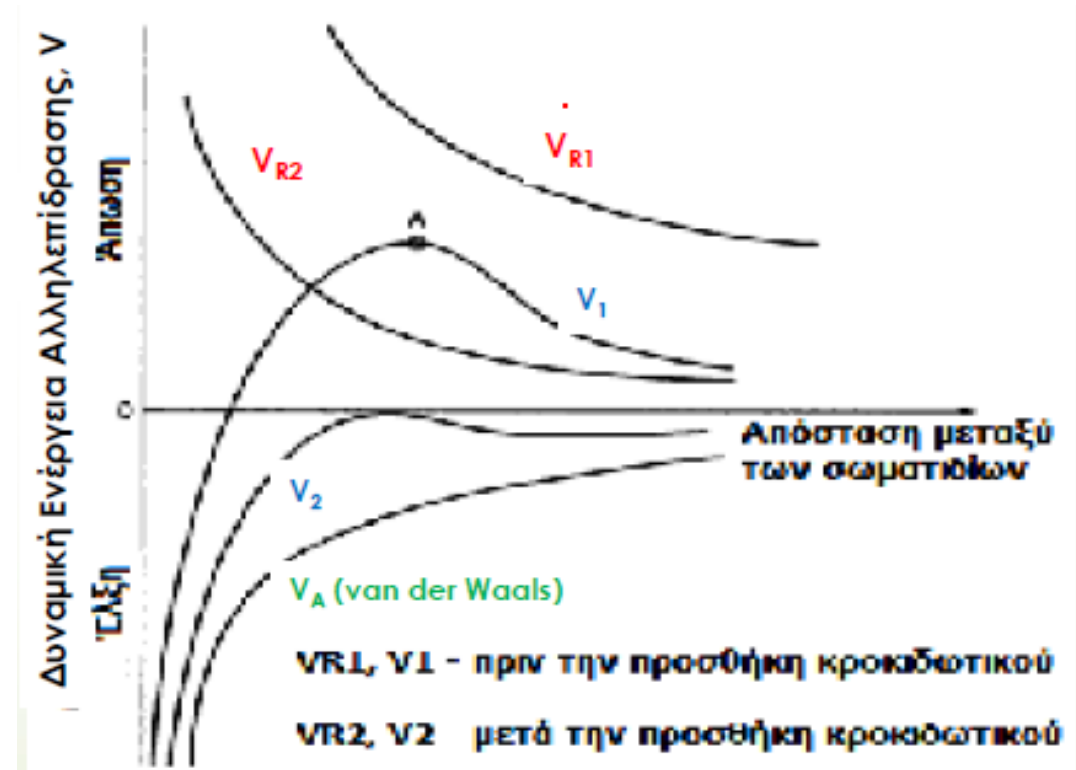
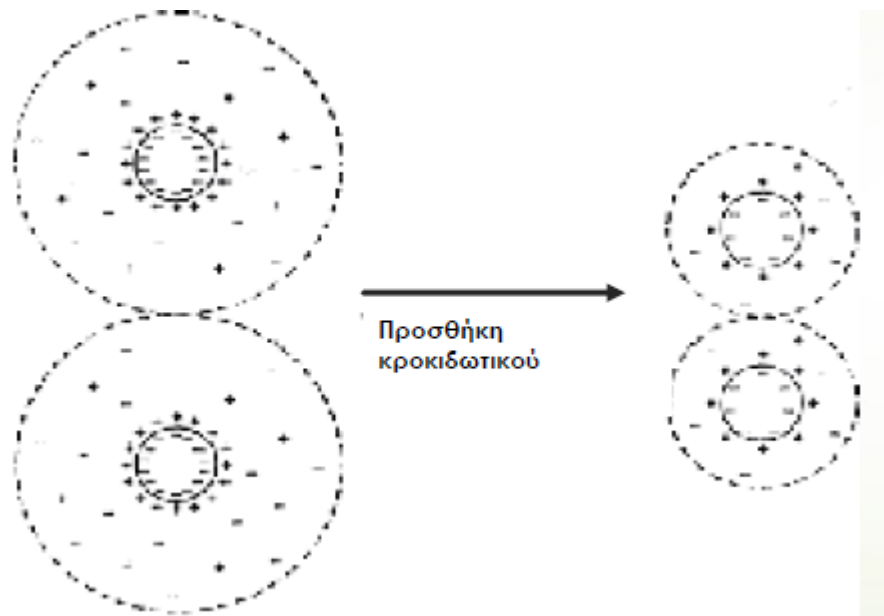
ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΜΕ ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ

Γιατί δεν αυξάνουμε τη ιοντική ισχύ τόσο ώστε να συμπιεστεί η διπλή στοιβάδα όσο θέλουμε;

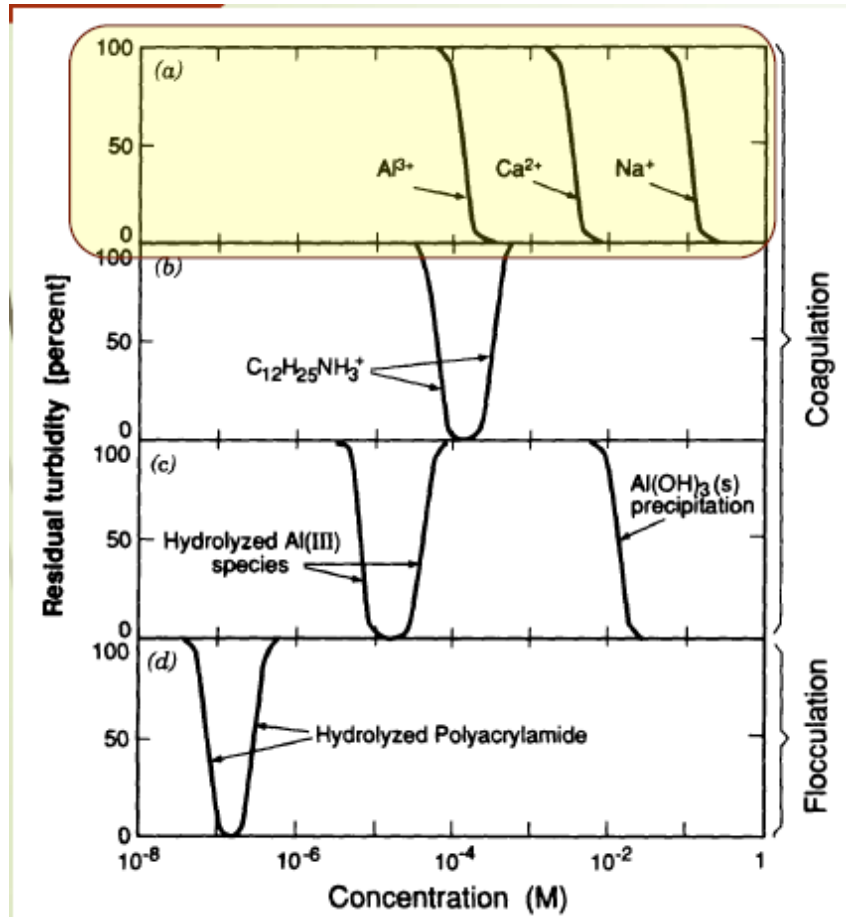
- Είναι εφικτό, αλλά όχι πρακτικά εφαρμόσιμο στην επεξεργασία νερού!
- Οι απαιτούμενες δόσεις των ιόντων είναι υψηλότερες από τα αποδεκτά όρια ποιότητας του πόσιμου νερού (π.χ. δεν είναι δυνατόν να προσθέτουμε NaCl στο πόσιμο νερό σε δόσεις 10^{-1} M: η συγκέντρωση αυτή προσεγγίζει τη συγκέντρωση NaCl του θαλασσινού νερού!!!)

Δημιουργία του δέλτα των ποταμών, όταν τα κολλοειδή (π.χ. άργιλος) κροκιδώνονται λόγω συμπίεσης της διπλής στοιβάδας εξαιτίας της αύξησης της αλατότητας του θαλασσινού νερού.

ΘΕΩΡΙΑ DLVO Ή ΘΕΩΡΙΑ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ (Derjaguin, Landau, Verwey και Overbeek)



1. ΣΥΜΠΙΕΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ



Δοσολογία κροκιδωτικού

- Η απαιτούμενη δόση κροκιδωτικού είναι αντιστρόφως ανάλογη της έκτης δύναμης του φορτίου των ιόντων
- Για μονοσθενή, δισθενή και τρισθενή ιόντα ακολουθεί την αναλογία:

$$1 \div \frac{1}{2^6} \div \frac{1}{3^6} = 1 \div \frac{1}{64} \div \frac{1}{729}$$

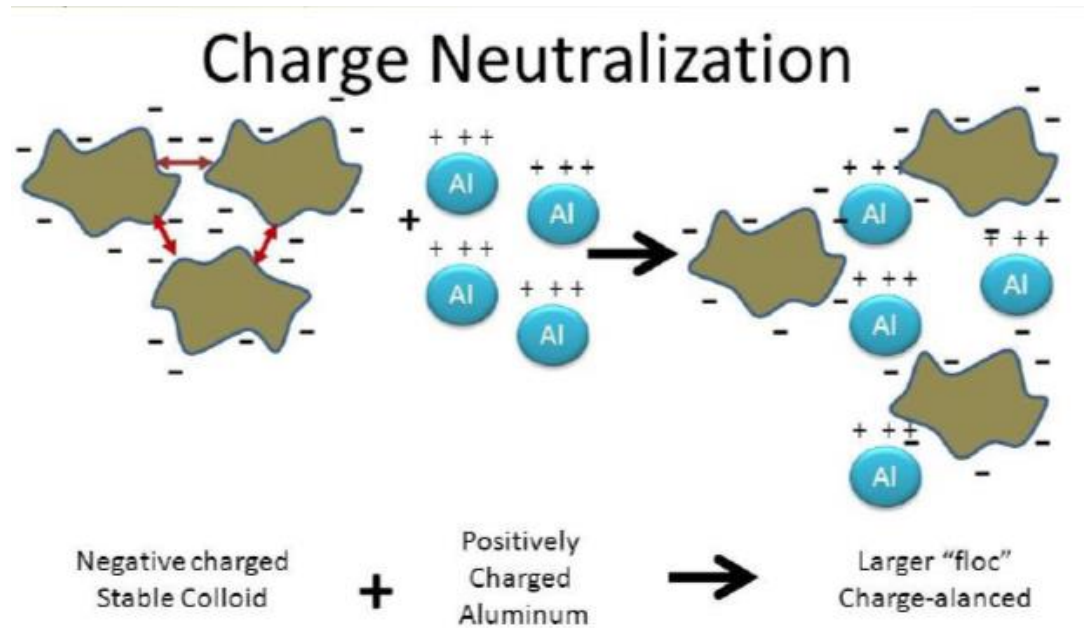
- Προσεγγιστικά οι απαιτούμενες δόσεις των ιόντων Na^{+} , Ca^{+2} και Al^{+3} (ή Fe^{+3}) για αποτελεσματική κροκίδωση έχουν την αναλογία $1 \div 10^{-2} \div 10^{-3}$.

Μη επαρκής για κοινές εφαρμογές κροκίδωσης στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, γιατί τα κροκιδωτικά αυτά χρησιμοποιούνται σε μικρές συγκεντρώσεις που δεν επαρκούν να προκαλέσουν συμπίεση της διπλής στοιβάδας.

2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΝΤΙ ΙΟΝΤΩΝ & ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΦΟΡΤΙΟΥ

- Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών με προσρόφηση και εξουδετέρωση των επιφανειακών φορτίων αποσκοπεί στη **μείωση** του καθαρού ηλεκτρικού φορτίου της επιφάνειας των σωματιδίων
- Καθώς μειώνεται το καθαρό επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων μειώνεται και το **πάχος** της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας
- Χρήση κροκιδωτικών με φορτίο αντίθετο από αυτό της επιφάνειας των κολλοειδών και ισχυρή τάση να προσροφώνται στην επιφάνεια τους.
- Στον μηχανισμό αυτό καθοριστικό ρόλο παίζει η φύση των κατιόντων (κροκιδωτικά) παρά η ποσότητά τους

2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΝΤΙ ΙΟΝΤΩΝ & ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΦΟΡΤΙΟΥ

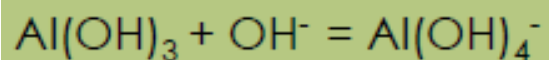
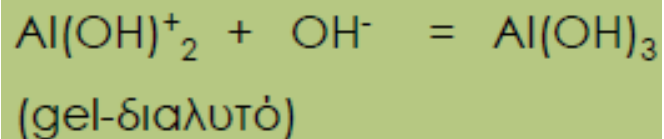
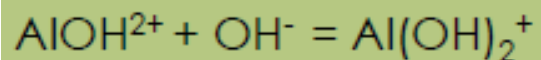
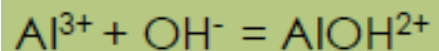


- Τα περισσότερα κολλοειδή σωματίδια στο νερό είναι αρνητικά φορτισμένα στο εύρος pH των φυσικών υδάτων (pH=6-8)
- Κατά συνέπεια, ως κροκιδωτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλατα μετάλλων (π.χ. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , κ.α) και κατιονικά οργανικά πολυμερή.
- Τα κροκιδωτικά αυτά όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν κατιόντα τα οποία προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων.

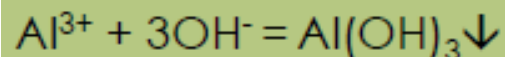
2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ & ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΦΟΡΤΙΩΝ

- Χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα Al^{+3} και Fe^{+3} π.χ. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ γνωστό ως Alum, FeCl_3)
- Ο ιοντισμός του θεικού αργιλίου στο νερό παράγει θειικά ανιόντα και κατιόντα αργιλίου. Τα Al^{+3} είναι ιδιαίτερα δραστικά και συμμετέχουν σε αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπλοκοποίησης και παράγουν πρωτόνια και μια σειρά συμπλόκων αργιλίου (θετικών και αρνητικών) και στερεό $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Αντιδράσεις υδρόλυσης:



Αντίδραση ιζηματοποίησης:



Τα θετικά φορτισμένα καθίστανται μέρος της διπλοστοιβάδας των σωματιδίων και εξουδετερώνουν το επιφανειακό αρνητικό τους φορτίο.



Καταστροφή της διπλής στοιβάδας και εξαφάνιση του ηλεκτρικού δυναμικού, με αποτέλεσμα να μην παρεμποδίζεται η επαφή και η συσσωμάτωση των κολλοειδών.

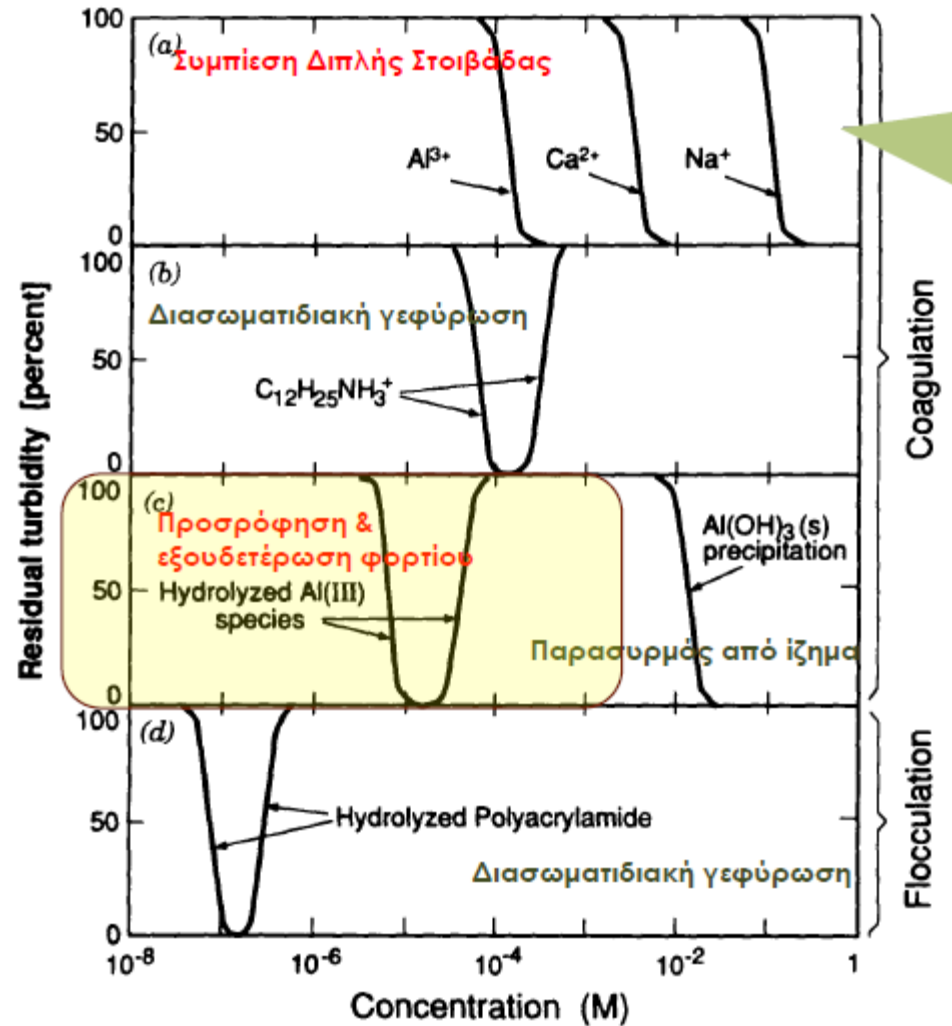
2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ & ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΦΟΡΤΙΩΝ

Επανασταθεροποίηση κολλοειδών

- Με περαιτέρω αύξηση της δόσης του κροκιδωτικού η προσρόφηση μπορεί να συνεχιστεί μέχρι την αναστροφή του φορτίου των σωματιδίων (προσρόφηση περίσσειας κατιόντων) και την επανασταθεροποίησή τους.
- Υπάρχει κατά συνέπεια μια βέλτιστη δόση κροκιδωτικού η οποία δεν μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά αλλά πρέπει να προσδιοριστεί πειραματικά

Η βέλτιστη δόση του κροκιδωτικού παρατηρείται όταν η επιφάνεια των σωματιδίων καλύπτεται εν μέρει (λιγότερο από 50%).

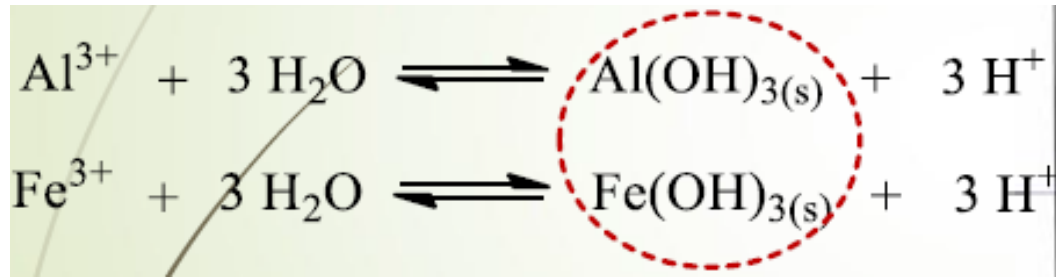
2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ & ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ ΦΟΡΤΙΩΝ



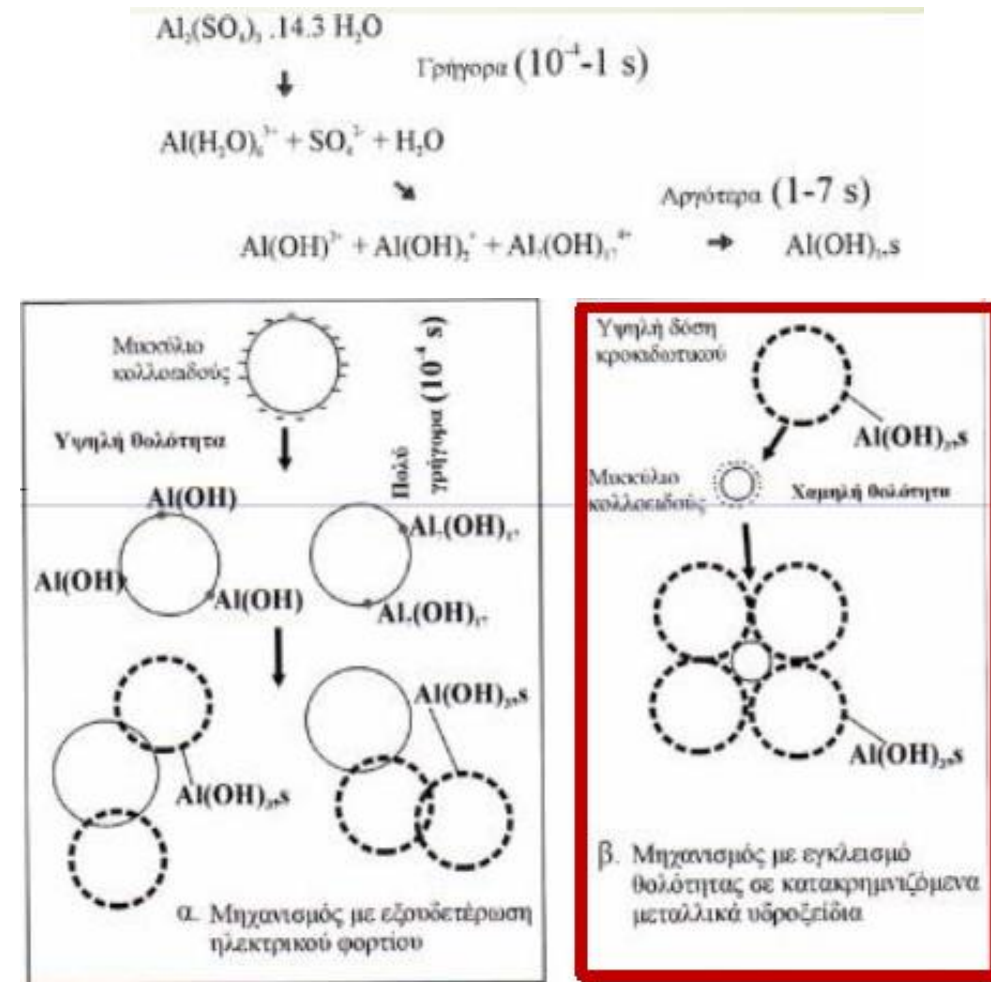
- Η επανασταθεροποίηση λόγω της υπερδοσολογίας κροκιδωτικού, αποτελεί βασική διαφορά μεταξύ των μηχανισμών (1) συμπίεσης της διπλής στοιβάδας και (2) προσρόφησης & εξουδετέρωσης φορτίου.
- Όσο και να αυξηθεί η συγκέντρωση των Na^{+} , Ca^{+2} , Al^{+3} , τα κολλοειδή δεν επανασταθεροποιούνται στην περίπτωση της συμπίεσης της διπλής στοιβάδας

3. ΠΑΡΑΣΥΡΜΟΣ ΑΠΟ ΙΖΗΜΑ: σαρωτική κροκίδωση

- Όταν προστίθενται στο νερό άλατα αργιλίου ή σιδήρου (π.χ. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3) σε υψηλές συγκεντρώσεις, τότε σχηματίζονται δυσδιάλυτα ιζήματα υδροξειδίων των μετάλλων αυτών.

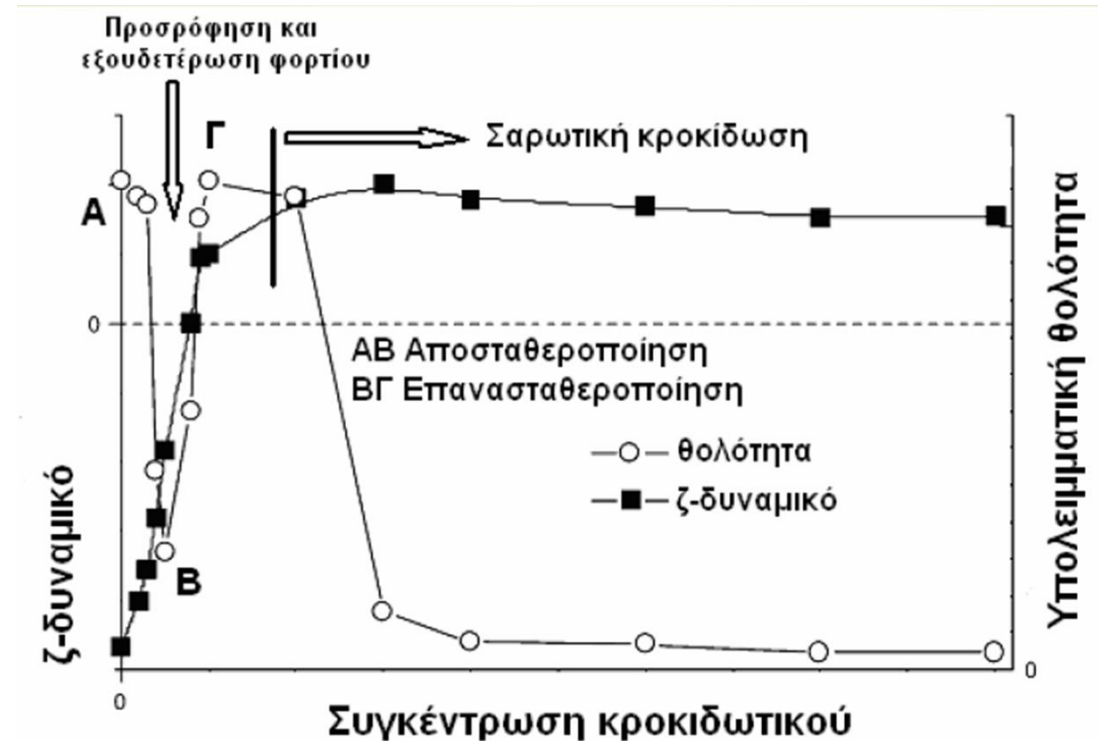


- Τα δυσδιάλυτα αυτά ιζήματα εγκλωβίζουν τα κολλοειδή σωματίδια μέσα στη μάζα τους και καταβυθίζονται λόγω βαρύτητας

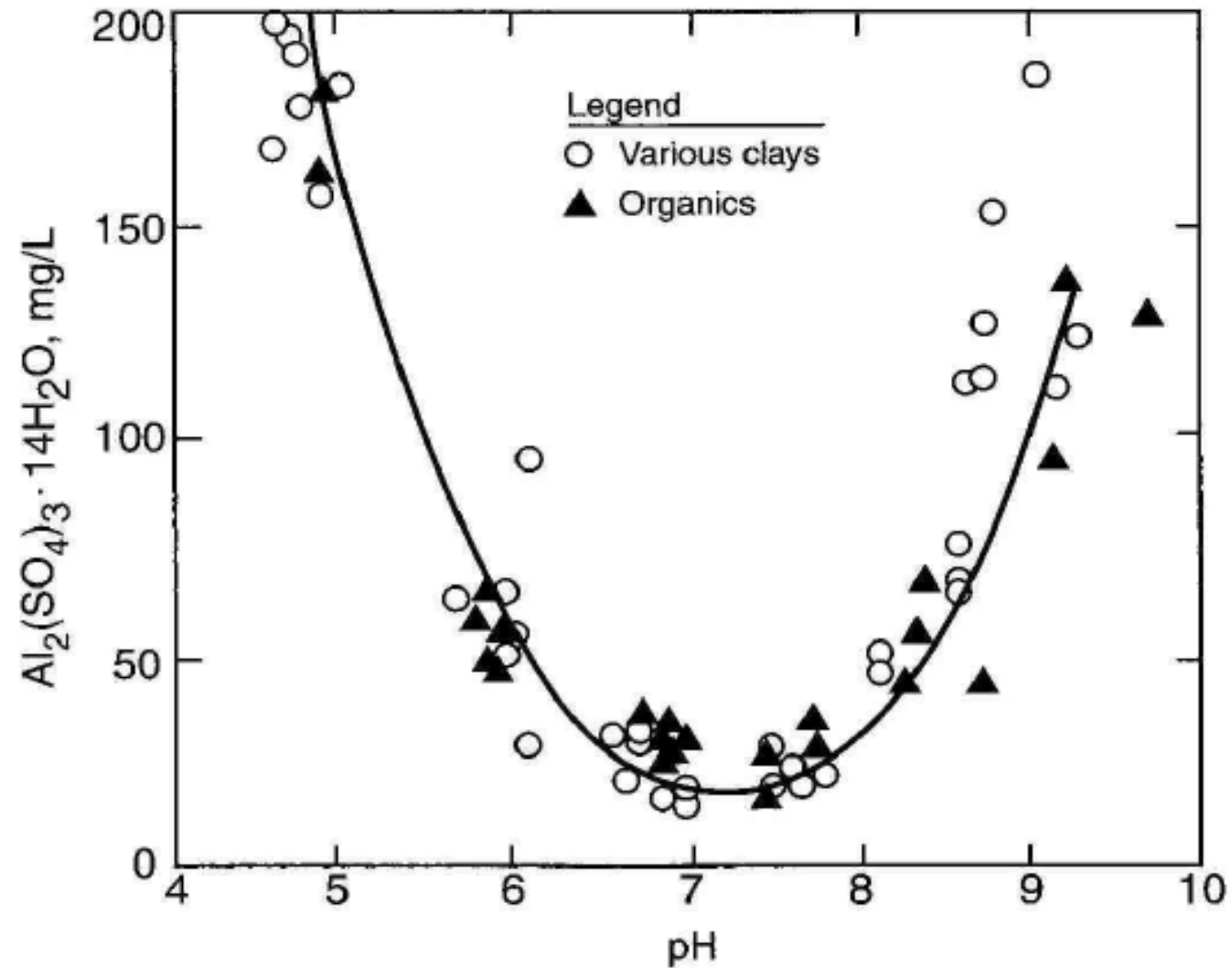


3. ΠΑΡΑΣΥΡΜΟΣ ΑΠΟ ΙΖΗΜΑ: σαρωτική κροκίδωση

- Απαιτούνται υψηλότερες δόσεις σε σχέση με την προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια, αλλά δεν υπάρχει κίνδυνος επανασταθεροποίησης των κολλοειδών σωματιδίων.
- Ο μηχανισμός αυτός είναι ο επικρατέστερος στην επεξεργασία του νερού και υγρών αποβλήτων όπου το pH = 6-8
- Συνήθως ο μηχανισμός αυτός δεν εξαρτάται από το είδος των κολλοειδών σωματιδίων, άρα η απαιτούμενη δοσολογία είναι ανεξάρτητη από το είδος τους.



3. ΔΟΣΗ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟΥ



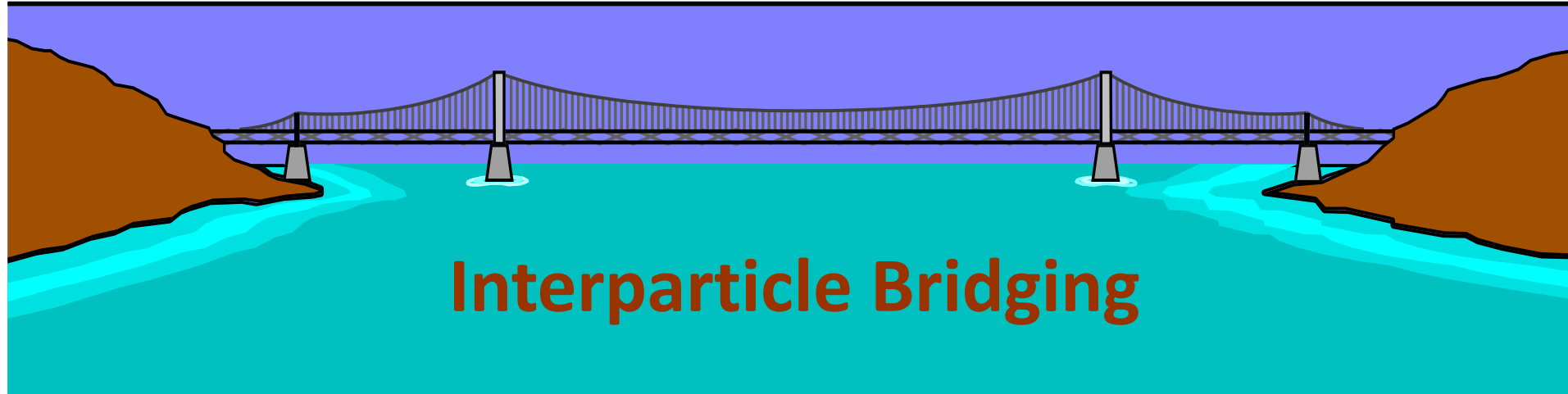
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΓΕΦΥΡΩΣΗ

- Όταν τα ανόργανα άλατα μετάλλων (Al^{+3} και Fe^{+3}) προστεθούν στο φυσικό νερό, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υδρόλυσης που οδηγούν στον σχηματισμό ολιγομερών (π.χ. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ και $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$) και πολυμερών (π.χ. $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}$, $\text{Al}_{14}(\text{OH})_{32}^{10+}$ συμπλόκων)
Όλα αυτά τα μεγαλομόρια έχουν μεγάλη συγγένεια για τις επιφάνειες των κολλοειδών και προσροφώνται σε αυτές.
- Συχνά χρησιμοποιούνται οργανικοί πολυηλεκτρολύτες, είτε απόμόνοι τους, είτε συνδυαστικά με τα ανόργανα άλατα των μετάλλων.

Οι πολυηλεκτρολύτες μπορούν να φέρουν ενεργές ομάδες (π.χ. ιοντικές ομάδες), οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με ενεργές ομάδες πάνω στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων.

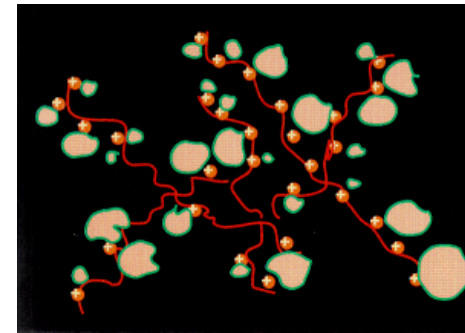
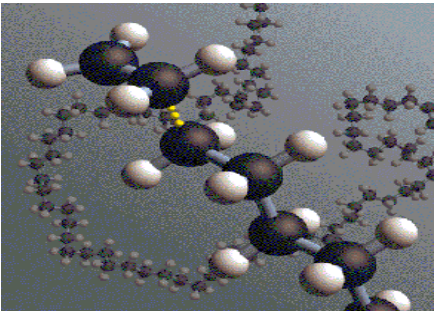
- θετικά φορτία: κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης
- αρνητικά φορτία: ανιονικός πολυηλεκτρολύτης.
- καθόλου φορτία: μη ιοντικός πολυηλεκτρολύτης.

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΓΕΦΥΡΩΣΗ



Πολυηλεκτρολύτες (πολυμερή)

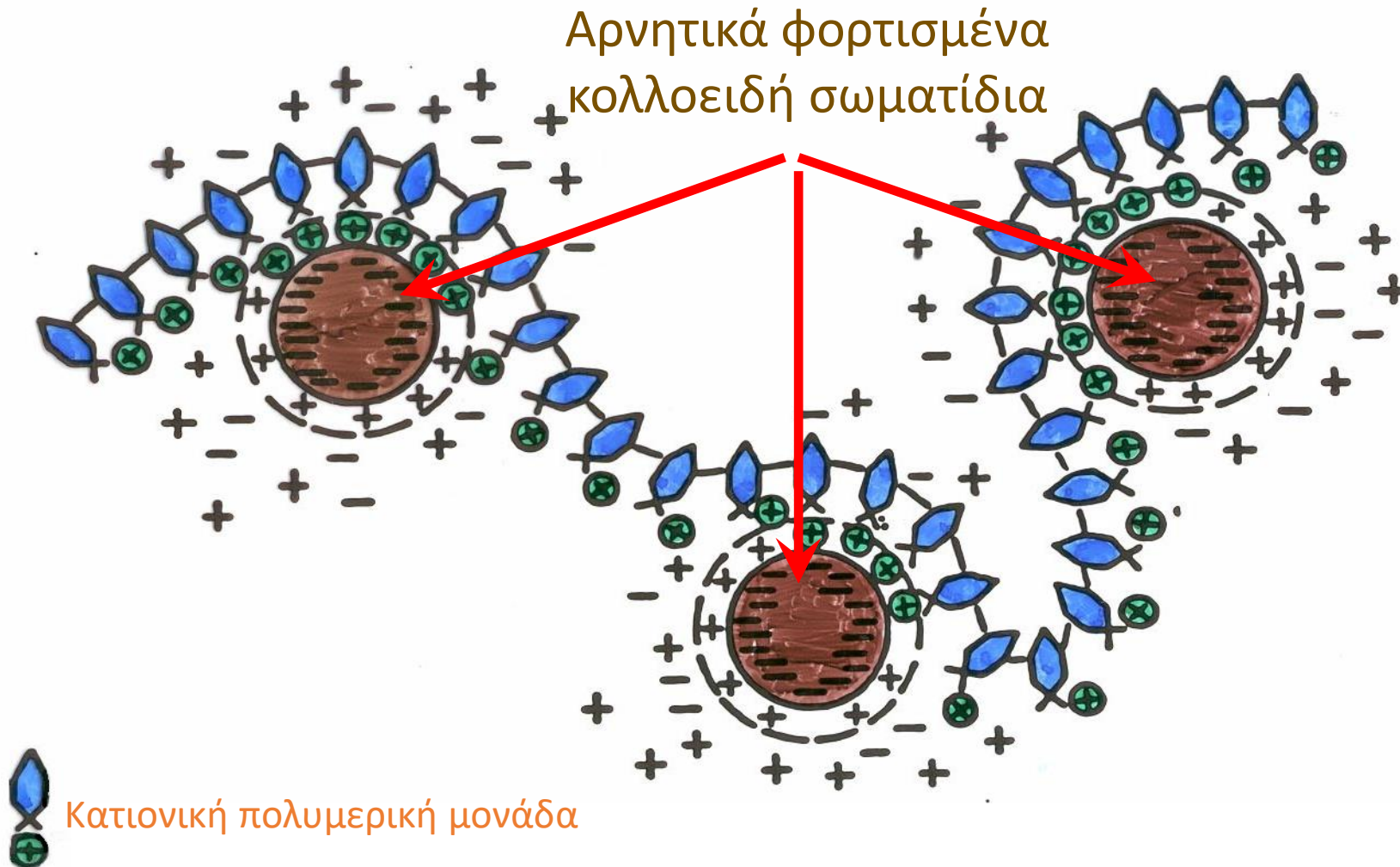
μακριές αλυσίδες
ηλεκτροστατικά φορτία



Προσρόφηση σε φορτισμένα σωματίδια
ενώνει τα σωματίδια

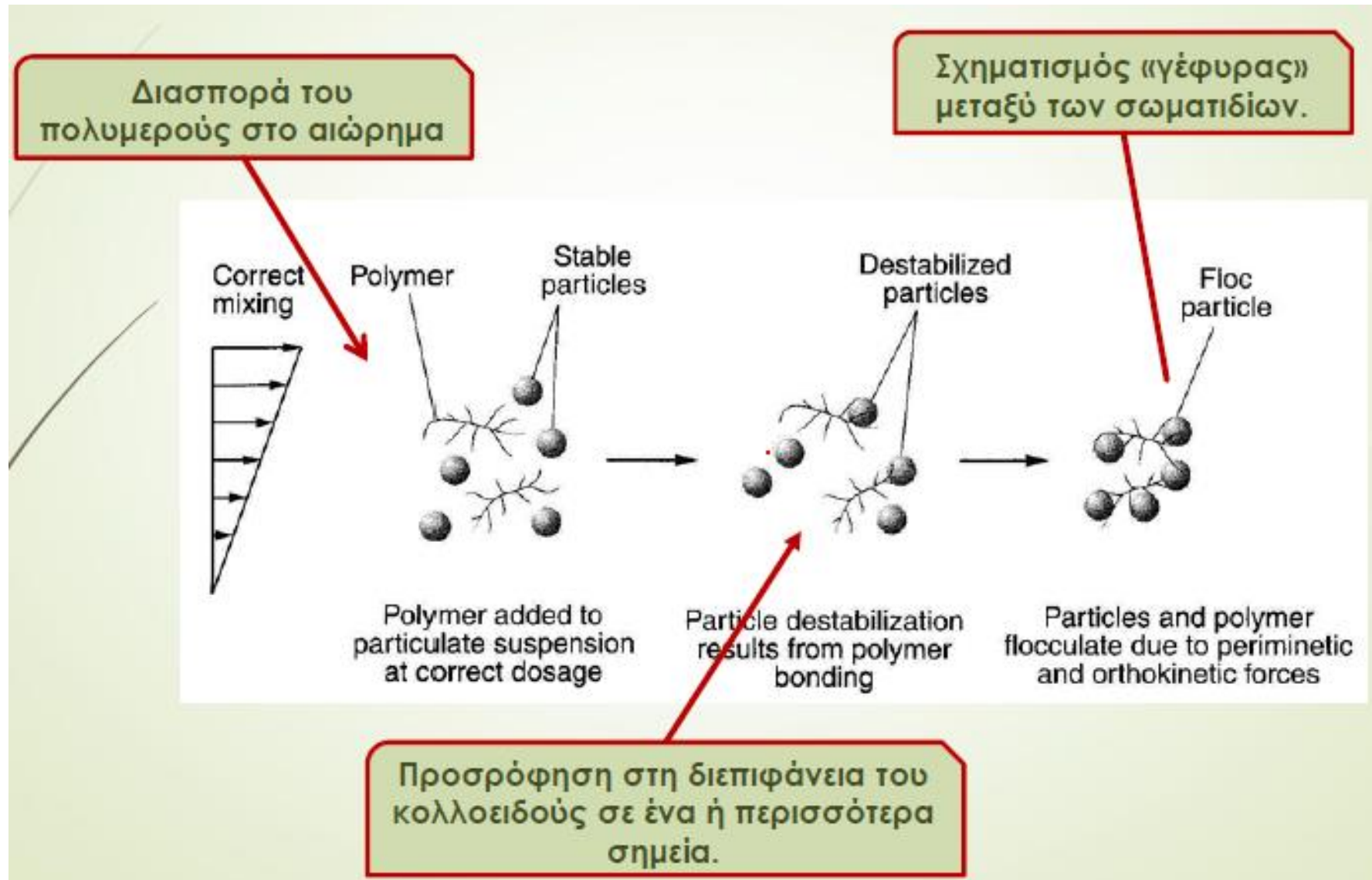
****προσοχή σε υπερβολικές δόσεις**

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΓΕΦΥΡΩΣΗ



4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΓΕΦΥΡΩΣΗ

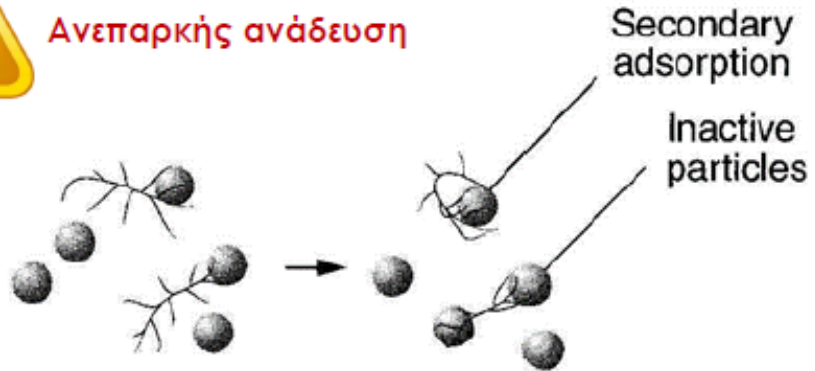
Μηχανισμός δράσης



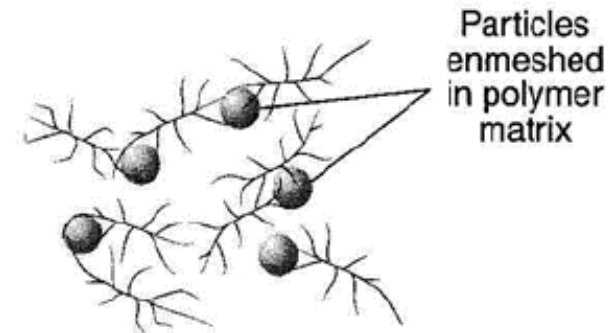
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΓΕΦΥΡΩΣΗ



Ανεπαρκής ανάδευση



Επανασταθεροποίηση ή
περιορισμένη συσσωμάτωση

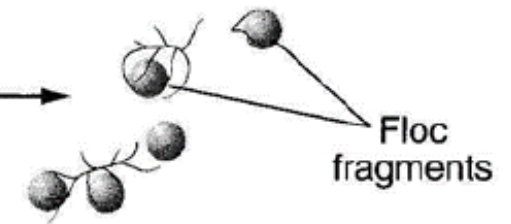
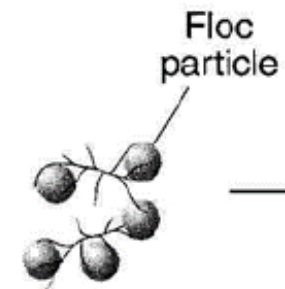


Υπερδοσολογία κροκιδωτικού

Υπερβολική ή παρατεταμένη
ανάδευση



Σχηματισμένο
συσσωμάτωμα



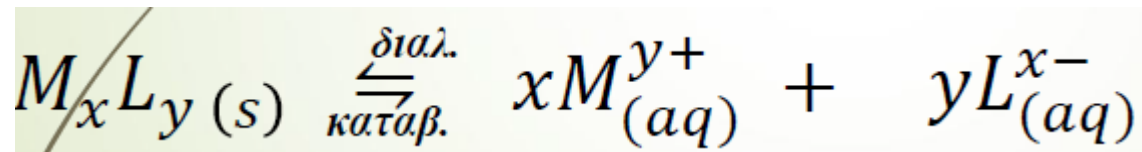
Ρήξη του
συσσωματώματος



4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΓΕΦΥΡΩΣΗ

- Οι πολυηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν *μόνοι τους ως κροκιδωτικά* ή (συνηθέστερα) σε *συνδυασμό με τα ανόργανα κροκιδωτικά ως ενισχυτικά κροκίδωσης*.
- Το *κόστος* τους είναι *πολύ υψηλότερο έναντι* των *ανόργανων κροκιδωτικών*, αλλά χρησιμοποιούνται σε πολύ χαμηλότερες δόσεις (βασικά σε επίπεδα γύρω ή μικρότερα από 1 mg/L).

- Μερικά διαλυμένα χημικά είδη αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας αδιάλυτες χημικές ενώσεις.
- Στην περίπτωση αυτή καταβυθίζονται στερεά και τα χημικά είδη συμμετέχουν σε ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης (υδατικό διάλυμα).



διαλυτοποίηση: dissolution
καταβύθιση: precipitation

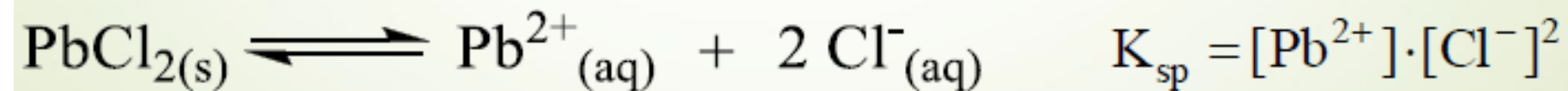
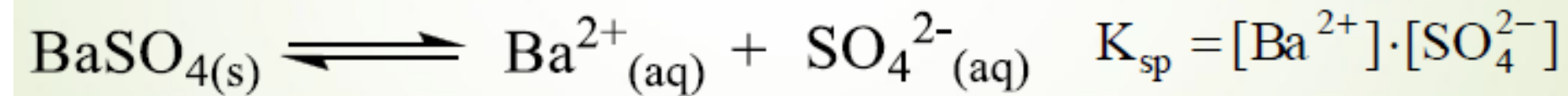
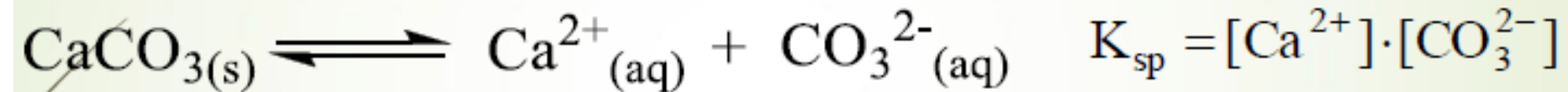
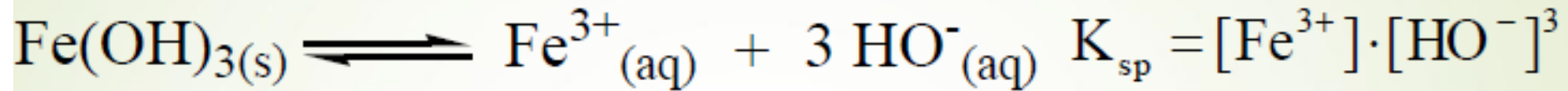
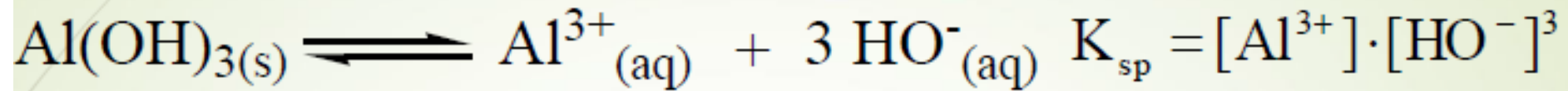
$$K_{sp} = [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y$$

K_{sp} ή K_{s0} : Σταθερά γινομένου
διαλυτότητας (solubility product)

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

- Τιμές του γινομένου διαλυτότητας στους 25°C

Αλας	K_{sp} (25°C)	Αλας	K_{sp} (25°C)
AgCl	1.8×10^{-10}	PbCl ₂	1.6×10^{-5}
AgBr	5.0×10^{-13}	PbI ₂	7.9×10^{-9}
AgI	8.3×10^{-17}	MgCO ₃	3.5×10^{-8}
CaF ₂	5.3×10^{-9}	ZnCO ₃	1.4×10^{-11}
BaCO ₃	5.1×10^{-9}	PbCrO ₄	2.8×10^{-13}
CaCO ₃	2.8×10^{-9}	Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}
Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}	Fe(OH) ₃	1.0×10^{-38}
Al(OH) ₃	1.3×10^{-33}	Mg(OH) ₂	1.8×10^{-11}
Ca(OH) ₂	5.5×10^{-6}	MgS	4.0×10^{-53}
Fe(OH) ₂	8.0×10^{-16}	FeS	6.3×10^{-18}
BaSO ₄	1.1×10^{-10}	PbS	8.0×10^{-28}
CaSO ₄	9.1×10^{-6}	CuS	6.3×10^{-36}
CuCl	1.2×10^{-6}	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.0×10^{-23}
CuBr	5.3×10^{-9}	Ca ₄ (OH)(PO ₄) ₃	9.0×10^{-49}
MgF ₂	6.5×10^{-9}	Ca ₄ (F)(PO ₄) ₃	$< 1.0 \times 10^{-50}$



Άσκηση 1

Η χρήση ενώσεων μολύβδου (Pb) έχει πλέον απαγορευτεί σε χρώματα εσωτερικού χώρου λόγω αυξημένης τοξικότητας. Ωστόσο στο παρελθόν τέσσερις παλιές οικίες βάφτηκαν χρησιμοποιώντας ίδιες ποσότητες χρωμάτων που το καθένα περιείχε τις ακόλουθες ενώσεις μολύβδου:

(1) $\text{PbCrO}_{4(s)}$ (2) $\text{PbSO}_{4(s)}$ (3) $\text{PbS}_{(s)}$ 4) $\text{PbI}_{2(s)}$

Ποια από τις τέσσερις οικίες είναι περισσότερο επιβαρυνμένη με Pb;

Δίνονται: $K_{sp1} = 1,8 \times 10^{-14}$, $K_{sp2} = 1,7 \times 10^{-8}$, $K_{sp3} = 2,5 \times 10^{-27}$, $K_{sp4} = 6,5 \times 10^{-8}$

Άσκηση 2

Να βρεθεί η γραμμομοριακή διαλυτότητα του οξαλικού ασβεστίου ($\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)}$) σε διάλυμα CaCl_2 0,15 M

Να γίνει σύγκριση με την αντίστοιχη διαλυτότητά του $4,8 \times 10^{-5}$ σε καθαρό νερό

Δίνεται: $K_{sp} = 2,3 \times 10^{-9}$, για το $\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)}$

Άσκηση 3

Έστω ότι έχουμε τρία κορεσμένα υδατικά διαλύματα ίδιου όγκου που το καθένα περιέχει NaNO_3 , Na_2SO_4 , και PbS .

Σε ποιο από τα παραπάνω διαλύματα θα διαλύεται μεγαλύτερη ποσότητα $\text{PbSO}_{4(s)}$

Άσκηση 4

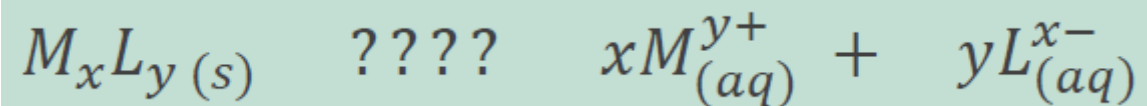
Έστω ότι έχουμε ένα κορεσμένο υδατικό διάλυμα $\text{BaSO}_{4(s)}$.

Πως θα επηρεαστεί η διαλυτότητά του εάν προσθέσουμε ένα ευδιάλυτο άλας BaCl_2 10×10^{-5}

M;

Δίνεται $K_{sp} = 10^{-10}$

Στη γενική περίπτωση μιας δυσδιάλυτης ένωσης της μορφής M_xL_y έχουμε:

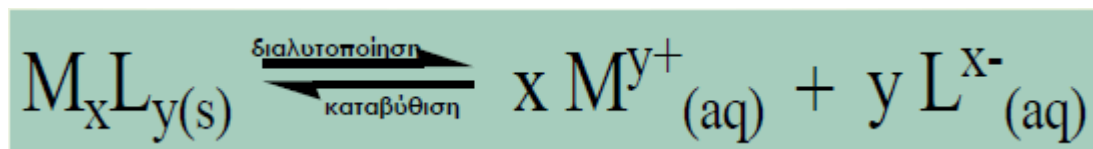


$$Q_c = [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y$$

Γινόμενο ιόντων

Οι συγκεντρώσεις των ουσιών δεν είναι σε Χ.Ι.

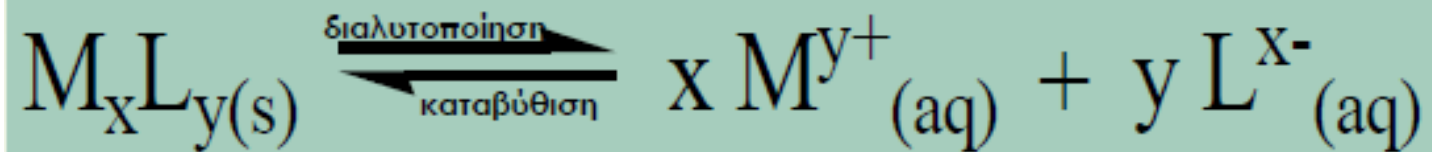
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ, ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΚΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ



* Όταν ισχύει $Q_c = [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y = K_{s0}$ τότε το διάλυμα χαρακτηρίζεται ως κορεσμένο (saturated). Υπάρχει στερεό $M_x L_{y(s)}$ σε ισορροπία με τα ιόντα $M^{y+}_{(aq)}$ και $L^{x-}_{(aq)}$ στην υδατική φάση.

* Αν ισχύει $Q_c = [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y < K_{s0}$ τότε το διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ακόρεστο (unsaturated ή undersaturated). Στο διάλυμα δεν υπάρχει στερεό $M_x L_{y(s)}$ αλλά μόνο τα ιόντα $M^{y+}_{(aq)}$ και $L^{x-}_{(aq)}$. Η αντίδραση πηγαίνει προς τα δεξιά για σχηματισμό ιόντων.

ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ, ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΚΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ



* Όταν ισχύει $Q_c = [M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y > K_{s0}$ τότε το διάλυμα χαρακτηρίζεται ως υπέρκορο (oversaturated).

- Τα υπέρκορα διαλύματα δεν είναι σταθερά
- Καταβυθίζεται στερεό $M_x L_y(s)$ έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των ιόντων $M^{y+}_{(aq)}$ και $L^{x-}_{(aq)}$ να μειωθούν και το γινόμενο $[M^{y+}]^x \cdot [L^{x-}]^y$ να γίνει ίσο με την K_{s0} και το διάλυμα να γίνει κορεσμένο.

Άσκηση 5

Έστω ότι προσθέτουμε κατάλληλες ποσότητες αλάτων $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ και NaCl σε νερό ώστε να προκύψει διάλυμα με $0,05 \text{ M Pb}^{2+}$ και $0,1 \text{ M Cl}^-$.

Θα έχουμε σχηματισμό ιζήματος $\text{PbCl}_{2(s)}$;

Δίνεται $K_{sp} = 1,6 \times 10^{-5}$

Άσκηση

Σε 1 m^3 νερού προστίθενται $0,6 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (ένυδρο θεικό αργίλιο, alum)

- Να κατασκευάσετε το διάγραμμα pC-pH όλων των χημικών ειδών τα οποία προέρχονται από το αργίλιο.
- Ποιο χημικό είδος υπερτερεί στο pH των φυσικών υδάτων ($7 < \text{pH} < 8$);

Δίνονται για το υδροξείδιο του αργιλίου, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ότι $K_{s0} = 10^{-31,2}$

Σταθερές σχηματισμού διαλυμένων συμπλόκων Al^{3+} : 10^9 , $10^{17,9}$, $10^{25,1}$, $10^{33,3}$

$$[\text{AlOH}^{2+}] = \frac{2 \cdot C_T \cdot K_1 \cdot K_w}{([\text{H}^+] + K_1 \cdot K_w + \frac{\beta_2 \cdot K_w^2}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_3 \cdot K_w^3}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_4 \cdot K_w^4}{[\text{H}^+]^3})}$$

$$[\text{Al(OH)}_2^+] = \frac{2 \cdot C_T \cdot \beta_2 \cdot K_w^2}{([\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot K_w \cdot [\text{H}^+] + \beta_2 \cdot K_w^2 + \frac{\beta_3 \cdot K_w^3}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_4 \cdot K_w^4}{[\text{H}^+]^2})}$$

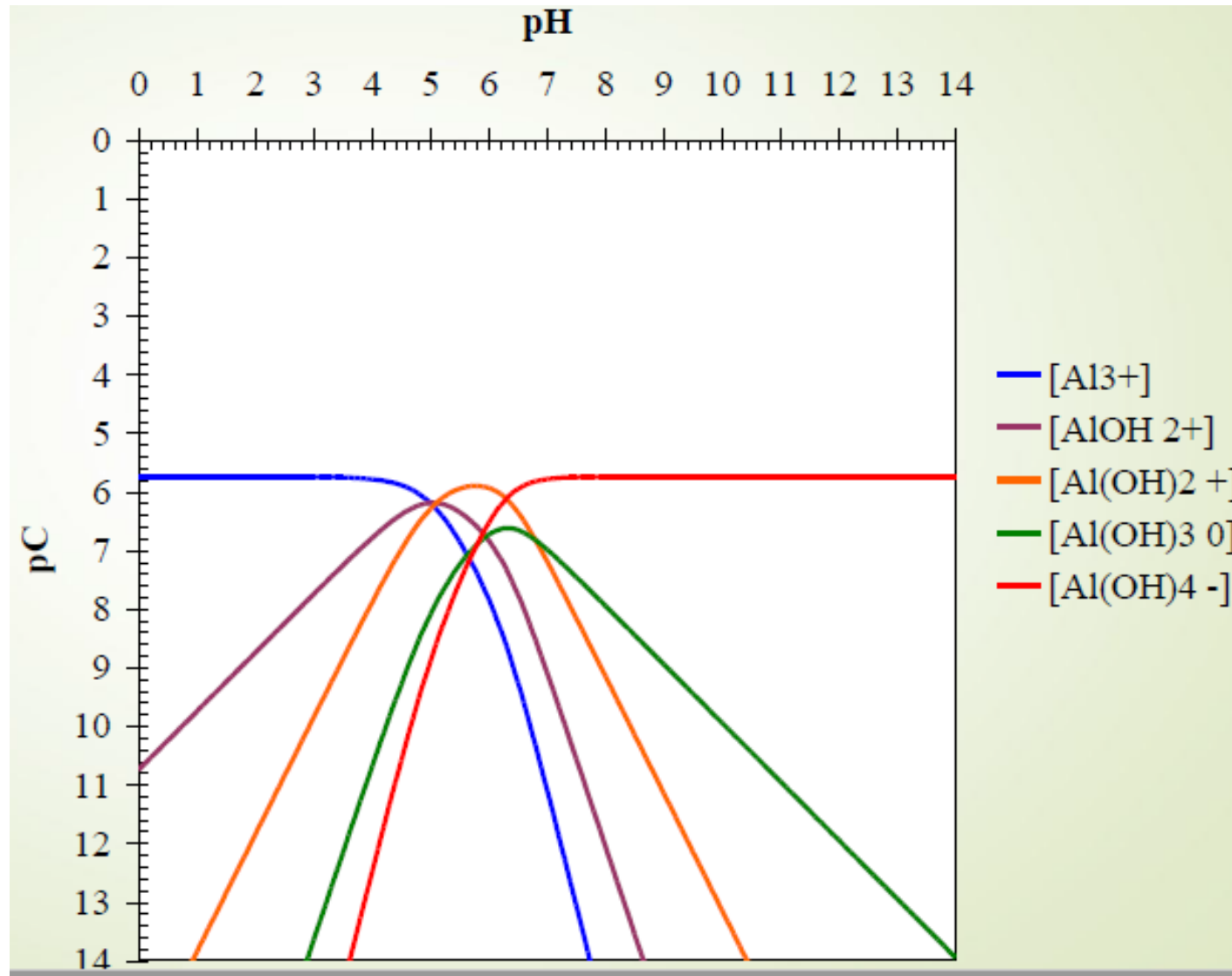
$$[\text{Al(OH)}_3^0] = \frac{2 \cdot C_T \cdot \beta_3 \cdot K_w^3}{[\text{H}^+]^3 ([\text{H}^+]^3 + K_1 \cdot K_w \cdot [\text{H}^+]^2 + \beta_2 \cdot K_w^2 \cdot [\text{H}^+] + \beta_3 \cdot K_w^3 + \frac{\beta_4 \cdot K_w^4}{[\text{H}^+]})}$$

$$[\text{Al(OH)}_4^-] = \frac{2 \cdot C_T \cdot \beta_4 \cdot K_w^4}{([\text{H}^+]^4 + K_1 \cdot K_w \cdot [\text{H}^+]^3 + \beta_2 \cdot K_w^2 \cdot [\text{H}^+]^2 + \beta_3 \cdot K_w^3 \cdot [\text{H}^+] + \beta_4 \cdot K_w^4)}$$

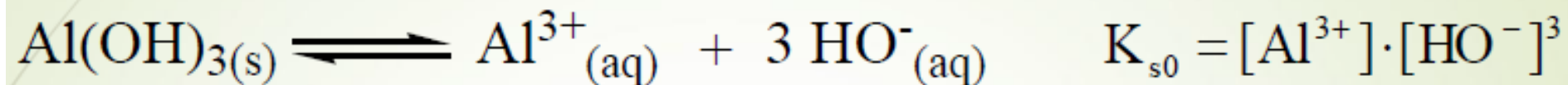
$$C=f([H^+]; CT; K; \beta)$$

Με αφετηρία αυτές τις εξισώσεις και με τη βοήθεια του Excel
κατασκευάζουμε το παρακάτω διάγραμμα pC pH.

Διάγραμμα pC-pH για το διαλυτό αργίλιο



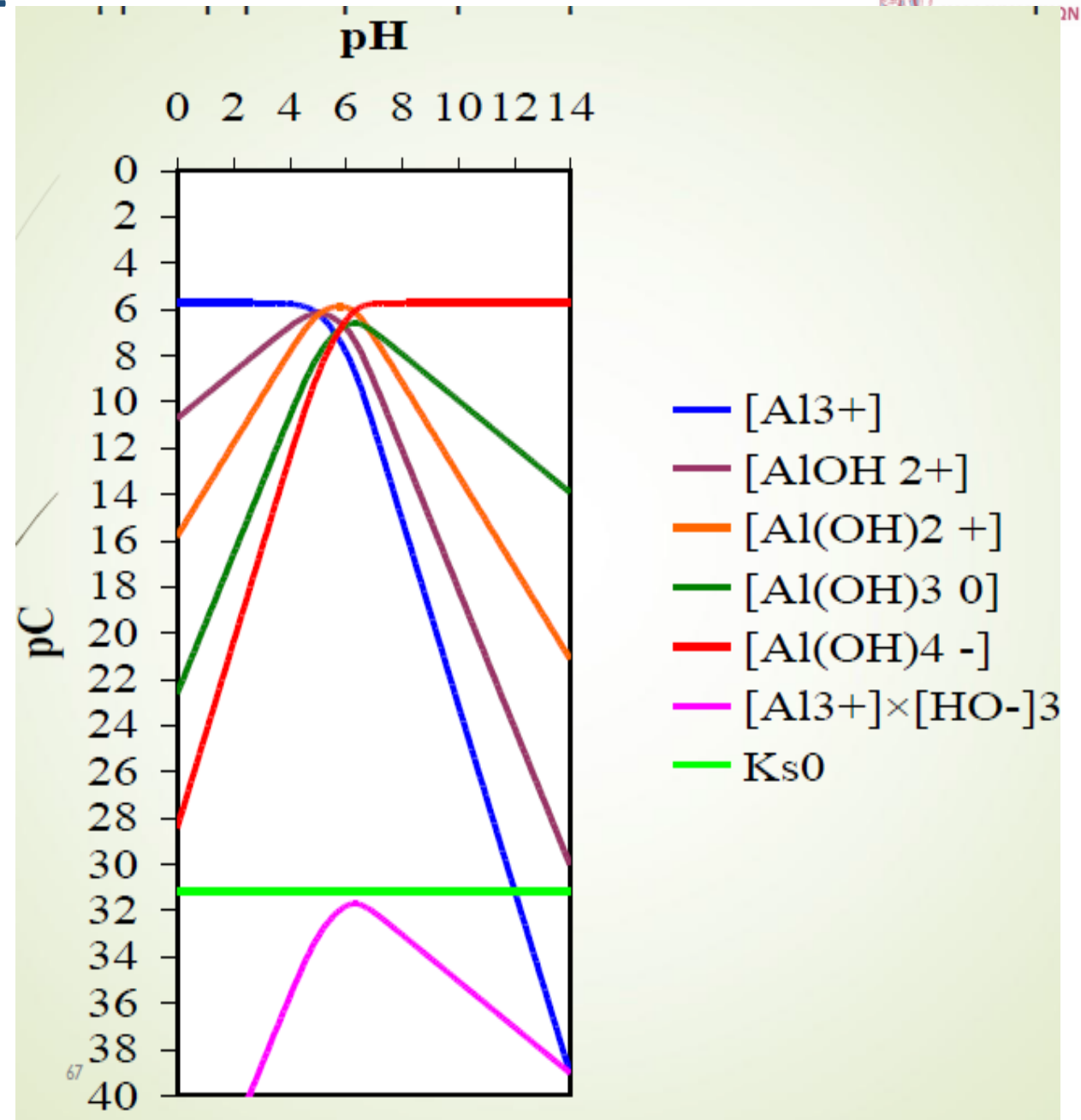
Υδροξείδιο του αργιλίου, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$



Για να ελέγξουμε αν καταβυθίζεται ή όχι ίζημα υδροξειδίου του αργιλίου, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, θα υπολογίσουμε το γινόμενο $[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^{-}]^3$ σε όλες τις τιμές pH και θα το συγκρίνουμε με τη σταθερά K_{s0} .

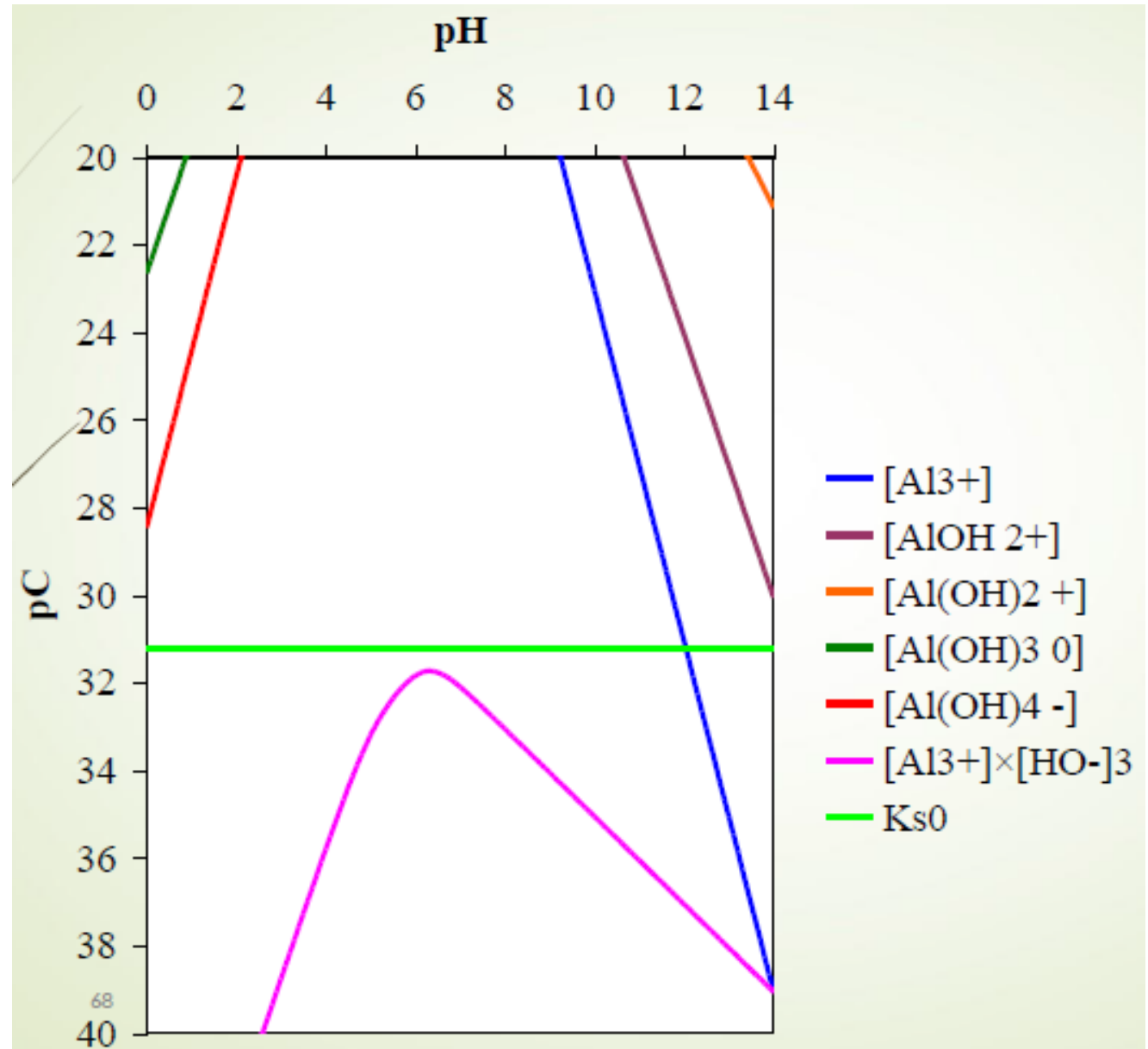
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

Διάγραμμα pC-pH για το
διαλυτό αργίλιο



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

Διάγραμμα pC-pH για το
αργίλιο



Άσκηση

Σε 1 m^3 νερού προστίθενται $200 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (ένυδρο θεικό αργίλιο, alum)

- Να κατασκευάσετε το διάγραμμα pC-pH όλων των χημικών ειδών τα οποία προέρχονται από το αργίλιο.
- Ποιο χημικό είδος υπερτερεί στο pH των φυσικών υδάτων ($7 < \text{pH} < 8$);

Δίνονται για το υδροξείδιο του αργιλίου, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ότι $K_{s0} = 10^{-31,2}$

Σταθερές σχηματισμού διαλυμένων συμπλόκων Al^{3+} : 10^9 , $10^{17,9}$, $10^{25,1}$, $10^{33,3}$

Υπολογίζουμε και πάλι τη νέα συγκέντρωση του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ εκφρασμένη σε mol/L.

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{200 \text{ g}}{666,43 \text{ g/mol}} = 0,3 \text{ mol}$$

$$C_T = \frac{n}{V} = \frac{0,3 \text{ mol}}{1000 \text{ L}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Γράφουμε την αντίδραση διάστασης του άλατος



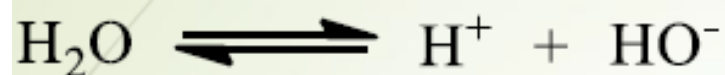
Άρα η αρχική συγκέντρωση των ιόντων αργιλίου (Al^{3+}) στο διάλυμα είναι

$$2 \times C_T = 2 \times (3 \times 10^{-4}) = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

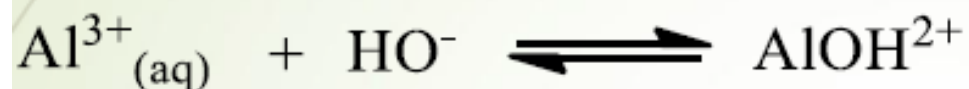
Στη συνέχεια γράφουμε τις αντιδράσεις χημικής ισορροπίας στις οποίες συμμετέχουν τα ιόντα αργιλίου καθώς και τις εξισώσεις οι οποίες απορρέουν από αυτές.

Σημείωση: ομοίως για λόγους απλότητας δεν λαμβάνουμε υπόψη τις αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το θειικό ανιόν, SO_4^{-2}

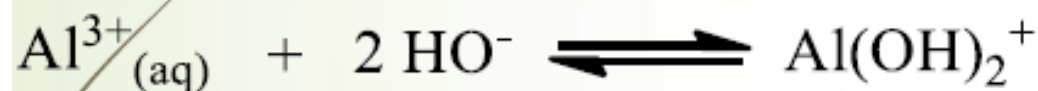
Αντιδράσεις και εξισώσεις



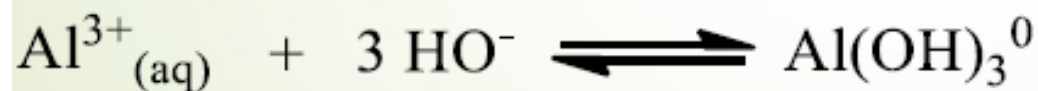
$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 10^{-14}$$



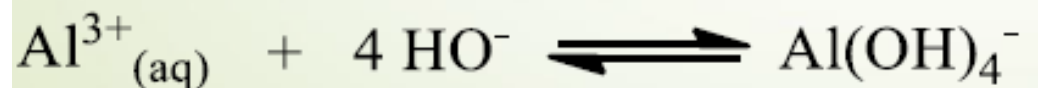
$$K_1 = \frac{[\text{AlOH}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]} = 10^{+9}$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^2} = 10^{+17,9}$$



$$\beta_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3^0]}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3} = 10^{+25,1}$$



$$\beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^4} = 10^{+33,3}$$



$$K_{s0} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3 = 10^{-31,2}$$

Σημείωση:

εκτός από τα παραπάνω μονοπυρηνικά σύμπλοκα του αργιλίου, σχηματίζονται επίσης και τα εξής πολυπυρηνικά σύμπλοκα του αργιλίου:



Τα πολυπυρηνικά αυτά σύμπλοκα δεν λαμβάνονται υπόψη, μια και οι συγκεντρώσεις τους στο νερό είναι πρακτικά αμελητέες.

Δεν ισχύει το ισοζύγιο μάζας για τα χημικά είδη τα οποία προέρχονται από το αργίλιο και βρίσκονται στην υδατική φάση (διάλυμα)

- ➔ Δηλαδή το άθροισμα των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$, Al_2OH_2^+ , $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, τα οποία βρίσκονται στην υδατική φάση, δεν ισούται με την αρχική συγκέντρωση των ιόντων αργιλίου
- ➔ Αυτό συμβαίνει γιατί μια ποσότητα ιόντων αργιλίου Al^{3+} έχει καταβυθιστεί ως ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, και δε βρίσκεται πλέον στην υδατική φάση

Πως λύνεται το σύστημα στην περίπτωση αυτή?

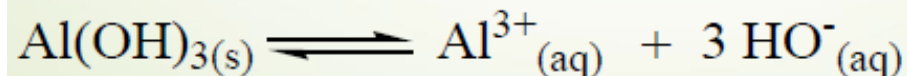
Η εξίσωση του γινομένου διαλυτότητας για το $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, θέτει έναν περιορισμό σχετικά με τις δυνατές τιμές της συγκέντρωσης των ιόντων αργιλίου στην υδατική φάση $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$

$$K_{s0} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3$$

Περιορισμός διαλυτότητας (solubility constrain)

Δηλαδή, σε κάθε τιμή pH η συγκέντρωση των ιόντων αργιλίου στην υδατική φάση $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ πρέπει να είναι τέτοια έτσι ώστε να ικανοποιείται κάθε φορά η εξίσωση του γινομένου διαλυτότητας

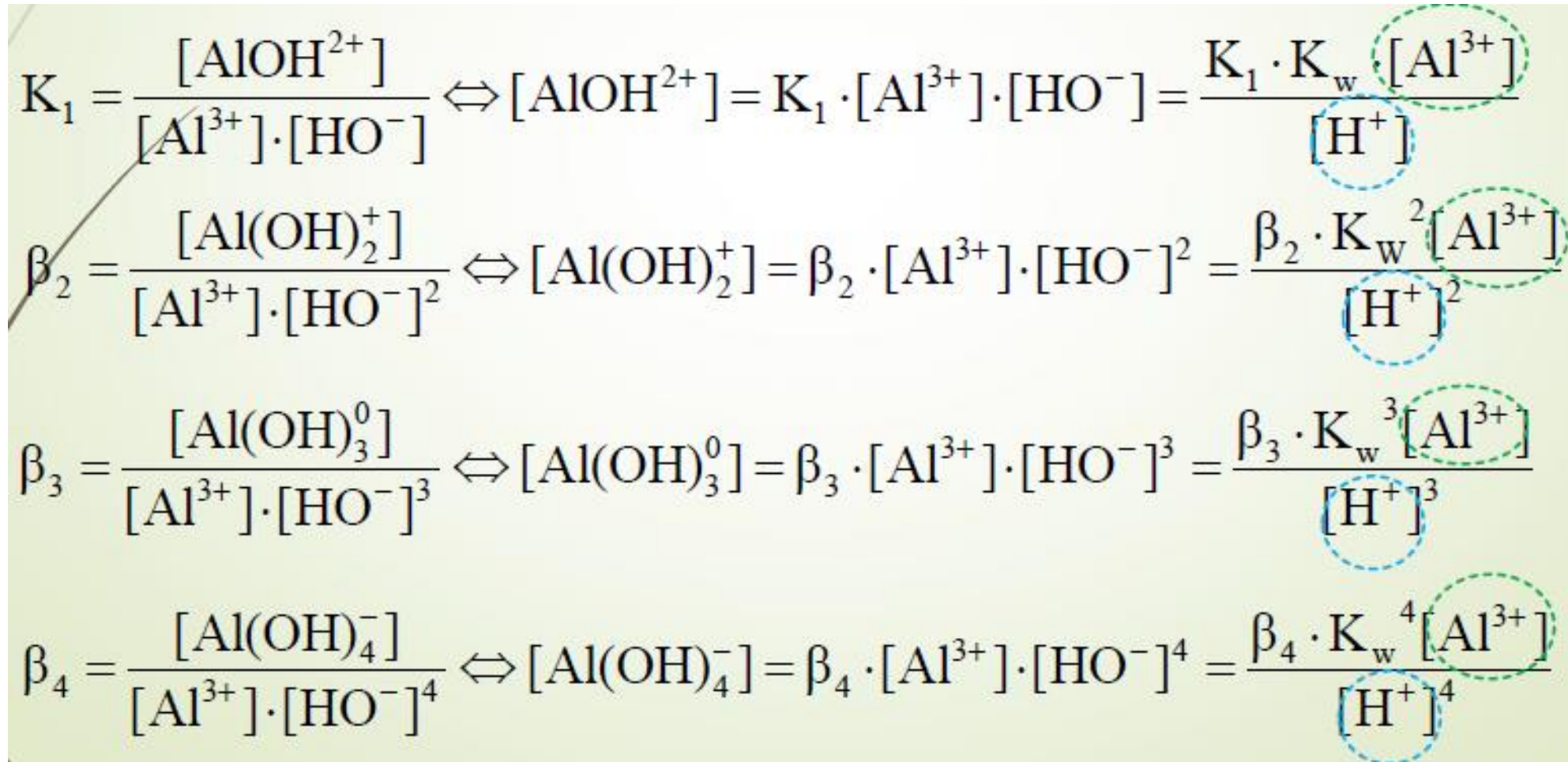
Σε κάθε τιμή pH να υπάρχει ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ σε ισορροπία με τα ιόντα $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ και OH^- στην υδατική φάση $\rightarrow$ κορεσμένο διάλυμα



Ισχύει:

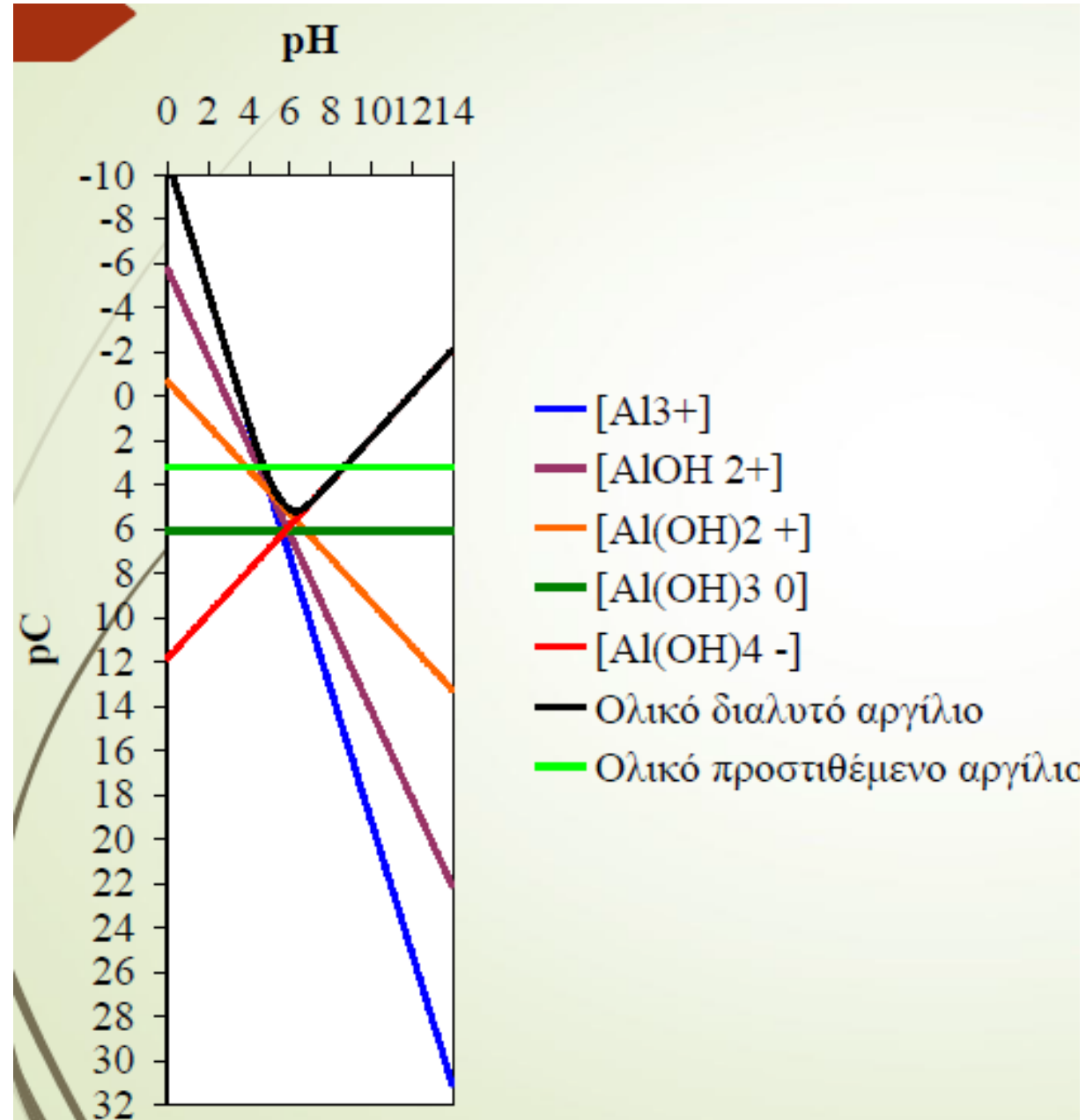
$$K_{s0} = [Al^{3+}] \cdot [HO^-]^3 \Leftrightarrow [Al^{3+}] = \frac{K_{s0}}{[HO^-]^3} = \frac{K_{s0} \cdot [H^+]^3}{K_w^3}$$

Αντικαθιστούμε τη συγκέντρωση $Al^{3+}_{(aq)}$ στις εξισώσεις χημικής ισορροπίας όλων των υπολοίπων χημικών ειδών τα οποία προέρχονται από το αργίλιο και βρίσκονται στην υδατική φάση:



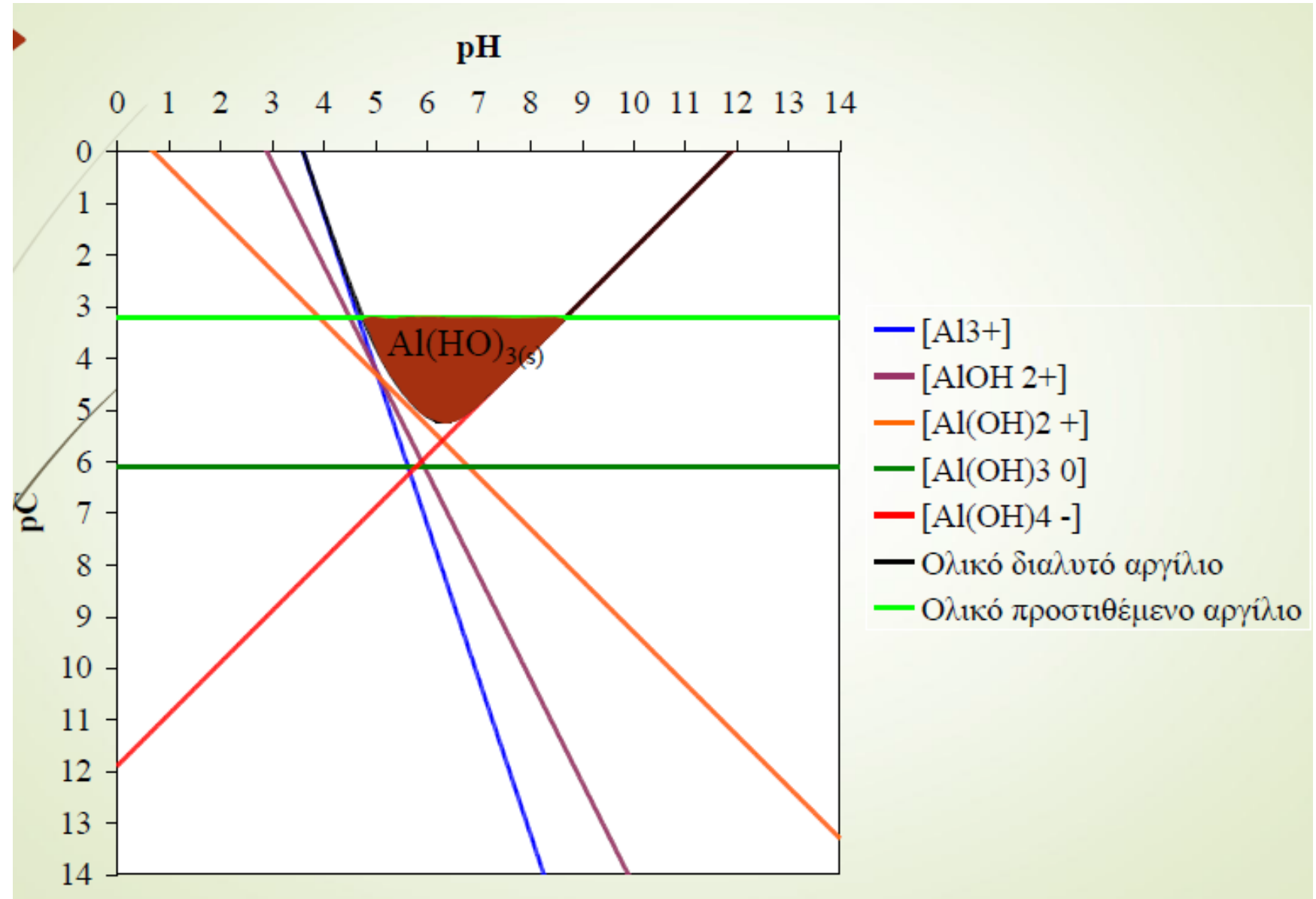
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

Διάγραμμα pC-pH για
το αργίλιο παρουσία
 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

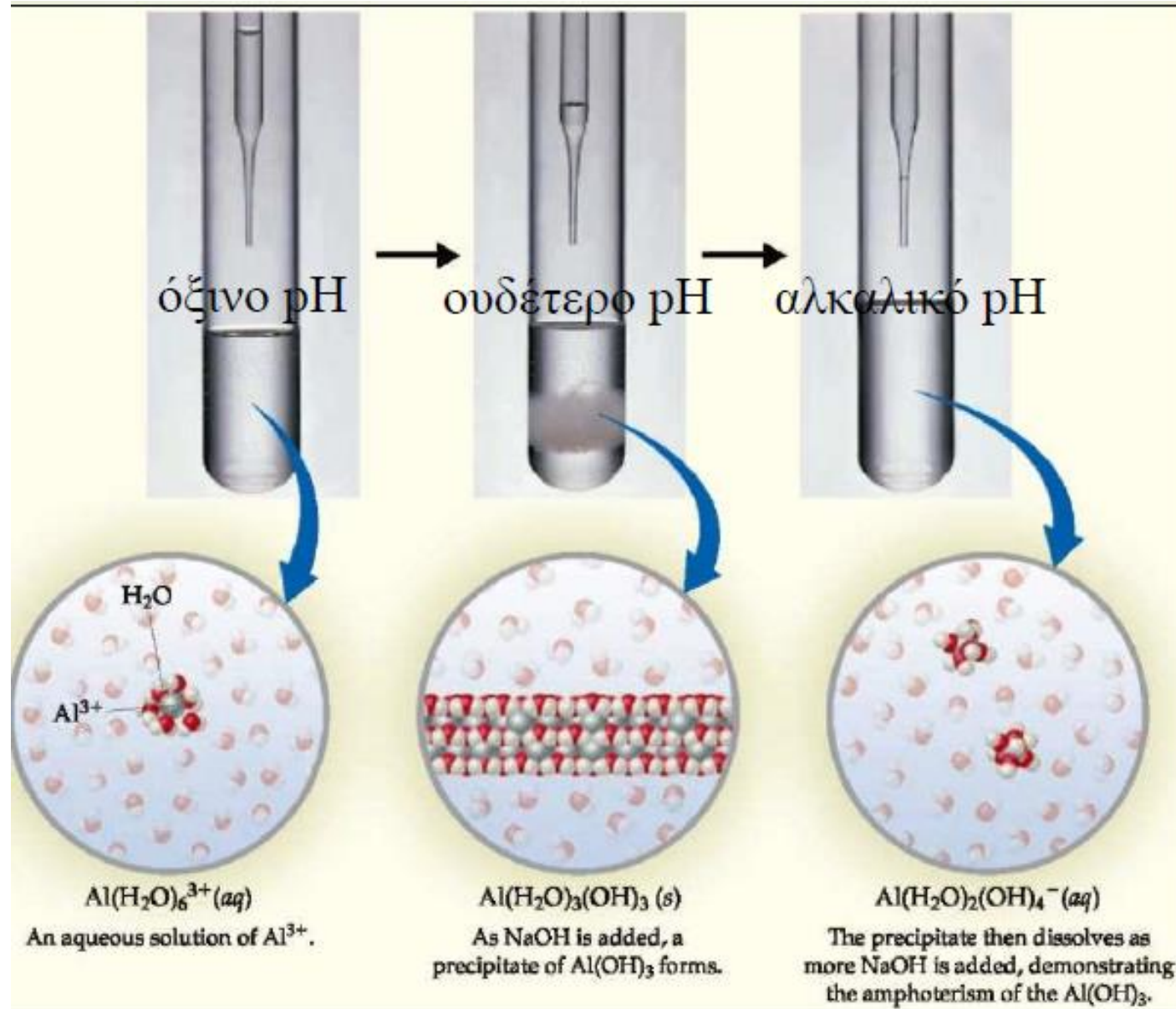


ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

Διάγραμμα pC-pH για
το αργίλιο παρουσία
 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$



ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$



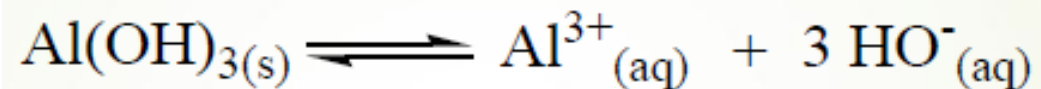
ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

Συνοψίζοντας:

- Σε τιμές pH κοντά στο 6,3 το διάλυμα είναι κορεσμένο και στο διάλυμα υπάρχει ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ σε ισορροπία με τα διαλυτά χημικά είδη του αργιλίου (δηλαδή τα $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$, Al_2OH_2^+ , $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$).
- Σε όξινο και σε αλκαλικό pH (οι ακριβείς τιμές εξαρτώνται από την ολική ποσότητα του προστιθέμενου αργιλίου) το διάλυμα είναι ακόρεστο και δεν υπάρχει ίζημα $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ενώ όλο το αργίλιο βρίσκεται σε διαλυτή μορφή

Διάγραμμα pC-pH για το αργίλιο παρουσία $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

Άρα σε όξινο και σε αλκαλικό pH όπου το διάλυμα είναι ακόρεστο δε λαμβάνει χώρα η αντίδραση

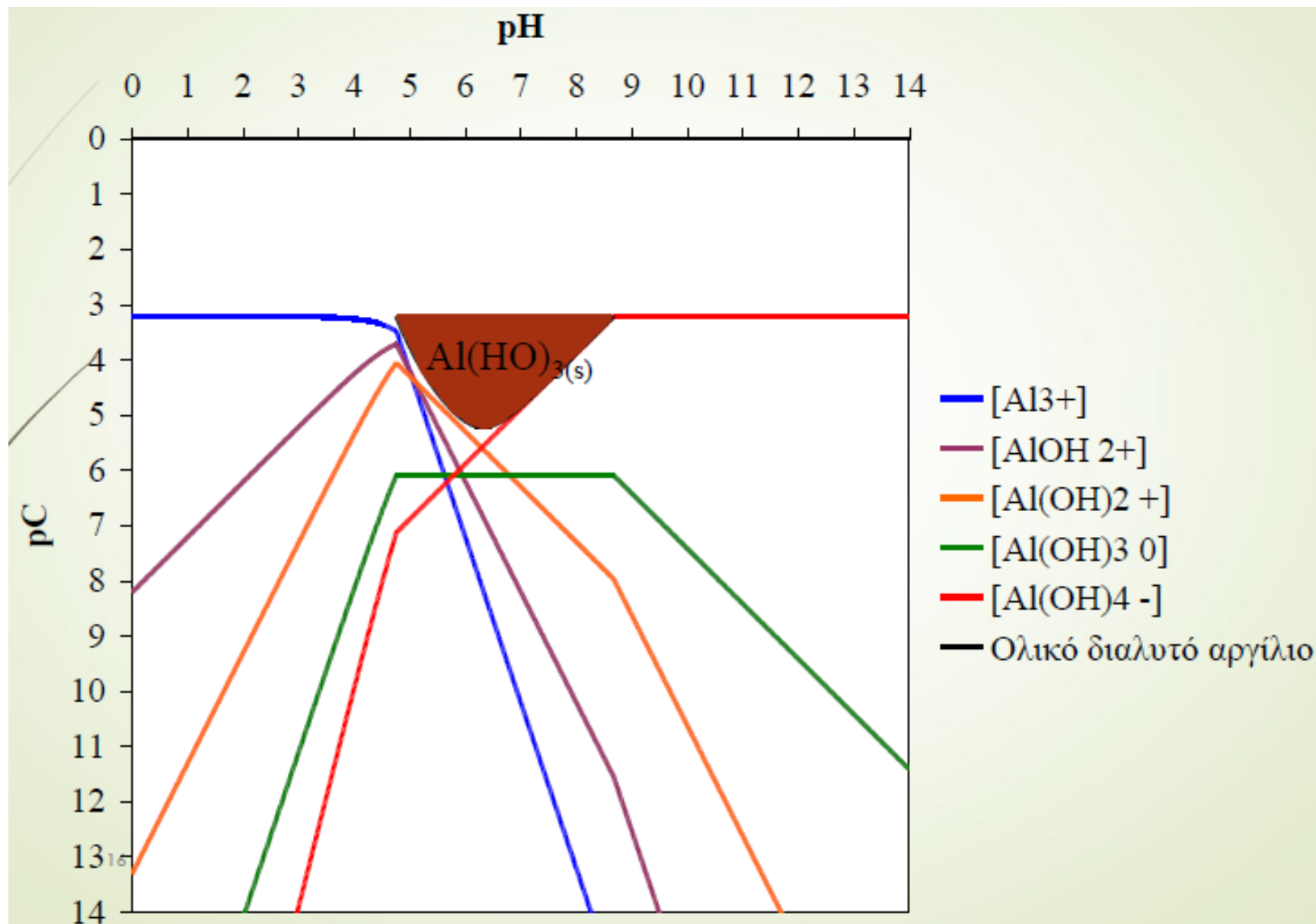


και συνεπακόλουθα δεν ισχύει η εξίσωση

$$K_{s0} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^{-}]^3 = 10^{-33,7}$$

Σε αυτές τις περιοχές pH ισχύουν οι εξισώσεις της άσκησης 1 (όχι σχηματισμός υδροξειδίου).

Διάγραμμα pC-pH για το αργίλιο παρουσία $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$

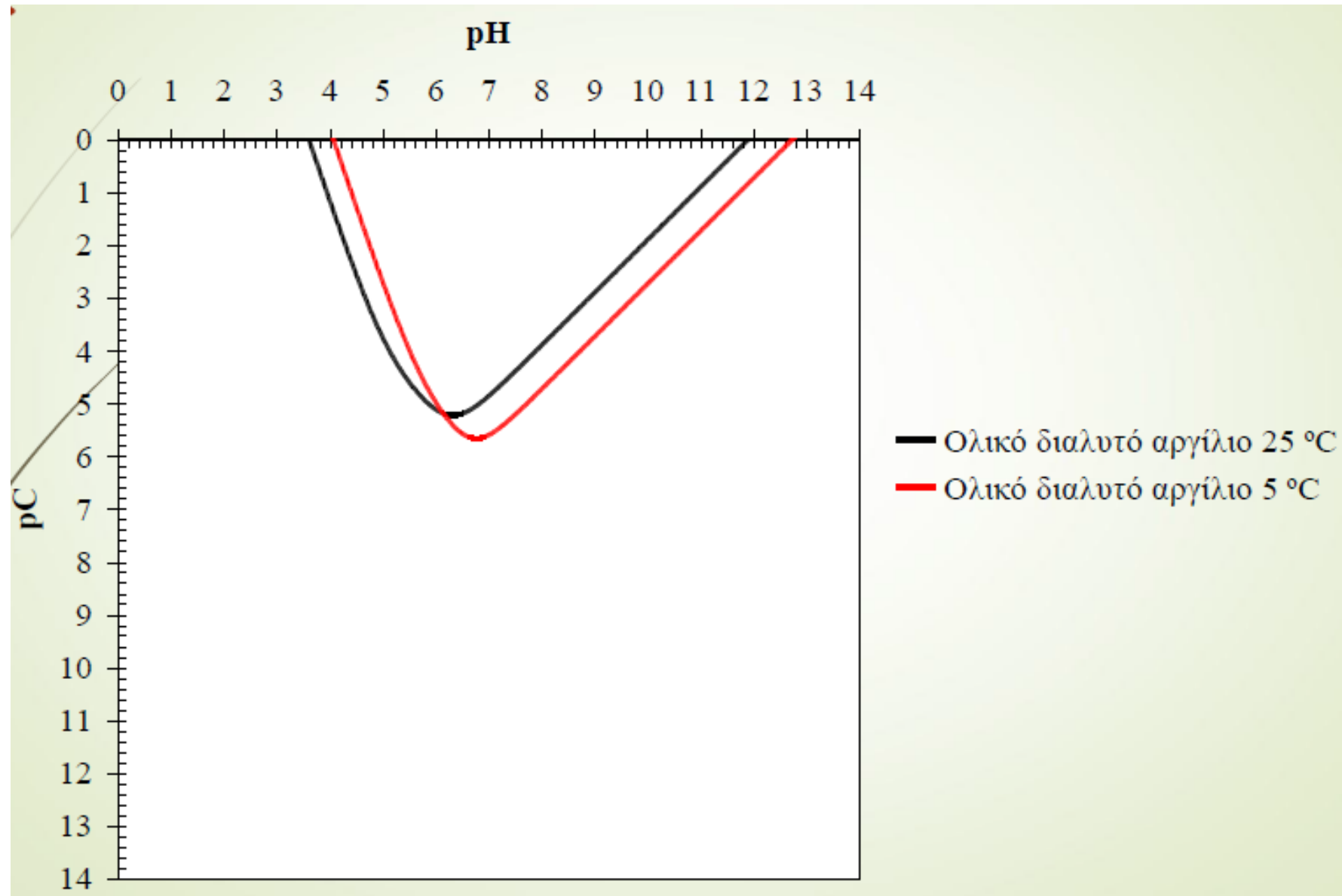


Επικρατέστερα είδη αργιλίου σε φυσικό pH

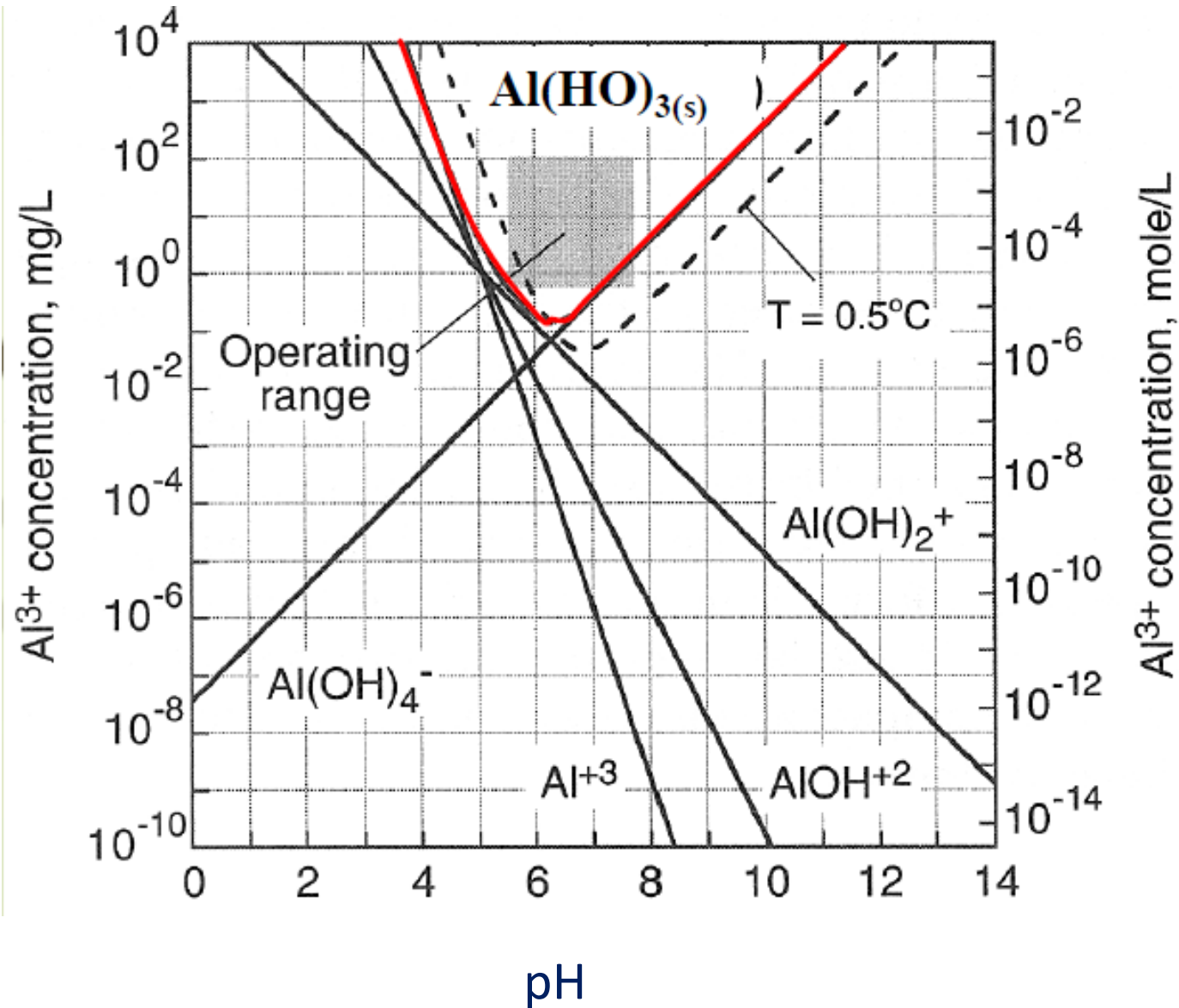
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα pC pH σε αυτήν την τιμή pH τα χημικά είδη του αργιλίου τα οποία βρίσκονται κυρίως στο διάλυμα είναι τα εξής:



Διαλυτότητα αργιλίου συναρτήσει της θερμοκρασίας



Διάγραμμα Διαλυτότητας Al^{3+}



Equations used for constructing plot:

$$\log [\text{Al}^{3+}] = 10.8 - 3\text{pH}$$

$$\log [\text{Al(OH)}^{2+}] = 5.8 - 2\text{pH}$$

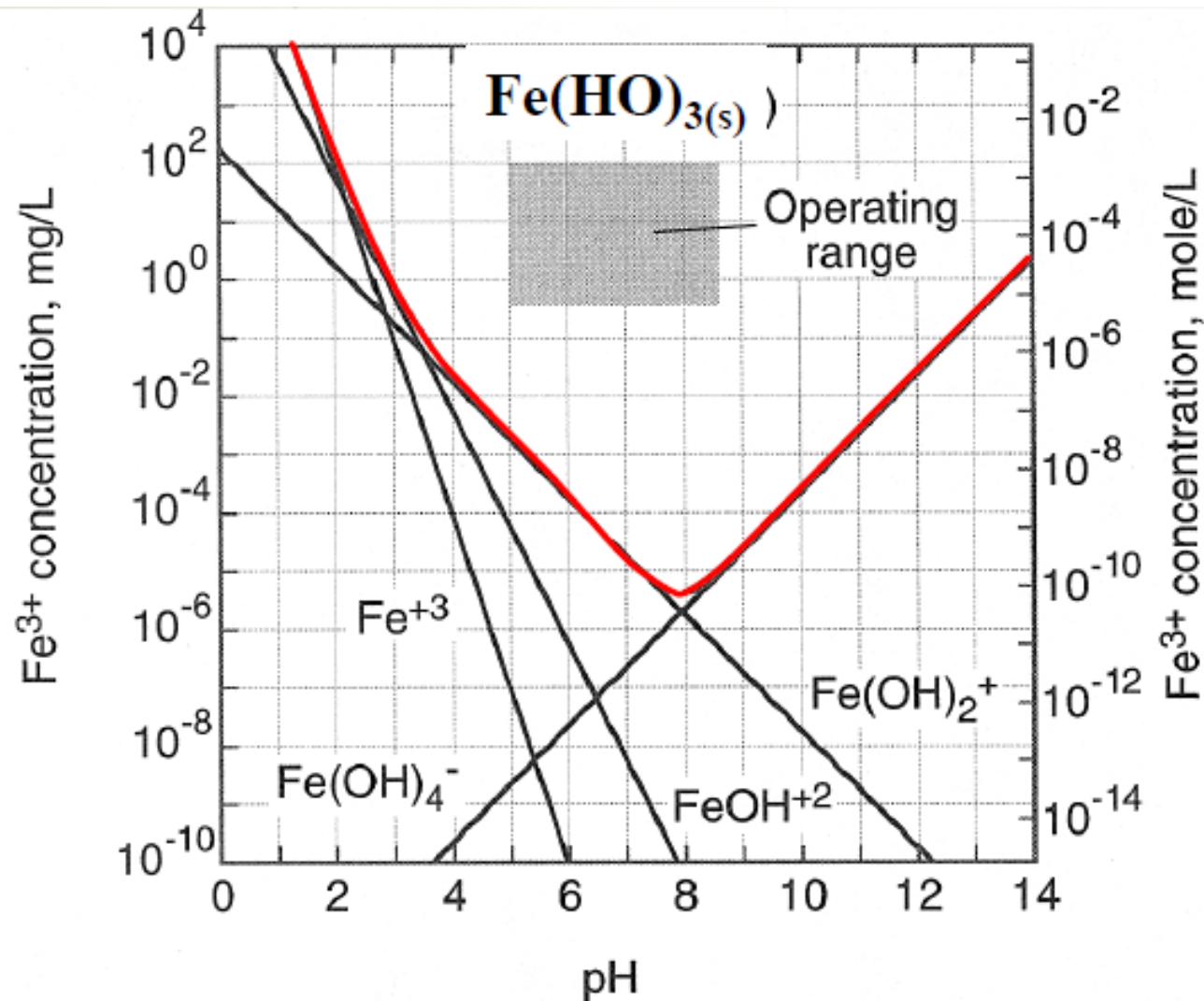
$$\log [\text{Al(OH)}_2^+] = 0.7 - \text{pH}$$

$$\log [\text{Al(OH)}_4^-] = -11.9 + \text{pH}$$

Διάγραμμα Διαλυτότητας Al^{+3}

Reaction	Acid Equilibrium Constants	
	Equilibrium Constant	Range, log K
Aluminum, Al(III)		
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	K_{s0}	9.0–10.8
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	K_{s1}	4.0–5.8
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	K_{s2}	0.7–1.5
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3^0$	K_{s3}	–4.2 to –6.1
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	K_{s4}	–7.7 to –12.5
Species not considered: $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{14}(\text{OH})_{32}^{10+}$		
Iron, Fe(III)		
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	K_{s0}	3.2–4.891
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	K_{s1}	0.91–2.701
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	K_{s2}	–0.779 to –2.5
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0$	K_{s3}	–8.709 to –12.0
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	K_{s4}	–16.709 to –19
Species not considered: $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$		

Διάγραμμα Διαλυτότητας Fe^{3+}



Equations used for constructing plot:

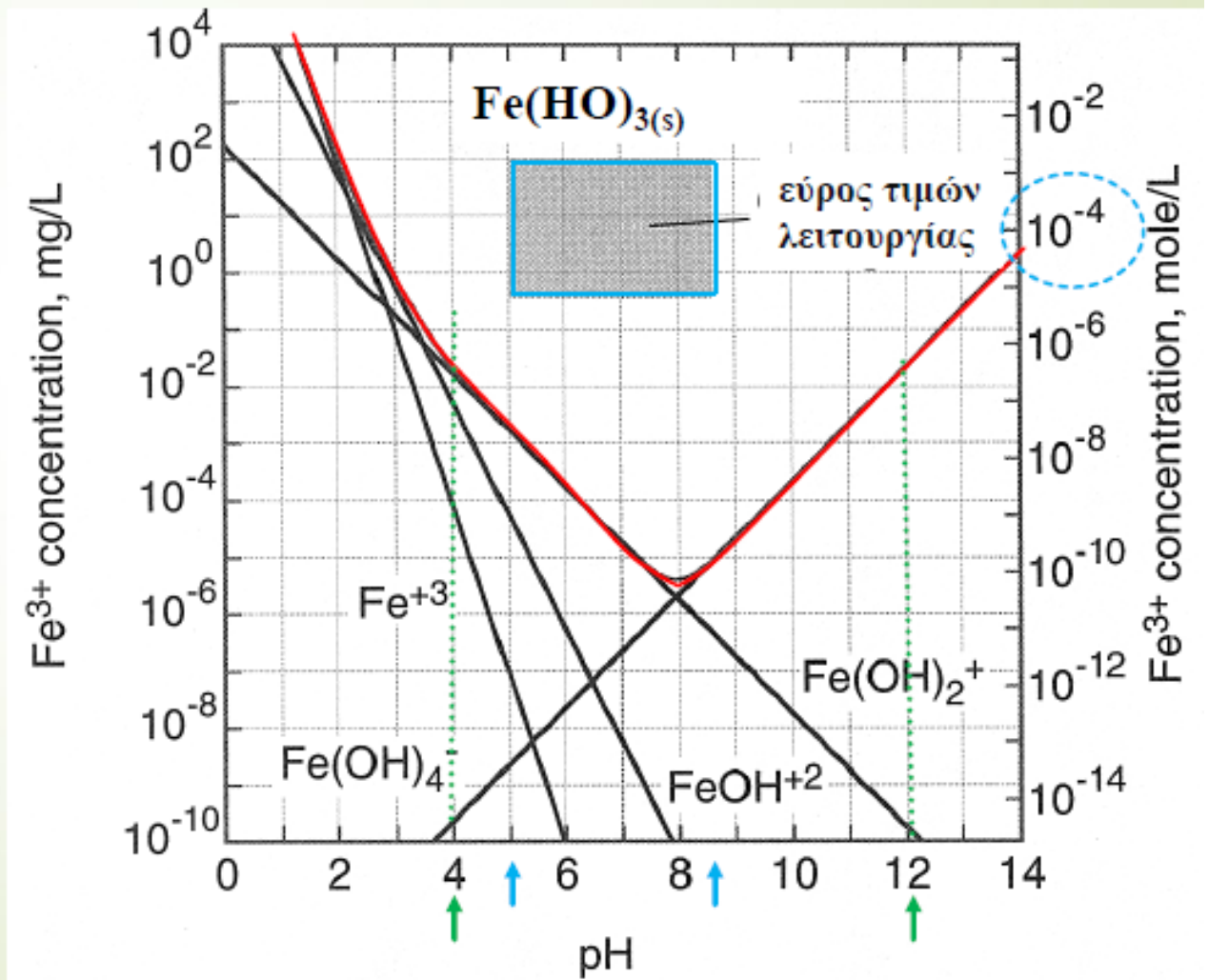
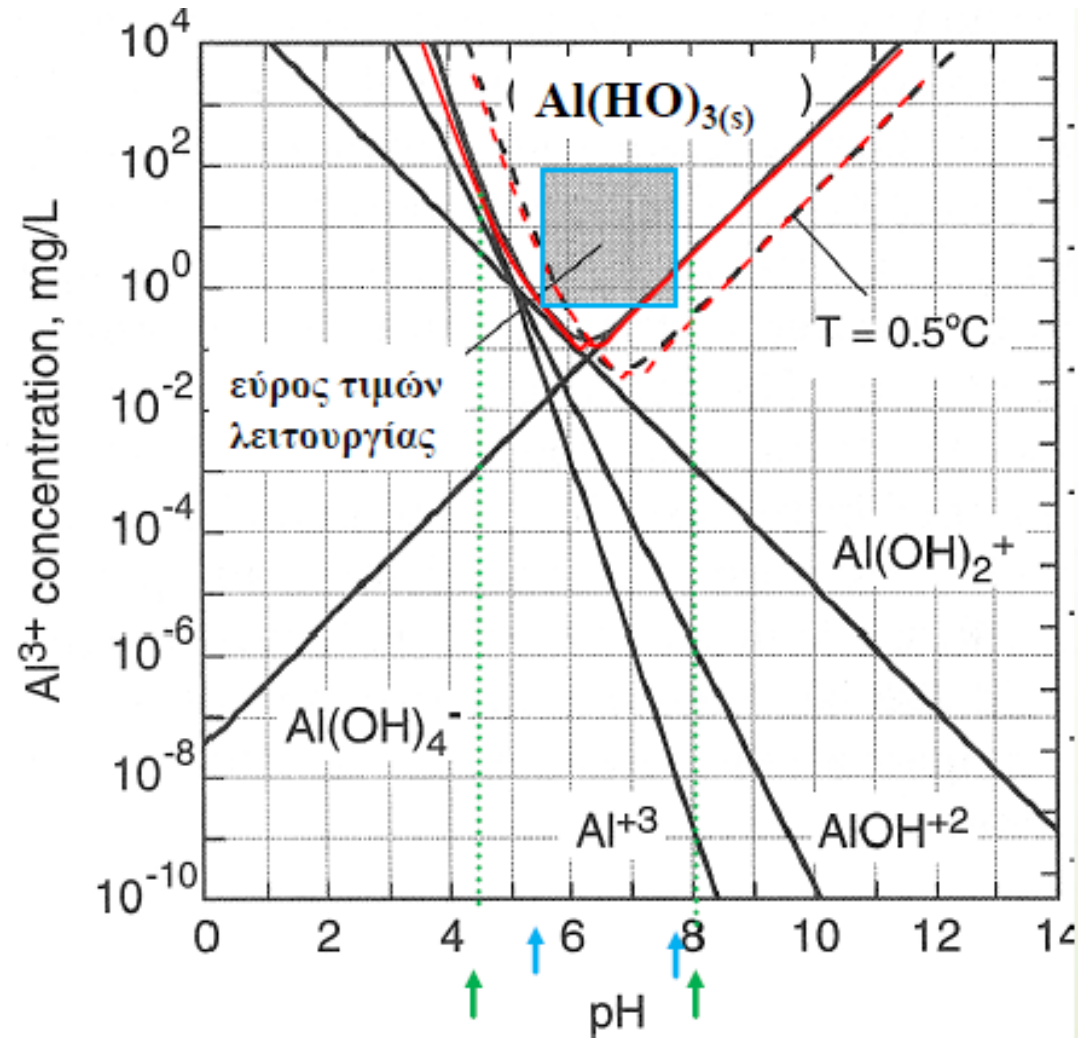
$$\log [\text{Fe}^{3+}] = 3.2 - 3\text{pH}$$

$$\log [\text{Fe(OH)}^{2+}] = 1.0 - 2\text{pH}$$

$$\log [\text{Fe(OH)}_2^+] = -2.5 - \text{pH}$$

$$\log [\text{Fe(OH)}_4^-] = -18.4 + \text{pH}$$

Διάγραμμα Διαλυτότητας



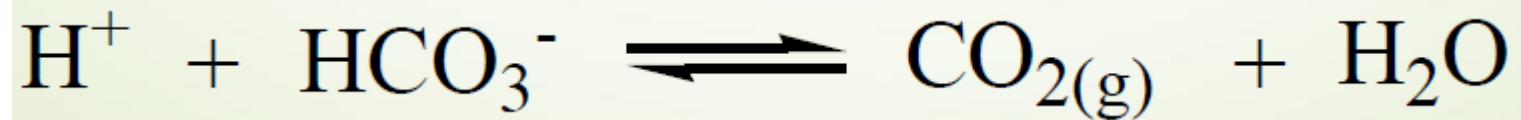
Στοιχειομετρία Αντιδράσεων Κατακρήμνισης

- Κροκιδωτικά αργιλίου και σιδήρου

Όπως αναφέρθηκε ήδη, κατά την καταβύθιση των υδροξειδίων του αργιλίου και του σιδήρου ελευθερώνονται στο διάλυμα κατιόντα H^+ .

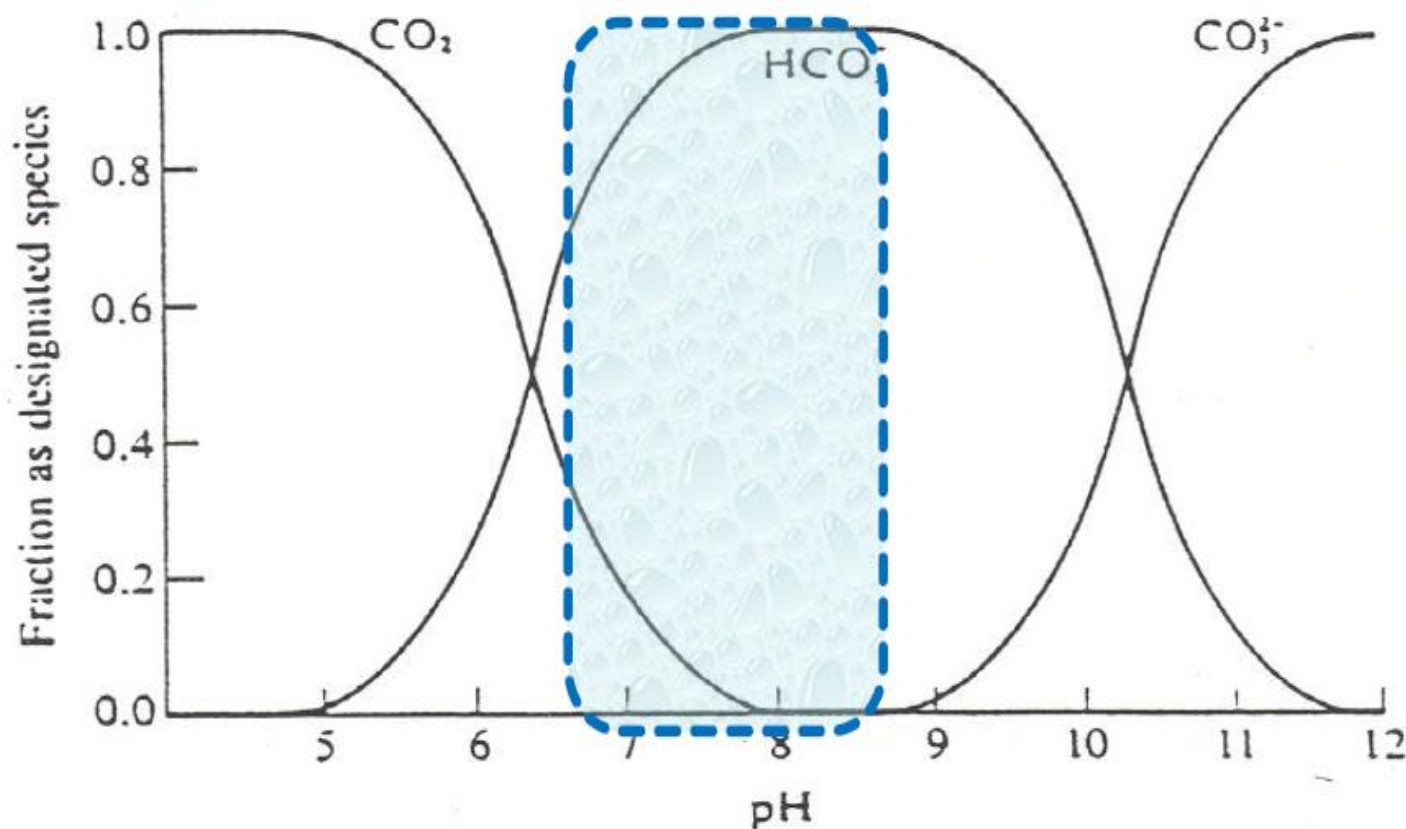
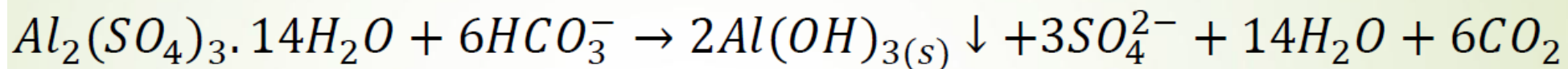


Τα κατιόντα H^+ αντιδρούν με τα HCO_3^- τα οποία υπάρχουν σε όλα τα φυσικά νερά και σχηματίζεται CO_2 .



Διάγραμμα κατανομής CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-} στο νερό

Δεδομένου ότι το υδατικό σύστημα περιέχει επαρκή ποσότητα αλκαλικότητας (στα φυσικά νερά η αλκαλικότητα έχει τη μορφή HCO_3^-), μέσα στο πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων υδρόλυσης, θα λάβει χώρα και ο σχηματισμός ιζήματος με τη μορφή υδροξειδίου του Al^{+3} ή του Fe^{+3} .



Στα φυσικά νερά
επικρατέστερη μορφή
είναι τα HCO_3^- ενώ στα πιο
όξινα επικρατεί το CO_2

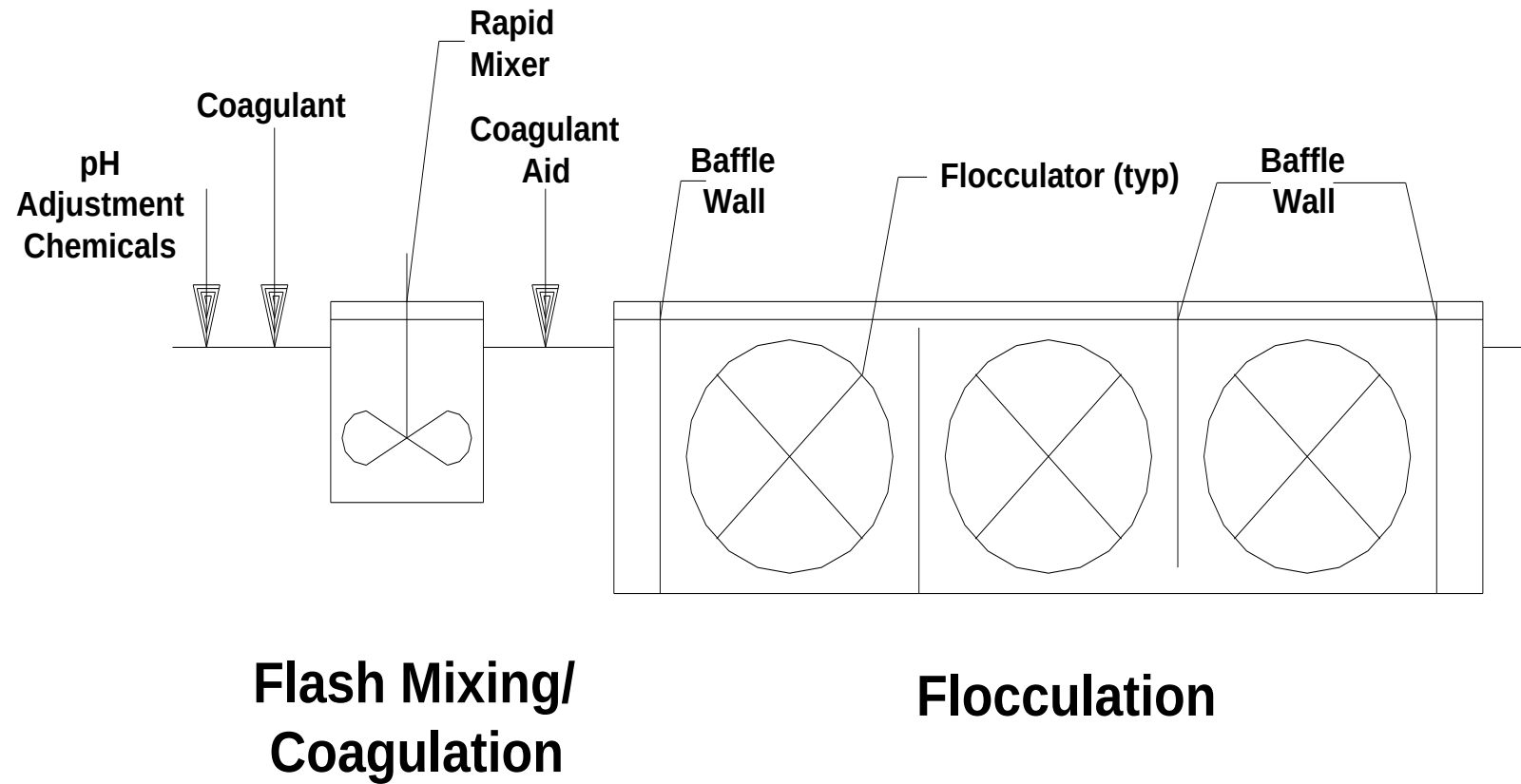


Διάγραμμα κατανομής CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-} στο νερό

Δεδομένου ότι το υδατικό σύστημα περιέχει επαρκή ποσότητα αλκαλικότητας (στα φυσικά νερά η αλκαλικότητα έχει τη μορφή HCO_3^-), μέσα στο πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων υδρόλυσης, θα λάβει χώρα και ο σχηματισμός ιζήματος με τη μορφή υδροξειδίου του Al^{+3} ή του Fe^{+3} .

- Εξαιτίας των πολλών ανταγωνιστικών αντιδράσεων και μηχανισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα κατά τη διεργασία της κροκίδωσης, η επιλογή του κατάλληλου κροκιδωτικού καθώς και της απαιτούμενης δόσης του δεν μπορεί να προβλεφθεί θεωρητικά, αλλά προσδιορίζεται πειραματικά
- Η κλασική πειραματική διαδικασία προσδιορισμού του είδους και της δόσης του κροκιδωτικού είναι το ονομαζόμενο « jar test »

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΟΣΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟΥ



- Τα jar tests είναι μια εργαστηριακή διαδικασία για τον προσδιορισμό του βέλτιστου pH και της βέλτιστης δόσης του κροκιδωτικού (coagulant)
- Προσομοιώνουν τις διεργασίες της κροκίδωσης και συσσωμάτωσης

Προσδιορισμός βέλτιστου pH

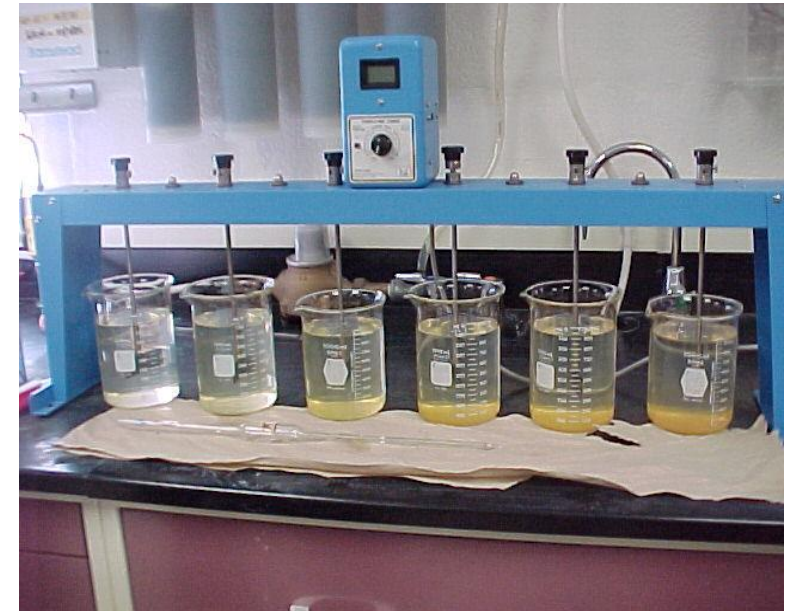
- Γεμίζουμε τα jars με δείγμα νερού (500 ή 1000 mL) – συνήθως 6 δοχεία
- Ρυθμίζουμε το pH των δοχείων καθώς αναδεύουμε με H_2SO_4 ή NaOH/lime (pH: 5.0; 5.5; 6.0; 6.5; 7.0; 7.5)
- Προσθέτουμε την ίδια δόση του επιλεγμένου κροκιδωτικού (alum ή σίδηρο) σε κάθε δοχείο (δόση κροκιδωτικού: 5 ή 10 mg/L)



Jar Test

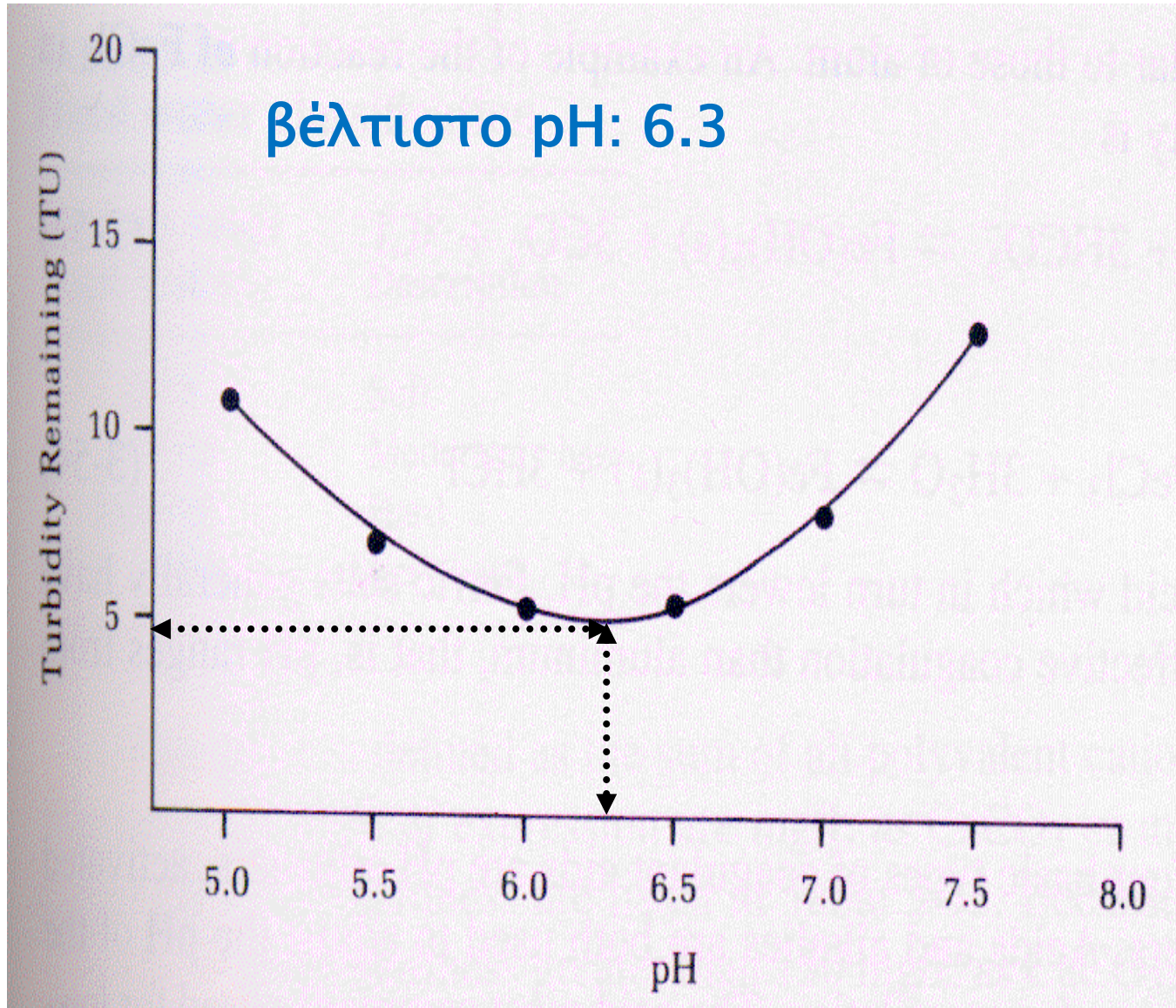
JAR TESTS -ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΕΛΤΙΣΤΟΥ pH

- ☐ Γρήγορη ανάμιξη κάθε δοχείου στα 100 έως 150 rpm για 1 λεπτό. Η γρήγορη ανάμιξη βοηθά στη διασπορά του κροκιδωτικού σε όλο το δοχείο
- ☐ Μείωση της ταχύτητας ανάδευσης σε 25 έως 30 rpm και συνέχιση της ανάδευσης για 15 έως 20 λεπτά
Η πιο αργή ταχύτητα ανάδευσης βοηθά στο σχηματισμό φλόκων ενισχύοντας τις συγκρούσεις των σωματιδίων, κάτι που οδηγεί σε μεγαλύτερους φλόκους
- ☐ Σταματά η ανάδευση και αφήνεται το δοχείο να καθιζάνει για 30 έως 45 λεπτά
- ☐ Μέτρηση της τελικής υπολειμματικής θολότητας σε κάθε δοχείο
- ☐ Δημιουργία διαγράμματος υπολειμματικής θολότητας και pH



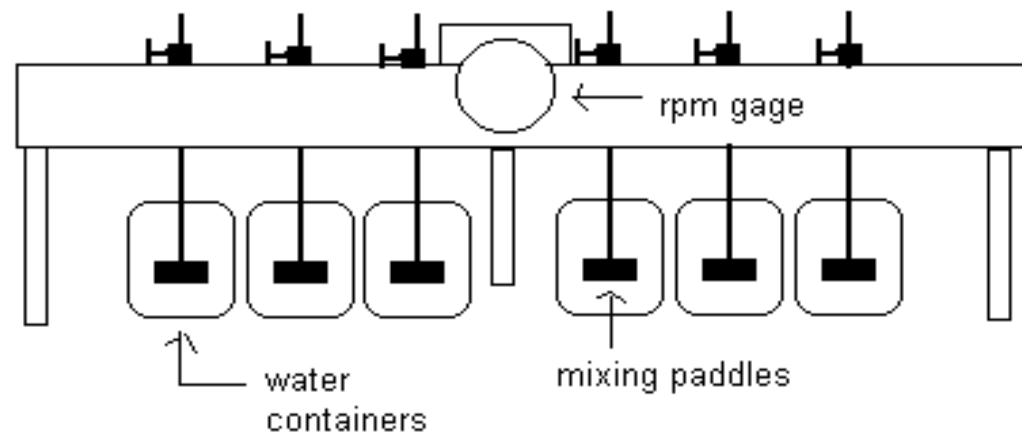
Jar Test set-up

JAR TESTS -ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΕΛΤΙΣΤΟΥ pH



ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΔΟΣΗ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟΥ

- ❑ Επανάληψη όλων των προηγούμενων βημάτων
- ❑ Αυτήν τη φορά, ρυθμίζουμε το pH σε όλα τα δοχεία στο βέλτιστο (6.3 όπως βρέθηκε στο πρώτο πείραμα), καθώς αναδεύουμε με χρήση H_2SO_4 ή $NaOH/lime$
- ❑ Προσθέτουμε διαφορετικές δόσεις του επιλεγμένου κροκιδωτικού (alum ή σίδηρος) σε κάθε δοχείο (δόση κροκιδωτικού: 5; 7; 10; 12; 15; 20 mg/L)
- ❑ **Ταχεία ανάδευση** σε κάθε δοχείο σε 100 ή 150 rpm για 1 λεπτό. Η ταχεία ανάδευση βοηθά στη διασπορά του κροκιδωτικού σε όλο το δοχείο
- ❑ Μείωση της ταχύτητας ανάδευσης σε 25 έως 30 rpm για 15 έως 20 λεπτά



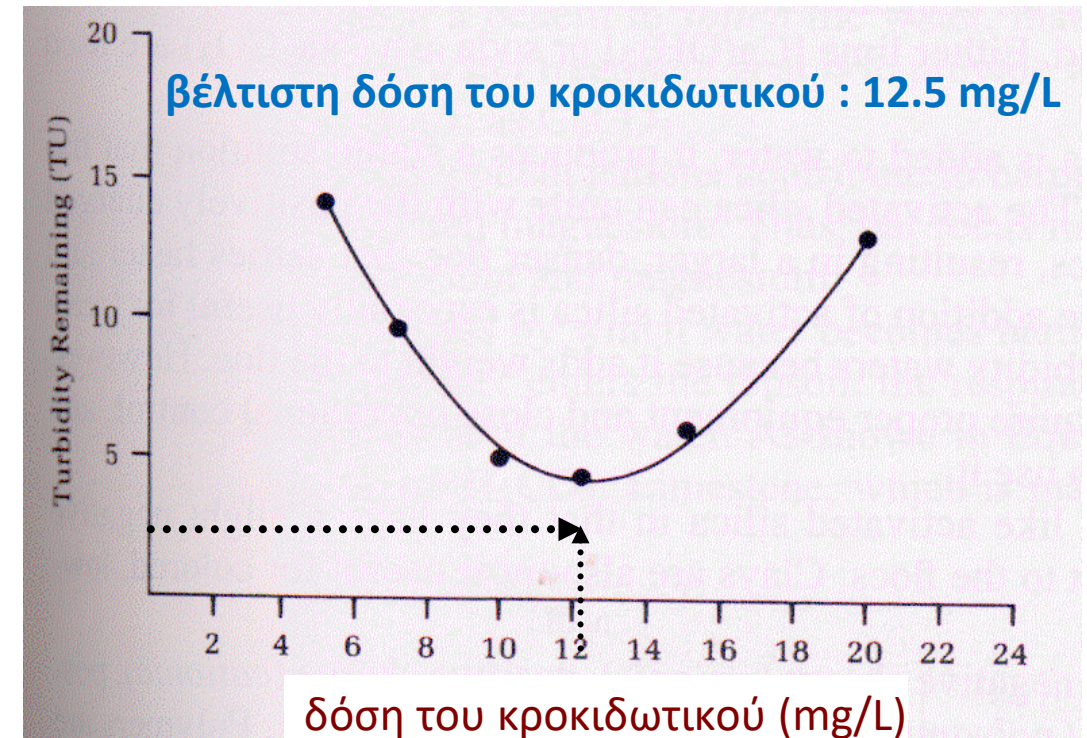
ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΔΟΣΗ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟΥ

- ❑ Σταματάμε την ανάδευση και αφήνουμε τους φλόκους να καθιζάνουν για 30-45 λεπτά
(Περίοδος ηρεμίας)
- ❑ Μετράμε την τελική υπολειμματική θολότητα σε κάθε δοχείο
- ❑ Φτιάχνουμε το διάγραμμα της υπολειμματικής θολότητας με τη δόση του κροκιδωτικού

Η δόση του κροκιδωτικού με τη χαμηλότερη υπολειμματική θολότητα θα είναι η βέλτιστη δόση του κροκιδωτικού

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

- **Θολότητα** (turbidity) ή απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (suspended solids removal)
- **Απομάκρυνση των φυσικών οργανικών ενώσεων του νερού** (natural organic matter, NOM) μέσω προσδιορισμού του **COD**
- **Χρώμα**
- **Υπολειμματική συγκέντρωση** του κροκιδωτικού
- **Όγκος παραγόμενης λάσπης**

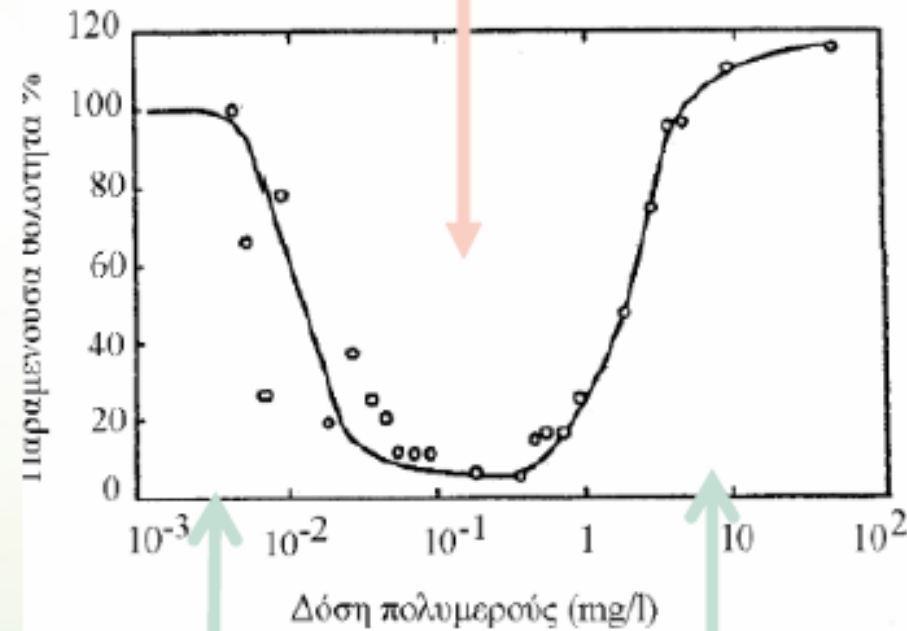


ΒΕΛΤΙΣΤΗ ΔΟΣΗ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟΥ

Η υπερδοσολογία οδηγεί σε επανασταθεροποίηση, επομένως η δόση του κροκιδωτικού μεταβάλλεται κατά τουλάχιστον 4 τάξεις μεγέθους.

Κροκίδωση ενός αιωρήματος 100 mg/L
καολινίτη ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) με ένα κατιονικό
πολυηλεκτρολύτησε pH 7.

- Βέλτιστη δόση πολυμερούς: 0,08 – 1 mg/L.



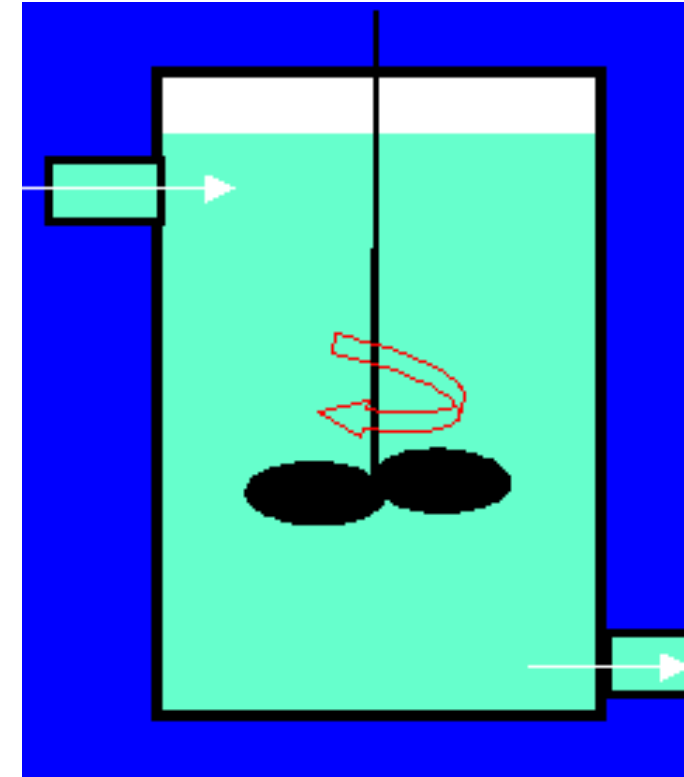
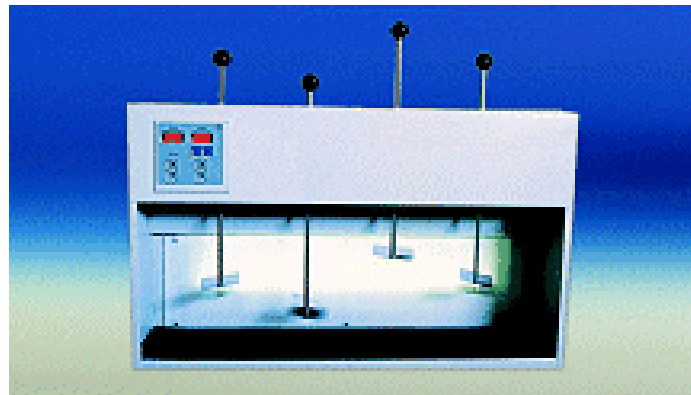
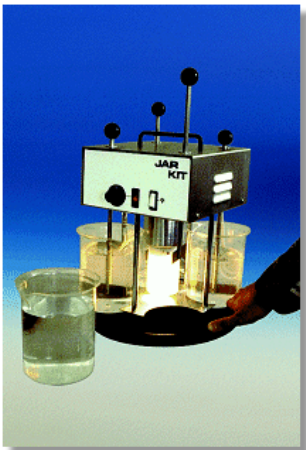
Μη αποτελεσματική κροκίδωση παρατηρείται σε χαμηλές και πολύ υψηλές δόσεις κροκιδωτικού

Αναδευτής (Mixer)

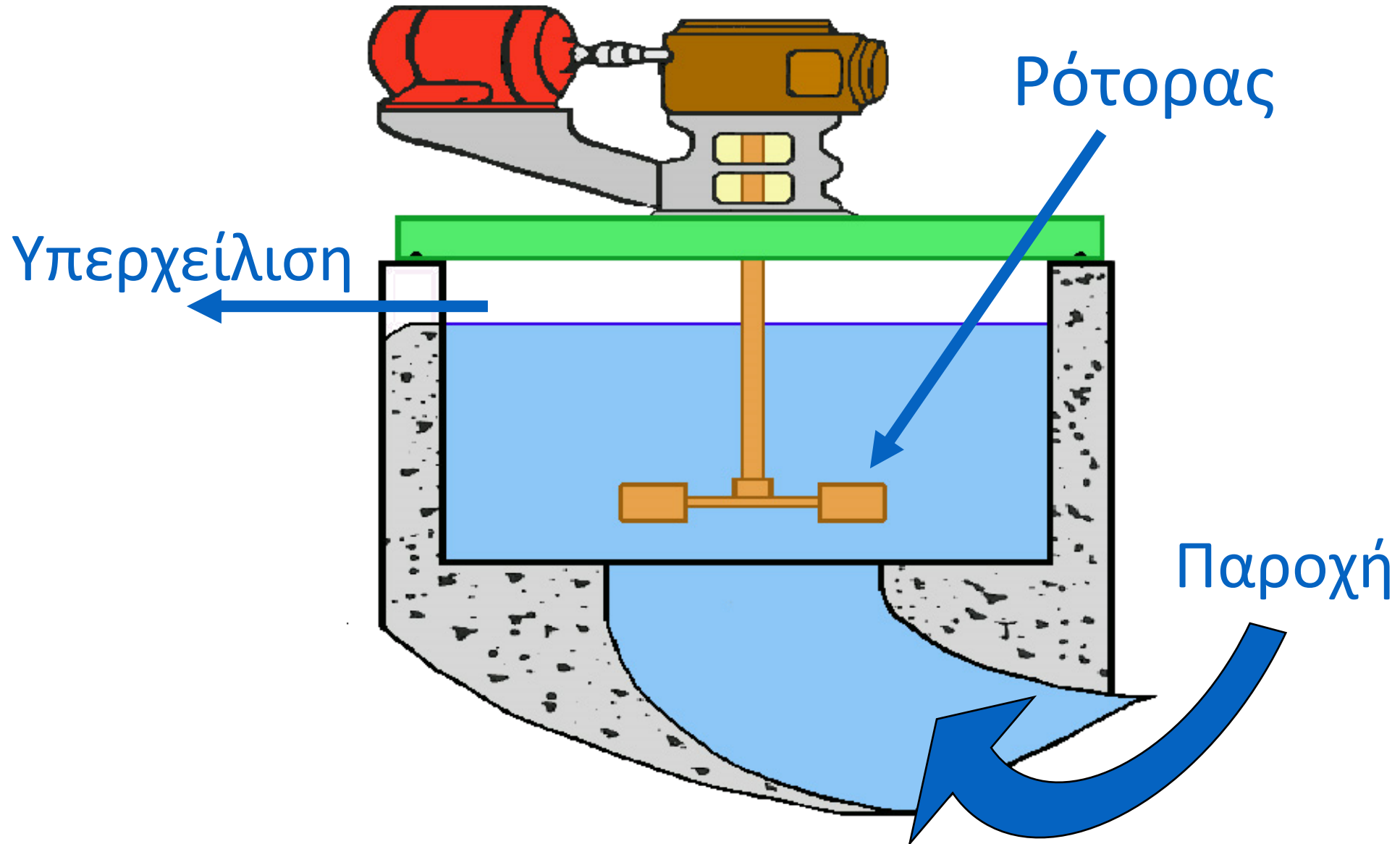
- πτερωτή κατακόρυφου άξονα

Δεξαμενή

- διάμετρος μέχρι και 3 μ
- ροή διαμέσου, από την επιφάνεια στον πυθμένα
- 30-60 δευτερόλεπτα χρόνος παραμονής



ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟΥ: ΓΡΗΓΟΡΗ ΑΝΑΜΙΞΗ



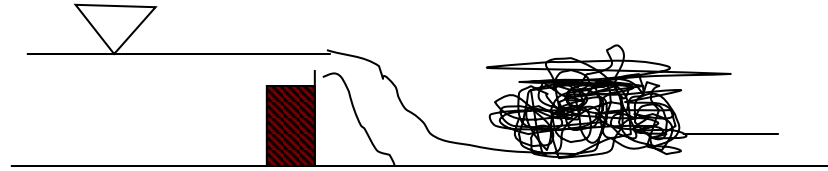
ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΟΥ: ΓΡΗΓΟΡΗ ΑΝΑΜΙΞΗ

ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΓΡΗΓΟΡΗΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ



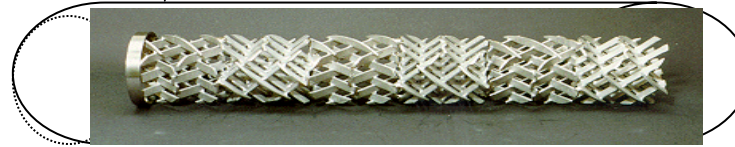
ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Υδραυλικό άλμα: δημιουργεί τυρβώδη ροή και έτσι βοηθά στην καλύτερη ανάμιξη

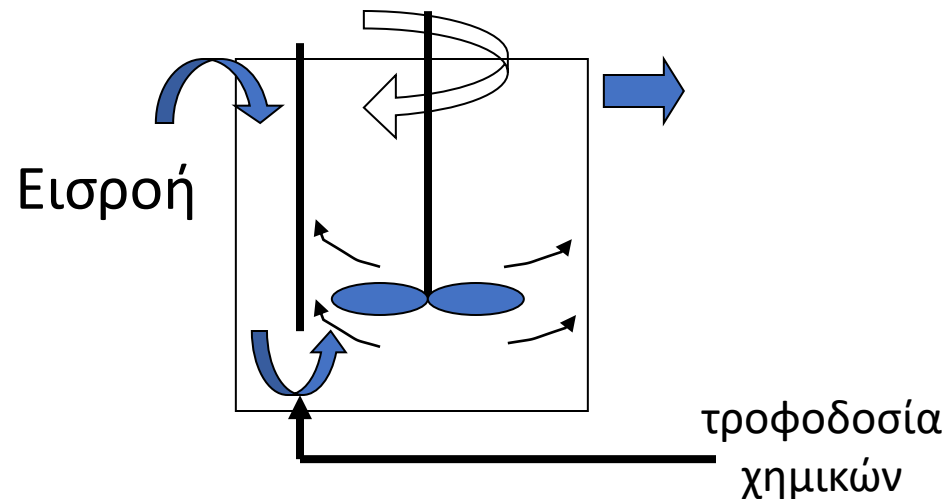


κροκιδωτικό

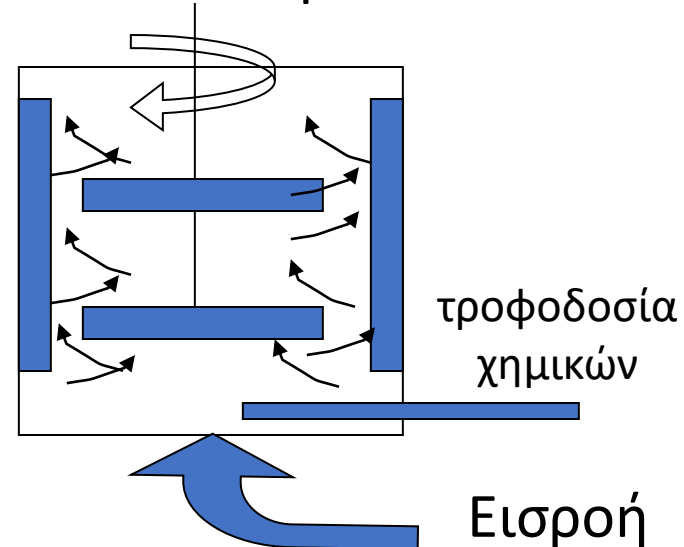
- *In-line flash mixing*



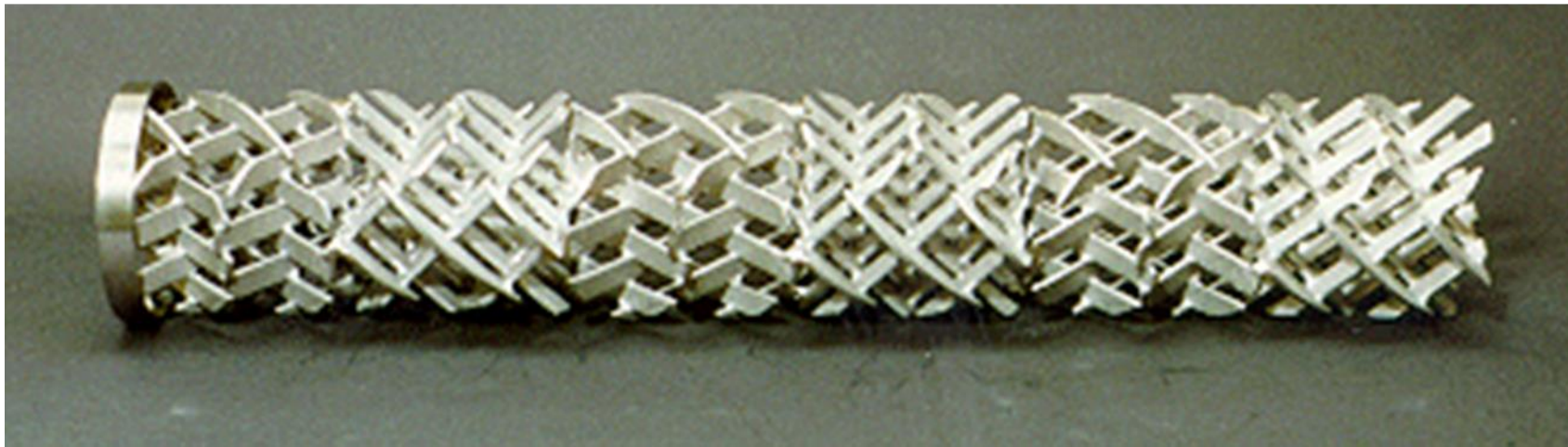
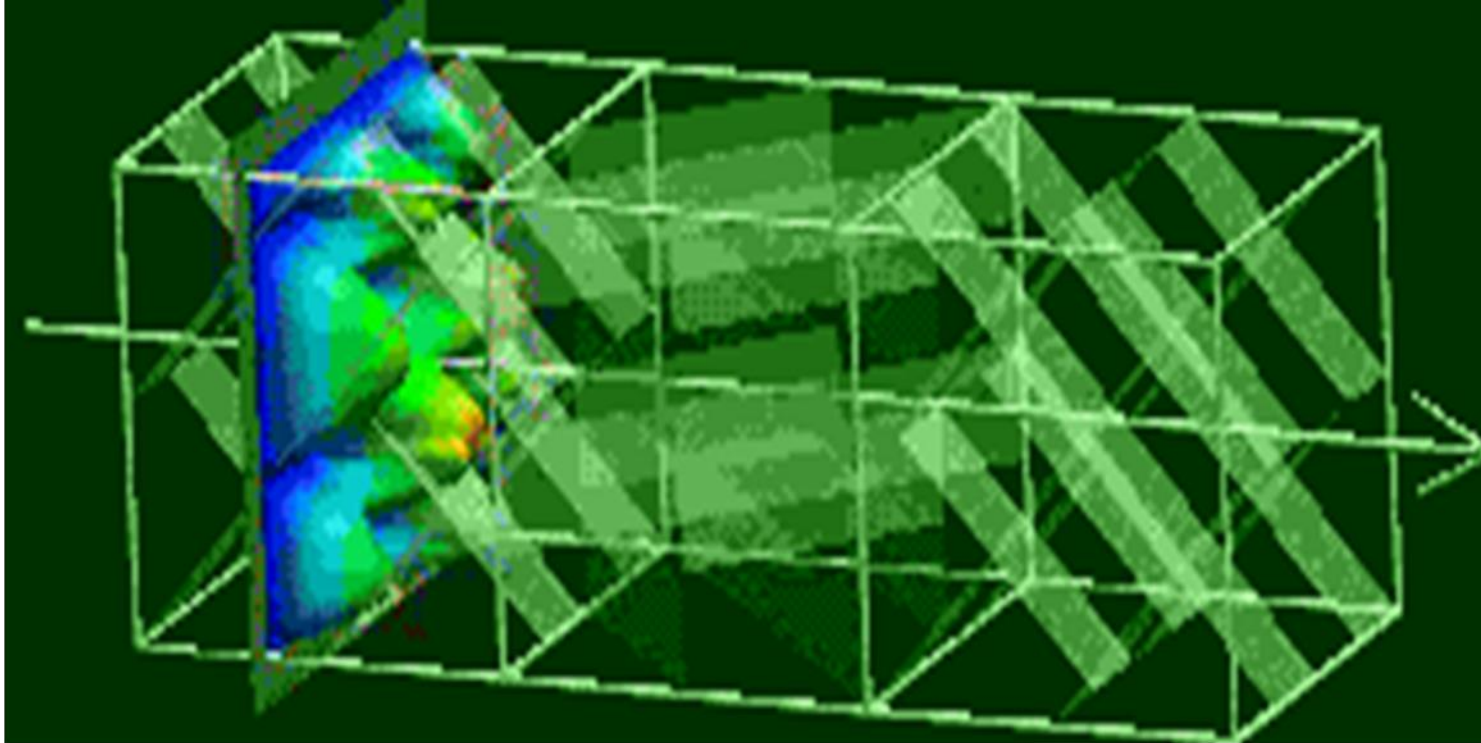
- Μηχανική ανάμιξη
Back mix impeller



flat-blade impeller



ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ



ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ



ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

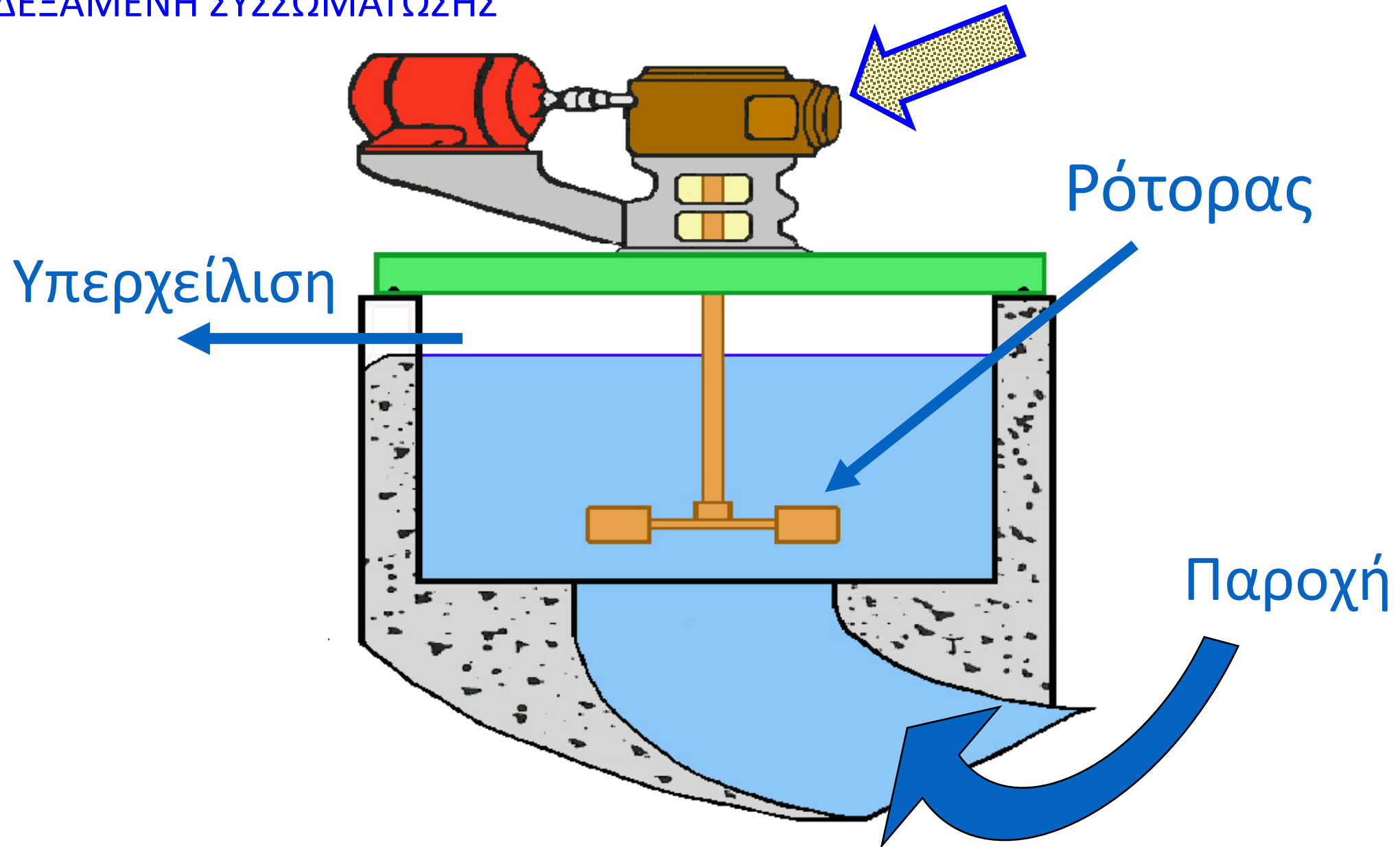


ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ



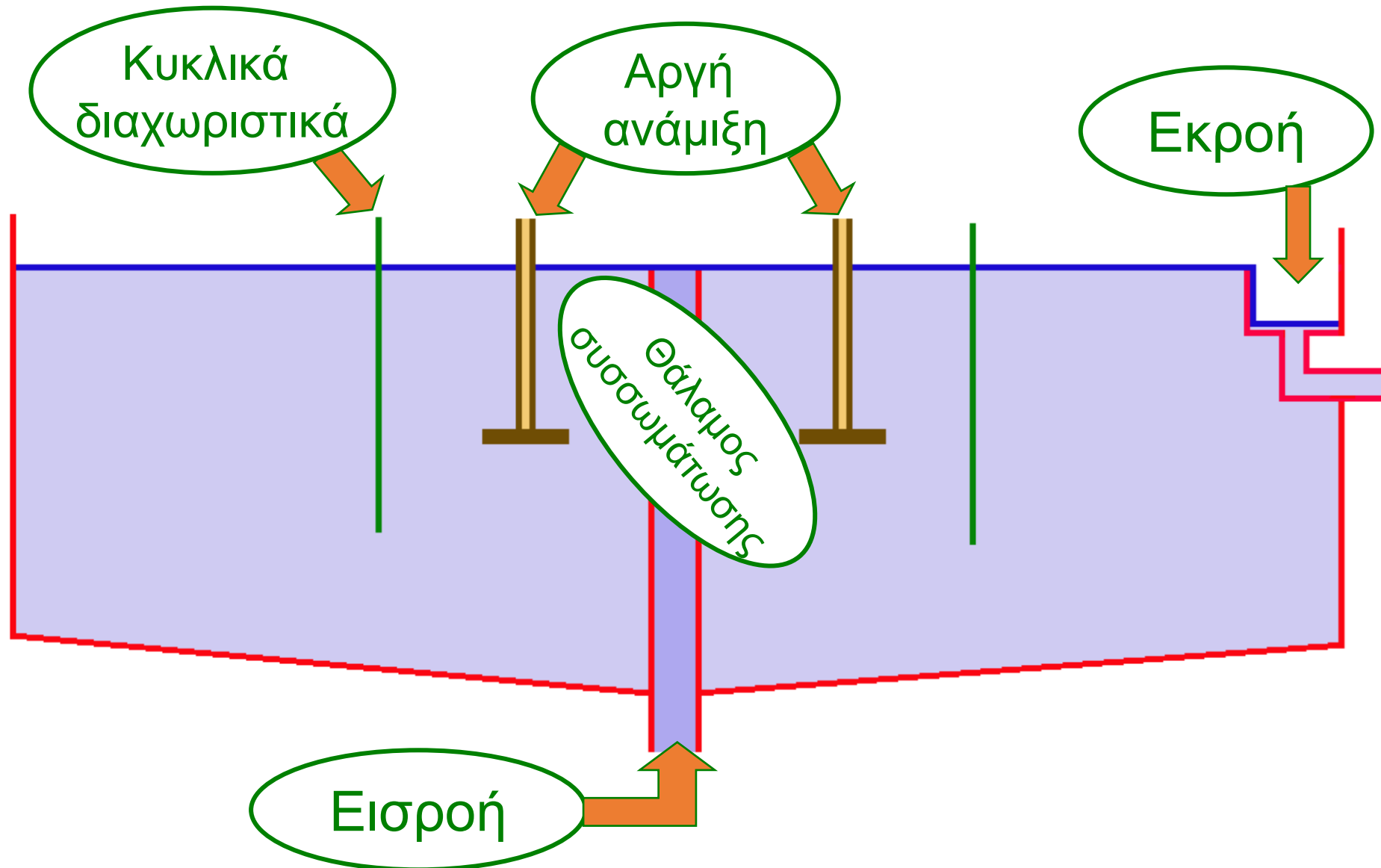
ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ



ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ



ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ & ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ



☐ Σχετική ισχύς κροκιδωτικού

$\text{Na}^+ = 1;$ $\text{Mg}^{2+} = 30$
 $\text{Al}^{3+} > 1000;$ $\text{Fe}^{3+} > 1000$

☐ Τυπικά κροκιδωτικά

Aluminum sulfate: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

Iron salt- Ferric sulfate: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Iron salt- Ferric chloride: Fe_2Cl_3

Polyaluminum chloride (PAC): $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$

Χημεία αργιλίου

Με προσθήκη alum, τι συμβαίνει στο pH του νερού?



1 mole alum καταναλώνει 6 moles διττανθρακικό (HCO_3^-)

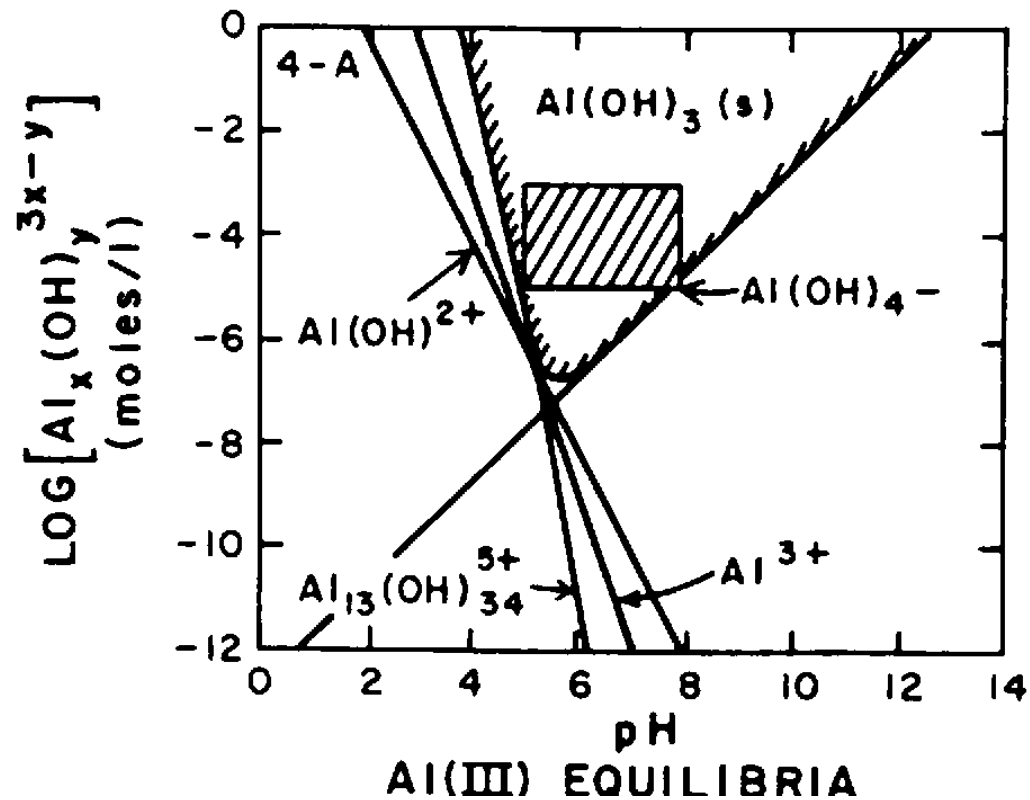


Εάν η αλκαλικότητα δεν είναι αρκετή, το pH θα μειωθεί σημαντικά

Μπορεί να χρειαστεί ασβέστης (Lime) ή ανθρακικό νάτριο (sodium carbonate) για την εξουδετέρωση του οξέος.

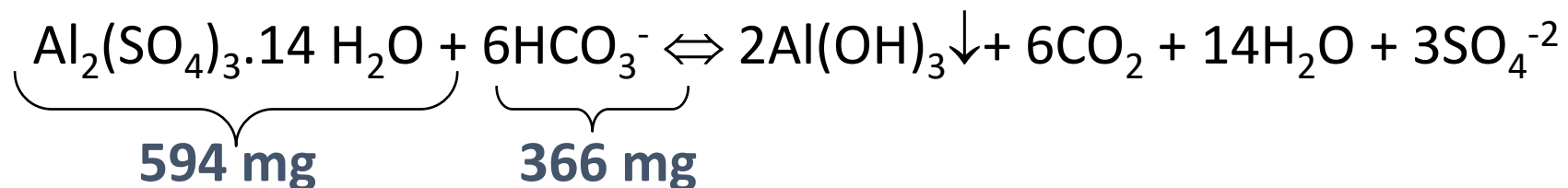
(βέλτιστο pH: 5.5 – 6.5)

Είδη Al^{3+} ως συνάρτηση του pH



Υπολογισμός αλκαλικότητας

Αν πρόκειται να προστεθούν 200 mg/L alum για την επίτευξη πλήρους κροκίδωσης, πόση αλκαλικότητα καταναλώνεται σε mg/L ως CaCO₃?



594 mg alum καταναλώνουν

366 mg HCO₃⁻

200 mg alum θα καταναλώσουν

(366/594) x 200 mg HCO₃⁻

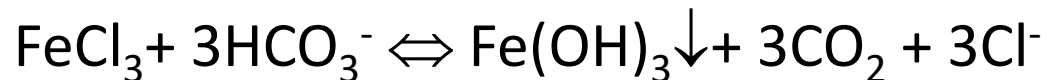
= 123 mg HCO₃⁻

Αλκαλικότητα σε mg/L ως CaCO₃

= 123 x (50/61)

= 101 mg/L ως CaCO₃

Χημεία σιδήρου



Με την προσθήκη άλατος σιδήρου, τι συμβαίνει στο pH του νερού;
(μεγαλύτερο εύρος pH: 4 – 9; καλύτερο εύρος pH 4.5 – 5.5)

1 mole FeCl_3 καταναλώνει 3 moles of διττανθρακικό (HCO_3^-)

Εάν η αλκαλικότητα δεν είναι αρκετή, το pH θα μειωθεί σημαντικά λόγω σχηματισμού υδροχλωρικού οξέος.

Μπορεί να χρειαστεί ασβέστης (Lime) ή ανθρακικό νάτριο για την εξουδετέρωση του οξέος. Ο ασβέστης είναι το φθηνότερο.

Αν προστεθούν 200 mg/L χλωριούχου σιδήρου για κροκίδωση, πόση αλκαλικότητα καταναλώνεται σε mg/L ως CaCO_3 ?

Είδη Fe ως συνάρτηση του pH

