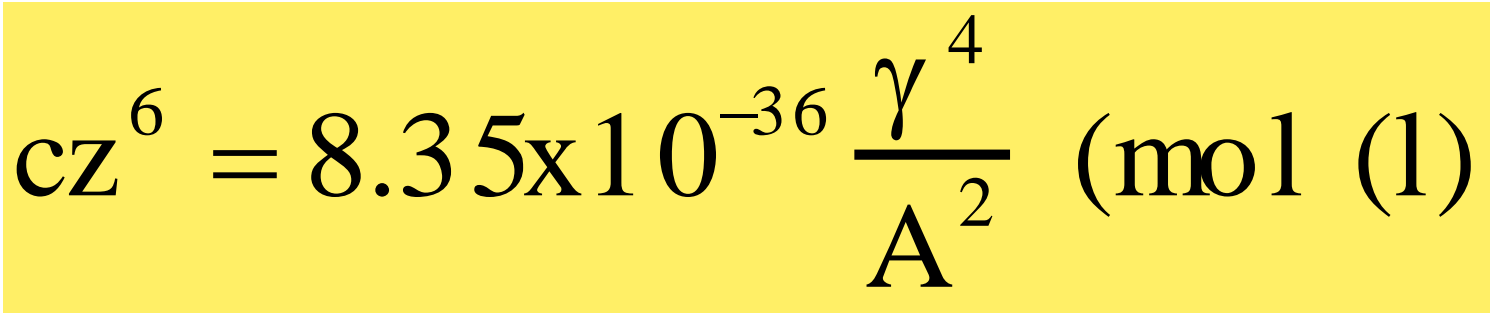




CHM_E_B6 (και GCHM_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2023-24
Μάθημα 11ο


$$cZ^6 = 8.35 \times 10^{-36} \frac{\gamma^4}{A^2} \text{ (mol (1))}$$

όταν το A είναι σε Joules.



Κανόνας Schultze-Hardy



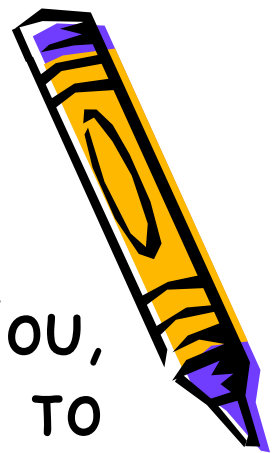
Για ψηλές τιμές του δυναμικού επιφανείας (γ_1) και $A=2 \times 10^{-19}$ J, τότε $C=200$ mM για $z=1$.

Αυτό είναι ένα λογικό συμπέρασμα. Για σθένος $z=1, 2$ και 3 οι λόγοι των συγκεντρώσεων συσσωματώσεως είναι:

$$\frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{6^4} : \frac{1}{729} \approx 100 : 1.6 : 0.14$$



■ Η ισχυρή αυτή επίδραση του φορτίου, γνωστή από το 1880 είναι γνωστή με το όνομα **κανόνας Schultze-Hardy**. Στις εξισώσεις, η επίδραση του z^+ είναι η ίδια με του z^- . Αν όμως το δυναμικό της επιφάνειας είναι μεγάλο, το σθένος του ιόντος του αυτού φορτίου είναι άνευ σημασίας. **Μόνο το σθένος του συμπληρωματικού ιόντος είναι σημαντικό.**

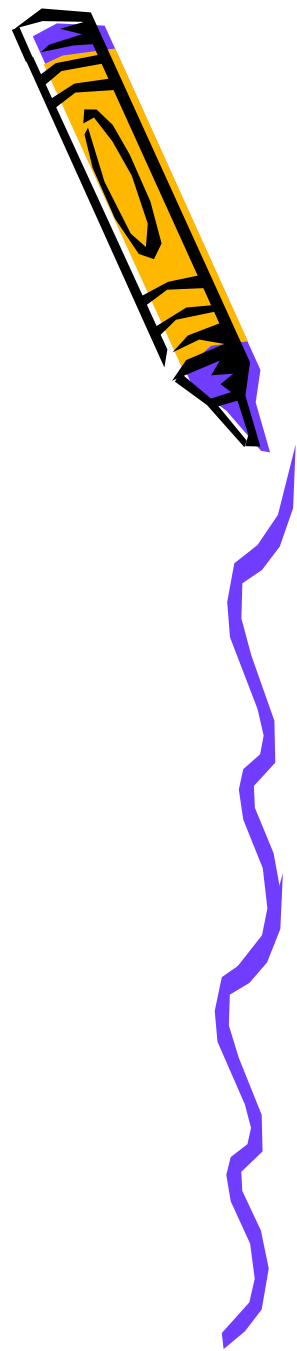


Οι δύο πίνακες που ακολουθούν έχουν υπολογισθεί από την λεγόμενη **σειρά συσσωματώσεως** στην οποία γεμίζουμε με αιώρημα μια σειρά δοκιμαστικών σωλήνων με διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και παρατηρούμε την εξέλιξη του αιωρήματος με τον χρόνο.



Συγκεντρώσεις συσσωμάτωσης As_2S_3

	mM
LiCl	58
NaCl	51
KCl	49.5
KNO ₃	50
1/ 2 K ₂ SO ₄	65.5
HCl	71
1/ 2H ₂ SO ₄	30
Χλωριούχος μορφίνη	0.42
Φουξίνη	0.11
MgCl ₂	0.72
MgSO ₄	0.81
CaCl ₂	0.65
SrCl ₂	0.63
BaCl ₂	0.69
ZnCl ₂	0.68
(UO ₂)(NO ₃) ₂	0.64
Θειϊκή κινίνη	0.24
Νιτρικά βενζιδίνη	0.09
AlCl ₃	0.093
Al(NO ₃) ₃	0.095
1/ 2Al ₂ (SO ₄) ₃	0.096
Ce(NO ₃) ₃	0.080



Πίνακας II. Συγκεντρώσεις συσσωμάτωσης $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Μονοσθενή

Μονοσθενή Αλατα Συγκ. Συσσωμ.
m mol/ l

NaCl	9.25
KCl	9.0
1/ 2 BaCl₂	9.65
KBr	12.50
KI	16.0
KNO₃	12.0
HCl	>400
1/ 2 Ba(OH)₂	0.42

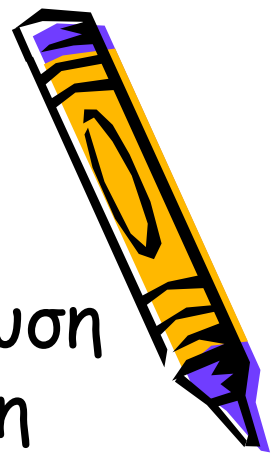
Δισθενή


Αλατα Συγκ. Συσσωμ.
m mol/ l

K₂SO₄	0.0205
Tl₂SO₄	0.22
MgSO₄	0.22
K₂Cr₂O₇	0.195
H₂SO₄	~0.50



- Τα οξέα έχουν κάπως χαμηλή συγκέντρωση συσσωμάτωσης επειδή προκαλούν μείωση των ιόντων S^{2-} τα οποία είναι ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό.
- Ανάλογο, αλλά πιά έντονο φαινόμενο έχουμε στην περίπτωση που σαν παράγοντες συσσωματώσεως χρησιμοποιούνται **ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό**





Η συμπεριφορά αυτή είναι γενική για όλα τα πραγματικά λυοφοβικά κολλοειδή.

Επαληθεύεται δε και η **μεγάλη επίδραση της διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon(\epsilon^3)$**

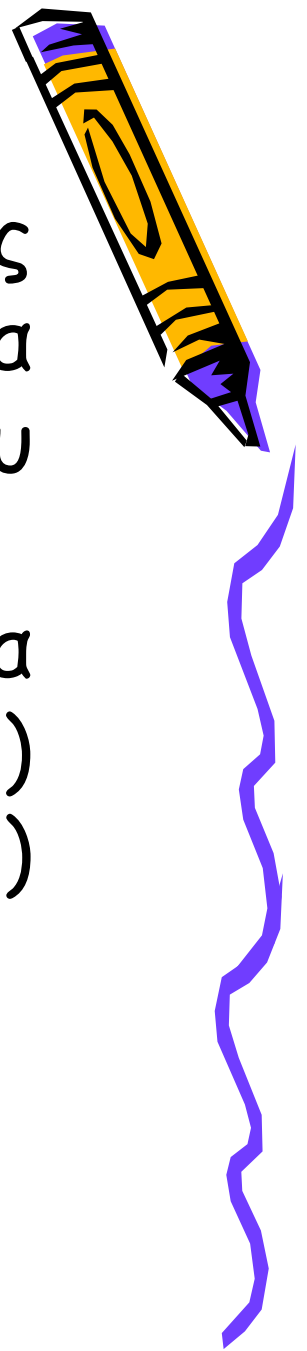


Η συγκέντρωση του αιωρήματος δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, εκτός της περιπτώσεως κατά την οποία είναι τόσο μεγάλη που η προσρόφηση (ή ιοντοανταλλαγή) των συμπληρωματικών ιόντων γίνεται σημαντική.

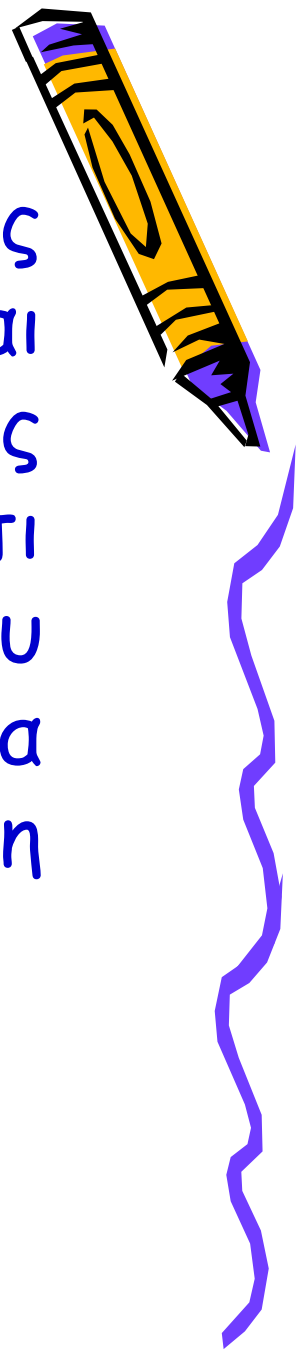


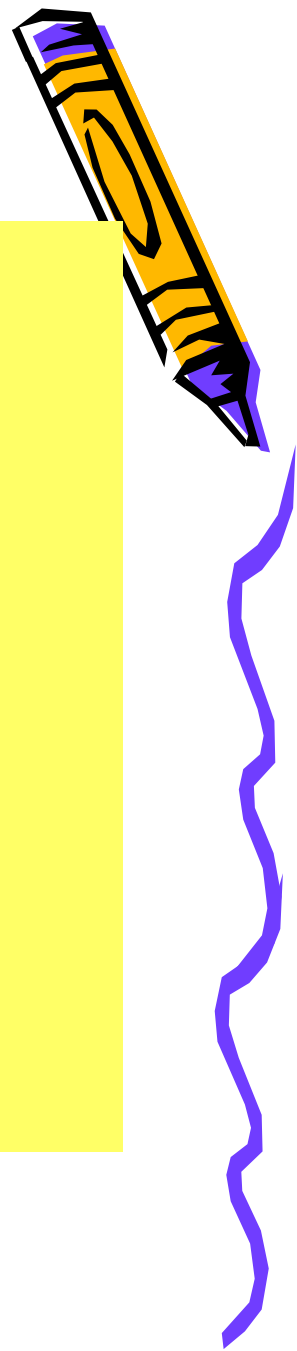
Υπάρχουν όμως και αρκετές
εξαιρέσεις που θα πρέπει να
συζητηθούν και διευκρινίσεις που
πρέπει να γίνουν

Η θεωρία αυτή ανεπτύχθη ανεξάρτητα
από τους **D**erjaguin & **L**andau (Ρωσία)
και **V**erney και **O**verbeek (Ολλανδία)
και είναι γνωστή σαν **Θεωρία DLVO**

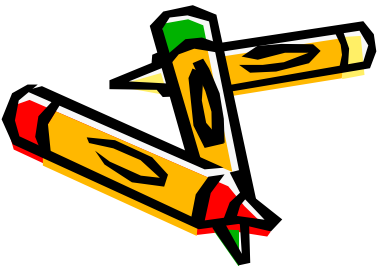


Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η συγκέντρωση συσσωμάτωσης είναι πολύ μικρότερη και άρα η ισχύς συσσωμάτωσης μεγαλύτερη) από ότι αντιστοιχεί στο σθένος του συμπληρωματικού ιόντος. Για παράδειγμα, για την συσσωμάτωση του As_2S_3 έχουμε:

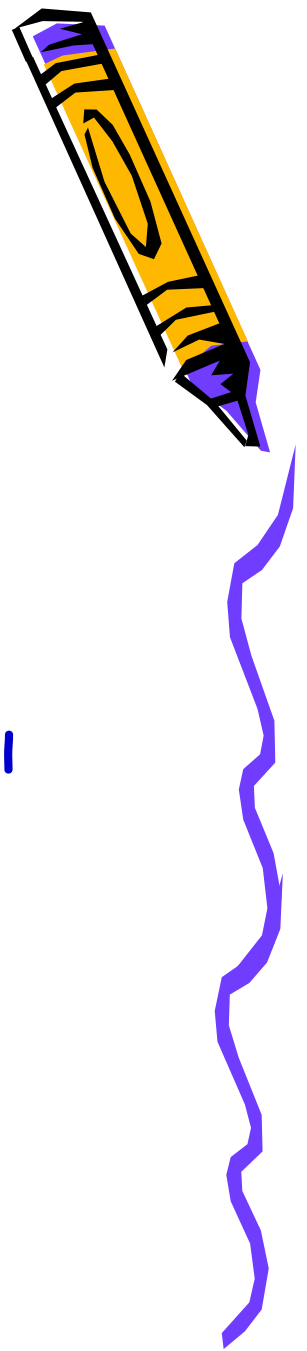




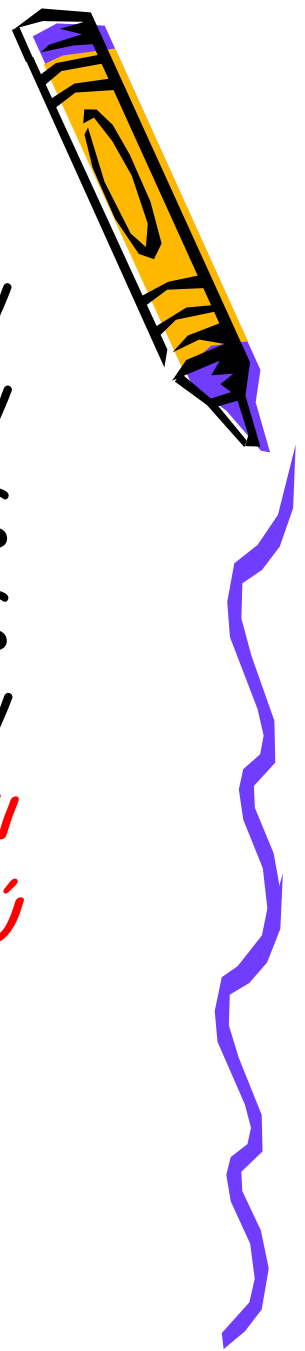
• Συνήθεις 1-1 ηλεκτρολύτες	55 mM
• HCl, λοιπά οξέα	30 mM
• Υδροχλωρική μορφίνη	0.42 mM
• Νέα φουξίνη	0.11 mM
• Συνήθεις 2-2 ηλ/ τες	0.7 mM
• Θεϊϊκή κινίνη	0.24 mM
• Νιτρική βενζιδίνη	0.09 mM*
• 3 & 4 σθενή κατιόντα	0.09 mM*



Το γεγονός ότι τα πλέον ισχυρά
συσσωματωτικά συμπληρωματικά
ιόντα (συνήθως οργανικά) έχουν για
το αιώρημα του As_2S_3 συγκέντρωση
συσσωματώσεως 0.1 mM, δείχνει ότι
το επιφανειακό φορτίο αντιστοιχεί
στην συγκέντρωση αυτή

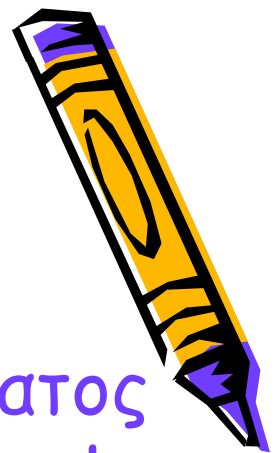


Η επίδραση της συσσωμάτωσης των παραπάνω συμπληρωματικών ιόντων δεν είναι αποτέλεσμα της συμπίεσης της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας αλλά μάλλον οφείλεται στην *προσρόφηση και εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου*



Η συσσωμάτωση θετικά φορτισμένων αιωρήματος Fe_2O_3 με NaOH δίνει την λεγόμενη "ανώμαλη σειρά" όπως φαίνεται στο σχήμα της διαφάνειας που ακολουθεί. Μια πρώτη συσσωμάτωση συμβαίνει για $C_{\text{NaOH}} = 0.44 \text{ mM}$.

Προσθέτοντας περισσότερο NaOH το (τώρα) αρνητικό φορτισμένο αιώρημα γίνεται σταθερό σε $C = 100 \text{ mM}$.



Αιώρημα Fe_2O_3



Συγκέντρωση

Περιοχές συσσωμάτωσης αιωρήματος. Αναστροφή φορτίου



Παραδείγματα

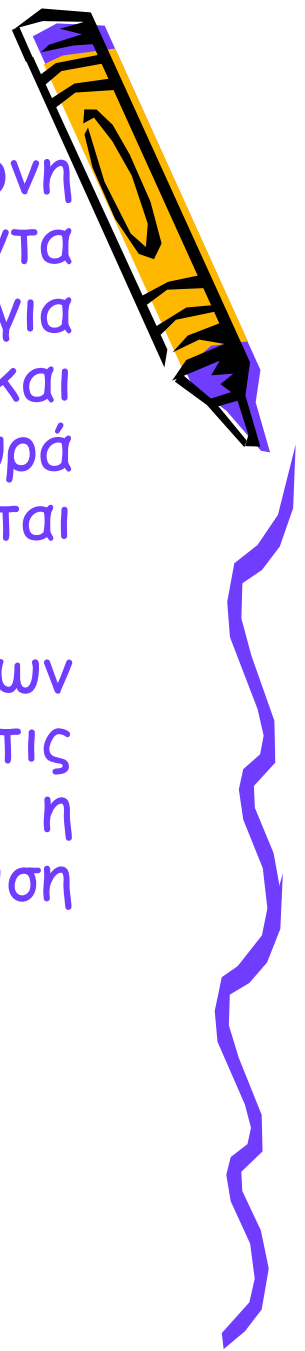
Αρνητικά φορτισμένο αιώρημα AgI συσσωματώνεται γρήγορα με την προσθήκη $AgNO_3$ που προκαλεί μείωση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας ή και μηδενίζει το φορτίο του.

Προσθέτοντας ξαφνικά μεγαλύτερη ποσότητα $AgNO_3$, το αιώρημα θα παραμείνει σταθερό αλλά τα σωματίδια θα είναι τώρα θετικά φορτισμένα.



Ανώμαλες σειρές δίνουν επίσης και ιόντα με έντονη συσσωματωτική ικανότητα (που όμως δεν είναι ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό). Αυτό συμβαίνει για παράδειγμα με αρνητικά φορτισμένα αιωρήματα και ιόντα Al^{3+} και Th^{4+} , τα οποία προσροφούνται ισχυρά (δηλαδή τα προϊόντα υδρολύσεώς τους προσροφούνται επίσης).

Πάντως, σε όλες τις περιπτώσεις των ανωμάτων σειρών υπεισέρχεται η **αναστροφή του φορτίου**. Στις περιπτώσεις αυτές επίσης, βρίσκεται ότι η συγκέντρωση συσσωματώσεως είναι κατά προσέγγιση ανάλογη της συγκεντρώσεως του αιωρήματος:





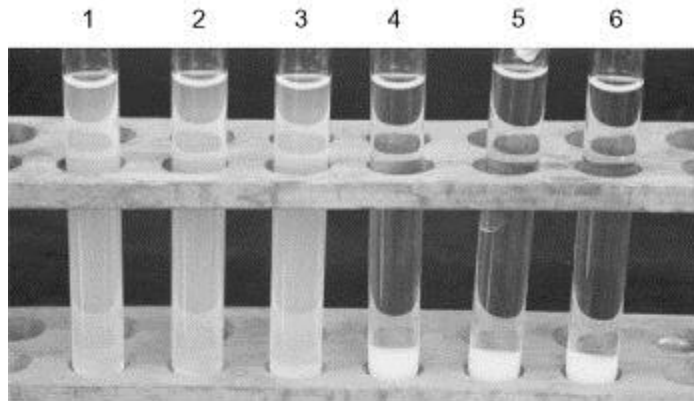
Συγκέντρωση συσσωμάτωσης = $c + a \times \{\text{συγκέντρωση αιωρήματος}\}$

- ο πρώτος όρος c δίνει την συγκέντρωση συσσωμάτωσης
- ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στην ποσότητα των ιόντων αντιθέτου φορτίου τα οποία εντοπίζονται στα σωματίδια με ιοντοανταλλαγή στην ηλεκτρική του διπλοστιβάδα.
- Το γεγονός πάντως ότι μερικές φορές χρειάζονται πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ισχυρά προσροφημένων ιόντων προκειμένου να γίνει συσσωμάτωση έχει πολύ μεγάλη πρακτική σημασία.

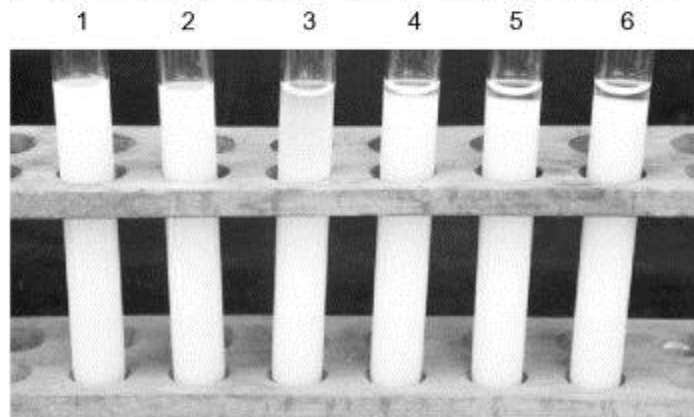




A Palygorskite, Florida (PF1-1), 0.066% (w/v) suspensions



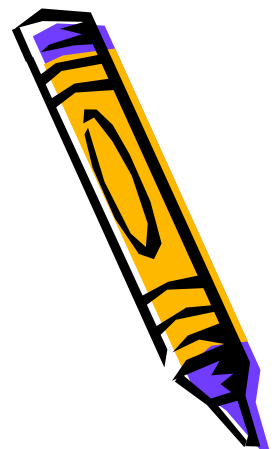
B Palygorskite, Florida (PF1-1), 0.666% (w/v) suspensions



Δοκιμή συσσωμάτωσης για αιωρήματα Παλυγοροσκίτη από τη Florida μετά την παραμονή επί 24 h σε ηρεμία και επίδραση της συγκέντρωσης του αιωρήματος στην κατακάθιση των πηλών. (A) συγκέντρωση 0.066% και (B) 0.666%. Συγκεντρώσεις NaCl : (1) 0, (2) 0.3, (3) 1.7, (4) 3.3, (5) 6.7, (6) 8.3 cmole/L.



Συσκευή μετρήσεων σταθερότητας αιωρημάτων



6 June 2024

Αιωρήματα Γαλακτώματα/Χημεία
Κολλοειδών Συστημάτων

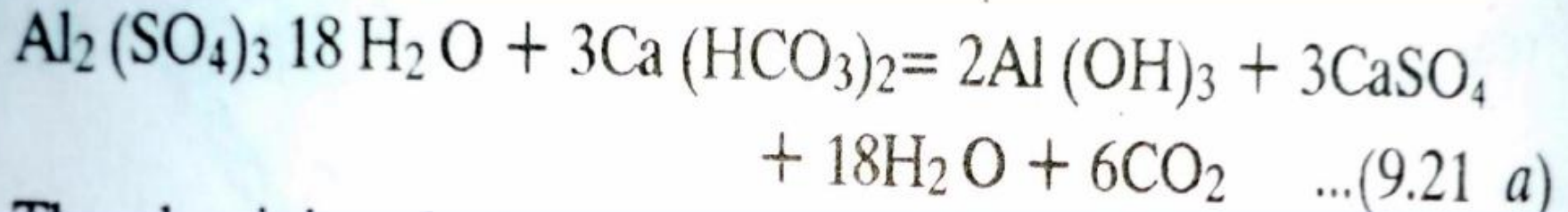
Coagulants

- Mainly aluminum and iron salts
 1. Aluminum sulfate
 2. Chlorinated copperas $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 3. Ferrous sulfate and lime
 4. Magnesium carbonate and lime
 5. Sodium Aluminate
- Aluminum salts are cheaper but iron salts are more effective over wider pH range

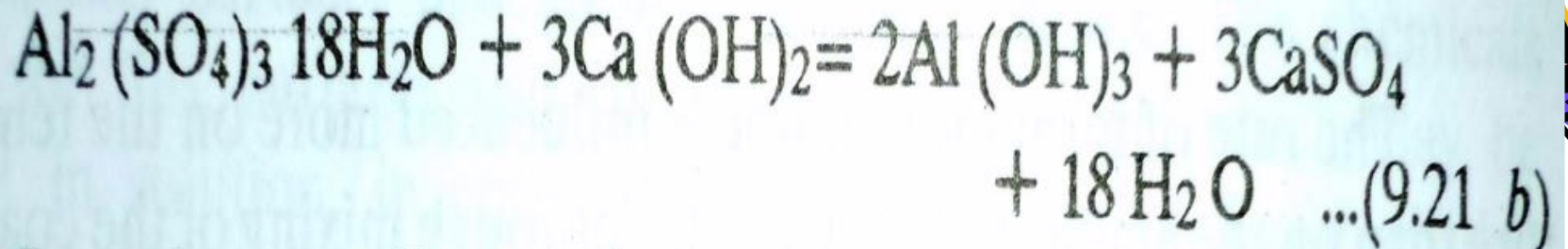
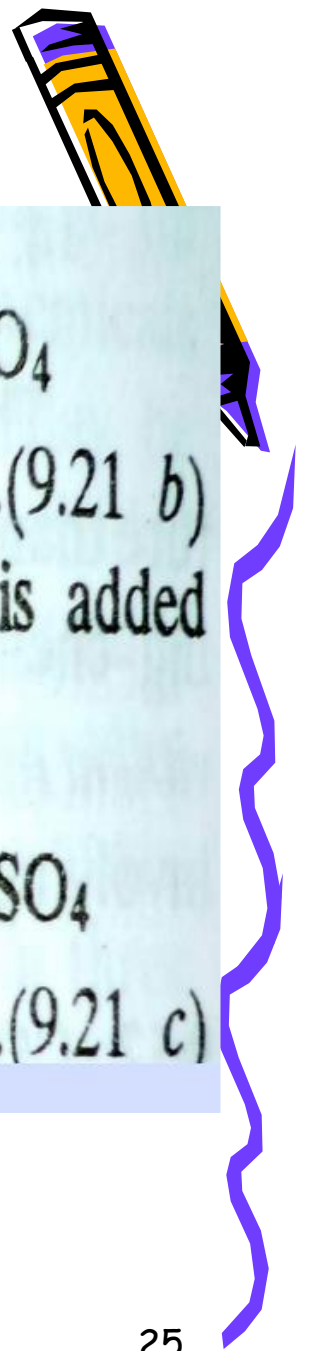


1. Aluminum Sulfate or Alum

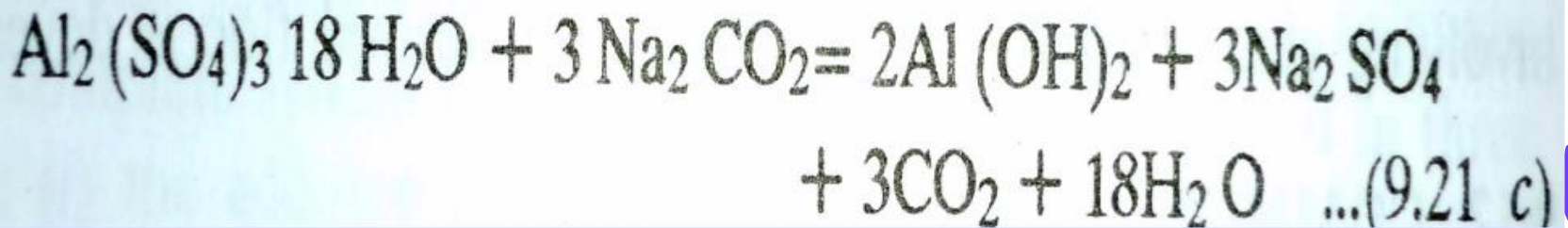
- To produce the hydroxide floc, enough alkalinity should present in the water



- If alkalinity is not enough, then it should be added. Usually hydrated lime is used for that purpose (***optimum pH is 6.5 – 8.5***)



Sometimes, sodium carbonate, known as *soda ash*, is added to form alkalinity. The resulting reaction is :





- Under normal circumstances Dose of Alum varies from 10 to 30 mg/lit of water.

Advantages

1. Alum reduces taste and odour
2. Cheap
3. Easily available
4. Soluble in water

Disadvantages

1. Difficult to dewater the sludge

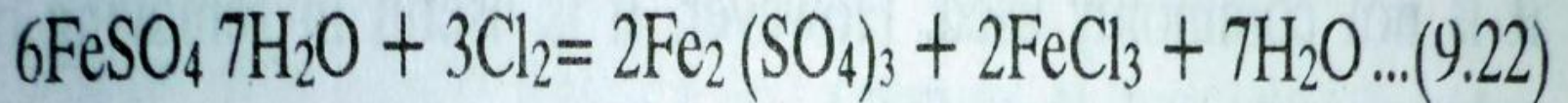




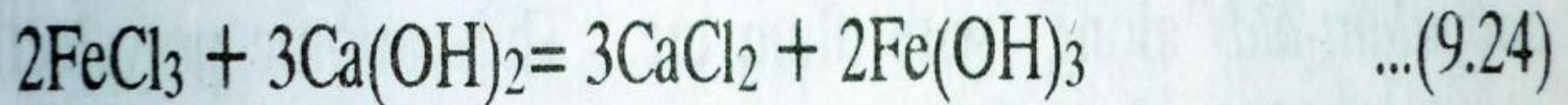
2. Ferrous Sulfate (Chlorinated Copperas)

- The optimum pH range is 3.5 to 6.5
- At higher pH i.e. 9.5 it removes manganese
- More expensive than alum
- Effective in colour removal.
- Low solubility in water





The ferric sulphate and ferric chloride, produced instantaneously, are called *chlorinated copperas*. Both of these are immediately available for the formation of ferric hydroxide floc; the resulting reactions are :

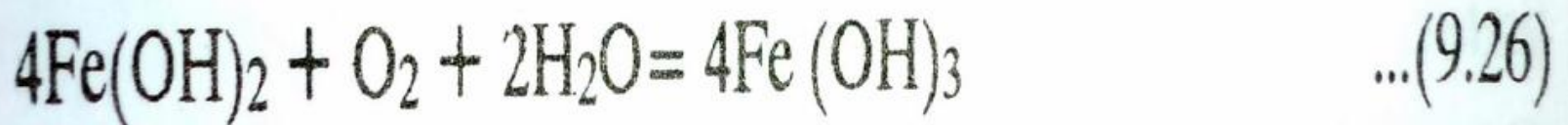


3. Ferrous Sulfate and lime

- Ferrous sulphate can react with natural calcium bicarbonate alkalinity in water, but its slow process.
- Hence Lime is added in water.
- Ferric hydroxide is gelatinous floc, which is heavier than floc formed by alum.
- Optimum pH range is below 7



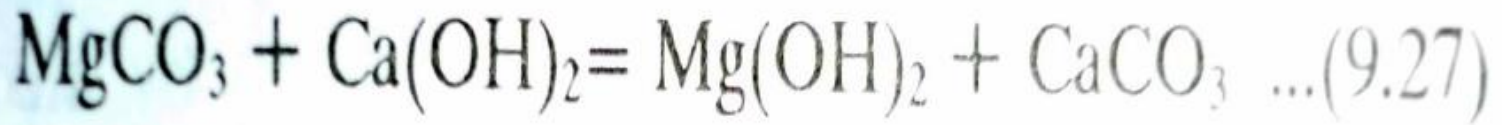
The ferrous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$ thus formed, though an efficient floc, is soon oxidized by dissolved oxygen in water, and ferric hydroxide is formed :





4. *Magnesium carbonate and lime*

When magnesium carbonate and lime are dissolved in water, magnesium hydroxide and calcium carbonate are formed as



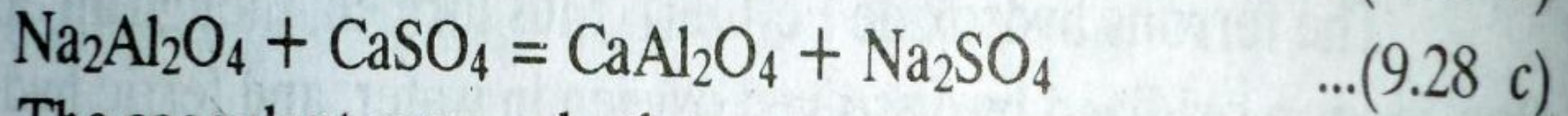
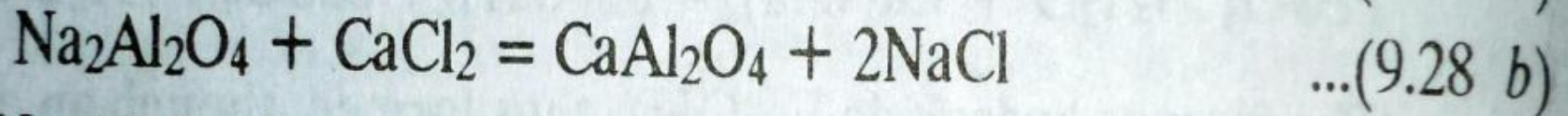
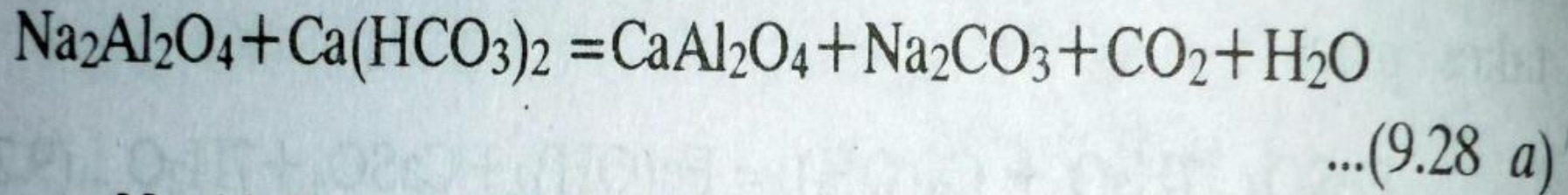
Byproducts of above reaction forms soluble sludge, so not commonly used



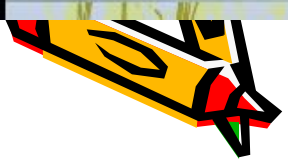


5. Sodium Aluminate

Sodium aluminate $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ is alkaline in reaction and is used very much less often than alum because of its cost. It reacts with the salts of calcium and magnesium, as under :

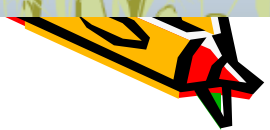


The coagulant remove both temporary and permanent hardness, and is effective for a pH range of 6 to 8.50 naturally available in water.



Comparison of Alum and Iron salt

1. Iron salts forms heavy floc as compared to alum, hence more Solids are removed
2. time of reaction and floc formation is less for iron salts, hence 't' reduces.
3. Iron salts can work efficiently over wider pH range
4. Iron salts can remove taste and odour.
5. Less mud ball formation as compared to alum



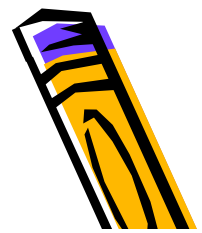
6. Under some cases iron salts are more economical.
7. Iron salts cause staining and promotes growth of iron bacteria.
8. Iron salts make water more corrosive as compared to alum
9. Handling of iron salts requires skill.
10. More CO_2 is formed so water becomes corrosive.
11. Alum Coagulation may not be proper if K or Na are present in water

Coagulant Aids

- Are used to produce quick-forming, dense and rapid-settling flocs
 - Polyelectrolytes
 - pH adjustment
 - Alkalinity addition
 - Turbidity addition



Η επίδραση προσθέτων στη σταθερότητα των αιωρημάτων



Η προσθήκη υδρόφιλων ενώσεων (sol) δυνατόν να βελτιώσουν την σταθερότητα αιωρημάτων λόγω προσρόφησης στα αιωρούμενα σωματίδια

Προστασία κολλοειδών

Η προσρόφηση μπορεί να προκαλέσει αύξηση των ηλεκτροστατικών απώσεων και μείωση των ελκτικών δυνάμεων van der Waals.

Αν ο σταθεροποιητής είναι μακρομόριο η γεωμετρία του είναι τέτοια ώστε οι «ουρές», να εκτείνονται στο διαλύτη και προς τις ουρές άλλων σωματιδίων με αποτέλεσμα να προκύπτει μεγαλύτερη τάξη. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση της εντροπίας ΔS ενώ η μεταβολή της ενθαλπίας είναι μικρή :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$$

Αυτό, αποτρέπει τη συσσωμάτωση και ονομάζεται **στερεοχημική ή εντροπική σταθεροποίηση**



3 ακόμα φαινόμενα που συναντώνται στα αιωρήματα των κολλοειδών σωματιδίων είναι τα:

Μικρές προσθήκες λυοφοβικού κολλοειδούς σε ένα σύστημα αιωρήματος κολλοειδών σωματιδίων το κάνει ευαίσθητο σε προσθήκη ηλεκτρολυτών - **ευαισθητοποίηση**.

Μετατροπή μιάς πηκτής σε μορφή ρευστού (Λυοσολ) με **μηχανική δύναμη** (ανάδευση, ανακίνηση) η οποία στη συνέχεια επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση ονομάζεται **θιξοτροπία**, π.χ $\text{Fe}(\text{OH})_3$, πηλός.

Παρόμοιο φαινόμενο που συνίσταται στο **διαχωρισμό** (απομάκρυνση) ενός πηκτώματος από ένα κολλοειδές σύστημα ονομάζεται **συναίρεση**, π.χ. διαχωρισμός του λίπους από το ξυνόγαλα.



Σωματίδια στα νερά και στα εδάφη

- Λόγω υψηλής ειδικής επιφάνειας εξαιρετικοί ροφητές για μέταλλα, ρύπους και οργανικές ενώσεις
- Καθοριστικής σημασίας για τις διεργασίες αυτές η διαφασική επιφάνεια στερεού/υγρού
- Πολύπλοκα και πολύμορφα συστήματα (οργανισμοί, βιολογικά κατάλοιπα, οργανικά μακρομόρια, πηλοί, άλατα, οξειδία-μερικά καλυμμένα από οργανικές ενώσεις

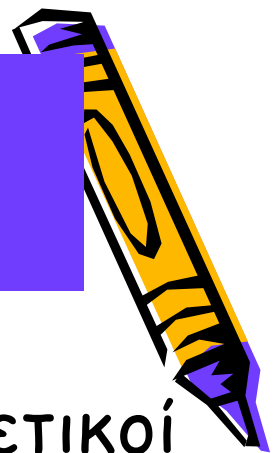


Table 7.1 Type of Colloids present in Natural Systems

① **River-borne Particles**

- Products of weathering and soil colloids, e.g., aluminum silicates, kaolinite, gibbsite, SiO_2
- Iron(III) and manganese(III,IV) oxides
- Phytoplankton, biological debris, humus colloids (colloidal humic acid), fibrils¹⁾
- So-called "dissolved" iron(III) consists mainly of colloidal Fe(III) oxides stabilized by humic or fulvic acids

② **Soil Colloids**

- Kaolinite particles. Typically about 50 unit layers of hexagonal plates are stacked irregularly and interconnected through H-bonding between the OH-groups of the octahedral sheet and the oxygens of the tetrahedral sheet (Fig. 3.9) (Sposito, 1989)
- Illite and other 2:1 layer type clay minerals. Platelike particles stacked irregularly
- Smectites and vermiculites have a lesser tendency to agglomerate because their layer charge is smaller than that of illite
- Humus, colloidal humic acids, fibrils
- Iron hydrous oxides
- Polymeric coatings of soil particles by humus, by hydrous iron(III) oxides and hydroxo-Al(III) compounds

③ **Sediment Colloids**

in addition to the colloids listed above:

- Sulfide and polysulfide colloids in anoxic sediments

④ **Biological Colloids**

- Microorganisms, virus, biocolloids, fibrils

¹⁾ fibrils = elongate organic colloids with a diameter of 2 – 10 nm and composed in part of polysaccharide



- Συνεχείς κατανομές μεγεθών
- Σωματιδιακές (particulate) και διαλελυμένες ουσίες: Διάκριση με βάση την διέλευσή τους από ηθμούς 0.45μ
- Αγνοούνται μικρού μεγέθους κολλοειδή (οργανικά και ανόργανα) που ωστόσο παίζουν σημαντικό ρόλο στο νερό [οξειδία του Fe(III), Mn (III, IV), S, Σουλφίδια]



Particulate size (meters)

10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3}

<i>Electromag Waves</i>	X-rays	UV	Visible	Near Infrared	Far Infrared	Micro waves
<i>Technical Definitions</i>	Molecules	Colloids	Suspended Solids			
<i>Typical Particulates in Water</i>		Viruses		Bacteria		
		Humic Acids		Algae		
			Clay/Silt			Sand
<i>Methods for Size Analysis</i>		Electron Microscope				Sieving
			Optical Microscope			
			Coulter Counter			
<i>Potential Removal Systems</i>	Reverse Osmosis	Ultra Filtration			Gravity Separation	
	Activated Carbon	Coagulation/Granular Media Filtration				

Απομάκρυνση κολλοειδών από τα νερά



- Με καθίζηση (εάν κροκκιδωθούν) ή με διήθηση
- Συσσωμάτωση: συνένωση σωματιδίων για τον σχηματισμό μεγαλύτερων οντοτήτων
- Συσσωματωση (**coagulation**) η διεργασία κατά την οποία ένα αιώρημα κολλοειδών σωματιδίων αποσταθεροποιείται και τα σωματίδια καθιζάνουν με την δύναμη της βαρύτητας
- **Flocculation**: συσσωμάτωση με την γεφύρωση των σωματιδίων με πολυμερή



Σταθερότητα των κολλοειδών



- Ένα αιώρημα κολλοειδών σωματιδίων είναι **σταθερό** εάν κατά τον χρόνο της παρατήρησης η κατάσταση διασποράς του δεν μεταβάλλεται σημαντικά
- Από δέκατα του δευτερολέπτου έως έτη
- Η μεγάλη διαφασική επιφάνεια των συστημάτων αυτών αντιστοιχεί σε μεγάλη ελεύθερη ενέργεια η οποία τείνει να μεταπέσει σε χαμηλότερες τιμές είτε με ανακρυστάλλωση ή με συσσωμάτωση
- Θερμοδυναμικά, η συσσωμάτωση αντιστοιχεί σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας



Μέτρηση της συγκέντρωσης των κολλοειδών αιωρημάτων: Η ολική επιφάνεια αποτελεί εξαιρετικό μέτρο της συγκέντρωσης των κολλοειδών αλλά είναι δύσκολη η μέτρησή της

Μετρήσεις με αντίστοιχα πρότυπα δεν είναι ικανοποιητικές επειδή τα κολλοειδή περνούν μέσα από τους περισσότερους ηθμούς.

Θολομετρία (νεφελομετρία): Μέτρηση του σκεδαζόμενου από τα κολλοειδή φως, είναι η καλύτερη μέθοδος μέτρησης.

Το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων είναι της αυτής τάξεως μεγέθους με το ορατό φως το οποίο και σκεδάζουν.

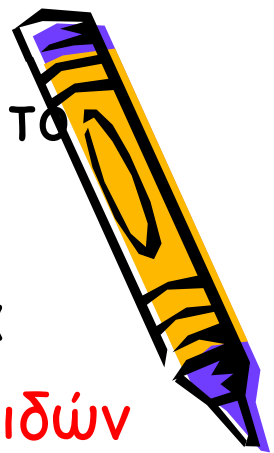


Μέτρηση της έντασης του προσπίπτοντος φωτός το οποίο σκεδάζεται σε 90° ως προς το προσπίπτον. Το ποσοστό του "σκεδαζόμενου" φωτός στη γωνία αυτή είναι **ανάλογο της συγκέντρωσης των κολλοειδών σωματιδίων**.

Για τη βαθμονόμηση, χρησιμοποιείται πρότυπο αιώρημα κολλοειδών σωματιδίων.

Η μέτρηση του σκεδαζόμενου φωτός αποκλείει παρεμβολή λόγω διαλελυμένων ειδών τα οποία απορροφούν φως αλλά δεν το σκεδάζουν.

Η συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων **σχετίζεται** συνήθως σε NTU (**κανονικές μονάδες θολερότητας**).



Στο νερό και στα υδατικά απόβλητα, έχουμε να κάνουμε με **υδρόφοβα** κολλοειδή - και στην περίπτωση αυτή προκειμένου να εφαρμοσθεί μια αποτελεσματική μέθοδος συσσωμάτωσης, πρέπει να γίνει επέμβαση στην κινητική.

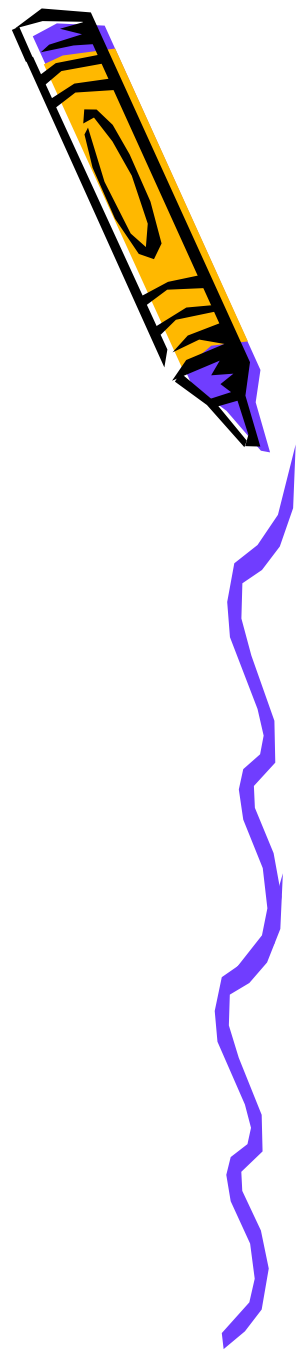
Σημειωτέον, ότι τα κολλοειδή αυτά, δεν είναι αυστηρά υδρόφοβα λόγω του ότι κατά κανόνα έχουν στιβάδα ύδατος στην επιφάνειά τους.


Στα υδρόφοβα κολλοειδή η σταθερότητά τους οφείλεται κατά κύριο λόγο στο επιφανειακό τους φορτίο (γνωστό ως "πρωτογενές (primary) φορτίο"), αν και υφίσταται επιδιалύτωση σε ένα βαθμό.



Η απομάκρυνση υδρόφοβων κολλοειδών από την υδατική φάση


Λαμβάνει χώρα σε δύο βήματα:
Αποσταθεροποίηση ή συσσωμάτωση
Συμπύκνωση του ιζήματος



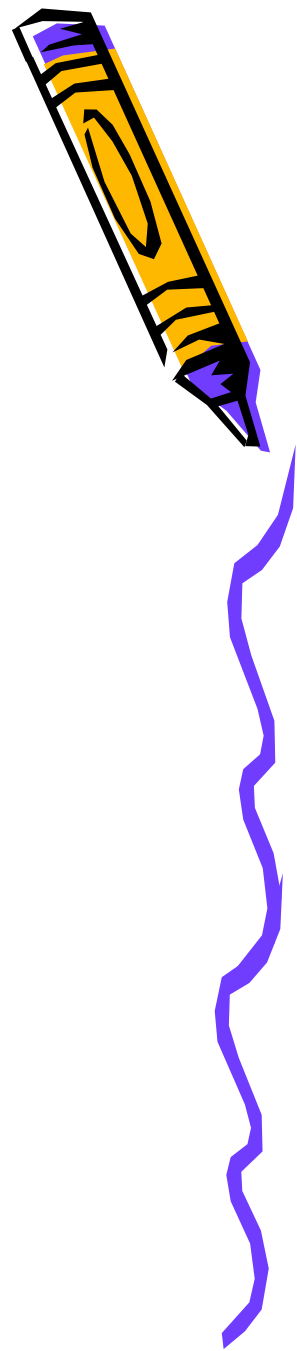


1. **Αποσταθεροποίηση (ή συσσωμάτωση flocculation)** - Μείωση των δυνάμεων οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την διατήρηση των σωματιδίων σε απόσταση μεταξύ τους (δηλ. μείωση των απωστικών δυνάμεων).

2. **Συμπύκνωση αιωρήματος-Coagulation** - Διεργασία κατά την οποία τα συσσωματωμένα σωματίδια συσσωματώνονται περαιτέρω αυξανόμενου του μεγέθους των συσσωματωμάτων κατά τρόπο, ώστε να γίνει καθίζηση λόγω βαρύτητας.



Μετά τη συσσωμάτωση, συμπύκνωση
και καθίζηση λόγω βαρύτητας,
εφαρμόζεται και διήθηση για την
απομάκρυνση των συσσωματωμάτων

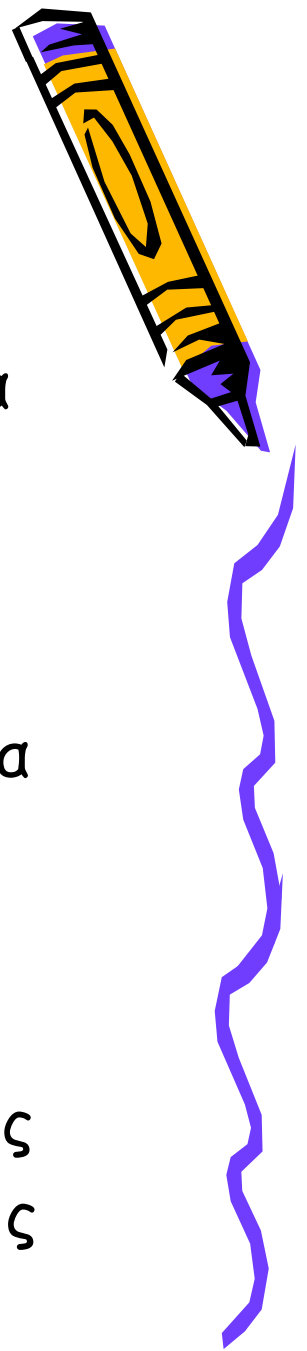


Μέθοδοι αποσταθεροποίησης (Διεργασίες συσσωμάτωσης):

1. **Συμπύεση ηλεκτρικής διπλής στιβάδας:** Με την προσθήκη **αδρανούς ηλεκτρολύτη** (Φορτισμένα ιόντα χωρίς καμμία ιδιαίτερη συνάφεια για την επιφάνεια των σωματιδίων).

Η προσθήκη αδρανούς ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ιοντικής ισχύος, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη **συμπύεση της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας**.

Όσο πλησιάζουν περισσότερο τα ιόντα αντιθέτου φορτίου στην επιφάνεια τόσο ευκολότερα οι ελκτικές **δυνάμεις van der Waals** υπερβαίνουν σε μέγεθος τις ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις.

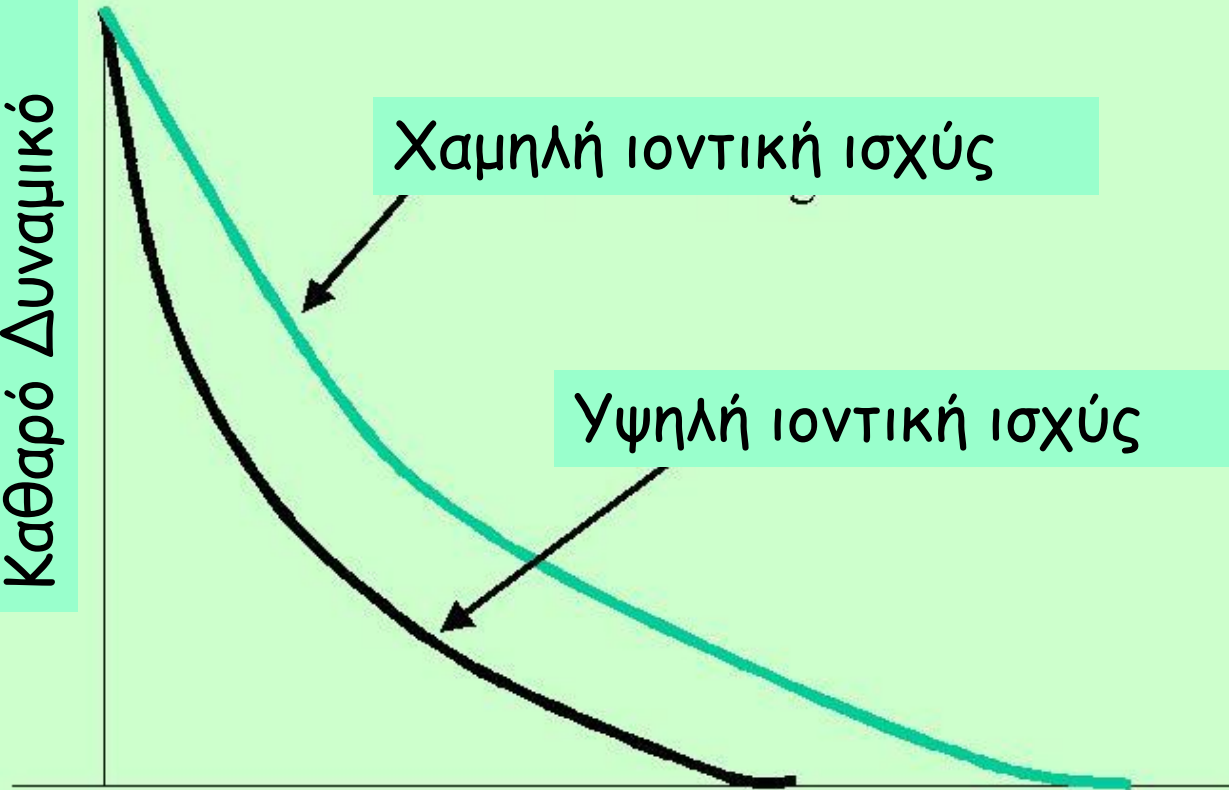


Καθαρό Δυναμικό

Χαμηλή ιοντική ισχύς

Υψηλή ιοντική ισχύς

r (απόσταση από την
επιφάνεια)




✓ **2. Προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου.** Όταν ιόντα αντιθέτου φορτίου (+) έχουν ειδική συνάφεια για την επιφάνεια ενός κολλοειδούς (όχι απλά ηλεκτροστατική έλξη) η προσρόφηση των ιόντων αντιθέτου φορτίου μειώνει το κύριο φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων.

- ✓ Έχει ως αποτέλεσμα (η ειδική προσρόφηση) να μειώνεται το δυναμικό, $\gamma\{r\}$, σε οποιαδήποτε r με αποτέλεσμα να γίνονται σημαντικότερες οι ελκτικές δυνάμεις. Το δυναμικό ζ , θα μειωθεί επίσης.
- ✓ Τα ιόντα αντιθέτου φορτίου είναι δυνατόν να ροφηθούν με ιοντοανταλλαγή, με δεσμούς συναρμογής, με δυνάμεις van der Waals, με απώσεις του παράγοντα συσσωμάτωσης με την υδατική φάση (παράγοντας συσσωμάτωσης τασιενεργός).



Χαρακτηριστικά Προσρόφησης/εξουδετέρωσης

1. Αποσταθεροποίηση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τους αδρανείς ηλεκτρολύτες.
 2. Η αποσταθεροποίηση εξαρτάται από την δυνατότητα προσρόφησης, η οποία είναι συνάρτηση του μεγέθους του ιόντος αντιθέτου φορτίου. Τα μεγαλύτερου μεγέθους ιόντα ενυδατώνονται δυσκολότερα από τα μικρού μεγέθους με αποτέλεσμα (τα μικρού μεγέθους) να ροφούνται ευκολότερα προκειμένου να μειώσουν την έλξη διαλύτη/ιόντος (δηλ. είναι περισσότερο τασιενεργά).
- 

3. Τα πολυμερισμένα μόρια προσροφούνται σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ό τι τα μη πολυμερισμένα.



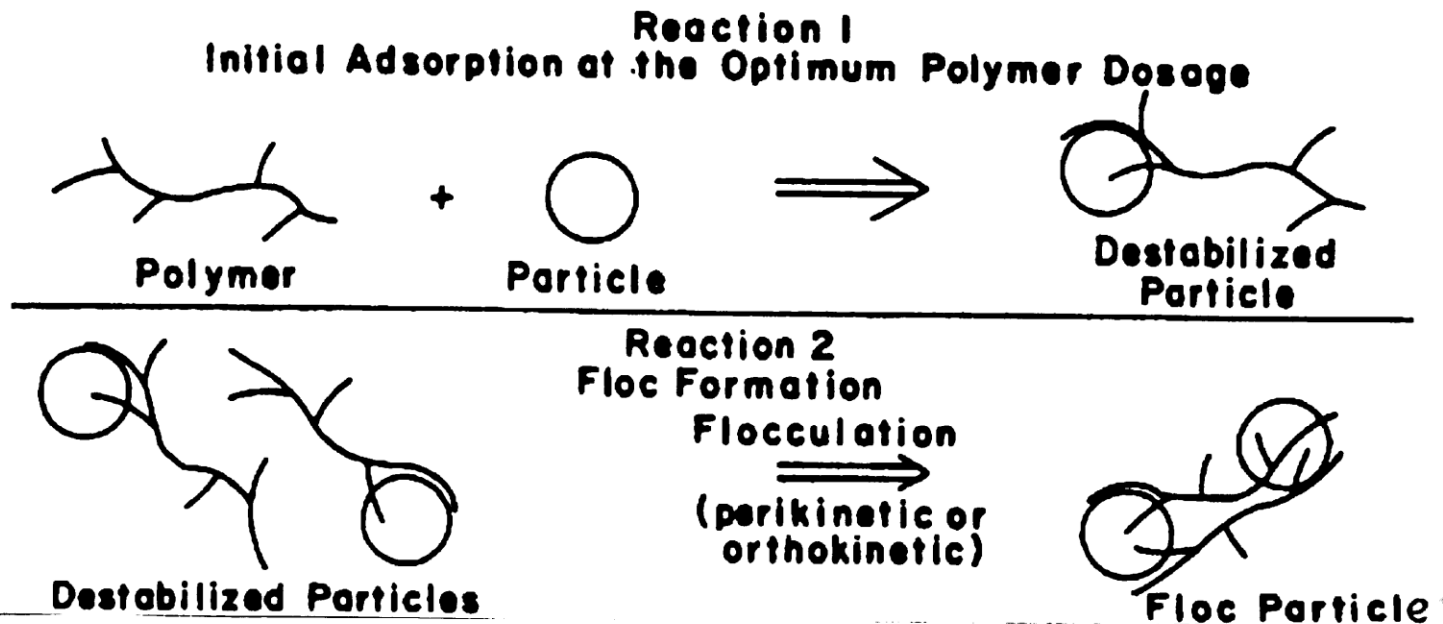
4. Η προσρόφηση είναι δυνατό να καταλήξει σε υπερδοσολογία με αποτέλεσμα αναστροφή φορτίου.

5. Η βέλτιστη δοσολογία αντιδραστηρίου συσσωμάτωσης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των κολλοειδών σωματιδίων.—“στοιχειομετρία συσσωμάτωσης”.



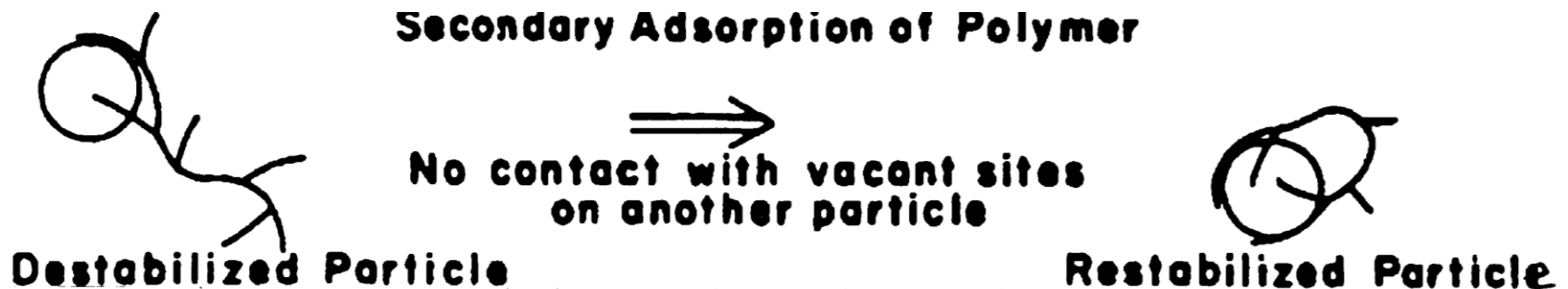
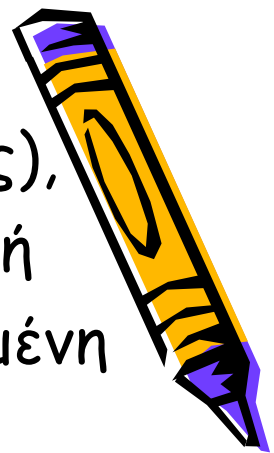
3. Προσρόφηση και γεφυρωτική διασύνδεση σωματιδίων

Στην περίπτωση αυτή τα πολυμερή, άλατα μετάλλων, διάφορες οργανικές ουσίες, ροφούνται ειδικά στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα την εξουδετέρωση του φορτίου (Αντίδραση 1 παρακάτω), αλλά περαιτέρω, άλλα μέρη του πολυμερούς ροφούνται σε άλλα κολλοειδή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό γεφυρών όπως φαίνεται στο σχήμα (αντίδραση 2). Η αντίδραση 1 είναι η συσσωμάτωση και η 2 η συμπύκνωση. There is stoichiometry of coagulation (dosage of coagulant



Η προσρόφηση είναι ειδική (συνήθως χημικός δεσμός), είναι δυνατή η προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων ή ουδέτερων πολυμερών στην τυπικά αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των κολλοειδών.

Είναι δυνατή η υπερδοσολογία. Το πολυμερές καλύπτει κατά βάση την επιφάνεια των κολλοειδών χωρίς γεφύρωση με άλλα κολλοειδή, όπως φαίνεται στο σχήμα.





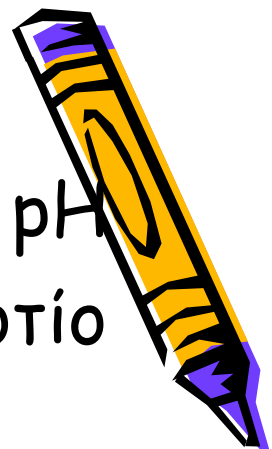
4. **Συσσωμάτωση σκούπα (sweep floc):** άλατα μετάλλων π.χ. $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ αν προστεθούν σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλές ώστε να υπερβληθεί το γινόμενο διαλυτότητας του υδροξειδίου ή του οξειδίου του μετάλλου ή σε κάποιες περιπτώσεις ανθρακικών αλάτων τότε σχηματίζεται "**συσσωμάτωμα σκούπα**". Τα κολλοειδή σωματίδια προσδένονται στο καθιζάνον αυτό συσσωμάτωμα και απομακρύνονται από το αιώρημα.

“Επειδή τα κολλοειδή είναι δυνατόν να λειτουργήσουν ως κέντρα πυρηνογένεσης των οξειδίων Al ή Fe η σχέση μεταξύ της βέλτιστης δοσολογίας (Al ή Fe) και της συγκέντρωσης του κολλοειδούς είναι αντίστροφη σε πολλές περιπτώσεις. Επίσης, σε κάποιο βαθμό γίνεται και εξουδετέρωση φορτίου και γεφύρωση με μόρια πολυμερών ταυτόχρονα. Έχει παρατηρηθεί ότι για την αναστροφή φορτίου μεσολαβεί η παρουσία SO_4^{2-} .

Τα ανιόντα SO_4^{2-} πιστεύεται ότι προσροφούνται στην αρχική επιφάνεια μετά την αναστροφή φορτίου με αποτέλεσμα η επιφάνεια να γίνεται και πάλι αρνητικά φορτισμένη.



- ❖ Κατά κανόνα, όσο χαμηλότερο είναι το pH τόσο υψηλότερο είναι το θετικό φορτίο ανά είδος Al ή Fe .
- ❖ Επίσης όσο μεγαλύτερο το pH τόσο μεγαλύτερα είναι τα είδη με μεγάλο μέγεθος και άρα μεγαλύτερη η πιθανότητα δημιουργίας πολυμερών.
- ❖ Αυτό επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο λειτουργίας των αντιδραστηρίων συσσωμάτωσης.



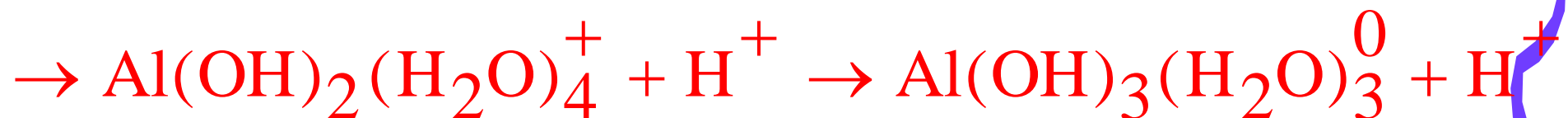
Η χημεία των μετάλλων των ενώσεων συσσωμάτωσης και η συσσωμάτωση.



- Οι κυριότερες ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη συσσωμάτωση είναι θειικά άλατα Al ή Fe .
- Ο τρόπος δράσεως των αλάτων αυτών εξαρτάται από το pH.
- Πρώτα θα δούμε την υδατική χημεία των αλάτων αυτών.
- Τόσο το Fe όσο και το Al είναι μέταλλα τα οποία υδρολύονται.
- Κατά τη διάλυσή τους, μετατοπίζουν το H^+ έξω από την πρώτη σφαίρα ενυδάτωσης .
- Ο βαθμός μετατόπισης εξαρτάται από το pH.



Κατά τη διάλυση του Al στο νερό:

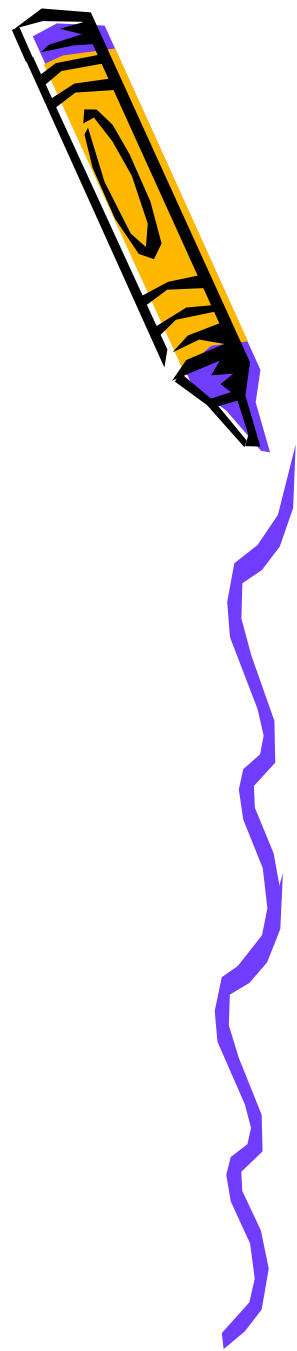


Τα μονομερή αυτά με συνδυασμό μετατρέπονται σε πολυμερή:

Όπως τα $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ή $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$

Πολυαλουμίνιο

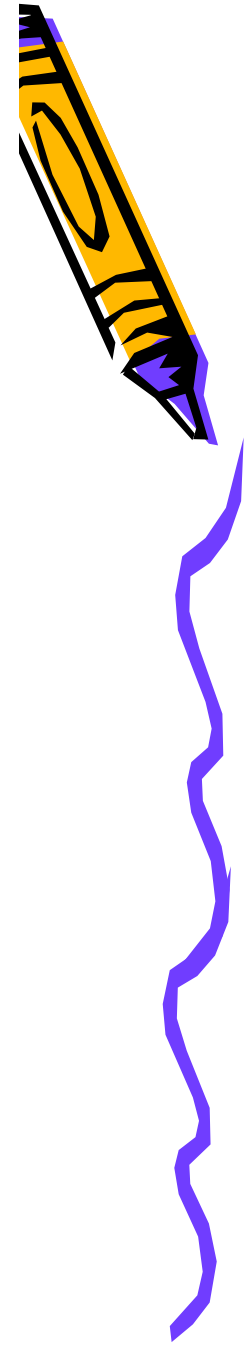
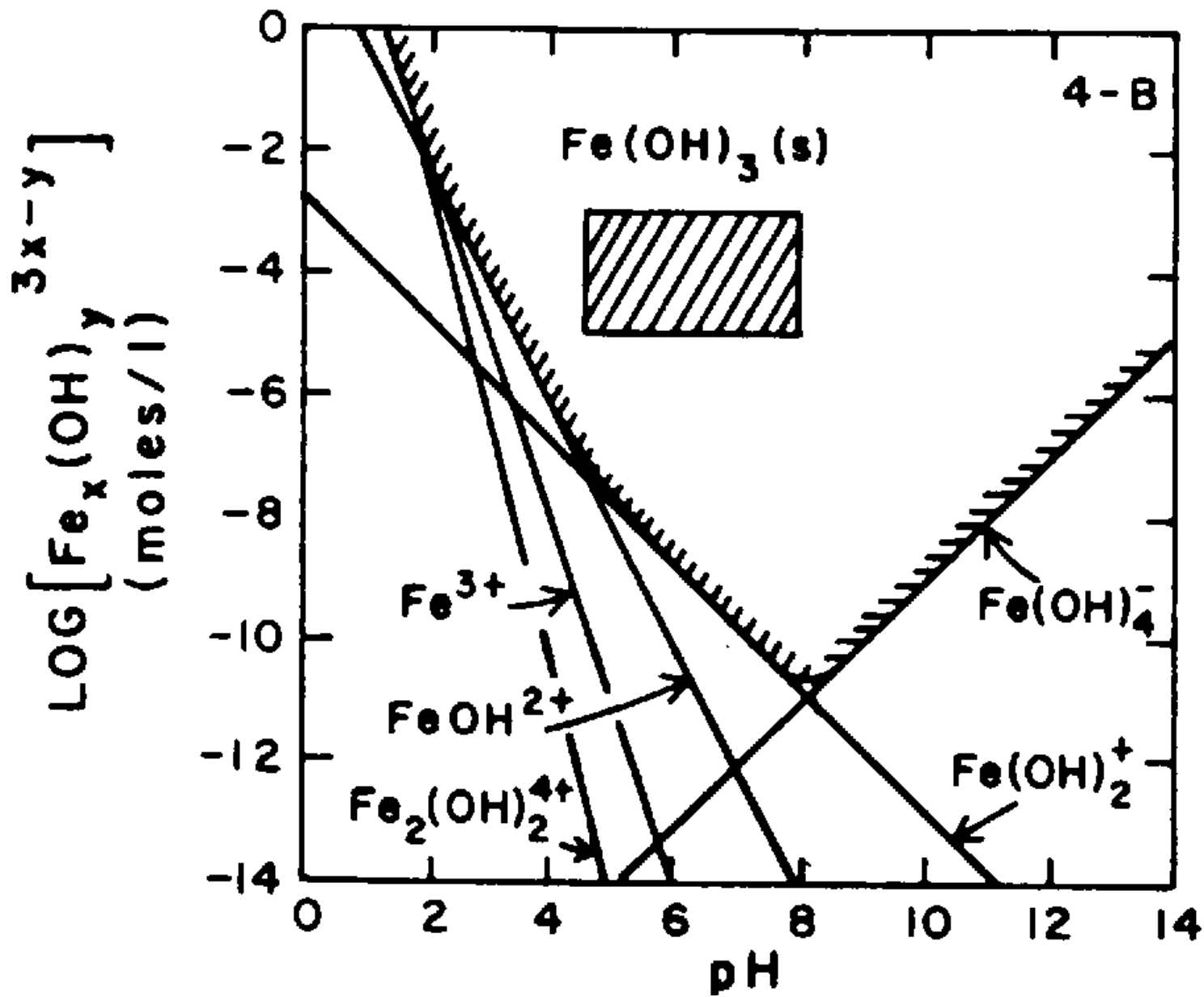




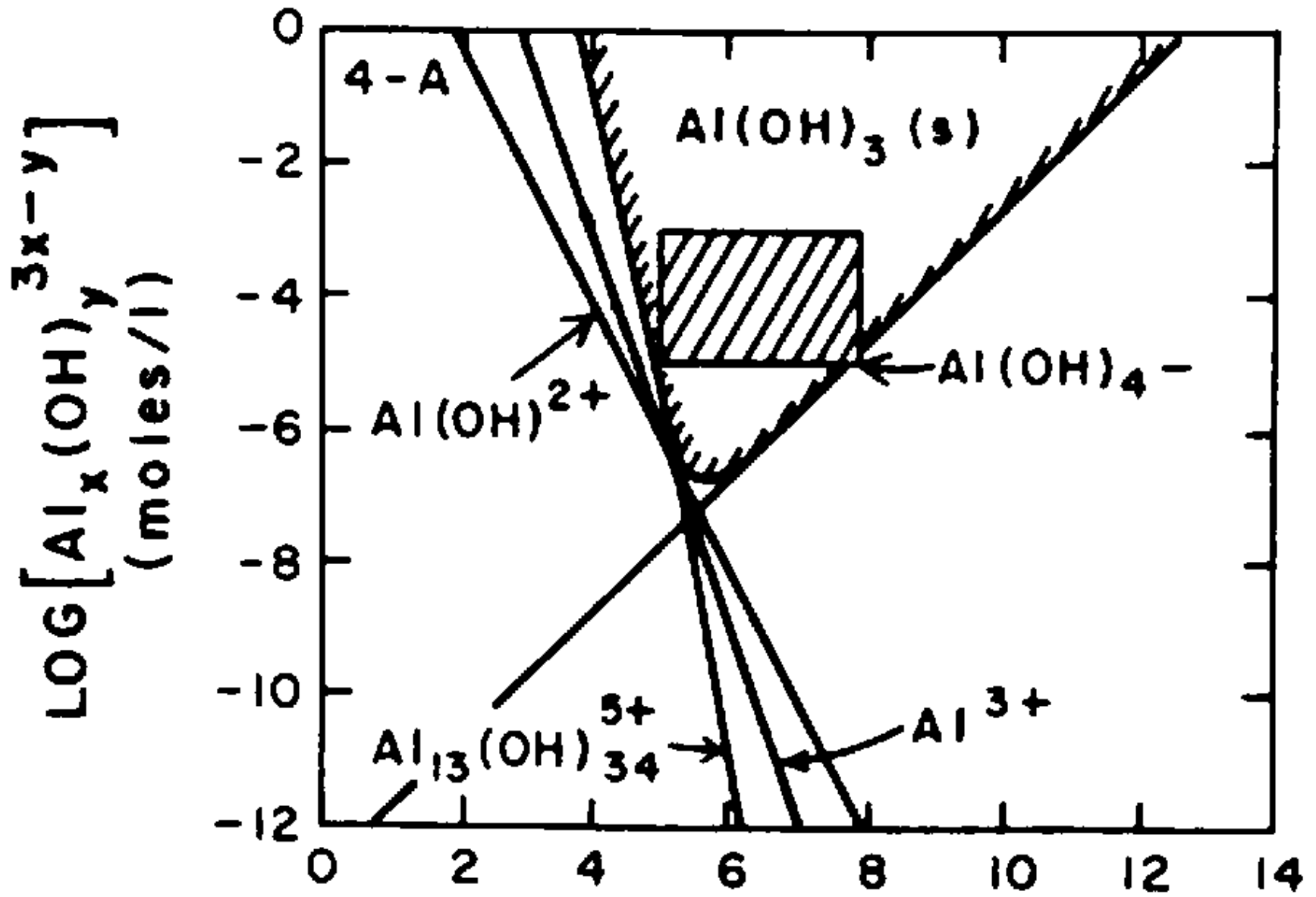
Ανάλογες αντιδράσεις ισχύουν και για το Fe. Ο ειδομορφισμός (speciation) τόσο για το Al όσο και για το Fe εξαρτάται σημαντικά από το pH.

Τα επόμενα διαγράμματα δείχνουν τη μεταβολή των χημικών ειδών Al και Fe συναρτήσει του pH.



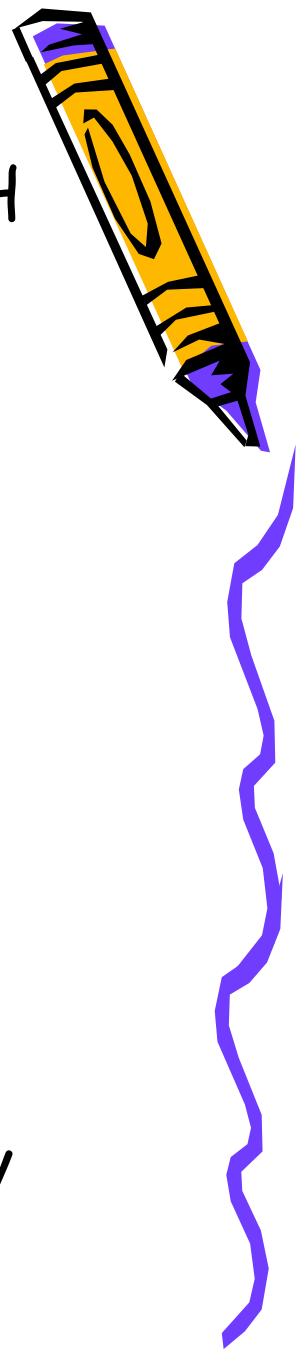


ΙΣΟΡΡΟΤΙΑ Fe(III)

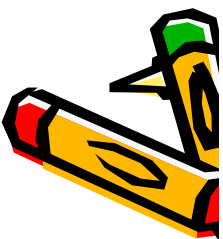


ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ Al(III)

- Γενικά, όσο χαμηλότερη η τιμή του pH τόσο υψηλότερο το θετικό φορτίο ανά είδος Al ή Fe.
- Επίσης, όσο υψηλότερο το pH τόσο μεγαλύτερου μεγέθους είναι το κυριότερο χημικό είδος και επομένως τόσο μεγαλύτερη η τάση σχηματισμού πολυμερικών ενώσεων.
- Αυτά τα γεγονότα επηρεάζουν σημαντικά των τρόπο λειτουργίας των αντιδραστηρίων συσσωμάτωσης.



- ✓ Για παράδειγμα σε χαμηλό pH (υψηλότερο θετικό φορτίο ανά Al ή Fe) η πρώτη μορφή συσσωμάτωσης είναι η μείωση του αρχικού φορτίου.
- ✓ Επειδή όμως υπάρχει μεγαλύτερο φορτίο ανά Al ή Fe υπάρχει μεγαλύτερος κίνδυνος υπερδοσολογίας και αναστροφής φορτίου.
- ✓ Σε υψηλότερες τιμές pH σχηματίζονται μεγαλύτερου μεγέθους Al ή Fe μέχρι μεγέθους πολυμερών, αλλά το φορτίο ανά Al ή Fe μειώνεται.
- ✓ Σε μεγαλύτερες τιμές pH λοιπόν έχουμε περισσότερη προσρόφηση και γεφύρωση και εν τέλει σχηματισμό συσσωματωμάτων -σκούπας (αν έχουμε υπερβεί το γινόμενο διαλυτότητας).



Τα συνθετικά πολυμερή, δεν εξαρτώνται τόσο πολύ από το pH και ο μηχανισμός συσσωμάτωσης είναι κυρίως με προσρόφηση και γεφύρωση.



6 June 2024

Στρατηγική δόσολογίας (Για άλατα μετάλλων τα οποία υδρολύονται)

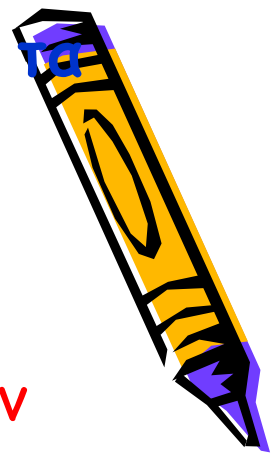
Περιοχές δραστηριότητας:

Περιοχή 1: Χαμηλή συγκέντρωση, ανεπαρκής ποσότητα αντιδραστηρίου συσσωμάτωσης για την επίτευξη συσσωμάτωσης.

Περιοχή 2: Συγκέντρωση αρκετή ώστε να προκληθεί ταχεία αποσταθεροποίηση

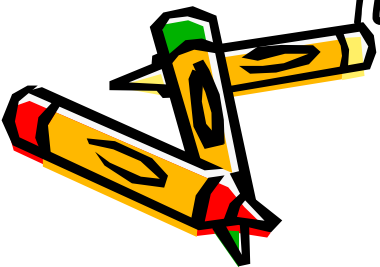
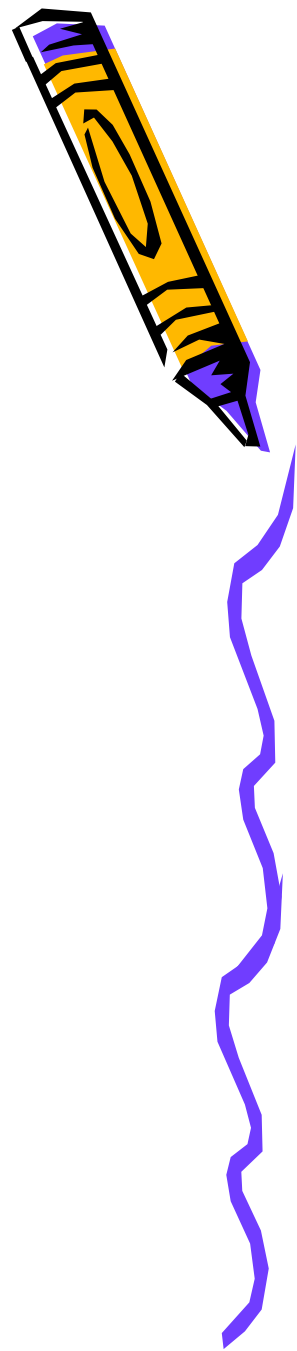
Περιοχή 3: αρκετά υψηλή συγκέντρωση, ώστε να επιτευχθεί επανασταθεροποίηση (αναστροφή φορτίου ή αναδίπλωση πολυμερούς)

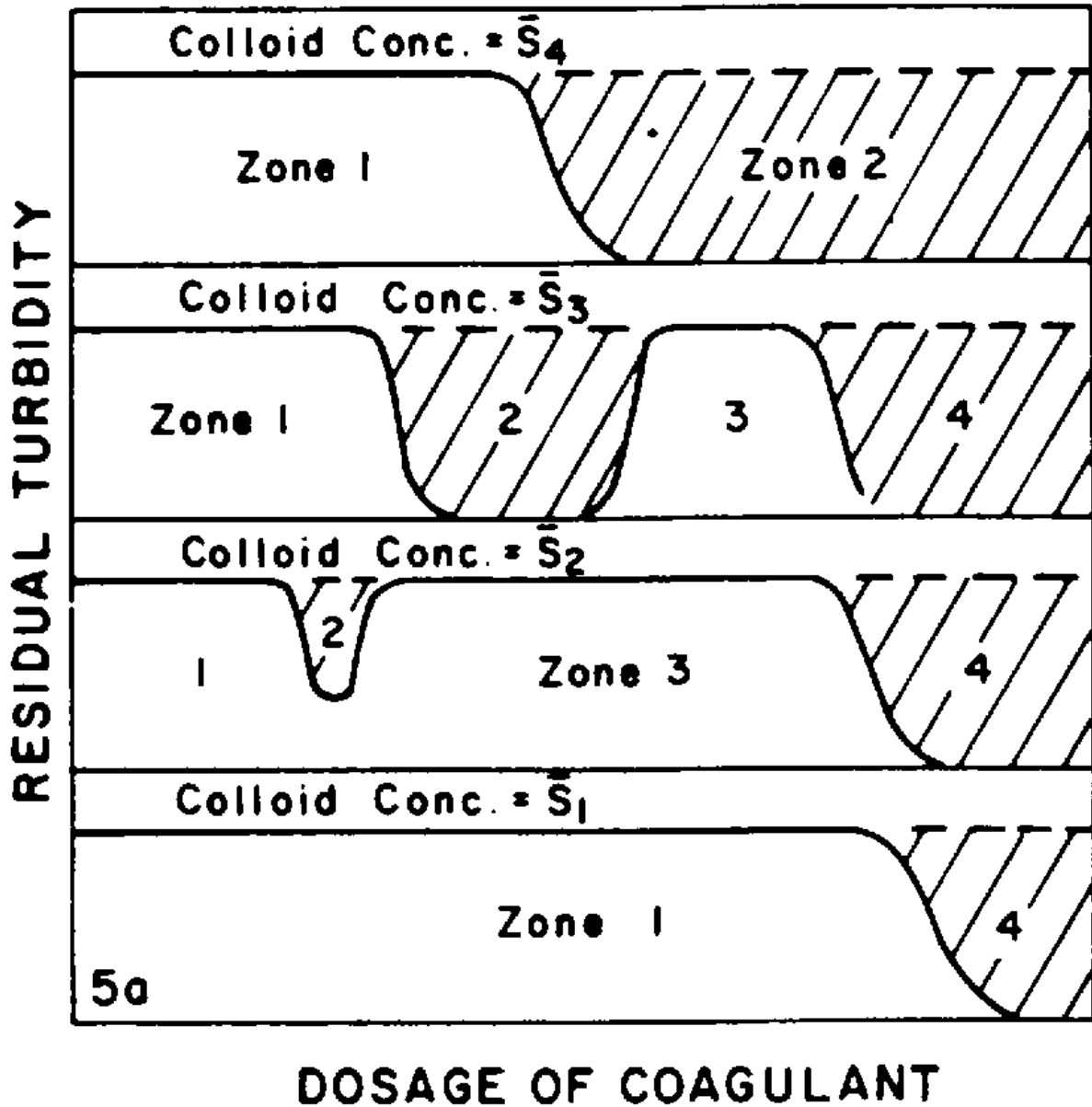
Περιοχή 4: Αρκετά υψηλή συγκέντρωση ώστε να δημιουργηθούν συσσωματώματα -σκούπα τα οποία οδηγούν σε αποτελεσματική συσσωμάτωση-συμπύκνωση.



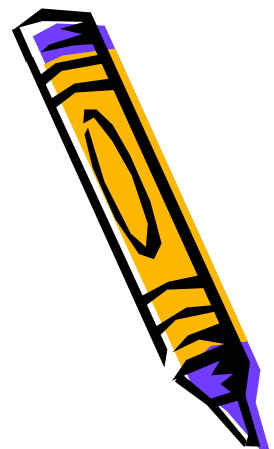
Οι συγκεντρώσεις \bar{S} οι οποίες ορίζουν τις περιοχές εξαρτώνται από την συγκέντρωση των κολλοειδών αιωρημάτων, οι οποίες μετρούνται ως ολική επιφάνεια .

Εξετάζοντας 4 διαφορετικές τιμές S και τον τρόπο διαμόρφωσης των περιοχών : $S_1 < S_2 < S_3 < S_4$.



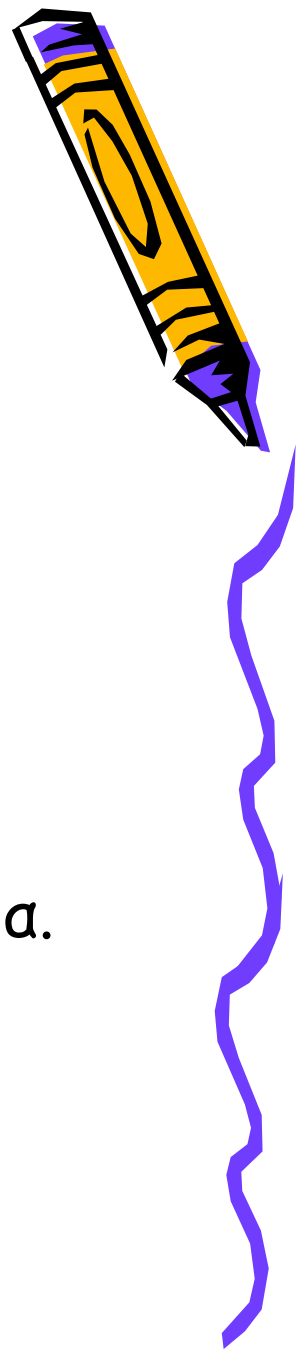


5a

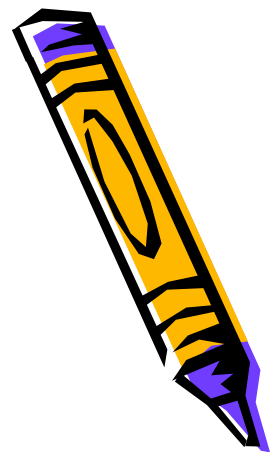


Ερμηνεία:

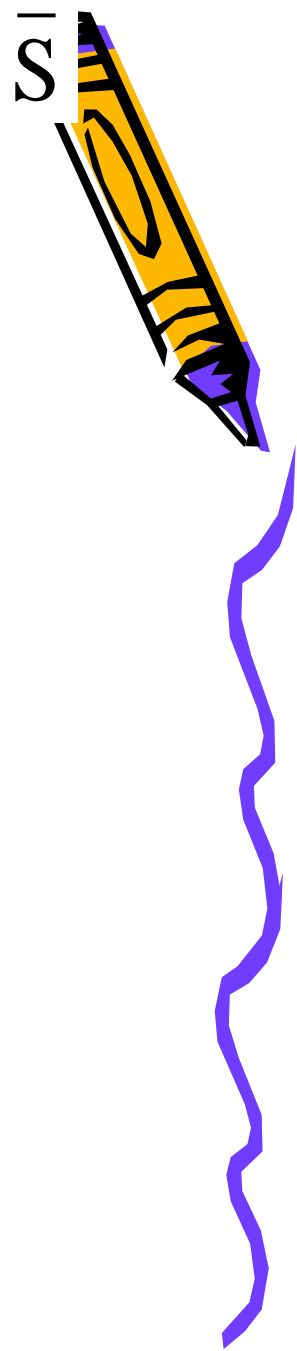
Σε πολύ χαμηλές τιμές \bar{S} δεν υπάρχουν αρκετά μεγάλες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων ώστε να επιτευχθεί αποσταθεροποίηση του αιωρήματος ούτε και επαρκούν για το σχηματισμό πυρήνων για το σχηματισμό συσσωματωμάτων- «σκούπα».
Χρειάζεται κατά συνέπεια αυξημένη δόσολογία.
Δεν υπάρχει κίνδυνος επανασταθεροποίησης



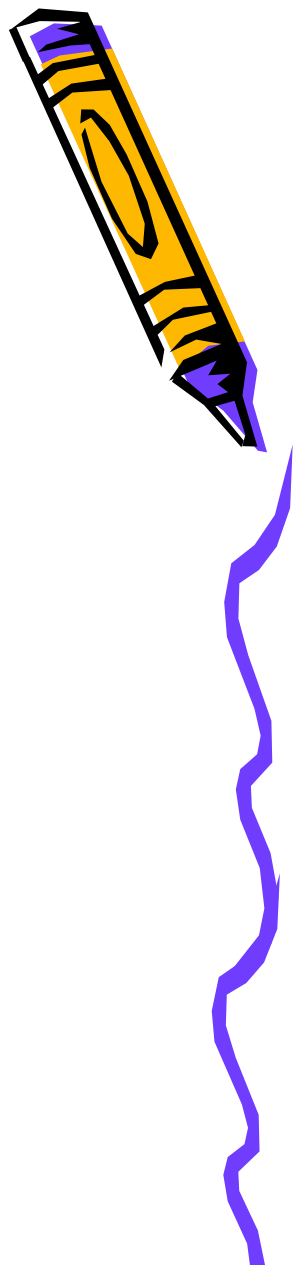
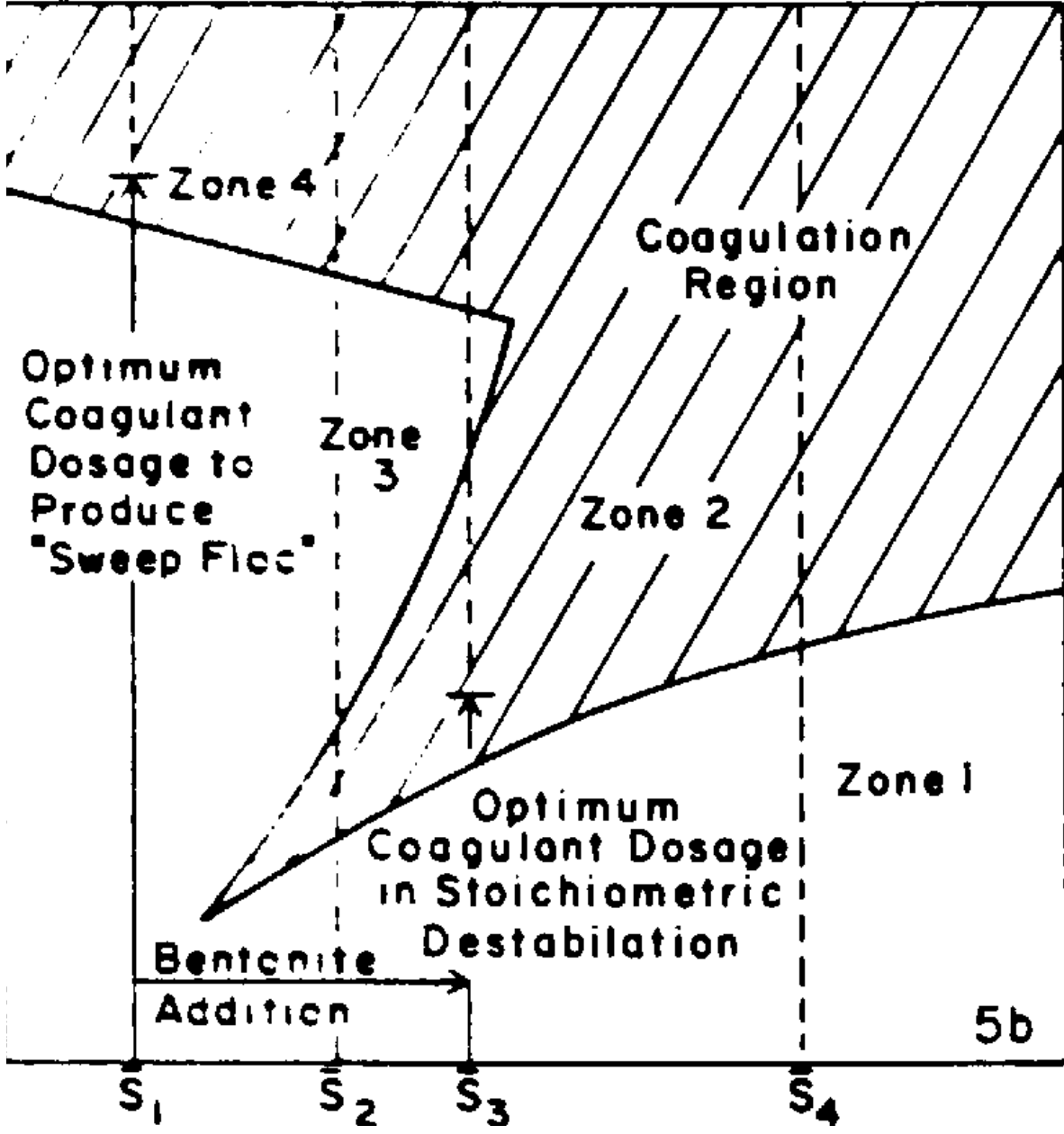
Αυξανομένων των συγκεντρώσεων
στα επίπεδα των \bar{S}_2 και \bar{S}_3 η
συγκέντρωση του κολλοειδούς, \bar{S}
επαρκής ώστε να γίνει
αποσταθεροποίηση πριν σχηματισθεί
το συσσωμάτωμα «σκούπα». Υπάρχει
συγκεκριμένη στοιχειομετρία για τη
συσσωμάτωση και είναι ευκολότερη η
επανασταθεροποίηση σε
χαμηλότερες συγκεντρώσεις .



- Τελικά, σε πολύ υψηλές τιμές συγκέντρωσης χρειάζεται υψηλή δοσολογία του αντιδραστηρίου συσσωμάτωσης λόγω της μεγάλης επιφάνειας.
- Μολονότι η δοσολογία, πλησιάζει αυτή η οποία αντιστοιχεί στο σχηματισμό του συσσωματώματος 'σκούπα', αυτό δεν σχηματίζεται λόγω της δέσμευσης του αντιδραστηρίου από τα κολλοειδή σωματίδια.
- Στην περίπτωση αυτή δεν είναι δυνατή η υπερδοσολογία. Επίσης υφίσταται στοιχειομετρία συσσωμάτωσης.
- Οι παραπάνω πληροφορίες συνοψίζονται στο διάγραμμα:



ΔΟΣΟΛΟΓΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟΥ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ



Συγκέντρωση κολλοειδών, εκφρασμένο ως συγκέντρωση επιφάνειας

Το διάγραμμα αυτό δείχνει τη συγκέντρωση \bar{S} η οποία απαιτείται για την επίτευξη συσσωμάτωσης.

Παρατηρείστε τη στοιχειομετρία της συσσωμάτωσης.

Παρατηρούμε ότι για χαμηλές τιμές \bar{S} προστίθεται βοηθητικό συσσωμάτωσης (μπεντονίτης, κολλοειδής πηλός) can be Προκειμένου να αυξηθεί η επιφάνεια στο σημείο ώστε να έχουμε συσσωμάτωση της περιοχής 2 αντί της 4.

Με τον τρόπο αυτό επέρχεται οικονομία στο κόστος του αντιδραστηρίου συσσωμάτωσης.

