



# Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

## Τεχνολογία Πόσιμου Νερού

### Πέμπτη Διάλεξη: Ιζηματοποίηση

Διδάσκων: Ανέστης Βλυσίδης  
E-mail: [anestisvlysidis@gmail.com](mailto:anestisvlysidis@gmail.com)





## 5. Ιζηματοποίηση



*Μονάδα επεξεργασίας νερού, (aosts.com)*

Διδάσκων: Δρ. Ανέστης Βλυσίδης  
E-mail: anestisvlysidis@gmail.com



## Τι είδαμε στο προηγούμενο μάθημα (Διάλεξη 4)

- Σχεδιασμός μονάδας επεξεργασίας νερού ύδρευσης
- Διεργασίες διαχωρισμού στερεών
- Κροκίδωση
- Συσσωμάτωση
- Θρόμβωση



## Σύνοψη

- Ιζηματοποίηση γενικά
- Χημεία Ιζηματοποίησης
- Εξάρτηση της διαλυτότητας από θερμοκρασία και pH
- Επίδραση κοινού και μη κοινού ιόντος στη διαλυτότητα
- Απομάκρυνση Σιδήρου και Μαγγανίου
- Απομάκρυνση Ασβεστίου, Μαγνησίου και όξινων ανθρακικών
- Απομάκρυνση θειικών και φωσφορικών
- Απομάκρυνση πυριτικών κ' βαρέων μετάλλων



## Γενικά περί Ιζηματοποίησης

Ιζηματοποίηση είναι η διεργασία σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων (αδιαλυτοποίηση) κάποιων συστατικών του νερού, των οποίων συνήθως επιδιώκεται στη συνέχεια η απομάκρυνσή τους.

**Σκοπός:** Η ελάττωση της διαλυτότητας των στοιχείων για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών από το νερό όπως:

- ✓ Ca, Mg (μείωση σκληρότητας νερού)
- ✓ Βαρέα μέταλλα
- ✓ Όξινα ανθρακικά
- ✓ Πυριτικά
- ✓ Ιόντα  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$

Επιτυγχάνεται με χημικές μεθόδους όπως:

- Προσθήκη αντιδραστηρίων
- Μεταβολή του pH του διαλύματος
- Μεταβολή του Αριθμού Οξειδωσης των στοιχείων

Περιλαμβάνει τις εξής φυσικές διεργασίες:

- Πυρηνογένεση
- Ανάπτυξη κρυστάλλων



## Γενικά περί Ιζηματοποίησης

Ιζηματοποίηση είναι η διεργασία σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων (αδιαλυτοποίηση) κάποιων συστατικών του νερού, των οποίων συνήθως επιδιώκεται στη συνέχεια η απομάκρυνσή τους.

Συνδυάζεται κατά σειρά με τις εξής διεργασίες :

- Κροκίδωση → Συσσωμάτωση → Καθίζηση ή επίπλευση (όταν ίζημα > 50 mg/L)
- Διήθηση (όταν ίζημα < 50 mg/L)

**Το μέγεθος της διαλυτότητας εξαρτάται από:**

1. Θερμοκρασία
2. pH
3. Επίδραση κοινού ιόντος:
4. Επίδραση μη κοινού ιόντος:
5. Οξειδωτική βαθμίδα των στοιχείων



*Μονάδα επεξεργασίας νερού:  
Ιζηματοποίηση, ([www.123rf.com](http://www.123rf.com))*





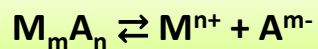
## Χημεία Ιζηματοποίησης

Η χημεία ιζηματοποίησης περιγράφει χημικές ισορροπίες ετερογενών συστημάτων που προέρχονται από δυσδιάλυτους ηλεκτρολύτες και τα αντίστοιχα ιόντα σε κορεσμένα διαλύματά τους.

Ο νόμος της χημικής ισορροπίας:

αρχή του νόμου του γινομένου διαλυτότητας και η σταθερά ισορροπίας είναι η  $K_{sp}$ .

Για δυσδιάλυτη ένωση  $M_m A_n$  που βρίσκεται σε ισορροπία σε διάλυμα με ιόντα  $M^{n+} + A^{m-}$  η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας δίνεται από τη σχέση (Αλεξιάδης, 1981):



Δυσδιάλυτος  
ηλεκτρολύτης

Ιόντα

$$K_{sp} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n,$$

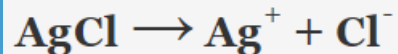
όπου  $[M^{n+}]$  και  $[A^{m-}]$  μοριακές συγκεντρώσεις

Η εξίσωση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διαλυτότητας δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών σε ισορροπία με την αδιάλυτη μορφή τους.



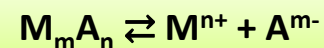
## Πως βγαίνει η προηγούμενη σχέση

- Δυσδιάλυτος χλωριούχος άργυρος αναμιχθεί με νερό:

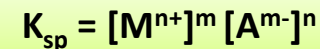


- Στην επιφάνεια του στερεού ιζήματος τα ιόντα  $\text{Ag}^+$  και  $\text{Cl}^-$  βρίσκονται σε μια συνεχή μετακίνηση αλλά και μια χημική ισορροπία.
- Η χημική αυτή ισορροπία μπορεί να περιγραφεί με τον νόμο δράσης των μαζών:

- $$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$



- Εισάγουμε μία άλλη σταθερά  $K_{sp} = K_{eq}[\text{AgCl}_{(s)}] \Rightarrow K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$



- $K_{sp}$ : Σταθερά γινομένου διαλυτότητας (solubility product)

- Εξαρτάται από την T
- Είναι γνωστές για διάφορες ιοντικές ενώσεις





## Άσκηση 1:

Να υπολογισθεί η διαλυτότητα του  $\text{CaCO}_3$  στους  $25^\circ\text{C}$  καθώς και οι συγκεντρώσεις ισορροπίας  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ .

Μετατροπή της σταθεράς ισορροπίας  $K_{sp}$  σε διαλυτότητα

- Οι γνωστές τιμές  $K_{sp}$  από τον πίνακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της διαλυτότητας μιας δεδομένης ένωσης ακολουθώντας τα βήματα που αναφέρονται παρακάτω:
- Γράφουμε την αντίδραση σε ισορροπία.
- Χρησιμοποιούμε την τιμή  $K_{sp}$  για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης καθενός από τα ιόντα.
- Η συγκέντρωση των ιόντων οδηγεί στη μοριακή διαλυτότητα της ένωσης.
- Χρησιμοποιούμε τη μοριακή μάζα για να μετατρέψουμε τη μοριακή διαλυτότητα σε διαλυτότητα.

Solubility Product Constants ( $25^\circ\text{C}$ )

Compound	$K_{sp}$	Compound	$K_{sp}$
AgBr	$5.0 \times 10^{-13}$	CuS	$8.0 \times 10^{-37}$
AgCl	$1.8 \times 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$7.9 \times 10^{-16}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$3.0 \times 10^{-34}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$7.1 \times 10^{-12}$
BaCO <sub>3</sub>	$5.0 \times 10^{-9}$	PbCl <sub>2</sub>	$1.7 \times 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-10}$	PbCO <sub>3</sub>	$7.4 \times 10^{-14}$
CaCO <sub>3</sub>	$4.5 \times 10^{-9}$	PbI <sub>2</sub>	$7.1 \times 10^{-9}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$6.5 \times 10^{-6}$	PbSO <sub>4</sub>	$6.3 \times 10^{-7}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-26}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$3.0 \times 10^{-16}$
CaSO <sub>4</sub>	$2.4 \times 10^{-5}$	ZnS	$3.0 \times 10^{-23}$



# Τεχν/γία Πόσιμοι Νερού: 5. Ιζηματοποίηση

## Άσκηση 1:

Να υπολογισθεί η διαλυτότητα του  $\text{CaCO}_3$  στους  $25^\circ\text{C}$  καθώς και οι συγκεντρώσεις ισορροπίας  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ .

## Λύση:

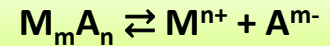
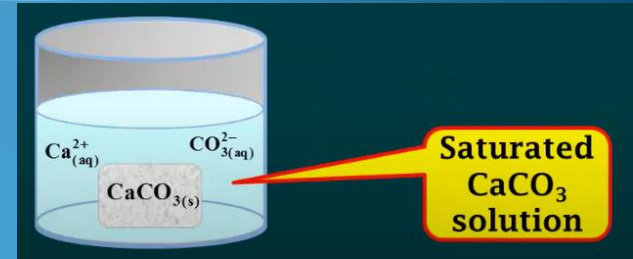
Εξίσωση σε ισορροπία: 
$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}),$$

Η μεταβλητή  $s$  χρησιμοποιείται εδώ για να μας δείξει την μοριακή διαλυτότητα του  $\text{CaCO}_3 \rightarrow$  κάθε ένα μόριο  $\text{CaCO}_3$  μας δίνει ένα  $\text{Ca}^{2+}$  ιόν και ένα  $\text{CO}_3^{2-}$  ιόν. Οπότε οι συγκεντρώσεις ισορροπίας για κάθε ιόν είναι ίσες με  $s \rightarrow$  άρα  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = s$

Από πίνακες γνωρίζουμε για το  $\text{CaCO}_3$ :  $K_{\text{sp}} = 4,5 \cdot 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2 \Rightarrow S = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Άρα οι ζητούμενες διαλυτότητες είναι:

- $[\text{Ca}^{2+}] = (6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) \times 40 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ mg/g} = 2,68 \text{ mg/L}$
- $[\text{CO}_3^{2-}] = (6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) \times 60 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ mg/g} = 4,02 \text{ mg/L}$
- Αντίστοιχα  $\rightarrow [\text{CaCO}_3] = 6,7 \text{ mg/L}$
- Έτσι, η μέγιστη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου που μπορεί να διαλυθεί σε 1 λίτρο νερού στους  $25^\circ\text{C}$  είναι  $6,7 \times 10^{-3}$  γραμμάρια.

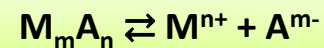
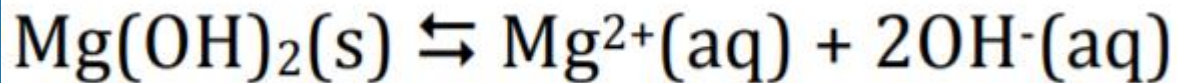


$$K_{\text{sp}} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n,$$



## Άσκηση

- Η διαλυτότητα του  $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$  στους  $18^\circ\text{C}$  είναι  $0,009 \text{ g/L}$ . Να βρεθεί η σταθερά γινομένου διαλυτότητας του  $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$



$$K_{sp} = [\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n$$



### Εξάρτηση της διαλυτότητας από τη θερμοκρασία

Η τιμή της  $K_{sp}$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία και ο υπολογισμός της  $K_{sp}^1$  σε θερμοκρασία  $T_1$  όταν είναι γνωστή η τιμή της  $K_{sp}$  στη θερμοκρασία  $T_0$ , γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση **Van't Hoff**:

$$\ln \frac{K_{sp}^1}{K_{sp}^2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\Delta H^0$ : κανονική μεταβολή της ενθαλπίας  $\rightarrow$  σταθερά (kcal/mole)

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων =  $1,98 \cdot 10^{-3}$  kcal/mole K

$T_0, T_1$ : θερμοκρασία (K)



## Εξάρτηση της διαλυτότητας από τη θερμοκρασία

### Άσκηση 2:

Να υπολογισθεί η  $K_{sp}^1$  και η διαλυτότητα του  $\text{CaCO}_3$  στους  $85^\circ\text{C}$ . ( $\Delta H^0 = -6,5 \text{ kcal/mol}$ )

### Λύση:

$$K_{sp} (25^\circ\text{C}) = 4,5 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta H^0 = -6,5 \text{ kcal/mol},$$

$$T_1 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 85^\circ\text{C} = 358 \text{ K}$$

$$R = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/(mol K)}$$

$$\ln \frac{K_{sp}^1}{K_{sp}^2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Από την παραπάνω εξίσωση, αντικαθιστώντας, παίρνουμε:  $K_{sp} (85^\circ\text{C}) = 7,15 \cdot 10^{-10} (= S^2)$

Ποιες είναι οι καινούργιες διαλυτότητες;

Άρα θα έχουμε διαλυτότητες  $S$ :  $[\text{CaCO}_3] = 2,68 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,07 \text{ mg/L}$  και  $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,60 \text{ mg/L}$

$$S(85^\circ\text{C}) / S(25^\circ\text{C}) = 2,68/6,70 = 40\%$$

**Συμπέρασμα:** Το  $\text{CaCO}_3$  έχει αντίστροφη διαλυτότητα  $\rightarrow$  μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



# Εισαγωγή στην Κινητική Αντιδράσεων





## Εισαγωγή στην Κινητική Αντιδράσεων

- Ας υποθέσουμε τη γενική μονόδρομη αντίδραση:
  - $aA + bB \rightarrow \gamma Y + zZ$
- Ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί από το ρυθμό μετατροπής της χημικής ένωσης A.
- $R_A$  είναι ο ρυθμός της αντίδρασης σε σχέση με το A με μονάδες (π.χ. kg/s).
- Πως μετράμε ρυθμούς αντιδράσεων;
- Ο ρυθμός της αντίδρασης (ή αλλιώς η ταχύτητα της αντίδρασης) εξαρτάται από το ρυθμό της αλλαγής μάζας σε ένα σύστημα.



## Εισαγωγή στην Κινητική Αντιδράσεων

- Σε μη σταθερή κατάσταση το **γενικό ισοζύγιο μάζας** δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:
- $$\frac{dM}{dt} = M_i - M_o + R_G - R_C$$
  - Όπου: το M είναι η μάζα και το t είναι ο χρόνος
  - $M_i$  είναι ο ρυθμός ροής μάζας που μπαίνει στο σύστημα
  - $M_o$  είναι ο ρυθμός ροής μάζας που βγαίνει από το σύστημα
  - $R_G$  είναι ο ρυθμός μάζας παραγωγής από την αντίδραση
  - $R_C$  είναι ο ρυθμός μάζας κατανάλωσης από την αντίδραση
- Στην προηγούμενη αντίδραση ( $aA + bB \rightarrow \gamma\gamma + zZ$ ) το **ισοζύγιο μάζας για το A** είναι:
  - $$\frac{dM_A}{dt} = M_{Ai} - M_{Ao} - R_A$$



### Εισαγωγή στην Κινητική Αντιδράσεων Έκφραση του ρυθμού αντίδρασης

- $\frac{dM_A}{dt} = M_{Ai} - M_{Ao} - R_A$
- Επομένως, ο ρυθμός αντίδρασης  $R_A$  μπορεί να προσδιοριστεί εάν μετρηθεί
  - Ο ρυθμός μεταβολής της μάζας του A ( $\frac{dM_A}{dt}$ ).
  - και οι ρυθμοί ροής του A μέσα και έξω από το σύστημα ( $M_{Ai}$  και  $M_{Ao}$ )
- Σε ένα κλειστό σύστημα (όπως ένα αντιδραστήρας διαλείποντος έργου)
  - $M_{Ai} = M_{Ao} = 0$
  - $R_A = - \frac{dM_A}{dt}$
  - Αρνητικό πρόσημο όταν το A είναι αντιδρών, θετικό όταν είναι προϊόν.

$$R_B = \frac{-dM_B}{dt} \quad R_Y = \frac{dM_Y}{dt} \quad R_Z = \frac{dM_Z}{dt}$$

$R_Y$  και  $R_Z$  (ρυθμοί παραγωγής ή παραγωγικότητα  
production rates ή productivities)

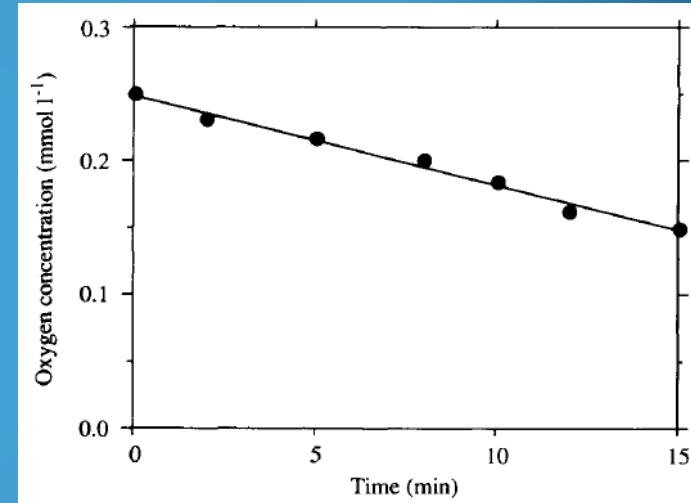


## Επανάληψη στην Κινητική αντιδράσεων (0 order kinetics)

- Έχουμε τις κινητικές μηδενικής τάξης (**zero-order kinetics**)
- Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση του αντιδρώντος
- $r_A = k_0$
- $k_0$  είναι η μηδενικού βαθμού σταθερά της αντίδρασης (μονάδες π.χ. mol / m<sup>3</sup> / s) και εξαρτάται από την συγκέντρωση του καταλύτη
- Όταν βρούμε το  $r_A$  αυτό θα είναι σταθερό και ίσο με  $k_0$  κατά τη διάρκεια της αντίδρασης
- Για σταθερό όγκο:  $\frac{-dC_A}{dt} = k_0 \rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = \int_0^t -k_0 dt \rightarrow C_A = C_{A0} - k_0 t$
- Επομένως, όταν η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης, η **γραφική παράσταση του  $C_A$  με το χρόνο** δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση  $-k_0$ .



- Γενικά η κατανάλωση οξυγόνου στις βιολογικές διεργασίες είναι αντίδραση μηδενικής τάξης για ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων οξυγόνου

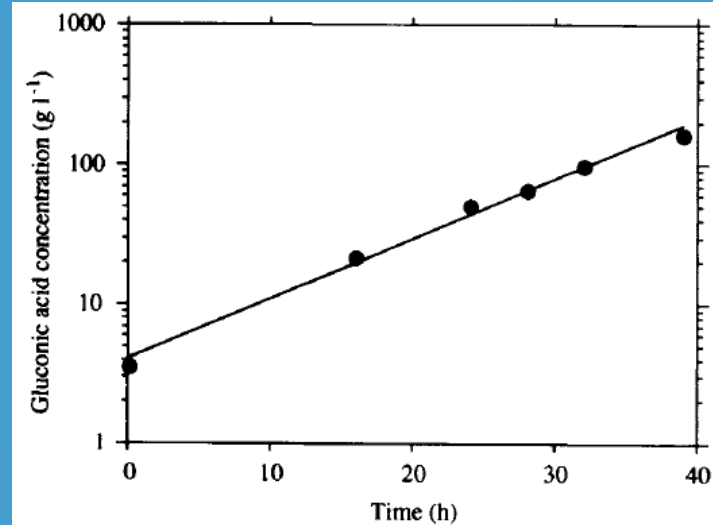




## Επανάληψη στην Κινητική αντιδράσεων (1<sup>st</sup> order kinetics)

- Εάν μια αντίδραση υπακούει στην κινητική πρώτης τάξης, η σχέση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της συγκέντρωσης αντιδρώντος έχει ως εξής:
- $r_A = k_1 C_A$
- $k_1$  είναι η πρώτου βαθμού σταθερά της αντίδρασης (μονάδες π.χ. 1/s)
- $C_A$  είναι η συγκέντρωση του A
- Για σταθερό όγκο έχουμε  $\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \rightarrow \int \frac{dC_A}{C_A} = \int -k_1 dt \rightarrow \ln C_A = \ln C_{A0} - k_1 t \rightarrow C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$
- Επομένως, για αντίδραση πρώτης τάξης, **το διάγραμμα του  $\ln C_A$  συναρτήσει του χρόνου** δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση  $-k_1$ .







## Εισαγωγή στην Κινητική Αντιδράσεων

### Η γενική μορφή κινητικής

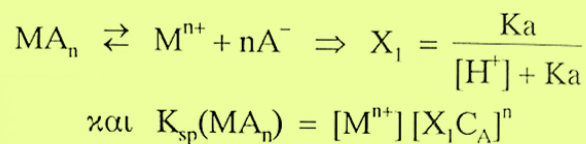
- $aA + bB \rightarrow \gamma Y + zZ$
- Συχνά, ο ογκομετρικός ρυθμός αυτής της αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων χρησιμοποιώντας την ακόλουθη μαθηματική φόρμα:
  - $r_A = k C_A^a C_B^b$
- όπου  $k$  είναι ο σταθερός ρυθμός ή ο συντελεστής ρυθμού της αντίδρασης που είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων αλλά εξαρτάται από άλλες μεταβλητές που επηρεάζουν τον ρυθμό αντίδρασης όπως η θερμοκρασία.
- Όταν η κινητική εξίσωση έχει τη παραπάνω μορφή, η αντίδραση λέγεται ότι είναι τάξης  $a$  ως προς το αντιδρών  $A$  και τάξης  $b$  ως προς το αντιδρών  $B$ .
- Η τάξη της συνολικής αντίδρασης είναι  $(a + b)$ .



## Εξάρτηση της διαλυτότητας αλάτων από το pH

Όταν το ανιόν ενός δυσδιάλυτου άλατος είναι ρίζα **ασθενούς οξέος** τότε η διαλυτότητα του εξαρτάται από το pH του νερού. Αν  $C_A$  είναι η ολική συγκέντρωση του A ( $[MA_n] + [A^-]$ ), τότε το ποσοστό (X) που βρίσκεται σε κατάσταση ιονισμού θα δίνεται για τα παρακάτω άλατα ως εξής (Αλεξιάδης, 1981):

### 1. Άλατα μονοπρωτικού οξέος



$K_a$ : η σταθερά ιοντισμού του οξέος

Περιγράφει την ισχύ του οξέος ή της βάσης ( $K_b$ )

Μονάδες (mol/L)

Όσο μεγαλύτερο  $K_a \rightarrow$  ισχυρότερο οξύ

Δλδ, η διαλυτότητα αυξάνεται με την μείωση της τιμής του pH.

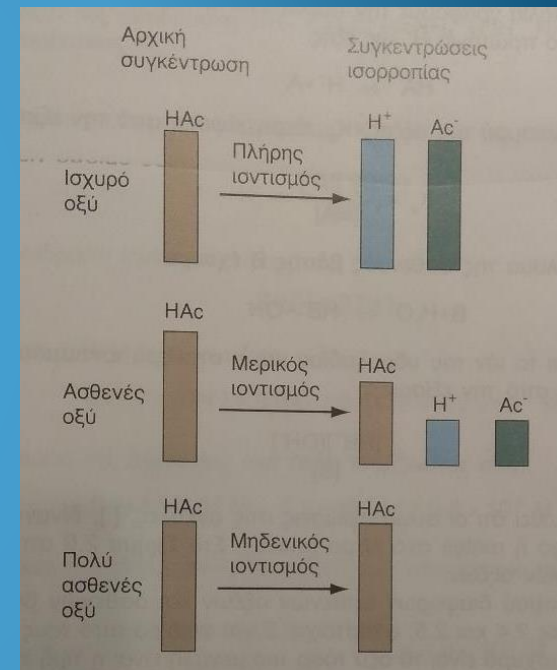
Το ποσοστό του οξέος σε αδιάστατη μορφή είναι:

$$X_0 = 1 - X_1$$



## Λίγη θεωρία όσο αναφορά τον ιοντισμό οξέων

- Σε ένα αραιό δ/μα ασθενούς οξέος HA έχουμε:
  - $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
  - $H_3O^+$  Το ιόν του οξωνίου και  $A^-$  η συζυγής βάση του οξέος HA
- Για ευκολία γράφουμε την παραπάνω αντίδραση με μια αντικατάσταση του  $H_3O^+$  με το πρωτόνιο  $H^+$ 
  - $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
- Η σταθερά ιοντισμού του οξέος  $K_a$  περιγράφεται από την εξίσωση:
  - $$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
- Αντίστοιχα υπολογίζουμε το  $K_b$  για τις βάσεις





## Εξάρτηση της διαλυτότητας αλάτων από το pH

2. Άλατα διπρωτικού οξέος. Πχ.  $H_2S \rightarrow$  Ιοντίζονται σε 2 στάδια



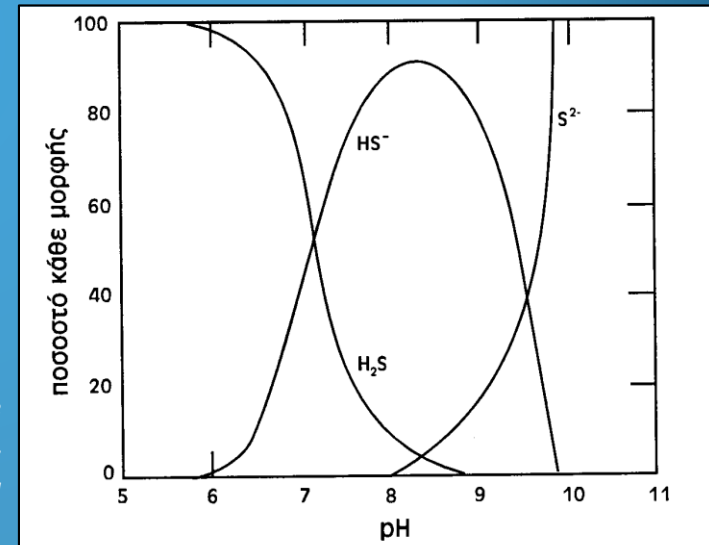
Το ποσοστό των διαφόρων μορφών του σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των  $[H^+]$  δίνονται από τις σχέσεις:

$$[H_2S]/C_A = X_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[HS^-]/C_A = X_1 = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[S^{2-}]/C_A = X_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Η γραφική παράσταση των εξισώσεων αυτών για το  $H_2S$  φαίνονται στο σχήμα:



Διάγραμμα κατανομής  $10^{-3}$  M θειούχων σε σχέση με την τιμή pH (Sawyer and McCarty, 1978)



## Εξάρτηση της διαλυτότητας από το pH

3. Άλατα τριπρωτικού οξέος. Πχ.  $H_3PO_4 \rightarrow$  Ιοντίζονται σε 3 στάδια

$$[H_3PO_4]/C_A = X_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$[H_2PO_4^-]/C_A = X_1 = \frac{K_{a1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$[HPO_4^{2-}]/C_A = X_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

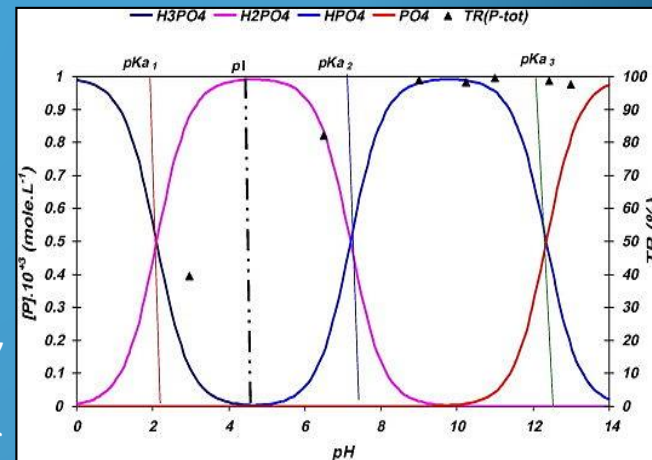
$$[PO_4^{3-}]/C_A = X_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Όπου  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{a3}$  οι σταθερές του ιονισμού των αντίστοιχων ασθενών οξέων οι τιμές των οποίων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Αντιδράσεις, Σταθερές ιονισμού οξέων (25°C) και τιμές pKa**

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$K_{a1}$	2,12
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{a2}$	7,21
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_{a3}$	12,00

Διάγραμμα κατανομής φωσφορικών ιόντων ως συνάρτηση της τιμής pH, Μήτρακας







## Υδροξείδια

Η διαλυτότητα των υδροξειδίων των μετάλλων εξαρτάται από το pH επειδή κάθε μεταβολή της τιμής του συνεπάγεται αντίστοιχη μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{OH}^-$  σύμφωνα με την εξίσωση:

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

Το καθαρό νερό δεν αποτελείται μόνο από μόρια νερού αλλά και από τα ιόντα οξωνίου ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) και υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ ) τα οποία προκύπτουν λόγω του ιοντισμού του νερού:



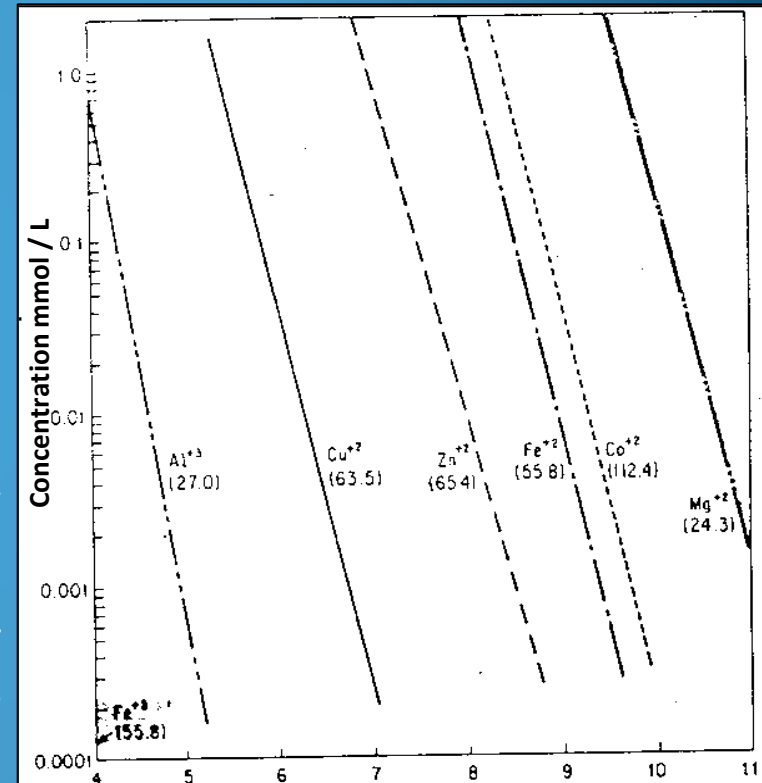
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 * 10^{-16} \text{M}$$

Η σταθερά ιοντισμού  $K_w$  για τους 25oC δίνεται από τη σχέση:

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{M}^2$$

Για καθαρό νερό ισχύει:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{M}$

Θεωρητικές  
διαλυτότητες  
οξειδίων και  
υδροξειδίων στο  
νερό στους 25°C  
σε σχέση με το  
pH. (Stumm and  
Morgan 1970)





## Εξάρτηση της διαλυτότητας από το pH

### Άσκηση 3:

Να υπολογισθεί η διαλυτότητα του i)  $\text{Fe}^{2+}$  και του ii)  $\text{Fe}^{3+}$  σε  $\text{pH} = 7$

### Λύση:

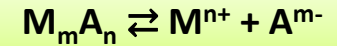
$$\text{pH} = 7 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7}$$

Αφού  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , θα ισχύει:  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$

Έτσι θα έχουμε:

$$\text{i. } K_{\text{sp}} [\text{Fe}(\text{OH})_2] = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = [\text{Fe}^{2+}][10^{-7}]^2 = 1,8 \cdot 10^{-15} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 0,18 \text{ M ή } 10,1 \text{ g/L}$$

$$\text{ii. } K_{\text{sp}} [\text{Fe}(\text{OH})_3] = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = [\text{Fe}^{3+}][10^{-7}]^3 = 6 \cdot 10^{-38} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 6 \cdot 10^{-17} \text{ M ή } 3,36 \cdot 10^{-9} \text{ } \mu\text{g/L}$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n,$$



## Εξάρτηση της διαλυτότητας από το pH

### Άσκηση 4:

Να υπολογισθεί η διαλυτότητα του  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{pH} = 10$

**Λύση:**

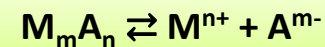
$$\text{pH} = 10 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-10}$$

Αφού  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , θα ισχύει:  $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$

Έτσι θα έχουμε:

$$K_{\text{sp}} [\text{Fe}(\text{OH})_2] = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = [\text{Fe}^{2+}][10^{-7}]^2 \Rightarrow$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ M ή } 0,01 \text{ mg/L}$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n,$$

### **Συμπέρασμα:**

Με την αύξηση του pH παρουσιάζεται μείωση της διαλυτότητας s των υδροξειδίων.



## Εξάρτηση της διαλυτότητας από το pH

### Άσκηση 5:

Να υπολογισθεί η τιμή του pH, στην οποία η διαλυτότητα του  $Mg^{2+}$  είναι 2,43 mg/L.

### Λύση:

$$[Mg^{2+}] = 2,43 \cdot 10^{-3} / 24,3 = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Άρα : } K_{sp} [Mg(OH)_2] = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = [10^{-4}][OH^-]^2 = 8,9 \cdot 10^{-12} \Rightarrow$$

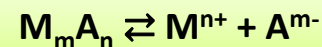
$$[OH^-] = 2,98 \cdot 10^{-4} \text{ M .}$$

Επομένως έχουμε :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [H^+] = 10^{-14} / 2,98 \cdot 10^{-4} = 0,3356 \cdot 10^{-10} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [0,3356 \cdot 10^{-10}] = 10,5$$



$$K_{sp} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n,$$

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

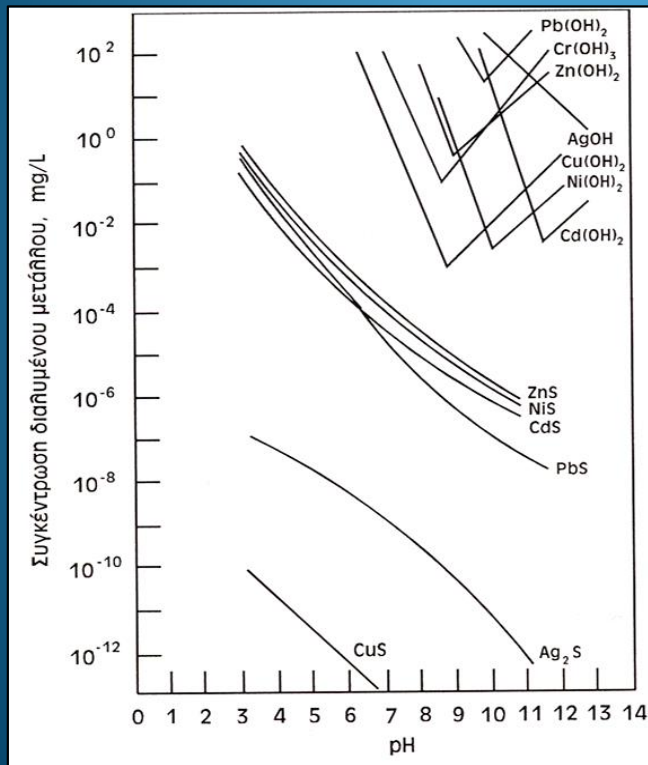
a solution with pH 3 ( i.e.  $[H^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  )

a solution with pH 4 (i.e.  $[H^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  )



## Επίδραση κοινού ιόντος στη διαλυτότητα

Όταν σε ένα κορεσμένο διάλυμα κάποιας δυσδιάλυτης ένωσης (π.χ.  $\text{AgCl}_{(s)}$ ) προστεθεί ηλεκτρολύτης που έχει κοινό ιόν με αυτήν (π.χ.  $\text{HCl}$ ), τότε η ισορροπία μετατοπίζεται και η διαλυτότητά της περιορίζεται.



Αρχή διατήρησης του γινομένου της διαλυτότητας (Le Chatellier):  
Αυξάνεται η συγκέντρωση μιας παραμέτρου (π.χ.  $\text{Cl}^-$ ) →  
ελαττώνεται η διαλυτότητα της ένωσης.

### Σχηματισμός συμπλόκων με περίσσεια κοινού ιόντος

Αν ένα μεταλλοϊόν σχηματίζει δυσδιάλυτη ένωση με κάποιο ανιόν, είναι δυνατόν με περίσσεια αυτού να σχηματίζει ένα ή περισσότερα σύμπλοκα. Η διαλυτότητα  $S$  διάφορων υδροξειδίων μετάλλων μειώνεται μέχρι μια ελάχιστη τιμή:

Επίδραση του pH στη διαλυτότητα (mg/L) υδροξειδίων και θειούχων αλάτων μερικών μετάλλων. Μήτρακας Μ.,



## Επίδραση μη κοινού ιόντος στη διαλυτότητα

Η διαλυτότητα μιας δυσδιάλυτης ένωσης σε κάποιο κορεσμένο διάλυμά της αυξάνεται με την προσθήκη κάποιου ηλεκτρολύτη που δεν έχει κοινό ιόν με αυτή.

Αυτό οφείλεται στη μείωση της ενεργότητας των ιόντων της δυσδιάλυτης ένωσης επειδή αναπτύσσονται διονικές έλξεις μεταξύ των ιόντων της δυσδιάλυτης ένωσης και των ιόντων του ισχυρού ηλεκτρολύτη που προστέθηκε.

## Επίδραση της οξειδωτική βαθμίδας των στοιχείων στη διαλυτότητα

Η διαλυτότητα πολλών στοιχείων στο νερό επηρεάζεται από την οξειδωτική τους βαθμίδα.

Οπότε επιδιώκουμε την οξείδωσή τους (ή την αναγωγή τους) → ελάττωση της διαλυτότητάς τους → δημιουργία ιζημάτων → για την τελική απομάκρυνσή τους

Παραδείγματα:

- Ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή
- Το δισθενές Μαγγάνιο οξειδώνεται σε τετρασθενές, για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό τους από το νερό.
- Το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές ώστε να καταβυθισθεί με τη μορφή υδροξειδίου.





## Απομάκρυνση $Fe^{2+}$ και $Mn^{2+}$ από το νερό

Σχεδόν όλα τα υπόγεια νερά περιέχουν  $Fe^{2+}$  και  $Mn^{2+}$ . Όταν έρθουν σε επαφή με τον **αέρα** τα προϊόντα της οξείδωσης του  $Fe^{2+}$  **καταβυθίζονται** και προσδίδουν καφέ-κόκκινο χρώμα.

Όταν οι συγκεντρώσεις είναι μεγάλες είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν από το νερό αφού αλλοιώνουν το χρώμα, την γεύση και την οσμή του νερού.

Συχνά το νερό περιέχει συγκεντρώσεις  $Fe^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  μεγαλύτερες από τις προδιαγραφές χρήσης του (πίνακας).

Χρήση	Μέγιστη συγκέντρωση (mg/L)		
	Fe	Mn	Fe + Mn
Κλιματισμός	–	0,5	0,5
Ζυθοποιία	0,1	0,1	0,1
Κονσερβοποιία	–	0,2	0,2
Ανθρακούχα ποτά	0,1–0,2	0,2	0,1–0,2
Νερό ψύξης	0,5	0,2–0,5	0,2–0,5
Βαφεία	–	0	0
Επιμετάλλωση	ύψη	–	–
Επεξεργασία τροφίμων	0,2	0,2	0,2
Παραγωγή πάγου	–	0,2	0,2
Πλύσιμο	0,2–0,1	–	–
Βιομηχανία γάλακτος	–	0,03–0,1	–
Εμφάνιση φωτογραφιών	0,1	0,0	0,0
Βιομηχανία επεξεργασίας χαρτού	0,1	0,05	0,1
Βιομηχανία ζάχαρης	0,1–0,1	–	–
Νήματα (γενικά)	0,1–0,1	0,1–0,25	0,1–0,25
Νήματα (βαφή)	–	0,25	0,25
Βιομηχανία πλαστικών	–	0,02	0,02

*Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις σιδήρου και μαγγανίου στο νερό για διάφορες εφαρμογές. Μήτρακας Μ., “Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού”, 2001*



## Απομάκρυνση $Fe^{2+}$ και $Mn^{2+}$ από το νερό

### Προέλευση σιδήρου ( $Fe^{2+}$ ) και Μαγγανίου ( $Mn^{2+}$ )

Η παρουσία του σιδήρου και του μαγγανίου στα υπόγεια νερά οφείλεται στη **διάλυση** διαφόρων ορυκτών, κυρίως οξειδίων και θειούχων, καθώς επίσης ανθρακικών και πυριτικών αλάτων τα οποία περιέχουν τα δυο αυτά μέταλλα.

#### Σίδηρος

**Οξείδια:** Μαγνητίτης, Αιματίτης

**Θειούχα:** Πυρίτης

**Ανθρακικά ορυκτά:** Σιδηρίτης

#### Μαγγάνιο

**Οξείδια:** Μαγγανίτης, Πυρολουσίτης, Χουσμανίτης, Ροδοχρωσίτης

Οι συγκεντρώσεις σιδήρου και του μαγγανίου στα υπόγεια νερά δεν υπερβαίνουν συνήθως τα 10 mg/L και 2 mg/L, αντίστοιχα.

Η παρουσία  $Fe^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  στο πόσιμο νερό δεν εγκυμονεί κινδύνους για τη δημόσια υγεία.

- Δημιουργεί προβλήματα σε ορισμένες οικιακές και βιομηχανικές διεργασίες.
- Ανάπτυξη μικροοργανισμών στο νερό ύδρευσης που φράσουν αγωγούς και όργανα.



Μαγγανίτης, wiki



Σιδηρίτης, wiki



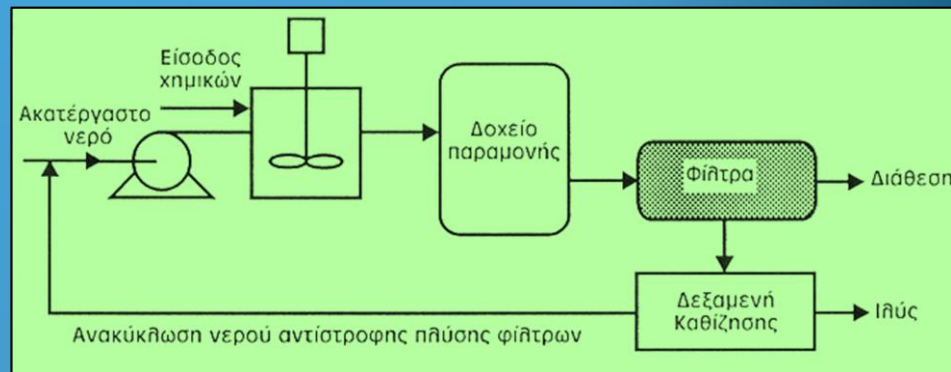
## Απομάκρυνση $Fe^{2+}$ και $Mn^{2+}$ από το νερό

**Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης  $Fe^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  από το νερό :**

- Οξείδωση και απομάκρυνση
- Διήθηση σε ειδικό διηθητικό υλικό που δρα ως εναλλάκτης ιόντων ή ηλεκτρονίων.
- Σταθεροποίηση ιόντων  $Fe^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  με συμπλοκοποίηση.
- Χρήση  $MgO$  και ενεργού άνθρακα ως διηθητικού μέσου.
- Οξυγόνωση του υδροφορέα..
- Βιολογική απομάκρυνση

Διεθνώς γίνεται χρήση κυρίως των διεργασιών:

- Οξείδωση με αέρα ή/και χημικά οξειδωτικά.
  - Απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με διήθηση ή καθίζηση ή συνδυασμό τους.
- (!) Απαιτείται: επαρκής οξείδωση και επαρκής χρόνος παραμονής των νερών



*Τυπικό διάγραμμα ροής απομάκρυνσης  $Fe^{2+}$  και  $Mn^{2+}$*



## Απομάκρυνση $\text{Fe}^{2+}$ και $\text{Mn}^{2+}$ από το νερό: Οξείδωση

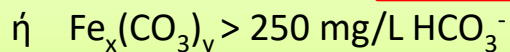
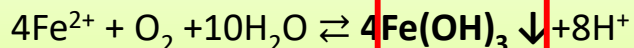
### Σίδηρος $\text{Fe}^{2+}$

Η κινητική της οξείδωσης του σιδήρου επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες: pH, παρουσία θεικών και όξινων ανθρακικών ιόντων, δυναμικό οξειδοαναγωγής του συστήματος κτλ

Με την οξείδωση του  $\text{Fe}^{2+}$  παράγεται δυσδιάλυτο **ίζημα**

Όταν η οξείδωση λαμβάνει χώρα αργά με αερισμό και τα νερά περιέχουν αρκετή ποσότητα όξινων ανθρακικών τότε αναμένουμε να καταβυθιστεί και **ανθρακικός σίδηρος**.

### Αντίδραση με διάφορα οξειδωτικά:



ή Λεπιδοκροκίτης ( $\text{FeOOH}$ )

Διαφορετική συμπεριφορά στη διήθηση

Οξείδωση του σιδήρου σε ουδέτερο pH με την παρουσία ανθρακικών και θεικών ιόντων, ασβεστίου, νατρίου και χλωριόντων οδηγεί στη δημιουργία ιζήματος **λεπιδοκροκίτη** όπου και καταβυθίζεται. Όταν ο σίδηρος βρίσκεται με μορφή συμπλοκών οργανικών ενώσεων τότε μειώνεται σημαντικά η αποτελεσματικότητα του  $\text{O}_2$  ή των άλλων οξειδωτικών μέσων να οξειδώσουν το σίδηρο.



## Απομάκρυνση $\text{Fe}^{2+}$ και $\text{Mn}^{2+}$ από το νερό: Οξείδωση

### Σίδηρος $\text{Fe}^{2+}$

Ο ρυθμός οξείδωσης του σιδήρου με οξυγόνο για την περιοχή pH 6-8 και με την παρουσία όξινων ανθρακικών δίνεται από τη σχέση (Stumm and Lee):

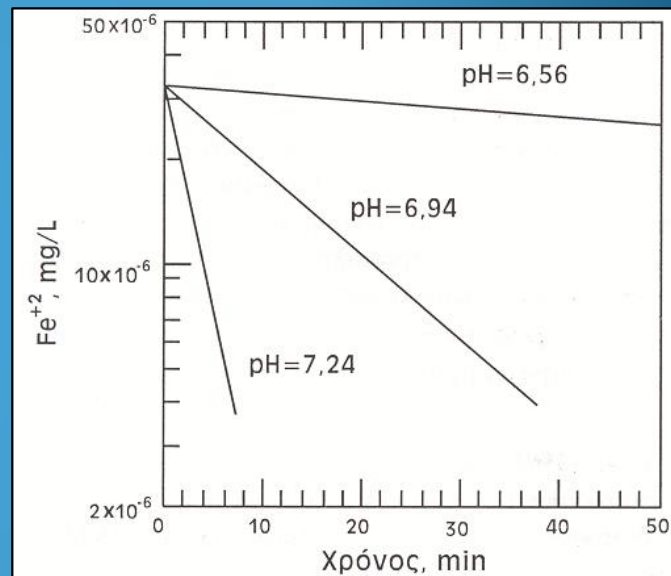
$$d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2$$

$[\text{OH}^-]$ : συγκέντρωση υδροξυλίων

$p\text{O}_2$ : μερική πίεση οξυγόνου στο διάλυμα

Επομένως αύξηση του pH κατά 1 ( $\Rightarrow$  προκαλεί αύξηση της ταχύτητας οξείδωσης κατά 100 φορές (σχήμα)

Αφού αυξάνεται  $[\text{OH}^-]$  10 φορές



*Ρυθμός οξείδωσης με οξυγόνο του  $\text{Fe}^{2+}$  ως συνάρτηση του pH. (Stumm and Lee, 1961)*

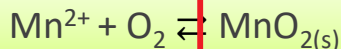




## Απομάκρυνση $\text{Fe}^{2+}$ και $\text{Mn}^{2+}$ από το νερό: Οξείδωση

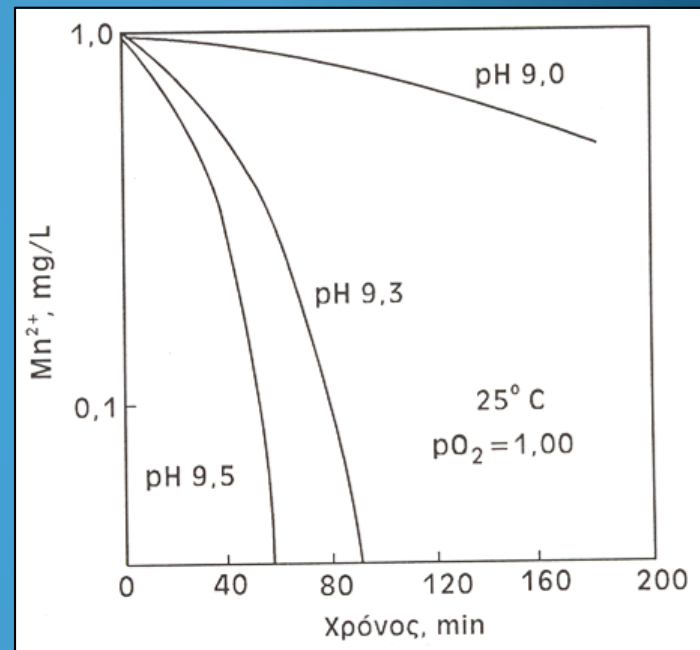
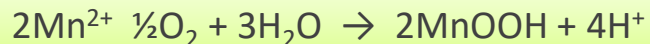
### Μαγγάνιο $\text{Mn}^{2+}$

Ο ρυθμός οξυγόνωσης του μαγγανίου είναι σχετικά αργός για τιμές  $\text{pH} < 9$  (σχήμα):



Με την οξείδωση του  $\text{Mn}^{2+}$  παράγεται ίζημα διοξειδίου του μαγγανίου

Το  $\text{MnO}_2$  αναφέρεται ως το πιο σύνηθες ίζημα που προκύπτει. Επιπλέον μπορεί να συναντήσουμε και ίζημα της μορφής  $\text{MnOOH}$  με αντίδραση οξυγόνωσης της μορφής:

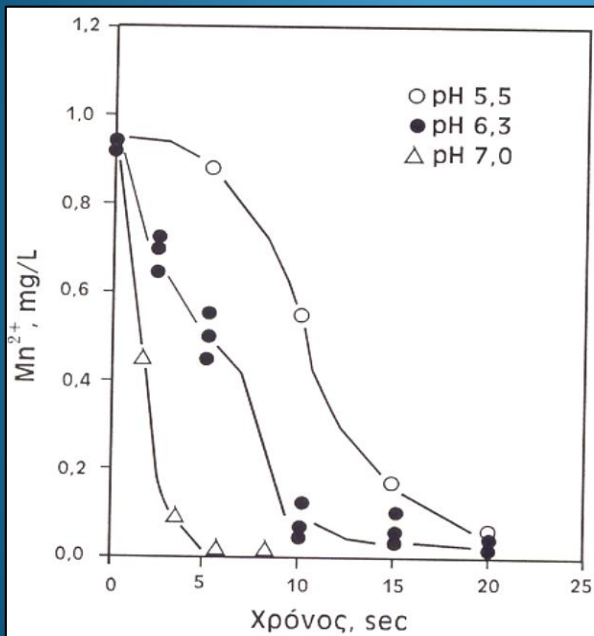


Ο ρυθμός οξείδωσης με οξυγόνο ως συνάρτηση του  $\text{pH}$ . (Morgan, 1967)



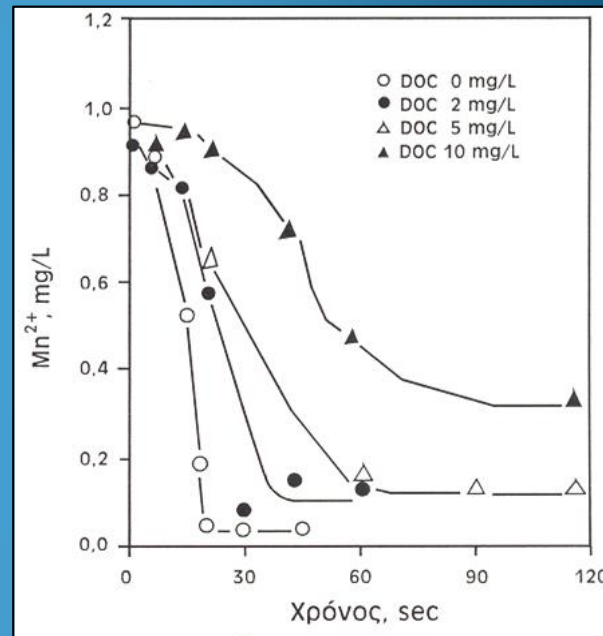
## Απομάκρυνση $\text{Fe}^{2+}$ και $\text{Mn}^{2+}$ από το νερό: Οξείδωση

### Μαγγάνιο $\text{Mn}^{2+}$



Επίδραση του pH στην οξείδωση του  $\text{Mn}^{2+}$  με  $\text{ClO}_2$ . ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{DOC} \leq 1 \text{ mg/L}$ )

Άλλα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του Σιδήρου και του Μαγγανίου είναι το  $\text{ClO}_2$ , το υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ ) και το  $\text{O}_3$ . Τα δύο πρώτα οξειδώνουν το Mg σε μερικά δευτερόλεπτα ακόμα και παρουσία διαλυτού οργανικού άνθρακα από χουμικά οξέα που συμπλοκοποιούν το μαγγάνιο.



Οξείδωση του  $\text{Mn}^{2+}$  με  $\text{ClO}_2$  παρουσία χουμικών οξέων. ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ). Knocke et Al., 1991





### Απομάκρυνση $\text{Fe}^{2+}$ και $\text{Mn}^{2+}$ από το νερό

#### Διήθηση διαμέσου ειδικών υλικών

##### Ιοντοεναλλαγή:

Μπορεί να αφαιρεθεί ο σίδηρος σε νερά που περιέχεται σε μικρές ποσότητες αλλά μαζί του αφαιρούνται και άλλα κατιόντα όπως  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$

- Εφαρμόζεται σπάνια.

##### Υλικά εμπλουτισμένα με $\text{MnO}_2$ :

Φίλτρα από ζεόλιθους εμπλουτισμένους με  $\text{MnO}_2$  για να αντιδρούν ως ανταλλάκτες ηλεκτρονίων. Το  $\text{MnO}_2$  οξειδώνει τον  $\text{Fe}^{2+}$  και το  $\text{Mn}^{2+}$  και ανάγεται σε  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

- Χρησιμοποιείται και σε συνδυασμό με αερισμό.
- Εφαρμόζεται σε ελάχιστες περιπτώσεις.

##### Ενεργός άνθρακας:

Ο  $\text{Fe}^{2+}$  και το  $\text{Mn}^{2+}$  κατακρατούνται πλήρως από μια κλίνη με ενεργό άνθρακα με συνδυασμό την εισαγωγή ισχυρού οξειδωτικού στο νερό.

- Έχει μεγάλο κόστος.
- Πλήρης εξάλειψη ανεπιθύμητων οσμών στο νερό.



### Απομάκρυνση $\text{Fe}^{2+}$ και $\text{Mn}^{2+}$ από το νερό Σταθεροποίηση

Μια εναλλακτική μέθοδος απομάκρυνσης διαλυμένων ιόντων Σιδήρου και Μαγγανίου είναι η **σταθεροποίηση τους με συμπλοκοποίηση** είτε με **πυριτικά άλατα** είτε με **πολυφωσφορικά**. Η συμπλοκοποίηση δεν αφαιρεί, αλλά εμποδίζει τα ιόντα να προκαλέσουν χρωματισμό του νερού.

- Το πιο γνωστό πολυφωσφορικό άλας που χρησιμοποιείται είναι το **εξαμεταφωσφορικό νάτριο ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>**.
- Η μέθοδος ενδείκνυται μόνο για συγκεντρώσεις  $\text{Fe}^{2+} < 1 \text{ mg/L}$  και  $\text{Mn}^{2+} < 0,1 \text{ mg/L}$ .
- Οικονομική μέθοδος ειδικά για μικρές μονάδες χωρίς όμως εξασφαλισμένη επιτυχία και με περιορισμούς στη χρήση των πολυφωσφορικών.

#### Τα προβλήματα από τη χρήση των πολυφωσφορικών:

1. Τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα αποσυντίθενται με το χρόνο και τη θερμοκρασία.
2. Απελευθερώνουν φωσφορικά ιόντα στο νερό με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αλγών και άλλων μικροοργανισμών στο δίκτυο
3. Είναι διαβρωτικές ενώσεις και προσβάλλουν τις μεταλλικές επιφάνειες



## Βιολογική Απομάκρυνση $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ από το νερό

Υπάρχουν βακτήρια στο νερό όπου συμμετέχουν στη βιολογική απομάκρυνση του Σιδήρου και του Μαγγανίου.

Έχουν την ιδιαιτερότητα να τα οξειδώνουν και να τα καταβυθίζουν σε συνθήκες pH και θερμοκρασίας που κυριαρχούν στα υπόγεια φυσικά νερά.

Γνωστότερα βακτήρια:

➤ *Gallionella ferruginea*  
(βέλτιστη  $T^{\circ}C = 10 - 15$ )

➤ *Leptothrix*  
(βέλτιστη  $T^{\circ}C = 20 - 25$ )

### Μηχανισμός οξείδωσης $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ από βακτήρια:

1. Πρωτογενής ενδοκυτταρική οξείδωση από ενζυματική δράση (αυτότροφα βακτήρια: πχ. *Gallionella*)
2. Δευτερογενής ενδοκυτταρική οξείδωση από καταλυτική δράση πολυμερών που εκκρίνονται από σιδηροβακτήρια.

### Εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης σε μονάδες:

1. Βελτίωση συμβατικών μονάδων μέσω μετατροπών όπως ρύθμιση pH, αλλαγή συνθηκών αερισμού, αφαίρεση ισχυρού οξειδωτικού μέσου, αλλαγή υλικού φίλτρων κτλ.
2. Σχεδιασμός νέων μονάδων επεξεργασίας υπό πίεση που περιλαμβάνουν τον αντιδραστήρα που είναι ένα φίλτρο ταχείας διήθησης και το σύστημα αερισμού του νερού για βέλτιστες συνθήκες δυναμικού οξειδοαναγωγής και διαλυμένου οξυγόνου.

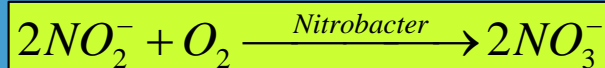
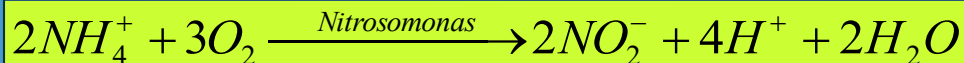


## Βιολογική Απομάκρυνση $\text{NH}_4^+$ από το νερό

Τα όρια ποσιμότητας των  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{NO}_3^-$  ορίζονται ως εξής:

- $\text{NH}_4^+ < 0,5 \text{ mg/L}$
- $\text{NO}_3^- < 50 \text{ mg/L}$

Έτσι η απομάκρυνση του  $\text{NH}_4^+$  μπορεί να επιτευχθεί με την **μετατροπή** του σε  $\text{NO}_3^-$  με βιολογικά καταλυόμενες αντιδράσεις αφού τα αυξημένα όρια του τελευταίου το επιτρέπουν:



Συνολικά:





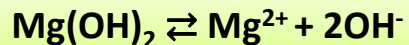
### Απομάκρυνση ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ), μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ) κ' όξινων ανθρακικών ( $\text{HCO}_3^-$ )

- ✓ Η ελάττωση της σκληρότητας και των όξινων ανθρακικών του νερού για **περιορισμένες απαιτήσεις** επιτυγχάνεται συνήθως με ιοντοεναλλακτικές ρητίνες ή αντίστροφη όσμωση.
- ✓ Για μεγάλες όμως παροχές είναι ιδιαίτερα ανταγωνιστική και η **απομάκρυνση** των ιόντων αυτών με **χημική ιζηματοποίηση**.
- ✓ Το Μαγνήσιο απομακρύνεται με τη μορφή **υδροξειδίου του μαγνησίου ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )**, ενώ το ασβέστιο και τα ( $\text{HCO}_3^-$ ) με μορφή **ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ )**.

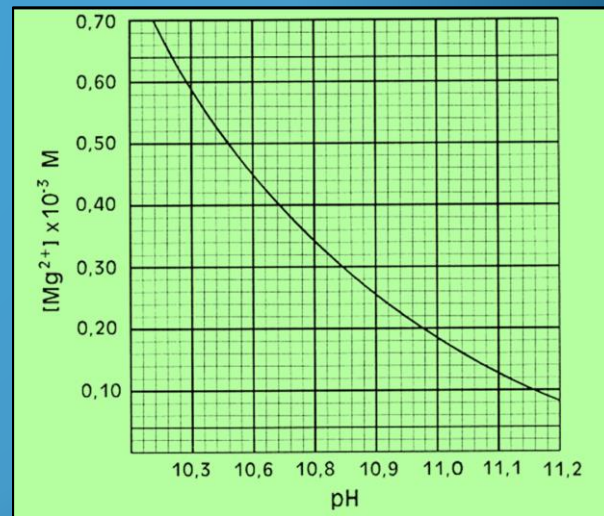
#### Ιζηματοποίηση $\text{Mg}^{2+}$

Η ελάττωση της συγκέντρωσης μαγνησίου επιτυγχάνεται μέσω της αύξησης του pH.

Η διαλυτότητα του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  και του  $\text{CaCO}_3$  ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



*Μεταβολή της συγκέντρωσης του μαγνησίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σχέση με το pH (Krisher, 1978)*

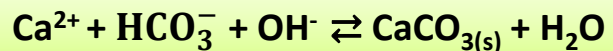




### Απομάκρυνση ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ), μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ) κ' όξινων ανθρακικών ( $\text{HCO}_3^-$ )

#### Ιζηματοποίηση $\text{Ca}^{2+}$ και $\text{HCO}_3^-$

Η καταβύθιση του ασβεστίου σε μορφή ανθρακικού ασβεστίου που περιγράφει και την καταβύθιση των όξινων ανθρακικών δίνεται από την χημική εξίσωση:



Το ασβέστιο και τα ανθρακικά που παραμένουν στο διάλυμα εξαρτώνται από την θερμοκρασία, το pH και την ιοντική ισχύ του διαλύματος.



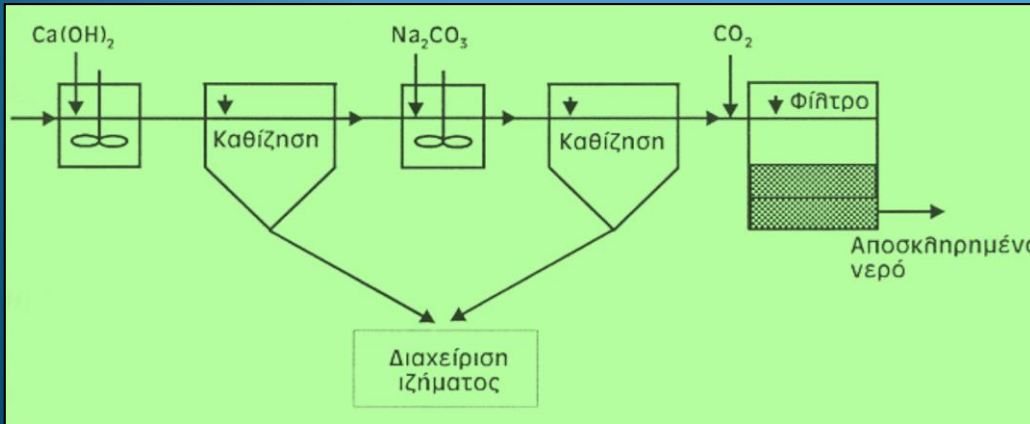


## Εγκατάσταση αποσκλήρυνσης νερού με ιζηματοποίηση δύο βαθμίδων

Στο σχήμα βλέπουμε ένα τυπικό διάγραμμα ροής εγκατάστασης αποσκλήρυνσης νερού με ιζηματοποίηση δύο βαθμίδων.

Ο σκοπός των δύο βαθμίδων και η ροή αναλύεται ως εξής:

- ✓ Στην 1<sup>η</sup> βαθμίδα το  $\text{Ca(OH)}_2$  χρησιμοποιείται για την αύξηση της τιμής του pH στο 10,6 ( $\pm 0,3$ ) όπου ιζηματοποιείται ένα ποσοστό του  $\text{Ca}^{2+}$  με τα  $\text{HCO}_3^-$  του νερού και το  $\text{Mg}^{2+}$  ως  $\text{Mg(OH)}$ .
- ✓ Στη 2<sup>η</sup> βαθμίδα καταβυθίζεται το ποσοστό του  $\text{Ca}^{2+}$  που ενδεχομένως απομένει με την προσθήκη  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- ✓ Ακολουθεί διήθηση σε αμμόφιλτρο για την πλήρη απομάκρυνση των σχηματιζόμενων ιζημάτων



*Τυπικό διάγραμμα ροής μονάδας δύο βαθμίδων αποσκλήρυνσης νερού με χημική ιζηματοποίηση.  
Μήτρακας Μ.*





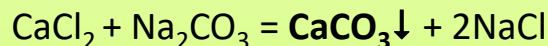
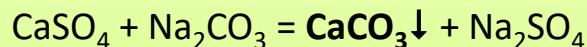
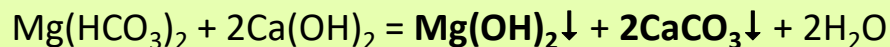
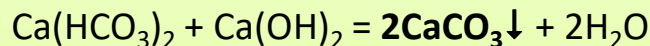
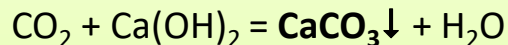
## Αποσκλήρυνση με ασβέστη (Lime-soda ash treatment)

Σκοπός της μεθόδου είναι η καταβύθιση-ιζηματοποίηση (precipitation) για την απομάκρυνση του ασβεστίου και του μαγνησίου και την υποβοήθηση της διαύγασης του νερού.

Η επεξεργασία επιτελείται με τη προσθήκη ασβέστη (CaO) και σόδας (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

- Η διεργασία είναι φτηνή οικονομικά αλλά
- δεν παράγει νερό υψηλής ποιότητας (τελική σκληρότητα 50-150 mg ως CaCO<sub>3</sub>).

### Αντιδράσεις «ψυχρής» αποσκλήρυνσης:





## Απομάκρυνση θεικών ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Τα θειικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις οφείλονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα. Τα θειικά **ιζηματοποιούνται** με υδροξείδιο του ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και σχηματίζεται θεικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ).

Αποτελεσματική μέθοδος (εφόσον υπάρχει υψηλή υπολειμματική συγκέντρωση θεικών αφού η διαλυτότητα του  $\text{CaSO}_4$  είναι στα 1800 mg/L).

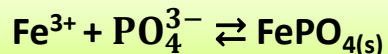
Απομάκρυνση και ως  $\text{BaSO}_4$  με την προσθήκη  $\text{BaCl}_2$

Τα θειικά απομακρύνονται και με **ιοντοεναλλαγή**.

Κατά την ανανέωση των ρητινών προκύπτει ως παραπροϊόν πυκνό διάλυμα  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## Απομάκρυνση φωσφορικών ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Τα φωσφορικά συναντώνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις συνήθως στα αστικά λύματα. Απομακρύνονται συνήθως με **ιζηματοποίηση** σε μορφή αλάτων του σιδήρου ή αργιλίου ως εξής:



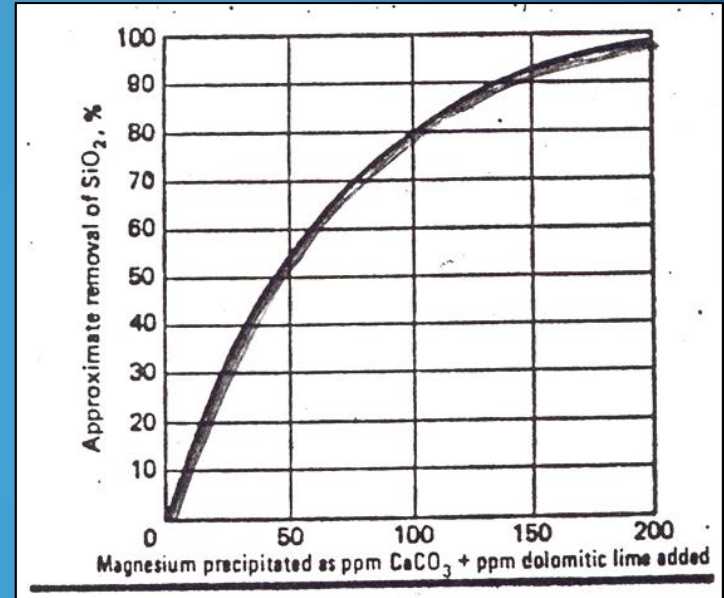


## Απομάκρυνση πυριτικών $\text{SiO}_2$

Η συγκέντρωση του πυριτίου ελαττώνεται κατά τη διεργασία της χημικής ιζηματοποίησης του ασβεστίου και του μαγνησίου ιδιαίτερα όταν γίνεται εν θερμώ.

- ✓ Στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$  γίνεται κατεργασία με μείγμα υδρασβέστου και πορώδους άνυδρης μαγνησίας.
- ✓ Ελάττωση συγκέντρωσης πυριτίου με διεργασίες προσρόφησης – καθίζησης.
- ✓ Ολοκλήρωση μεθόδου με διήθηση

- $20\text{ }^\circ\text{C}$  → η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  μπορεί να ελαττωθεί στα  $2 - 5\text{ mg/L}$ .
- $100\text{ }^\circ\text{C}$  → η διαλυτότητα του  $\text{SiO}_2$  μπορεί να ελαττωθεί στο  $1\text{ mg/L}$ .



*Ελάττωση πυριτικών με εν θερμώ χημική ιζηματοποίηση συναρτήσεως της θερμοκρασίας, Μήτρακας.*



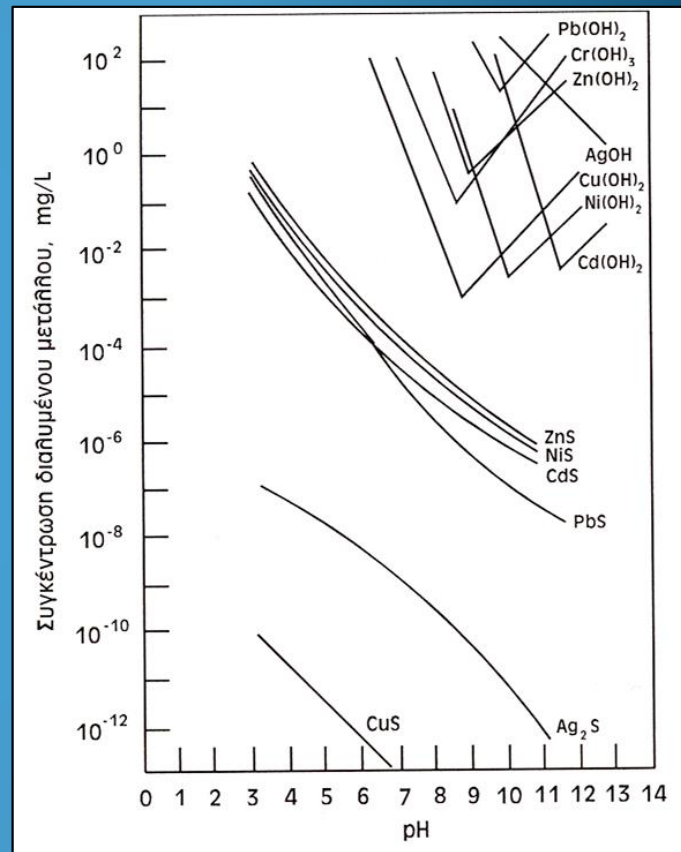
## Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Τα μέταλλα ιζηματοποιούνται συνήθως σε υδροξείδια με τη ρύθμιση του pH στην τιμή της ελάχιστης διαλυτότητας τους.

### Προβλήματα:

- Κατά την ταυτόχρονη καταβύθιση δύο μετάλλων που η τιμή του pH για την ελάχιστή τους διαλυτότητα δε συμπίπτει (πχ. Cd και Cr).
- Πιθανός σχηματισμός συμπλόκων με σάπωνες ή άλλα οργανικά αυξάνει τη διαλυτότητα των μετάλλων και εμποδίζει τον αποτελεσματικό διαχωρισμό του σχηματιζόμενου ιζήματος.
- Τα ιζήματα πολλές φορές βρίσκεται σε πολύ λεπτή κolloειδή διασπορά, κάτι το οποίο δυσκολεύει το διαχωρισμό του.

*Επίδραση του pH στη  
διαλυτότητα (mg/L)  
υδροξειδίων και θειούχων  
αλάτων μερικών μετάλλων.  
Μήτρακας Μ., 2001*





## Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με FeS

Διαλυτότητες σε mg/L των μετάλλων σε καθαρό νερό.

Μήτρακας Μ., "Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού", 2001

Μέταλλο	Ως υδροξείδιο (Α)	Ως θειούχο άλας (Β)	Παράγοντας (Α/Β)
Σίδηρος	$5 \times 10^1$	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^3$
Ψευδάργυρος	$3 \times 10^2$	$1 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^8$
Κάδμιο	$3 \times 10^0$	$1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^8$
Νιζέλιο	$7 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^7$
Χαλκός	$2 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-13}$	$1 \times 10^{11}$
Μόλυβδος	$2 \times 10^0$	$6 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^8$
Υδράργυρος	$6 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-21}$	$6 \times 10^{17}$
Άργυρος	$2 \times 10^1$	$4 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{12}$
Χρώμιο	$1 \times 10^{-3}$	Όχι ιζηματοποίηση	-

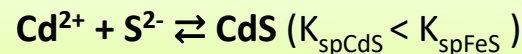
### Μέθοδος SULFEX

Βαριά μέταλλα καταβυθίζονται ως θειούχα άλατα με τη χρήση FeS



με αποτέλεσμα τη σημαντική ελάττωση της διαλυτότητάς τους.

Τα διαθέσιμα ιόντα  $\text{S}^{2-}$  από την παραπάνω αντίδραση είναι αρκετά για την καταβύθιση βαρέων μετάλλων, όπως π.χ. των  $\text{Cd}^{2+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  σύμφωνα με τις αντιδράσεις:







### Απομάκρυνση φυσικών οργανικών ενώσεων με ιζηματοποίηση

Τα νερά περιέχουν συχνά φυσικές οργανικές ενώσεις (χουμικές) οι οποίες σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούν:

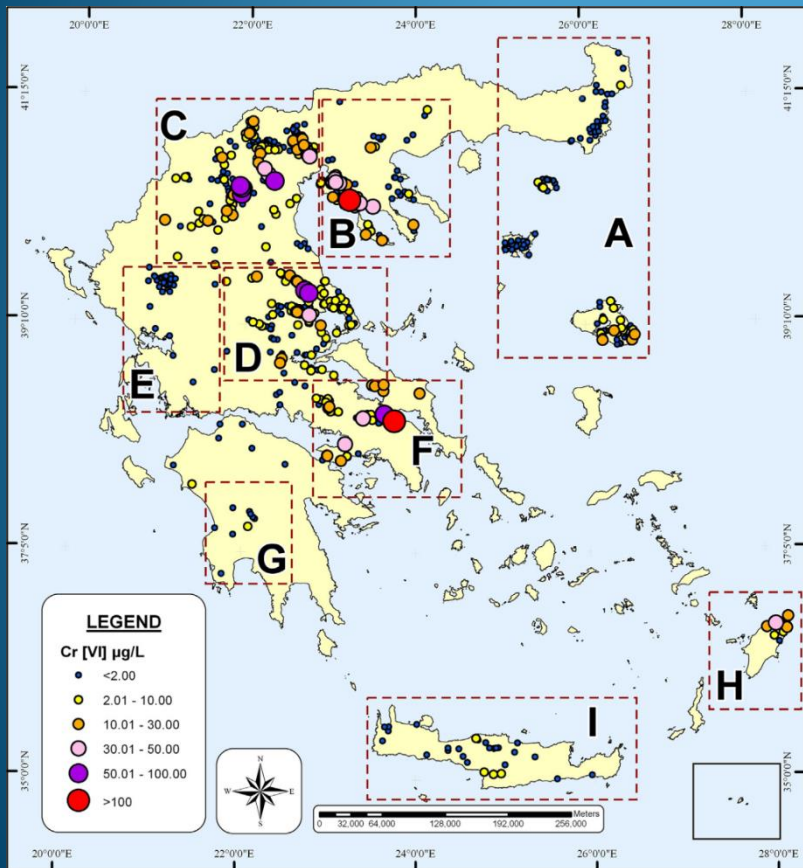
- Ένα κίτρινο-καφέ χρώμα στο νερό
- Αύξηση θολερότητας λόγω αργίλων

Οι ουσίες αυτές απομακρύνονται αποτελεσματικά στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού που περιλαμβάνουν:

- Ελάττωση της σκληροτητας με  $\text{Ca(OH)}_2$  (Liao & Randtke, 1985)
- Θρόμβωση με  $\text{Al}^{3+}$  σε συγκεντρώσεις 5 – 15 mg/L (Weber & Jodellah, 1985)



## Παρουσία Cr(VI) στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα

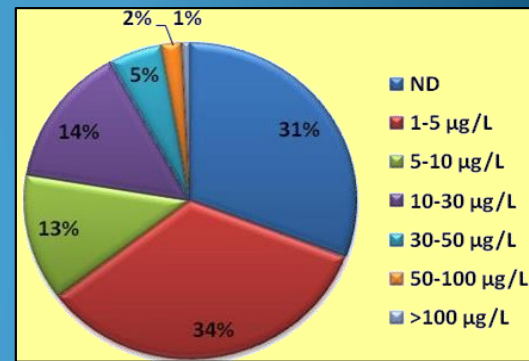


Γηγενής σχηματισμοί σε υπερβασικά πετρώματα παρουσία  $MnO_2$ .

Αποτελέσματα επί 1000 δειγμάτων:

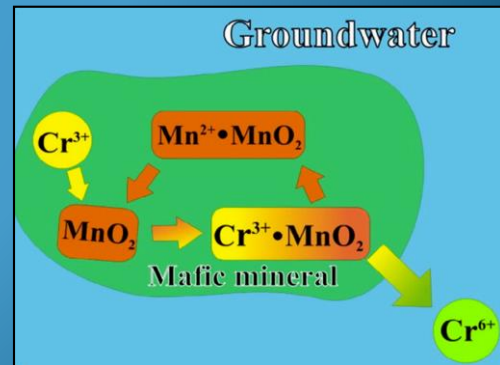
- 53 % > 10 µg Cr(VI)/L
- 3% > 50 µg Cr(VI)/L

10 - 40 µg Cr(VI)/L σε 8 εμφιαλωμένα νερά



Οι σημαντικότερες συγκεντρώσεις σε Βεργίνα, Θήβα, Ρόδο και Κοζάνη

*Η μόνη μορφή χρωμίου που υπάρχει στο νερό είναι η εξασθενής (!)*







## Ερωτήσεις

1. Οι τρόποι με τους οποίους επιτυγχάνεται η ιζηματοποίηση, είναι:

- α) Επίδραση ακτινοβολίας.
- β) Μεταβολή του pH.
- γ) Ρύθμιση της θερμοκρασίας.
- δ) Προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων.
- ε) Μεταβολή του αριθμού οξείδωσης των στοιχείων.
- ς) Ρύθμιση του ιξώδους του διαλύματος.

2. Η ιζηματοποίηση συνδυάζεται με απευθείας διήθηση:

- α) Όταν η συγκέντρωση του σχηματιζόμενου ιζήματος είναι μικρότερη από 50 mg/L.
- β) Όταν η συγκέντρωση του σχηματιζόμενου ιζήματος είναι μεγαλύτερη από 50 mg/L
- γ) Ανεξάρτητα από την ποσότητα του σχηματιζόμενου ιζήματος.
- δ) Δεν μπορεί να συνδυαστεί με απευθείας διήθηση.

3. Για τη δυσδιάλυτη ένωση  $M_m A_n$  που είναι σε διάλυμα με τα ιόντα της, το  $k_{sp}$  δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση :

- α)  $[M^{m+}]^n [A^{n-}]^m$
- β)  $[M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$
- γ)  $[M^{n+}][A^{m-}]$
- δ)  $[M^{m+}]^m [A^{n-}]^n$



### Ερωτήσεις

4. Η εξάρτηση της διαλυτότητας ( $K_{sp}$ ) από την θερμοκρασία δίνεται από την εξίσωση :

α) RDW.

β) Van't Hoff.

γ) Lee-Kessler.

δ) Arrhenius.

5. Η διαλυτότητα του ανιόντος ενός δυσδιάλυτου άλατος εξαρτάται από το pH του νερού όταν αυτό είναι :

α) Ρίζα ισχυρού οξέος.

β) Δεν είναι ρίζα οξέος

γ) Ρίζα ασθενούς οξέος.

6. Στα δυσδιάλυτα άλατα μονοπρωτικών οξέων, η διαλυτότητα είναι :

α) Ευθέως ανάλογη του pH.

β) Ο τρόπος εξάρτησης από το pH διαφέρει ανάλογα με το είδος του ανιόντος.

γ) Αντιστρόφως ανάλογη του pH.

δ) Ανεξάρτητη του pH.



## Ερωτήσεις

7. Οι παράμετροι που επηρεάζουν σημαντικά την απομάκρυνση του  $Mn^{2+}$  και  $Fe^{2+}$  είναι:

- α) Ο επαρκής χρόνος για διάσπαση των φυσικών συμπλόκων.
- β) Το pH του νερού.
- γ) Η επαρκής οξείδωσή τους.
- δ) Η θερμοκρασία του νερού.
- ε) Το βάθος της δεξαμενής αντίδρασης

8. Οι φυσικές οργανικές ενώσεις (γνωστές ως χουμικές) μπορούν να απομακρυνθούν :

- α) Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού με  $Ca(OH)_2$ .
- β) Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού με  $Na_2S$ .
- γ) Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού με  $BaCl_2$ .
- δ) Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού με  $CaCO_3$ .
- ε) Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού με  $Al^{+3}$ .

9. Η ελάττωση της συγκέντρωσης του μαγνησίου ( $Mg^{2+}$ ) στο νερό επιτυγχάνεται με :

- α) Μείωση της θερμοκρασίας.
- β) Αύξηση της θερμοκρασίας.
- γ) Μείωση της τιμής του pH.
- δ) Αύξηση της τιμής του pH.



## 5. Ιζηματοποίηση



**ΤΕΛΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ**  
**Ευχαριστώ πολύ**  
**για την προσοχή σας**