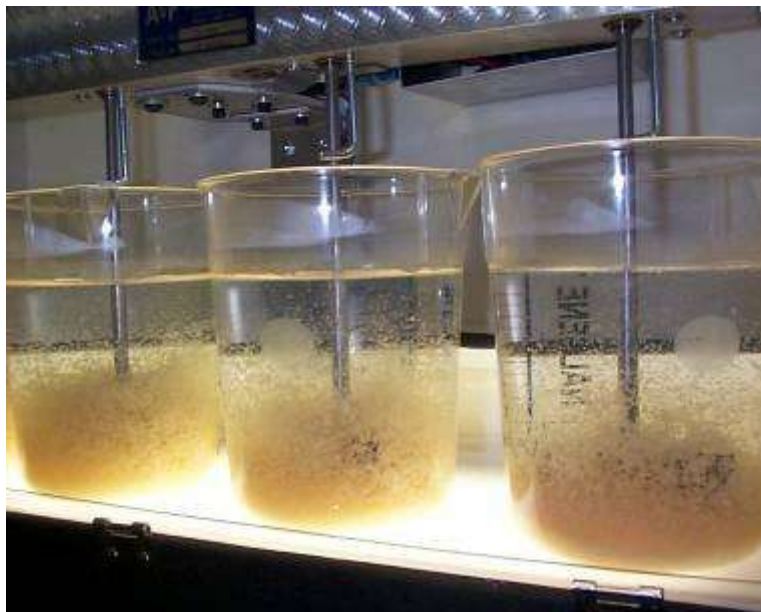




ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΜΙΑ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΒΡΑΜΙΔΗΣ ΒΑΛΕΝΤΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΑΜΑΡΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2018

**ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΜΙΑ
ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ**

ΑΒΡΑΜΙΔΗΣ ΒΑΛΕΝΤΙΝΟΣ

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (ΑΤΕΙ), Τμήμα
Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη, ΤΘ 141.

Υποβολή μεταπτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για
την απονομή του πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΑΤΕΙ
Θεσσαλονίκης.

Ημερομηνία: 22-04-2018

Εισηγητές: Σαμαράς Π.

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΚΡΟΚΙΔΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΜΙΑ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ

ΑΒΡΑΜΙΔΗΣ ΒΑΛΕΝΤΙΝΟΣ

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (ΑΤΕΙ), Τμήμα
Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη, ΤΘ 141.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ολοένα αυξανόμενη απαίτηση του ανθρώπου για καλύτερη ποιότητα πόσιμοι νερού και η θεσμοθέτηση όλο και πιο αυστηρών νομοθετικών ορίων, δημιουργεί την ανάγκη αναζήτησης, σύγχρονων τεχνικών επεξεργασίας του νερού. Η ταυτόχρονη μείωση των φυσικών πηγών καθαρού νερού και η ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα από τις ανθρωπογενείς διεργασίες, κάνουν ακόμα πιο επιτακτική την ανάγκη της επεξεργασίας του νερού.

Η ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογίας, έχει προσφέρει πολλές τεχνικές και μεθόδους επεξεργασίας του νερού. Οι τεχνικές αυτές προσφέρουν εξαιρετικής ποιότητας νερό αλλά ανεβάζουν πάρα πολύ το κόστος του παραγόμενου νερού. Για το λόγο αυτό, οι έρευνες επικεντρώνονται περισσότερο σε πιο πρακτικές, οικονομικές και ευρείας εφαρμογής μεθόδους, επεξεργασίας νερού. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας του νερού, για την απομάκρυνση μικροοργανισμών (βακτήρια, άλγη) και φυσικών οργανικών ενώσεων (χουμικά και φουλβικά οξέα), θεωρείται η κροκίδωση με την χρήση κατάλληλων προσθέτων.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν τέσσερα είδη, προ πολυμερισμένων κροκιδωτικών, σε νερό που συλλέχθηκε από το παραπόταμο του Αλιάκμονα στην περιοχή του Πλατύ Ημαθίας. Από τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν, τρία ήταν αργιλούχα (PAC 18, PASC 23 και το ACH 12,5) και το ένα με σίδηρο (PFS). Η επιλογή των συγκεκριμένων, προ πολυμερισμένων κροκιδωτικών, έναντι των συμβατικών, έγινε επειδή αυτά εκτιμάται ότι παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα, σε σχέση με τα συμβατικά, σε μεγαλύτερο εύρος συνθηκών λειτουργίας (θερμοκρασία, pH).

Ειδικότερα μελετήθηκε η απόδοση του PAC 18 και του PASC 23 για την μείωση της θολότητας σε διάφορες συγκεντρώσεις από 6 mg/l έως 12 mg/l ως Al_2O_3 . Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της προ-οξειδωσης στην ακόλουθη κροκίδωση κατά την επεξεργασία με υποχλωριώδες νάτριο σε συγκεντρώσεις 6,5 μl/l και 13 μl/l. Η μείωση της θολότητας που παρατηρήθηκε ήταν από 75% έως 90% με ανάλογα το κροκιδωτικό, την χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση και τις συνθήκες του πειράματος (pH και προ οξείδωση). Η μείωση στη συγκέντρωση του ολικού και διαλυμένου οργανικού άνθρακα που παρατηρήθηκε ήταν από 3% έως 27%, ενώ

αντίστοιχα η μεταβολή του αρωματικού χαρακτήρα των διαλυμένων οργανικών ουσιών (χουμικά και φουλβικά οξέα) ήταν από 9% έως 56%. Το υπολειμματικό αργίλιο σε δείγματα από επιφανειακό νερό του Αλιάκμονα ποταμού έπειτα από κροκίδωση και καθίζηση των συσσωματωμάτων με τις παραπάνω συνθήκες ήταν πολύ χαμηλότερη από 200 $\mu\text{g/l}$ που αντιστοιχεί στο όριο που ορίζει η νομοθεσία.

Επιπλέον, πέραν των κροκιδωτικών και των συνθηκών pH και προ οξειδώσης που μελετήθηκαν στην μονάδα καθίζησης, διερευνήθηκαν οι συνθήκες λειτουργίας μια υφιστάμενης μονάδας επεξεργασίας νερού, σε μια γαλακτοβιομηχανία, ώστε να εντοπιστούν τυχόν αστοχίες στην μηχανολογική εγκατάσταση οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση της μονάδας καθίζησης. Στη μονάδα αυτή λαμβάνει χώρα επεξεργασία νερού από τον ποταμό Αλιάκμονα με διεργασίες καθίζησης, διήθησης και προσρόφησης, ώστε το τελικό νερό να είναι κατάλληλο για χρήση σε παραγωγικές διεργασίες. Τέλος, έγινε προσπάθεια να δοθούν διάφορες λύσεις, βάση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Τα πειράματα, κατέδειξαν ότι η καλύτερη συγκέντρωση κροκιδωτικού για την ικανοποιητική και οικονομική λειτουργία ενός συστήματος επεξεργασίας νερού είναι τα 8 mg/l ως Al_2O_3 και για τα δύο κύρια κροκιδωτικά που εξετάστηκαν, το PAC 18 και το PACS 23. Επιπροσθέτως, διαπιστώθηκε ότι η μείωση του pH δεν επιφέρει αύξηση της απόδοσης ενώ η προσθήκη του υποχλωριώδους νατρίου στη μισή συγκέντρωση ($6,5 \text{ ml/m}^3$) από την μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενη (13 ml/m^3) στην υφιστάμενη μονάδα, βελτιώνει την απόδοση όσο αφορά την θολότητα και επιπλέον αυξάνει την απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα. Έτσι όχι μόνο μειώνεται το κόστος λειτουργίας της μονάδας, αλλά αποφεύγεται η πιθανή δημιουργία των ανεπιθύμητων και ιδιαίτερα επικίνδυνων παραπροϊόντων χλωρίωσης.

Λέξεις Κλειδιά: Κροκίδωση, Jar Test, Επεξεργασία Νερού, προ-πολυμερισμένα κροκιδωτικά.

Πίνακας περιεχομένων

1. Εισαγωγή.....	1
2. Επεξεργασία Νερού	3
2.1 Νερό	3
2.1.1 Υδρολογικός Κύκλος	4
2.1.2. Σύσταση Νερού	5
2.2. Ρύπανση του νερού	8
2.3. Προδιαγραφές πόσιμου νερού στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	8
2.4. Διεργασίες επεξεργασίας νερού.....	10
2.4.1. Καθίζηση	12
2.4.2. Κροκίδωση - συσσωμάτωση	12
2.4.3. Επίπλευση.....	13
2.4.4. Προσρόφηση	13
2.5. Κολλοειδή συστήματα.....	14
2.5.1. Ζ- Δυναμικό και Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα.....	16
2.5.2. Δυνάμεις Van der Waals	18
2.6. Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης	19
2.6.1. Συμπύεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.....	19
2.6.2. Προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου	20
2.6.3. Προσρόφηση και σχηματισμός γεφυρών/Μηχανισμός τοπικής συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου (Electrostatic patch mechanism)	20
2.6.4. Σαρωτική συσσωμάτωση	22
2.7. Μηχανισμοί συσσωμάτωσης	22
2.7.1. Περικινητική συσσωμάτωση	23
2.7.2. Ορθοκινητική συσσωμάτωση	24
2.7.3. Διαφορική καθίζηση.....	26
2.8. Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία και την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης.	26
2.8.1. pH διαλύματος.....	26
2.8.2. Θερμοκρασία.....	27
2.8.3. Συγκέντρωση του αντιδραστηρίου κροκίδωσης – Συγκέντρωση των κολλοειδών συστατικών.....	27
2.8.4. Αλκαλικότητα	28
2.8.5. Ανιόντα	28
3. Χημικά Κροκιδωτικά και Οξειδωτικά στην Επεξεργασία Νερού.....	30

3.1. Ανόργανα κροκιδωτικά	30
3.1.1. Απλά Κροκιδωτικά.....	30
3.1.2. Προ πολυμερισμένα Κροκιδωτικά.....	32
3.2. Φυσικές Οργανικές Ουσίες (NOM), και Αρωματικός Χαρακτήρας	34
3.2.1. Δείκτης αρωματικού χαρακτήρα οργανικών ενώσεων SUVA.	35
3.3. Χημικά Οξειδωτικά – Απολυμαντικά	37
4. Υπάρχουσα Μονάδα Επεξεργασίας Νερού	40
4.1. Απόδοση Υπάρχουσας Μονάδας	42
4.1.1. Ακατέργαστο Νερό	42
4.1.2. Επεξεργασμένο νερό.....	45
4.2. Πιθανές Αιτίες Μειωμένης Απόδοσης	49
5. Στόχοι της εργασίας	51
6. Πειραματικό Μέρος	52
6.1. Πρώτη Ύλη.....	52
6.2. Αντιδραστήρια.....	52
6.3. Μέθοδοι	52
6.3.1. Jar Test	52
6.3.2. Μέτρηση Θολότητας.....	53
6.3.3. Μέτρηση pH.....	53
6.3.4. Μέτρηση Υπολειμματικού Αργιλίου	54
6.3.5. Μέτρηση ζ- Δυναμικού.....	54
6.3.6. Μέτρηση TOC (Total Organic Carbon), DOC (Dissolved Organic Carbon).	55
6.3.7. Μέτρηση Φυσικών Οργανικών Ουσιών (NOM) και βαθμού αρωματικότητας SUVA.....	56
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	57
7.1. Μελέτη απόδοσης κροκιδωτικών	60
7.1.1. Επίδραση κροκιδώσης στη θολότητα	61
7.1.2. Μέτρηση TOC- DOC- SUVA.....	66
7.1.3. Μετρήσεις Υπολειμματικού Αργιλίου	72
7.1.4. Μετρήσεις ζ-δυναμικού.....	73
7.2. Επιλογή Μεθόδου Επεξεργασίας.....	73
7.3 Οικονομική Ανάλυση.....	76
7.4. Μηχανολογική Βελτίωση Μονάδας	77
8. Συμπεράσματα.....	79

9. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	81
10. Βιβλιογραφία.....	82
11. Παραρτήματα.....	85
Παράρτημα Α.....	85
Παράρτημα Β.....	95

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο βιομηχανικό εργαστήριο και στο εργαστήριο του νερού στο τμήμα τεχνολογίας τροφίμων του ΑΤΕΙΘ.

Πρώτα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής διατριβής Καθ. Πέτρο Σαμαρά, για την ανάθεση του θέματος, την συστηματική παρακολούθηση και βοήθεια, καθώς και τις συνεχείς συμβουλές κατά την εκπόνηση και συγγραφή της διατριβής.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κα. Αμαλία Μωρίκη, για την πολύτιμη βοήθεια της.

Ομοίως, ευχαριστώ των κ. Βασίλειο Ξυνόγαλο διευθυντή παραγωγής της Δέλτα Α.Ε και την κα. Ξανθή Οικονομοπούλου διευθύντρια ποιοτικού ελέγχου της Δέλτα Α.Ε για την χρήσιμη βοήθεια και στήριξη που επέδειξαν.

Ευχαριστώ θερμά την Δέλτα Α.Ε για την διετή υποτροφία στο μεταπτυχιακό τμήμα της τεχνολογίας τροφίμων του ΑΤΕΙΘ με τίτλο << Συστήματα Διαχείρισης Ποιότητας και Οργάνωση Παραγωγής στην Βιομηχανία Τροφίμων>>.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου για την ενθάρρυνση, κατανόηση και υποστήριξη σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Βαλεντίνος Αβραμίδης

1.Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η απόδοση διαφορετικών κροκιδωτικών στην απομάκρυνση της θολότητας και στην μείωση του οργανικού φορτίου κατά την επεξεργασία νερού από ένα αποδέκτη έτσι ώστε, να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η αποδοτική λειτουργία μια πραγματικής εγκατάστασης επεξεργασίας αυτού του νερού. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η επίδραση της δόσης του κροκιδωτικού, της εφαρμογής προ-οξειδωσης και του pH στην απόδοση της κροκίδωσης προ-πολυμερισμένων κροκιδωτικών.

Αρχικά στα κεφάλαια 2.1 έως 2.3, παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τους διαθέσιμους υδάτινους πόρους και τις μορφές με τις οποίες το νερό απαντάται στην φύση, αναλύεται το ποσοστό από το συνολικό νερό που τελικά είναι, είτε μπορεί δυνητικά να γίνει, κατάλληλο για ανθρώπινη χρήση. Επεξηγείται ο υδρολογικός κύκλος και η σημασία αυτού για την ζωή. Αναλύεται η σύσταση του νερού και οι πιθανοί ρύποι (φυσικοί και χημικοί) που συναντώνται σε αυτό, από φυσικά αίτια και από τις ανθρωπινές δραστηριότητες. Παρατίθενται, οι προδιαγραφές (χημικές και μικροβιολογικές) που πρέπει να πληροί το νερό για να χαρακτηριστεί πόσιμο και κατάλληλο για ανθρώπινη χρήση.

Στην συνέχεια στα κεφάλαια 2.4 έως 2.7, αναλύονται διάφορες βασικές διεργασίες επεξεργασίας νερού, όπως είναι η κροκίδωση, συσσωμάτωση, καθίζηση, διήθηση και προσρόφηση. Δίδεται ιδιαίτερη έμφαση στις διεργασίες κροκίδωσης, συσσωμάτωσης και καθίζησης, διότι είναι τις πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες στην επεξεργασία νερού, επειδή εξασφαλίζουν καλής ποιότητας νερό, σε μονάδες με μεγάλες ογκομετρικές παροχές, με σχετικά μικρό κόστος. Έπειτα, επεξηγούνται τα κολλοειδή συστήματα και οι δυνάμεις που τα διέπουν. Αναλύονται οι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης των κολλοειδών συστημάτων και οι μηχανισμοί συσσωμάτωσης υπό την επίδραση κάποιου κροκιδωτικού.

Στο κεφάλαιο 2.8, γίνεται αναφορά στους παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία και την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης όπως είναι το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του κροκιδωτικού και των κολλοειδών συστατικών, η προ οξείδωση με υποχλωριώδες νάτριο και όζον.

Ακολουθεί στο κεφάλαιο 3 η παρουσίαση των κροκιδωτικών που εφαρμόζονται στην επεξεργασία νερού. Αναλύονται δύο τύποι κροκιδωτικών, τα απλά ανόργανα κροκιδωτικά (χλωριούχο και θειικό αργίλιο, χλωριούχο και θειικό σίδηρο) τα οποία ήταν τα πρώτα που αναπτύχθηκαν και τα πιο σύγχρονα κροκιδωτικά τα οποία είναι τα προ πολυμερισμένα (χλωριούχο πολυαργίλιο, ύδροξυ χλωροθειικό πολυαργίλιο, χλωριούχος πολυσίδηρος και θειικός πολυσίδηρος).

Στην συνέχεια, στο κεφάλαιο 4, γίνεται παρουσίαση της υπάρχουσας μονάδας επεξεργασίας νερού, μιας γαλακτοβιομηχανίας στην περιοχή Πλατύ Ημαθίας, η οποία τροφοδοτείται με νερό από το ποταμό Αλιάκμονα για παραγωγικούς σκοπούς. Παρουσιάζονται, τα αποτελέσματα των αναλύσεων τις βιομηχανίας κατά το έτος 2017 και βάσει αυτών, προτείνονται διάφορες βελτιώσεις, η αποτελεσματικότητα των οποίων θα διερευνηθεί από τα πειράματα που θα ακολουθήσουν.

Στο κεφάλαιο 5, παρουσιάζεται ο σκοπός της μελέτης αυτής και οι στόχοι που τίθενται.

Στο κεφάλαιο 6, γίνεται αναλυτική παρουσίαση, όλων των πειραματικών μεθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία.

Στο κεφάλαιο 7, δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, για τα δύο είδη κροκιδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν και για τις διαφορετικές συνθήκες έτσι ώστε να επιλεγθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για την επεξεργασία του νερού.

Τέλος, παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν μετά το πέρας όλων των πειραμάτων και προτείνονται διάφορες λύσεις βελτίωσης της μονάδας επεξεργασίας νερού ώστε το τελικό νερό να πληροί τις προδιαγραφές του πόσιμου. Ακόμα προτείνονται να πραγματοποιηθούν, διάφορες μελλοντικές έρευνες ώστε να εξεταστούν και άλλοι παράγοντες που πιθανώς να επηρεάζουν την απόδοση, όπως είναι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των κolloειδών ουσιών.

2. Επεξεργασία Νερού

2.1 Νερό

Το νερό, ή οξιδάνιο κατά την χημική ονοματολογία είναι η περισσότερο διαδεδομένη ανόργανη χημική ένωση στην επιφάνεια του πλανήτη. Συναντάται και στις τρεις μορφές στερεό (πάγος), υγρό (νερό) και αέριο (υδρατμός). Η πολιτισμική ανάπτυξη του ανθρώπου ξεκίνησε σε περιοχές όπου το νερό σε υγρή φάση ήταν άφθονο και αξιοποιήσιμο, διότι το νερό είναι βασικό στοιχείο ζωής του ανθρώπου, των ζώων και των φυτών. Το ανθρώπινο σώμα αποτελείται περίπου από 57% νερό και για την καθημερινή του συντήρηση απαιτείται η κατανάλωση περίπου 35ml/Kg μάζας σώματος, νερού (Αλμπάνης,1999), ενώ για την καθημερινή κάλυψη των αναγκών του για την προσωπική του υγιεινή, καθαριότητα και μαγείρεμα υπολογίζεται περίπου στα 100-500 l/άτομο. (Αλμπάνης,1999)

Συνυπολογίζοντας τις τεράστιες ποσότητες του νερού που χρησιμοποιούνται για την κτηνοτροφία, την γεωργία και την σύγχρονη βιομηχανία προκύπτει το ερώτημα, από που προέρχεται όλο αυτό το νερό όταν από τα συνολικά $1360 \times 10^6 \text{ Km}^3$ (Μήτρακας,2001) νερού στη γη, το 97,25% είναι αλμυρό, ένα μικρό ποσοστό 2,1% όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. είναι σε στερεά μορφή και αυτό που απομένει είναι ελάχιστο.

Πίνακας 1. Εκτίμηση ανά κατηγορία του νερού της γης (Μήτρακας,2001)

Μορφή	Όγκος ($\times 10^3 \text{ Km}^3$)	Ποσοστό %
Θάλασσες (αλμυρό νερό)	1320000	97,25
Παγετοί – Χιόνια	29200	2,1
Υπόγεια νερά	8250	0,62
Λίμνες	125	
Εδαφική υγρασία	65	
Ποταμοί	1,25	
Λίμνες αλμυρού νερό-υφάλμυρα νερά	105	0,005
Νερό ατμόσφαιρας	13	0,004
Σύνολο	1360×10^6	100

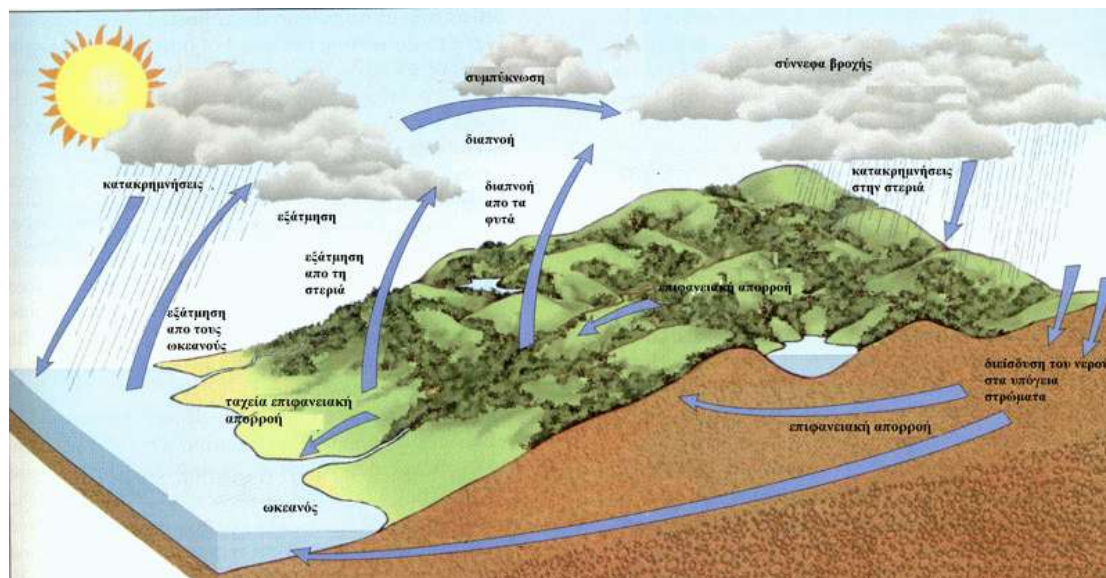
Από τα δεδομένα του Πίνακα 1. προκύπτει ότι το 97.9% του νερού είναι σε υγρή κατάσταση, ενώ το 97.25% του συνολικού όγκου του νερού είναι αλμυρό. Γεγονός που το καθιστά δύσκολα εκμεταλλεύσιμο με τη σημερινή

τεχνολογία και επομένως δεν μπορεί να ικανοποιήσει τις ανθρώπινες ανάγκες για διατροφή αλλά και για βιομηχανικές διεργασίες. Επίσης από το 0.620% του νερού το μισό βρίσκεται σε βάθος μεγαλύτερο από 800 m που το καθιστά δύσκολα προσβάσιμο. Συνολικά μόνο το 10% του υπάρχοντος γλυκού νερού είναι διαθέσιμο για άμεση κατανάλωση από τον άνθρωπο. Συμπερασματικά, καθίσταται σαφής η μεγάλη ανάγκη για σωστή διαχείριση των υδάτινων πόρων.

2.1.1 Υδρολογικός Κύκλος

Ο υδρολογικός κύκλος στο Σχήμα 1 αντιπροσωπεύει τη συνεχή ανακύκλωση του νερού της γης μέσα στην υδρόσφαιρα, ατμόσφαιρα και λιθόσφαιρα μέσω της εξάτμισης που πραγματοποιείται υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, της εξάχνωσης των πάγων καθώς και της διαπνοής από την επιφάνεια των φύλλων των φυτών και της αναπνοής των ανθρώπων και των ζώων. Υπολογίζεται ότι περίπου 10^9 m^3 νερού εξατμίζεται κάθε λεπτό από την επιφάνεια της γης και καθώς ανεβαίνει στην ατμόσφαιρα συναντά ψυχρά αέρια ρεύματα και συμπυκνώνεται σε υδρατμούς δημιουργώντας τα σύννεφα.

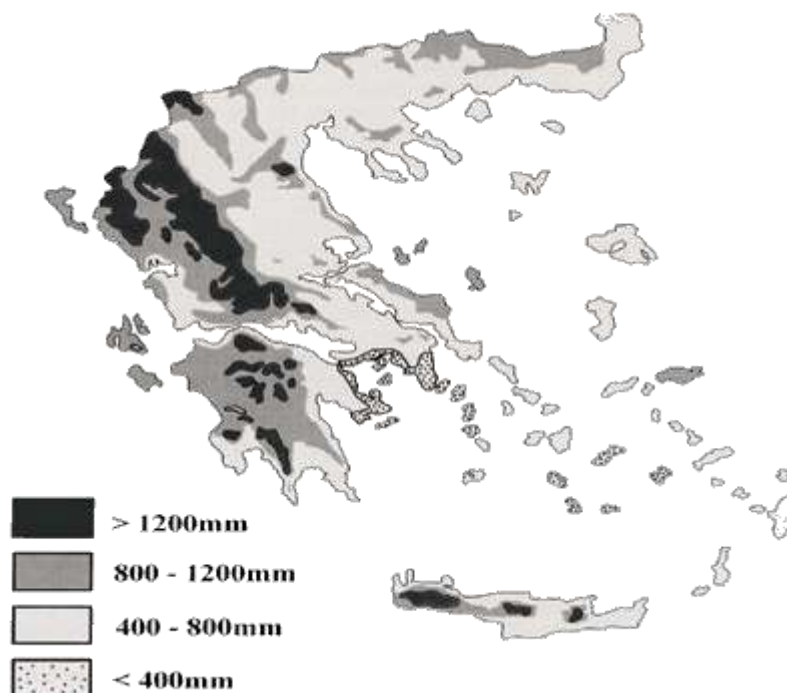
Το νερό στη συνέχεια επιστρέφει στη γη με την μορφή βροχής, χιονιού, χαλαζιού, πάχνης, ομίχλης κ.τ.λ. και καταλήγει στις θάλασσες, στα ποτάμια, τις λίμνες και στα υπόγεια νερά όπου μια νέα εξάτμιση θα συνεχίσει τον αέναο κύκλο του νερού.



Σχήμα 1. Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση υδρολογικού κύκλου.

Ο υδρολογικός κύκλος δεν είναι παντού ο ίδιος, καθώς εξαρτάται σημαντικά από τη γεωγραφική θέση και το κλίμα της περιοχής, δεδομένου ότι η λειτουργία του είναι συνάρτηση της ηλιακής ακτινοβολίας και της βλάστησης

η ένταση των οποίων μεταβάλλεται από το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή του έτους. Στο Σχήμα 2. παρουσιάζεται ο χάρτης βροχής στην περιοχή της Ελλάδας, όπου φαίνεται ότι τα ύψη βροχής στην δυτική Ελλάδα είναι υψηλότερα σε σχέση με την υπόλοιπη Ελλάδα. Παρόλα αυτά τα πλημμυρικά φαινόμενα στην περιοχή της Αττικής είναι συχνότερα, παρά το χαμηλό ύψος βροχής. Φαινόμενο το οποίο καταδεικνύει το μέγεθος της ανθρώπινης παρέμβασης στην ισορροπία της φύσης, καταστρέφοντας τα δάση και τα φυσικά ρέματα απορροής των υδάτων, που είναι άμεσα συνδεδεμένα με τον υδρολογικό κύκλο του νερού στην χώρα μας.



Σχήμα 2. Ύψος βροχής σε mm/έτος στην Ελλάδα.

2.1.2. Σύσταση Νερού

Τα κυριότερα συστατικά του νερού είναι οι ανόργανες ουσίες, τα αιωρούμενα στερεά και οι οργανικές ουσίες. Λόγο της ιδιότητας του νερού να είναι ισχυρός διαλυτικός παράγοντας είναι αδύνατον να βρεθεί χημικώς καθαρό νερό στην φύση, πάντα θα υπάρχουν διαλυμένες χημικές ουσίες - ενώσεις και σωματίδια.

2.1.2.1. Ανόργανα συστατικά

Στο φυσικό νερό τα ανόργανα συστατικά που συναντώνται είναι κατά κόρον (Πίνακας 2) τα ασβέστιο, μαγνήσιο, χλώριο, κάλιο, νάτριο, βρώμιο, ιώδιο, όξινα ανθρακικά και θειικά άλατα. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις βρίσκονται, νιτρικά, φωσφορικά και πυριτικά ιόντα, καθώς και αμμωνία, νιτρώδη και σίδηρος. Επιπλέον στο νερό ανιχνεύονται ίχνη από χαλκό,

μαγγάνιο, ψευδάργυρο, όπως και βαρέα μέταλλα μόλυβδος, αρσενικό, υδράργυρος κ.τ.λ. (Allan,1995).

Η σύσταση των φυσικών νερών είναι συνάρτηση των αντιδράσεων του νερού με τα πετρώματα της γης, καθώς επίσης και της αποσάθρωσης των πετρωμάτων και της έκπλυσης των εδαφών. Είναι πιθανή η τροποποίηση της σύστασης του νερού εξαιτίας βιολογικών δράσεων, ενώ η συγκέντρωση των επιμέρους συστατικών μπορεί να μεταβάλλεται λόγω της επίδρασης του υδρολογικού κύκλου.

Πίνακας 2. Στοιχεία που συναντώνται στο φυσικό νερό, τυπικές συγκεντρώσεις και οι διάφορες μορφές αυτών.

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/l)	Κυριότερες ενώσεις με τις οποίες εμφανίζονται
C	28	HCO ₃ ⁻ , H ₂ CO ₃ , CO ₃ ²⁻ , οργανικές ενώσεις
N	0,5	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , N _{2(g)}
O	857000	H ₂ O, O _{2(g)} , SO ₄ ²⁻ και άλλα ανιόντα
F	1,3	F ⁻
Ne	0,0001	Ne (g)
Na	10500	Na⁺
Mg	1350	Mg²⁺, MgSO₄
Si	3	Si(OH) ₄ , Si(OH) ₃ O ⁻
P	0,07	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₃ PO ₄
S	2700	SO ₄ ²⁻
Cl	19000	Cl⁻
K	380	K⁺
Ca	400	Ca²⁺, CaSO₄
V	0,002	VO ₂ (OH) ₃ ²⁻
Mn	0,002	Mn ²⁺ , Mn ₂ SO ₄
Fe	0,01	Fe(OH) ₃
Co	0,0005	Co ²⁺ , CoSO ₄
Ni	0,002	Ni ²⁺ , NiSO ₄
Cu	0,003	Cu ²⁺ , CuSO ₄
Zn	0,01	Zn ²⁺ , ZnSO ₄
As	0,003	HAsO ₄ ²⁺ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , H ₃ AsO ₄ , H ₃ AsO ₃
Br	65	Br ⁻
Rb	0,12	Rb ⁺
Sr	8	Sr ²⁺ , SrSO ₄
Cd	0,00011	Cd ²⁺ , CdSO ₄
Ba	0,03	Ba ²⁺ , BaSO ₄
Au	0,000004	AuCl ₄ ⁻
Hg	0,00003	HgCl ₃ ⁻
Pb	0,00003	Pb ²⁺ , PbSO ₄

2.1.2.2. Αιωρούμενα στερεά

Τα ορυκτά της αργίλου είναι το κύριο συστατικό των αιωρούμενων στερεών στα φυσικά νερά και προέρχονται κυρίως από την αποσάθρωση των πετρωμάτων και του εδάφους, ενώ βιολογικής προέλευσης αιωρούμενα στερεά είναι κυρίως τα άλγη, τα βακτήρια και οι διάφοροι μικροοργανισμοί.

Τα αιωρούμενα στερεά έχουν ευρεία επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού με τα κυριότερα προβλήματα που προκαλούνται από την παρουσία τους να συνοψίζονται στα εξής (Αλμπάνης, 1999):

α) ελαττώνουν την διαπερατότητα του φωτός με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της φωτοσύνθεσης,

β) λόγω του μικρού τους μεγέθους έχουν αυξημένη ειδική επιφάνεια με αποτέλεσμα σε αρκετές περιπτώσεις να μεταφέρουν σε προσροφημένη κατάσταση τοξικά συστατικά, όπως βαρέα μέταλλα και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες,

γ) είναι επιβλαβή για τους υδρόβιους οργανισμούς,

δ) προσδίδουν ανεπιθύμητη γεύση και οσμή στο νερό από τις ουσίες που παράγονται από τα άγλη όπως είναι η 2-μεθυλοϊσοβορνεόλη (2-MIB) και η γεωσμίνη (Ζαμπέτογλου, 2011).

2.1.2.3. Οργανικά συστατικά

Τα οργανικά συστατικά διακρίνονται σε δύο τύπους:

1. Τα φυσικά οργανικά συστατικά
2. Τα συνθετικά οργανικά συστατικά

Τα φυσικά οργανικά συστατικά προέρχονται κυρίως από την αποικοδόμηση φυτικών και ζωικών ουσιών στο έδαφος, η χημική σύσταση των οποίων διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την διαλυτότητα τους στο νερό (Μήτρακας, 2001):

α) χουμίνη, που δεν διαλύεται στο νερό σε καμία τιμή pH,

β) χουμικό οξύ, που δεν διαλύεται σε ισχυρά όξινης συνθήκες (pH <2) αλλά διαλύεται σε υψηλότερες τιμές pH,

γ) φουλβικό οξύ, που είναι διαλυτό σε κάθε τιμή pH.

Τα συνθετικά οργανικά συστατικά περιέχονται στο νερό λόγω κυρίως της ανθρώπινης δραστηριότητας, όπως βιομηχανικά απόβλητα, παρασιτοκτόνα, λιπάσματα, διαλύτες, αλογονούχες οργανικές ενώσεις και καύσιμα.

2.2. Ρύπανση του νερού

Τα φυσικά νερά, κυρίως δε τα επιφανειακά είναι επιβεβαρυσμένα με ρύπους φυσικής προέλευσης όπως προϊόντα αποικοδόμησης οργανικής ύλης και αποσάθρωσης του εδάφους. Σε αυτούς τους ρύπους προστίθενται και οι ανθρωπογενείς ρύποι λόγω αγροτικών, βιομηχανικών και αστικών δραστηριοτήτων, με αποτέλεσμα η ποιότητα του νερού να μεταβάλλεται σημαντικά και τις περισσότερες φορές η χρήση του να είναι απαγορευτική λόγω της ρύπανσης. Οι διάφοροι ρύποι που συναντώνται στο νερό διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Τοξικές ενώσεις: που έχουν ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση ή την αναστολή της βιολογικής δράσης στο νερό π.χ. βαρέα μέταλλα. ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, λιπάσματα, χημικά. Προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες.

2. Υλικά/ενώσεις και συνθήκες που επηρεάζουν της παρουσία του οξυγόνου στα νερά

α) ενώσεις που καταναλώνουν οξυγόνο, π.χ. βιοχημικά οξειδούμενες οργανικές ενώσεις,

β) ενώσεις που παρεμποδίζουν τη μεταφορά οξυγόνου στη διεπιφάνεια νερού – αέρα, π.χ. λίπη, επιφανειοδραστικές ενώσεις,

γ) θερμική ρύπανση που έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου δεδομένου ότι η διαλυτότητα των αερίων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασία,

3. αιωρούμενα ή διαλυμένα στερεά σωματίδια.

Συνεπώς, η επεξεργασία του νερού για την απομάκρυνση των ρύπων είναι επιβεβλημένη και είναι ανάλογη με την επιθυμητή ποιότητα που χρειάζεται, ώστε το νερό που προκύπτει να πληροί τις προδιαγραφές που έχουν θεσπιστεί ανάλογα με την κατηγορία χρήσης του (νερό πόσιμο, νερό άρδευσης κ.τ.λ).

2.3. Προδιαγραφές πόσιμου νερού στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Οι προδιαγραφές του πόσιμου νερού στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στη χώρα μας έχει οριστεί από την κοινοτική οδηγία 98/83/EK και την τελευταία τροποποίηση με την οδηγία ΕΕ 2015/1787.

Ενδεικτικά παρατίθενται οι Πίνακες 3, 4 και 5, με τα μικροβιολογικά, χημικά κριτήρια και γενικά κριτήρια του πόσιμου νερού στην Ελλάδα. Σε πολλές παραμέτρους ισχύουν ειδικά κριτήρια και για αυτό οι πίνακες είναι μόνο ενδεικτικοί.

Πίνακας 3. Μικροβιολογικοί παράμετροι πόσιμου νερού εκτός φιαλών.

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή (αριθμός/100 ml)
Escherichia coli (E. coli)	0
Εντερόκοκκοι	0

Πίνακας 4. Χημικοί παράμετροι πόσιμου νερού

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα
Αζωσυλαμίδιο	0,10	μg/l
Αντιμόνιο	5,0	μg/l
Αρσενικό	10	μg/l
Βενζόλιο	1,0	μg/l
Βενζο-α-πυρένιο	0,010	μg/l
Βόριο	1,0	mg/l
Βρωμικά άλατα	10	μg/l
Κάδμιο	5,0	μg/l
Χρόμιο	50	μg/l
Χαλκός	2,0	mg/l
Κυανιούχα άλατα	50	μg/l
1,2-διχλωροαιθάνιο	3,0	μg/l
Επυχλωρυδρίνη	0,10	μg/l
Φθοριούχα άλατα	1,5	mg/l
Μόλυβδος	10	μg/l
Υδράργυρος	1,0	μg/l
Νικέλιο	20	μg/l
Νιτρικά άλατα	50	mg/l
Νιτρώδη άλατα	0,50	mg/l
Παρασιτοκτόνα	0,10	μg/l
Σύνολο παρασιτοκτόνων	0,50	μg/l
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρο-	0,10	μg/l
Σελήνιο	10	μg/l
Τετραχλωροαιθάνιο και Τριχλω- ραιθάνιο	10	μg/l
Ολικά τριαλογονομεθάνια	100	μg/l
Βινυλοχλωρίδιο	0,50	μg/l

Πίνακας 5. Γενική ενδεικτική παράμετροι πόσιμου νερού.

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα
Αργίλιο	200	μg/l
Λιμνώνιο	0,50	mg/l
Χλωριούχα άλατα	250	mg/l
<i>Clostridium perfringens</i> (συμπεριλαμβανομένων των σπορίων)	0	αριθμός/100 ml
Χρώμα	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Αγωγιμότητα	2 500	μS cm ⁻¹ στους 20 °C
Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου	≥ 6,5 και ≤ 9,5	μονάδες pH
Σίδηρος	200	μg/l
Μαγγάνιο	50	μg/l
Οσμή	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Οξειδωσιμότητα	5,0	mg/l O ₂
Θεωικά άλατα	250	mg/l
Νάτριο	200	mg/l
Γεύση	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Αριθμός αποικιών σε 22°C	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Κολοβακτηριοειδή	0	αριθμός/100 ml
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Θολότητα	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	

2.4. Διεργασίες επεξεργασίας νερού

Η επίτευξη των παραπάνω προδιαγραφών για να γίνουν τα επιφανειακά νερά κατάλληλα προς πόση, πραγματοποιείται με την απομάκρυνση των ρύπων, είτε είναι φυσικής, είτε είναι ανθρωπογενούς προέλευσης μέσω διάφορων διεργασιών, τα οποία συνοψίζονται στον Πίνακα 6 (Μήτρακας, 2001).

Οι διεργασίες που θα χρησιμοποιηθούν κάθε φορά ποικίλουν ανάλογα με την αρχική ποιότητα του νερού. Οι συνδυασμοί διαφορετικών διεργασιών επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα αλλά εκτοξεύουν το κόστος επεξεργασίας στα ύψη. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται μελέτες, όπου ανάλογα με την ποιότητα του αρχικού νερού επιλέγονται οι κατάλληλες διεργασίες ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα με το μικρότερο κόστος.

Ένα σύστημα επεξεργασίας νερού αποτελείται συνήθως από τρία στάδια:

1. Το στάδιο της προεπεξεργασίας, σε αυτό απομακρύνονται τα σχετικά μεγάλα αιωρούμενα σωματίδια με εσχάρωση ή κοσκίνιση.
2. Το στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, όπου με φυσικοχημικές μεθόδους όπως κροκίδωση, καθίζηση ή διήθηση απομακρύνονται τα μικρότερα αιωρούμενα σωματίδια, τα κolloειδή συστήματα καθώς και μέρος της οργανικής ύλης.
3. Το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας όπου πραγματοποιείται η απολύμανση του νερού με σκοπό την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών.

Πίνακας 6. Βασικές διεργασίες επεξεργασίας νερού.

Διεργασία	Μέσο διαχωρισμού	Παράδειγμα επεξεργασίας
Κροκίδωση/καθίζηση	Βαρύτητα	Απομάκρυνση μικροοργανισμών (άλγη, βακτήρια), αργύλων, χουμικών οξέων, προϊόντων ιζηματοποίησης
Επίπλευση	Βαρύτητα	Ως ανωτέρω
Ιζηματοποίηση	Χημικά αντιδραστήρια, οξείδωση, pH	Απομάκρυνση Ca, Fe, Mn, As, Zn, Cu, Cd, Ni, Hg, Ag, Cr, Se, Si, Mg, HCO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , F ⁻
Διήθηση	Κοκκώδη υλικά σε κλίνη	Απομάκρυνση μικρο-οργανισμών (άλγη, βακτήρια), αργύλων, χουμικών οξέων, προϊόντων ιζηματοποίησης
Απολύμανση	Οξειδωτικά, UV	Καταστροφή μικροοργανισμών
Ιοντοεναλλαγή	Ρητίνες	Αποσκλήρυνση και απιονισμός του νερού, απομάκρυνση νιτρικών
Αντίστροφη όσμωση	Ημιπερατές μεμβράνες και πίεση	Απομάκρυνση διαλυτών αλάτων του νερού και οργανικών μικρορυπαντών
Προσρόφηση	Στερεά προσροφητικά, π.χ. ενεργός άνθρακας	Απομάκρυνση οργανικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων
Διαχωρισμός πτητικών	Αέρας	Απομάκρυνση αερίων (H ₂ S, CH ₄ , NH ₃ , CHCl ₃)
Απορρόφηση	Νερό	Προσθήκη CO ₂ , Cl ₂ , O ₃ στο νερό
Φυγοκέντρωση	Φυγοκέντρος δύναμη	Αφυδάτωση λάσπης

2.4.1. Καθίζηση

Η καθίζηση είναι μια φυσική διεργασία με την οποία επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων, υπό την επίδραση της δύναμης της βαρύτητας. Σωματίδια ανόργανης φύσης τα οποία έχουν πυκνότητα μεταξύ 2000 – 3000 Kg/m³ καθιζάνουν εύκολα λόγω βαρύτητας, σε αντίθεση με σωματίδια οργανικής φύσεως όπου η πυκνότητα τους κυμαίνεται μεταξύ 1010 - 1100 Kg/m³ τα οποία χρειάζονται πολύ μεγάλους χρόνους για να καθιζάνουν (Crittenden, 2005).

Η καθίζηση αν και είναι μια σχετικά εύκολη διεργασία, απαιτεί σωστό σχεδιασμό των δεξαμενών, για να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή αποτελεσματικότητα, συναρτήσει του αριθμού, της πυκνότητας και του μέσου μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων που πρέπει να διαχειριστούν, καθώς και την ογκομετρική παροχή της μονάδας.

Το μεγαλύτερο μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων απομακρύνεται στο στάδιο της καθίζησης, είτε από μόνα τους, είτε με την βοήθεια της κροκίδωσης. Η πλήρης απομάκρυνση επιτυγχάνεται στο στάδιο της διήθησης με την βοήθεια διάφορων κλινών πληρωμένα με κοκκώδη υλικά όπως είναι η άμμος.

2.4.2. Κροκίδωση - συσσωμάτωση

Η κροκίδωση, είναι μια φυσικοχημική διεργασία η οποία σε συνδυασμό με την καθίζηση επιτυγχάνει την απομάκρυνση μεγάλου μέρους αιωρούμενων σωματιδίων και κολλοειδών συστημάτων. Για να μην υπάρξει σύγχυση των εννοιών κροκίδωση και συσσωμάτωση παρακάτω δίνεται ο ορισμός αυτών σύμφωνα με τον Bratby (2006).

- **Κροκίδωση (coagulation):** είναι η διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται η αποσταθεροποίηση των σωματιδίων ενός δεδομένου συστήματος. Η λειτουργία δηλαδή της κροκίδωσης είναι να υπερνικηθούν οι παράγοντες που συνιστούν τη σταθερότητα των σωματιδίων.

- **Συσσωμάτωση (flocculation):** είναι η διαδικασία κατά την οποία τα ήδη αποσταθεροποιημένα σωματίδια ή/και τα σωματίδια που προέκυψαν ως αποτέλεσμα της αποσταθεροποίησης «αναγκάζονται» να πλησιάσουν το ένα το άλλο, να έρθουν σε επαφή και τελικά να σχηματίσουν μεγάλα (ή μεγαλύτερα) συσσωματώματα.

Η διεργασία της κροκίδωσης πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση των/της:

- a) αιωρούμενων σωματιδίων μεγέθους από 1 – 10 μm,
- b) κολλοειδών σωματιδίων μεγέθους από 0,005 – 1 μm,
- c) φυσικής οργανικής ύλης,
- d) διαλυμένων ανόργανων ενώσεων,

e) βιολογικών σωματιδίων, όπως άλγη, μικροοργανισμοί κ.α.

2.4.3. Επίπλευση

Η επίπλευση είναι μια φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού αιωρούμενων σωματιδίων και χρησιμοποιείται για:

- α) διαχωρισμό σωματιδίων με χαμηλή πυκνότητα, π.χ άλγη,
- β) απομάκρυνση χρώματος (διαλυμένη οργανική ύλη) από το νερό,
- γ) νερά με μικρή προς ενδιάμεση θολότητα, τα οποία μετά τη κροκίδωση - συσσωμάτωση διαθέτουν χαμηλής πυκνότητας συσσωματώματα.

Η επίπλευση επιτυγχάνεται με την εισαγωγή φυσαλίδων αέρα στο αιώρημα, τα αιωρούμενα σωματίδια προσκολλώνται στη φυσαλίδα και σχηματίζεται ένα συνάθροισμα σωματιδίου – φυσαλίδας με πυκνότητα μικρότερη από την πυκνότητα του νερού. Το αποτέλεσμα είναι να ανεβαίνουν τα σωματίδια στην επιφάνεια όπου και πραγματοποιείται η απομάκρυνση τους.

2.4.4. Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια φυσικοχημική διεργασία συγκέντρωσης των διαλυμένων οργανικών και ανόργανων ουσιών στη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ ενός υγρού και στερεού, αερίου ή άλλου υγρού. Στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων εφαρμόζεται η προσρόφηση στην διαχωριστική επιφάνεια υγρού – στερεού. Συνηθισμένα υλικά προσρόφησης με πολλές εφαρμογές είναι η άργιλος, πυριτικά υλικά, ενεργός αλουμίνα και κυρίως ο ενεργός άνθρακας λόγω της πολύ μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει ανά μονάδα όγκου ($10 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) ή ανά μονάδα μάζας (600 – 1600 m^2/g) (Droste, 1997, Αλμπάνης, 1999).

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται είτε σε μορφή κόκκων (GAG, granular activated carbon), είτε σε μορφή σκόνης (PAG, powder activated carbon). Ανάλογα με το είδος της ελκτικής δύναμης με την οποία τα προσροφούμενα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως χημική όταν οι δεσμοί είναι ισχυροί (ιονικοί, ομοιοπολικοί) και ως φυσική όταν οι δεσμοί είναι ασθενείς (δυνάμεις Van der Waals) και η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Στην επεξεργασία νερού, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις και για ανόργανες ενώσεις (υδράργυρος, και άλλα τοξικά μέταλλα) (Droste, 1997). Επίσης, η αποχλωρίωση του νερού είναι μια βασική χρήση του ενεργού άνθρακα. Συγκεκριμένα, το χλώριο και τα παράγωγα του

αντιδρούν με τον άνθρακα προς παραγωγή χλωριούχων και διοξειδίου του άνθρακα (Droste, 1997).

2.5. Κολλοειδή συστήματα

Τα κολλοειδή διαλύματα, είναι ετερογενή συστήματα που αποτελούνται από δύο φάσεις, την εσωτερική φάση σε διασπορά και την εξωτερική διασπείρουσα φάση. Τα κολλοειδή συστήματα λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των σωματιδίων είναι πρακτικά αδύνατων να καθιζάνουν με την επίδραση της βαρύτητας. Συνεπώς σε διεργασίες καθίζησης πρωταρχικός στόχος είναι η αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς συστήματος και επανασταθεροποίηση και συσσωμάτωση αυτών σε μεγαλύτερες κροκίδες με την χρήση κροκιδωτικών ουσιών.

Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση του μέσου διασποράς αλλά και της διεσπαρμένης φάσης, τα κολλοειδή διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Κατηγορίες κολλοειδών συστημάτων

Μέσο διασποράς	Διεσπαρμένη ουσία	Όνομα κολλοειδούς	Παράδειγμα
Στερεό	Στερεό	Στερεόλυμα	Χρυσός σε γυαλί
Στερεό	Υγρό	Πηκτή (gel)	Οπάλιος λίθος
Στερεό	Αέριο	Στερεός αφρός	Ελαφρόπετρα
Υγρό	Στερεό	Υγρόλυμα (sol)	Χρυσός σε νερό
Υγρό	Υγρό	Γαλάκτωμα	Γάλα
Υγρό	Αέριο	Αφρός	Αφρός σαπουνιού
Αέριο	Στερεό	Αερόλυμα	Καπνός
Αέριο	Υγρό	Αερόλυμα	Ομίχλη

Επιπλέον τα κολλοειδή διακρίνονται, ανάλογα με την συγγένεια που έχει η εσωτερική φάση με το μέσο διασποράς σε λυόφοβα και λυόφιλα.

- Τα λυόφιλα (υδρόφιλα), στα οποία υπάρχει συγγένεια μεταξύ των δύο φάσεων π.χ πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες.
- Τα λυόφοβα (υδρόφοβα), στα οποία δεν υπάρχει συγγένεια μεταξύ των δύο φάσεων και η σταθερότητα αυτών των κολλοειδών εξαρτάται κυρίως από το φορτίο των σωματιδίων π.χ κολλοειδής χρυσός.

Τα σωματίδια που συνήθως απομακρύνονται από το νερό είναι συνήθως κολλοειδών διαστάσεων 0,001 – 1μm. Σωματίδια τέτοιου μεγέθους παραμένουν σε αιώρηση μέσα στο νερό χωρίς να φτιάχνουν συσσωματώματα και πρακτικά δεν καθιζάνουν με την επίδραση της βαρύτητας.

Η σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων οφείλεται σε δύο λόγους.

α) στη παρουσία επιφανειακού φορτίου στην διεπιφάνεια μεταξύ του κολλοειδούς σωματιδίου και του μέσου διασποράς που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτροστατικών (απωστικών) αλληλεπιδράσεων και

β) στην σχετική χημική συνάφεια που χαρακτηρίζει τα σωματίδια με το μέσο διασποράς

Μεταξύ δύο κολλοειδών σωματιδίων που πλησιάζουν μεταξύ τους λαμβάνουν χώρα διάφορες αλληλεπιδράσεις, οι κυριότερες αυτών είναι:

- a) οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις,
- b) οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals.

Με βάση τα παραπάνω αναπτύχθηκε και η θεωρία DLVO, για τη σταθερότητα των κολλοειδών, την οποία ανεξάρτητα πρότειναν οι Derjaguin-Landau (1941) και οι Verwey-Overbeek (1948) (Μούσσας, 2010). Αργότερα προτάθηκε μια καινούρια θεωρία από τους Langelier – Ludwig, οι οποίοι πρότειναν δυο μηχανισμούς για την απομάκρυνση των κολλοειδών σωματιδίων:

α) τη συμπίεση της διπλοστοιβάδας, σύμφωνα με την οποία τα σωματίδια υπερπηδούν το ενεργειακό φράγμα των απωστικών δυνάμεων και μπορούν έτσι να σχηματίσουν συσσωματώματα και

β) τη σαρωτική κροκίδωση, σύμφωνα με την οποία τα σωματίδια των κολλοειδών εγκλωβίζονται από συσσωματώματα μετάλλων που έχουν σχηματιστεί στο αιώρημα.

Οι LaMar-Healey το 1960, εισήγαγαν και τους όρους αποσταθεροποίηση (coagulation) βάση του πρώτου μηχανισμού και συσσωμάτωση (flocculation) βάση του δεύτερου μηχανισμού (Μούσσας, 2010). Σημαντικό βήμα για την περαιτέρω θεωρητική μελέτη των μηχανισμών της διεργασίας της κροκίδωσης/συσσωμάτωσης αποτέλεσε η χρήση της μικροηλεκτροφόρησης στη μελέτη της αποσταθεροποίησης των κολλοειδών, που έκανε δυνατή την ποσοτικοποίηση του ζ-δυναμικού. Παράλληλα, καταγράφονται εκείνη τη δεκαετία, οι πρώτες ερευνητικές προσπάθειες για την μελέτη της επίδραση της δόσης του κροκιδωτικού και της συγκέντρωσης των κολλοειδών στο νερό στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

Οι περισσότερες ουσίες αποκτούν ηλεκτρικό φορτίο όταν έρχονται σε επαφή με ένα πολικό μέσο όπως είναι το νερό, λόγω διάφορων μηχανισμών όπως ο ιονισμός, η προσρόφηση ιόντων και ο σχηματισμός ιόντων από διάλυση. Το επιφανειακό αυτό φορτίο επηρεάζει την κατανομή των γειτονικών ιόντων μέσα στο πολικό μέσο. Τα ιόντα που έχουν αντίθετο φορτίο από αυτό

των κολλοειδών σωματιδίων (counter-ions) έλκονται προς αυτά, ενώ ιόντα του ίδιου φορτίου (co-ions) απομακρύνονται από αυτά, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μια ηλεκτρική διπλοστοιβάδα από την φορτισμένη επιφάνεια και τα ιόντα που κατανέμονται κοντά σε αυτήν.

Τα λυόφοβα κολλοειδή με την προσθήκη μικρής ποσότητας ηλεκτρολυτών κροκιδώνονται διότι το φορτίο που αποκτούν από την προσρόφηση ιόντων εξουδετερώνεται ή μειώνεται, το συνολικό φορτίο του σωματιδίου (ζ - δυναμικό) είναι κοντά στο μηδέν με αποτέλεσμα να υπερισχύουν οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals, έναντι των ηλεκτρικών απωστικών δυνάμεων. Για αυτό και τα δισθενή και τρισθενή ιόντα είναι από 50 έως και 1000 φορές πιο αποτελεσματικά στην κροκίδωση σε σχέση με τα μονοσθενή.

Η μετάβαση από την σταθερή κολλοειδή κατάσταση, στην κροκίδωση παρατηρείται σε μια μικρή σχετικά περιοχή συγκεντρώσεων και ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (critical coagulant concentration, CCC), η οποία μπορεί να υπολογιστεί εύκολα προσθέτοντας σε δοκιμαστικούς σωλήνες με τον ίδιο όγκο κολλοειδούς, διαφορετική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

Απεναντίας τα λυόφιλα κολλοειδή απαιτούν πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για να κροκιδωθούν, διότι το φορτίο τους οφείλεται κυρίως σε διάσταση ομάδων. Έτσι οι πρωτεΐνες, αποκτούν το φορτίο τους από τον ιονισμό των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων ώστε να δώσουν ιόντα COO^- και NH_3^+ , συνεπώς το μοριακό φορτίο θα εξαρτάται πολύ από το pH του διαλύματος. Σε χαμηλό pH τα μόρια θα είναι θετικά φορτισμένα και σε υψηλό pH θα είναι φορτισμένα αρνητικά, συνεπώς θα υπάρχει ένα pH στο οποίο υπάρχει ηλεκτροουδετερότητα και αυτό είναι το pH του ισοηλεκτρικού σημείου Ι.Σ. Η κατάσταση αυτή είναι η ιδανικότερη για κατακρήμνιση των πρωτεϊνών.

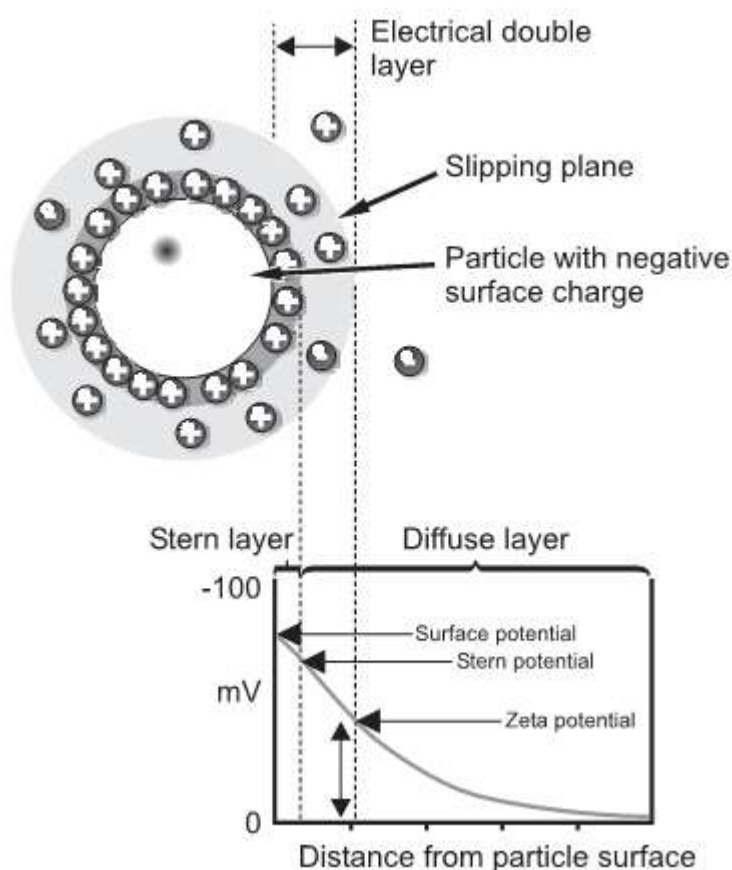
2.5.1. Z- Δυναμικό και Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα

Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electrical double layer) είναι το διεπιφανειακό τμήμα κάθε σωματιδίου που περιβάλλεται από ιόντα αντίθετου φορτίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.

Το υγρό στρώμα που περιβάλλει τα σωματίδια αποτελείται από δύο τμήματα, το εσωτερικό στρώμα (stern layer) πάχους 0,3 - 0,5 nm, όπου τα ιόντα είναι ισχυρά προσκολλημένα και το εξωτερικό στρώμα (diffuse layer), όπου τα ιόντα είναι λιγότερο ισχυρά προσκολλημένα (Σχήμα 3). Μεταξύ της εξωτερικής στοιβάδας υπάρχει ένα θεωρητικό σύνορο όπου τα ιόντα και τα σωματίδια σχηματίζουν μια σταθερή οντότητα. Όταν τα σωματίδια κινούνται (π.χ λόγω βαρύτητας) τα ιόντα που βρίσκονται μέσα σε αυτό το σύνορο

κινούνται με αυτά, αλλά τα ιόντα πέρα από το σύνορο δεν ταξιδεύουν μαζί με τα σωματίδια. Το σύνορο αυτό ονομάζεται επιφάνεια της υδροδυναμικής τάσης (slipping plane). Το δυναμικό που υπάρχει σε αυτό το σύνορο είναι το ονομαζόμενο ζ- δυναμικό.

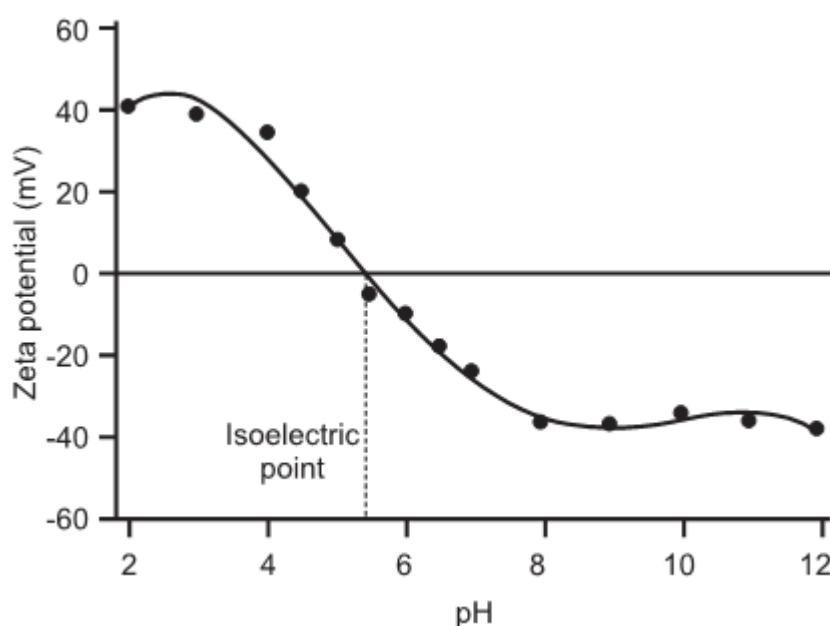
Το μέγεθος του δυναμικού ζ, είναι μια ένδειξη για την σταθερότητα του κολλοειδούς συστήματος. Αν όλα τα σωματίδια που βρίσκονται διεσπαρμένα έχουν μεγάλο αρνητικό ή μεγάλο θετικό δυναμικό θα έχουν την τάση να απωθούνται με αποτέλεσμα να μην δημιουργούν συσσωματώματα. Απεναντίας όταν το δυναμικό είναι μικρό, συσσωματώνονται λόγω των ελκτικών δυνάμεων. Ένα γενικό διαχωριστικό όριο για να χαρακτηριστεί ένα κολλοειδές σύστημα σταθερό είναι όταν έχει ζ- δυναμικό μεγαλύτερο από 30 mV ή μικρότερο από -30 mV, ενώ τα ενδιάμεσα θεωρούνται ασταθή συστήματα.



Σχήμα 3: Σχηματική παράσταση των στοιβάδων που περιβάλλουν ένα σωματίδιο αρνητικά φορτισμένο.

Ο παράγοντας που επηρεάζει πάρα πολύ το ζ- δυναμικό είναι το pH, ενώ από μόνο του το ζ-δυναμικό είναι ένα νούμερο χωρίς μεγάλη σημασία. Σε

ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο που βρίσκεται σε διασπορά αν προστεθεί αλκαλική ένωση τότε τα σωματίδια τείνουν να έχουν πιο αρνητικό φορτίο, αν προστεθεί οξύ σταδιακά τα σωματίδια θα αποκτήσουν ουδέτερο φορτίο όπου είναι και το λεγόμενο ισοηλεκτρικό σημείο και αν συνεχιστεί η προσθήκη οξέος θα αποκτήσει θετικό φορτίο. Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει με το pH φαίνεται στο Σχήμα 4. Σε τέτοια διαγράμματα φαίνεται το ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων και έχουν την μικρότερη σταθερότητα, καθώς και τα όρια όπου πλέον μπορούν να θεωρηθούν σταθερά κolloειδή συστήματα.



Σχήμα 4: Μεταβολή του ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH

2.5.2. Δυνάμεις Van der Waals

Οι δυνάμεις Van der Waals προέρχονται από τις ηλεκτρικές και μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούνται όταν δύο σωματίδια πλησιάσουν το ένα το άλλο. Είναι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις και διακρίνονται σε τρεις επιμέρους δυνάμεις:

α) τις δυνάμεις Keesom, που αναπτύσσονται μεταξύ διπόλων με μόνιμη διπολική ροπή,

β) τις δυνάμεις Debye, που αναπτύσσονται μεταξύ ενός μόνιμου διπόλου και ενός διπόλου επαγωγής και

γ) τις δυνάμεις London, που αναπτύσσονται μεταξύ μορίων με μη μόνιμη διπολική ροπή.

Οι τελευταίες δυνάμεις (οι δυνάμεις London–Van der Waals) είναι αυτές που επικρατούν κατά την αλληλεπίδραση κolloειδών σωματιδίων. Οι

αλληλεπιδράσεις αυτές οφείλονται στα στιγμιαία δίπολα που σχηματίζονται στα μόρια, λόγω της στιγμιαίας μεταβολής της θέσης των ηλεκτρονίων τους και επομένως της στιγμιαίας παραμόρφωσης του ηλεκτρονικού νέφους των μορίων (Καραϊσκάκης, 1999, Sonntag and Strengen, 1972).

2.6. Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης

Για να διαταραχτεί η σταθερότητα των κολλοειδών και να επιτευχθεί συσσωμάτωση, θα πρέπει να μειωθεί ή να παρακαμφτεί το ενεργειακό φράγμα που εμποδίζει τα δυο σωματίδια να πλησιάσουν μεταξύ τους, με άλλα λόγια οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals να είναι επικρατέστερες στο διάλυμα. Για να επιτευχθεί αυτό θα πρέπει είτε να αυξηθεί η ιονική ισχύς, είτε να γίνει προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων κροκίδωσης. Οι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης των κολλοειδών σωματιδίων που έχουν προταθεί είναι τέσσερις και μάλιστα δεν είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους, δηλαδή μπορεί να ισχύουν ταυτόχρονα:

1. συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας,
2. προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου,
3. προσρόφηση και σχηματισμός γεφυρών/Μηχανισμός τοπικής συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου (Electrostatic patch mechanism),
4. σαρωτική συσσωμάτωση.

2.6.1. Συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας

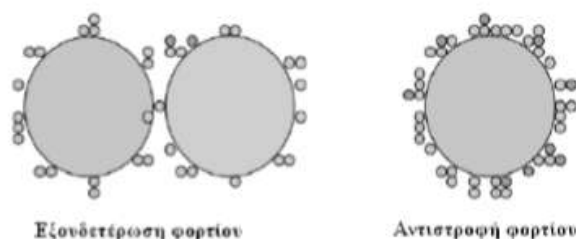
Η συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (double layer thickness), επιτυγχάνεται με την αύξηση της ιονικής ισχύος του διαλύματος ή με την προσθήκη κατάλληλων ιόντων μέσω χημικών ενώσεων.

Η ιονική ισχύς επηρεάζει το πάχος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας ή ακριβέστερα την απόσταση που εκτείνονται οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις στο διάλυμα και εκφράζονται από την παράμετρο $1/\kappa$ όπου κ η παράμετρος Debye – Huckel. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για αυτό τον σκοπό (συνήθως απλά άλατα του Na και του Ca) δεν επηρεάζουν καθόλου τη χημεία των σωματιδίων καθώς δεν προσροφώνται στην επιφάνεια αυτών παρά μόνο αυξάνουν την ιονική ισχύ του διαλύματος. Το ενεργειακό φράγμα μπορεί να μειωθεί σημαντικά όταν αυξηθεί πολύ η ιονική ισχύς. Το σημείο όπου θα πραγματοποιηθεί συσσωμάτωση περιγράφεται από την CCC (Critical Coagulant Concentration). Στην πράξη όμως ο μηχανισμός συμπίεσης της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας δεν χρησιμοποιείται στην επεξεργασία νερού διότι απαιτεί πολύ μεγάλες ποσότητες αλάτων (Kim, 1995, Crittenden et al., 2005, Bache and Gregory, 2007).

2.6.2. Προσρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου

Αρκετά από τα αιωρούμενα σωματίδια που πρέπει να απομακρυνθούν από το νερό (άργιλος, βακτήρια, χουμικά οξέα), σε συνθήκες ουδέτερου pH σε τιμές μεταξύ 6-8, είναι αρνητικά φορτισμένα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα θετικά φορτισμένα ιόντα να έλκονται λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Τα κατιόντα που χρησιμοποιούνται ως ανόργανα κροκιδωτικά εισέρχονται στην στοιβάδα stern της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και μειώνουν ή εξουδετερώνουν το φορτίο. Η πλήρης ή μερική εξουδετέρωση του φορτίου των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του ενεργειακού φράγματος διαταράσσοντας την σταθερότητα των σωματιδίων και τελικά επιτρέποντας την συσσωμάτωσή τους.

Η συγκέντρωση του κροκιδωτικού θεωρείται από τις πιο σημαντικές παραμέτρους διότι αν η συγκέντρωση του κροκιδωτικού αντιδραστηρίου ξεπεράσει το 50% τις επιφάνειες των σωματιδίων που θεωρείται η βέλτιστη, αρχίζει να δρα αρνητικά αφού θα έχει σαν αποτέλεσμα τα σωματίδια να αποκτήσουν θετικό φορτίο και να αρχίζουν να επανασταθεροποιούνται όπως φαίνεται στο Σχήμα 5 .



Σχήμα 5: Προσρόφηση του αντιδραστηρίου κροκιδωσης σε αντίθετα φορτισμένο σωματίδιο – εξουδετέρωση και αντιστροφή φορτίου (Duan and Gregory, 2003)

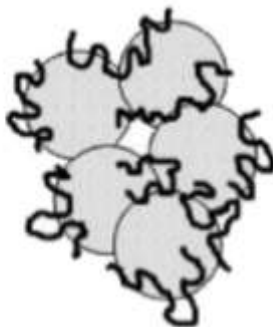
2.6.3. Προσρόφηση και σχηματισμός γεφυρών/Μηχανισμός τοπικής συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου (Electrostatic patch mechanism)

Ένας ακόμα μηχανισμός κροκιδωσης είναι η προσρόφηση και ο σχηματισμός γεφυρών μεταξύ του κροκιδωτικού μέσου και των αιωρούμενων σωματιδίων. Αυτός ο μηχανισμός λειτουργεί πιο αποτελεσματικά με τα προπολυμερισμένα ανόργανα κροκιδωτικά, όπως και με τα οργανικά πολυμερή. Πρακτικά οι πολυμερικές αλυσίδες προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων μέσω διάφορων δυνάμεων αλληλεπιδράσεως όπως:

- α) ηλεκτροστατικές (φορτίου–φορτίου),
- β) διπόλου–διπόλου,
- γ) δεσμών υδρογόνου,

δ) δυνάμεων van der Waals.

Συνεπώς, όταν μέρος της πολυμερικής αλυσίδας προσροφάται σε ένα κολλοειδές σωματίδιο το υπόλοιπο επεκτείνεται στο διάλυμα και προσροφάται με κάποιο άλλο σωματίδιο και έτσι σχηματίζεται ένα σύμπλοκο του τύπου: σωματίδιο – πολυμερές – σωματίδιο, στο οποίο το πολυμερές λειτουργεί ως διασωματιδιακή γέφυρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.



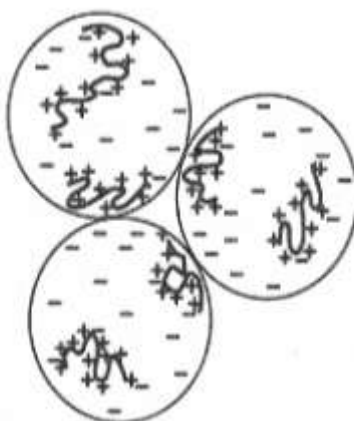
Σχήμα 6: Σχηματισμός διασωματιδιακής γέφυρας με προσροφημένα πολυμερή (Bolto and Gregory, 2007)

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που ο μηχανισμός των γεφυρών δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά της αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Τέτοιες περιπτώσεις είναι:

α) κατιονικό οργανικό πολυμερές και αρνητικά φορτισμένο κολλοειδές αιώρημα και

β) ανιονικό οργανικό πολυμερές και αντίθετου φορτίου κολλοειδές αιώρημα (αφού έχει ήδη αποσταθεροποιηθεί με την προσθήκη ανόργανου μεταλλικού κροκιδωτικού).

Για αυτές τις περιπτώσεις ο Gregory το 1973 πρότεινε έναν νέο μηχανισμό γνωστό ως μηχανισμό τοπικής συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου (Electrostatic patch mechanism). Οι πολυμερικές αλυσίδες προσροφώνται πλήρως στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων με αποτέλεσμα να μην μπορούν να υπάρξουν διασωματιδιακές γέφυρες. Στην περίπτωση αυτή ένα σωματίδιο μπορεί να προσροφήσει περισσότερα από ένα πολυμερή με αποτέλεσμα στην επιφάνεια του σωματιδίου να σχηματίζονται ζώνες με διαφορετικά φορτία όπως φαίνεται στο Σχήμα 7, και επιτρέπουν έτσι γειτονικά σωματίδια με ετερόνυμα φορτία να πλησιάσουν και να δεσμευτούν δημιουργώντας συσσωματώματα (Kim, 1995, Crittenden et al 2005, Bratby, 2006, Bache and Gregory, 2007).



Σχήμα 7. Σχηματισμός συσσωματώματος μέσω του μηχανισμού τοπικής συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου (Bache).

2.6.4. Σαρωτική συσσωμάτωση

Όταν το pH του κολλοειδούς διαλύματος είναι μεταξύ 6 – 8 και οι συγκεντρώσεις των κροκιδωτικών είτε σιδήρου, είτε αργιλίου είναι υψηλή, τότε σχηματίζονται αδιάλυτα υδροξείδια, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και $\text{Al}(\text{OH})_3$, αντίστοιχα. Καθώς σχηματίζονται τα αδιάλυτα αυτά ιζήματα, εγκλωβίζονται μέσα σε αυτά διάφορα σωματίδια, τα οποία και απομακρύνονται. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται σαρωτική κροκίδωση ή συσσωμάτωση (sweep coagulation ή sweep flocculation). Ο μηχανισμός αυτός δεν εξαρτάται ιδιαίτερα από το είδος των σωματιδίων που πρόκειται να απομακρυνθούν, αλλά όπως προαναφέρθηκε η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται πολύ σημαντικά από την τιμή του pH του διαλύματος διότι αυτό καθορίζει την ποσότητα του κροκιδωτικού που θα χρησιμοποιηθεί.

2.7. Μηχανισμοί συσσωμάτωσης

Ανάλογης σημαντικότητας στάδιο, μετά την αποσταθεροποίηση είναι το στάδιο της συσσωμάτωσης. Στο στάδιο αυτό θα πρέπει πλέον τα αποσταθεροποιημένα σωματίδια του κολλοειδούς να πλησιάσουν μεταξύ τους και να δημιουργήσουν μεγαλύτερα συσσωματώματα ώστε μετέπειτα να μπορέσουν να καθιζάνουν με την δύναμη της βαρύτητας.

Ανάλογα με την σχετική κίνηση των σωματιδίων και των συγκρούσεων μεταξύ τους, για την δημιουργία των συσσωματωμάτων, διακρίνονται τρεις τύποι συσσωμάτωσης:

- α) περικινητική συσσωμάτωση,
- β) ορθοκινητική συσσωμάτωση και
- γ) διαφορική καθίζηση.

Ο μαθηματικός τύπος Εξίσωση 1 που εξηγεί το ρυθμό σχηματισμού των συσσωματωμάτων σύμφωνα με τον (Kim, 1995), είναι ανάλογος τόσο από την συχνότητα των συγκρούσεων όσο και από την αποτελεσματικότητα αυτών, δηλαδή αν υπάρχει συγκόλληση ή όχι των σωματιδίων.

$$r_{ij} = \alpha \beta_{ij} n_i n_j \quad \text{Εξίσωση 1.}$$

r_{ij} = ο ρυθμός σχηματισμού των συσσωματωμάτων μεταξύ των i και j σωματιδίων,

α = ο συντελεστής αποτελεσματικότητας των συγκρούσεων,

β_{ij} = η συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των i και j σωματιδίων ,

n_i = η συγκέντρωση των i σωματιδίων,

n_j = η συγκέντρωση των j σωματιδίων,

Το α μπορεί να λάβει τιμές: $0 < \alpha < 1$. Συγκεκριμένα το α παίρνει τιμή κοντά στο μηδέν ($\alpha \sim 0$) όταν υπάρχουν ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων (υψηλό ενεργειακό φράγμα), ενώ προσεγγίζει το 1, όταν το ενεργειακό φράγμα έχει εξουδετερωθεί και οι ελκτικές δυνάμεις είναι πολύ ισχυρές.

2.7.1. Περικινητική συσσωμάτωση

Περικινητική συσσωμάτωση ονομάζονται οι διασωματιδιακές συγκρούσεις που πραγματοποιούνται εξαιτίας της θερμικής κίνησης Brown. Ο μηχανισμός αυτός είναι λειτουργικός για σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του 1 μm , διότι η κίνηση Brown ισχύει μέχρι ενός μεγέθους σωματίδια, ενώ για μεγαλύτερα θεωρείται αμελητέα. Η διαδικασία είναι πολύ γρήγορη και αρχίζει αμέσως μόλις ξεκινήσει η αποσταθεροποίηση και ολοκληρώνεται μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα, αφού οι απωστικές δυνάμεις μεγαλώνουν γρήγορα μιας και είναι ανάλογες με την συνολική επιφάνεια των σωματιδίων. Γενικά, η περικινητική συσσωμάτωση εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση των σωματιδίων. Ο ρυθμός μεταβολής των σωματιδίων δίνεται από τη Εξίσωση 2.

$$J_{pk} = \frac{dn}{dt} = \frac{-4\alpha kT}{3\mu} n^2 \quad (\text{Διαμαντόπουλος, 2012}) \quad \text{Εξίσωση 2.}$$

Όπου : n = Η συγκέντρωση των σωματιδίων.

α = Συντελεστής αποτελεσματικότητας.

k = Σταθερά Boltzmann ($= 1,3805 \cdot 10^{-16} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = Απόλυτη θερμοκρασία, K.

$\mu =$ Το ιξώδες του ρευστού, $\text{ml}^{-1}\text{T}^{-1}$

2.7.2. Ορθοκίνητική συσσωμάτωση

Στην ορθοκίνητική συσσωμάτωση οι διασωματιδιακές συγκρούσεις οφείλονται στις διαφορετικές ταχύτητες μίξης του αιωρήματος. Ο τύπος συσσωμάτωσης αυτός ισχύει για σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερα από 1 μm και εξαρτάται από το ρυθμό μίξης, από το χρόνο μίξης και από το μέγεθος των σωματιδίων. Για σωματίδια ίδιου μεγέθους η παράμετρος a προσεγγίζει το 1, ενώ για σωματίδια με μεγάλη διαφορά μεγέθους μπορεί να φτάσει και το 10^{-4} . Αυτό οφείλεται στο ότι ένα πολύ μικρό σωματίδιο κατά την μίξη θα ακολουθήσει τις ροϊκές γραμμές του μεγαλύτερου σε μέγεθος σωματιδίου και δεν θα μπορέσει να ξεφύγει για να συγκρουστεί με κάποιο άλλο δίνοντας ένα μεγαλύτερο συσσωμάτωμα. Ο ρυθμός μεταβολής του συνολικού αριθμού σωματιδίων δίδεται από τη Εξίσωση 3.

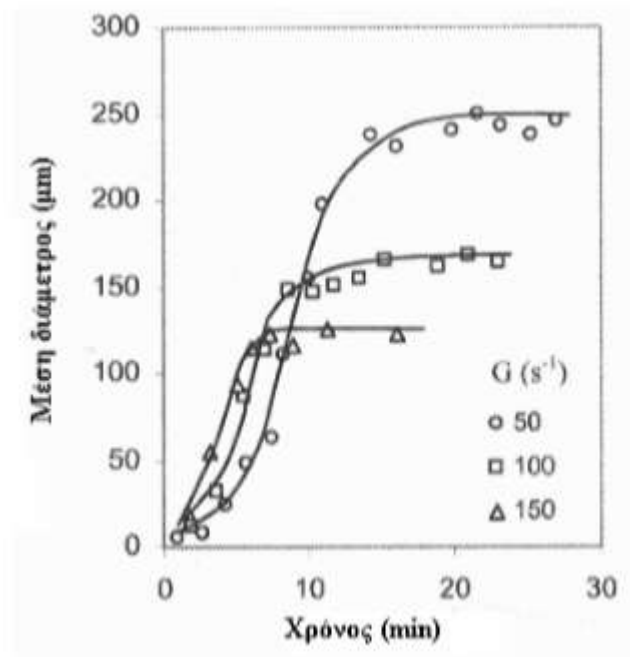
$$J_{ok} = \frac{dn}{dt} = -\frac{2}{3} a G d^3 n^2 \quad (\text{Διαμαντόπουλος, 2012}) \quad \text{Εξίσωση 3.}$$

Όπου $d =$ Διάμετρος των κολλοειδών σωματιδίων (δεν εμφανίζεται στην περικίνητική)

$G =$ Βαθμίδα ταχύτητας (Velocity Gradient)

Η βαθμίδα ταχύτητας είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει τις χωρικές μεταβολές της ταχύτητας του ρευστού (νερού) λόγω της ανάδευσής του. Τα σωματίδια που ακολουθούν τις κινήσεις του ρευστού επίσης έχουν διαφορετικές ταχύτητες, αυξάνοντας τις πιθανότητες για σύγκρουση.

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του σχηματισμού των συσσωματωμάτων και της μέσης τιμής της βαθμίδας ταχύτητας, G (mean velocity gradient, G). Παρατηρείται ότι υπάρχει ταχύτερη ανάπτυξη συσσωματωμάτων για τιμές μεγάλες του G στα πρώτα χρονικά στάδια της διεργασίας και φτάνει σύντομα σε ένα μέγιστο, ενώ σε χαμηλότερες τιμές του G υπάρχει μια χρονική καθυστέρηση. Το μέγιστο επιτυγχάνεται για σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους και αυτό οφείλεται στο ότι η ανάπτυξη των συσσωματωμάτων δεν σταματά, απλά ο ρυθμός σχηματισμού και καταστροφής είναι ίδιος (Kim, 1995, Bache and Gregory, 2007).



Σχήμα 8. Επίδραση της βαθμίδας ταχύτητας G στην ανάπτυξη των συσσωματωμάτων (Bache and Gregory, 2007)

Η βαθμίδα ταχύτητας, G , εξαρτάται από την ισχύ, η οποία καταναλώνεται για την ανάδευση του νερού όπως φαίνεται από την Εξίσωση 4.

$$G = \sqrt{\frac{P}{V\mu}} \quad (\text{Διαμαντόπουλος, 2012}) \quad \text{Εξίσωση 4.}$$

Όπου: P = Η ισχύς που καταναλώνεται στο ρευστό
 V = Ο όγκος του ρευστού (όγκος της δεξαμενής συσσωμάτωσης)
 μ = Το ιξώδες

Για δεξαμενές συσσωμάτωσης με μηχανική ανάδευση με επίπεδα πτερύγια, η βαθμίδα ταχύτητας μπορεί να υπολογισθεί από τη Εξίσωση 5.

$$G = \left(\frac{C_D \rho A_p U_p^3}{2\mu V} \right)^{1/2} \quad (\text{Διαμαντόπουλος, 2012}) \quad \text{Εξίσωση 5.}$$

Όπου: C_D = Συντελεστής οπισθέλκουσας (Drag Coefficient), αδιάστατος
 Για επίπεδα πτερύγια $C_D=1,8$.
 A_p = Επιφάνεια πτερυγίου, m^2
 ρ = Πυκνότητα νερού, kg/m^3
 U_p = Γραμμική ταχύτητα του άκρου του πτερυγίου σε σχέση με το νερό.
 Κυμαίνεται από 50 έως 75% της πραγματικής γραμμικής ταχύτητας του άκρου του πτερυγίου.

$$V = \text{Όγκος του νερού που υφίσταται ανάδευση, } m^3$$

$$\mu = \text{Ιξώδες νερού, } N \cdot s / m^2$$

Συνήθως το σύστημα σχεδιάζεται ώστε η ταχύτητα του πτερυγίου να είναι $< 1 \text{ m/s}$ και να διατηρείται ελάχιστη απόσταση $0,3 \text{ m}$ μεταξύ των άκρων του πτερυγίου και των τοιχωμάτων της δεξαμενής.

2.7.3. Διαφορική καθίζηση

Η διαφορική καθίζηση επιτυγχάνεται όταν σε ένα αιώρημα με σωματίδια ή συσσωματώματα διαφορετικού μεγέθους και πυκνότητας καθιζάνουν με διαφορετικές ταχύτητες και η πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ τους και η δημιουργία νέων συσσωματωμάτων αυξάνει με αποτέλεσμα την ταχύτερη καθίζηση. Ο μηχανισμός αυτός είναι ο κύριος μηχανισμός για αιωρήματα με μεγάλο εύρος μεγέθους σωματιδίων.

Γενικά κανένας μηχανισμός από τους προαναφερθέντες δεν εφαρμόζεται αποκλειστικά σε μια διεργασία συσσωμάτωσης, σχεδόν πάντα υπάρχει συνδυασμός αυτών.

2.8. Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία και την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης.

Οι κροκίδωση είναι μια σύνθετη διαδικασία και η αποτελεσματικότητα της επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, οι σημαντικότερες αυτών παρουσιάζονται και αναλύονται παρακάτω:

1. pH,
2. θερμοκρασία,
3. συγκέντρωση του αντιδραστηρίου κροκίδωσης – Συγκέντρωση των κολλοειδών συστατικών,
4. αλκαλικότητα,
5. ανιόντα.

2.8.1. pH διαλύματος

Η επίδραση του pH είναι πολύ σημαντική, διότι αυτή καθορίζει το επιφανειακό φορτίο των αιωρούμενων σωματιδίων που πρέπει να απομακρυνθούν, συνεπώς μεταβολή του pH συνεπάγεται και μεταβολή των ιδιοτήτων των σωματιδίων και των χημικών ενώσεων. Επιπλέον το pH καθορίζει την πορεία υδρόλυσης των μετάλλων των κοινών κροκιδωτικών. Συνεπώς ανάλογα με την τιμή pH του διαλύματος θα σχηματίζονται διαφορετικά προϊόντα υδρόλυσης τα οποία θα παρεμποδίζουν την αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης. Για να προκύψουν λοιπόν τα επιθυμητά προϊόντα υδρόλυσης και να ελέγχεται η διεργασία της κροκίδωσης πρέπει να ρυθμίζεται το pH στο βέλτιστο κάθε φορά, ανάλογα με το δείγμα και το είδος του κροκιδωτικού, ειδικά η πορεία της κροκίδωσης θα εξαρτάται

μόνο από δείγμα και τα αποτελέσματα θα είναι συνεχώς διαφορετικά (Bratby, 2006, Zhao et al., 2009).

Η ρύθμιση του pH μπορεί να αποφευχθεί μόνο εάν χρησιμοποιηθούν προ – πολυμερισμένα κροκιδωτικά, για τα οποία η πορεία της υδρόλυσης είναι προκαθορισμένη και λειτουργούν το ίδιο αποτελεσματικά σε μεγάλο εύρος pH.

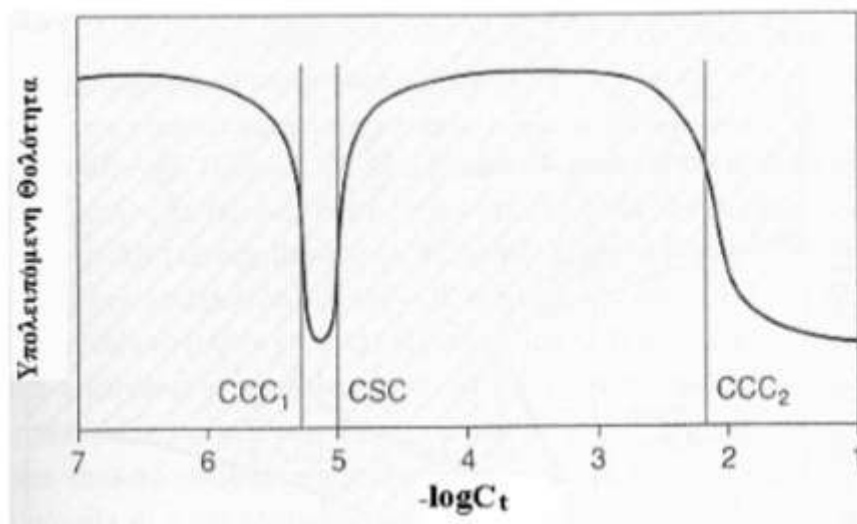
2.8.2. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία, όπως και το pH επηρεάζουν την πορεία των αντιδράσεων υδρόλυσης των μετάλλων των κροκιδωτικών, όπως επίσης και τον σχηματισμό και την διαλυτότητα των υδροξειδίων των μετάλλων.

Σύμφωνα με τους Duan and Gregory, (2003), η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος επιταχύνει την υδρόλυση του Fe^{3+} , με αποτέλεσμα να μειώνεται ο χρόνος του σχηματισμού των πολυμερών του σιδήρου. Απεναντίας σύμφωνα με τον Bratby, (2006), μείωση της θερμοκρασίας, αυξάνει την διαλυτότητα του υδροξειδίου του αργιλίου με αποτέλεσμα να απαιτείται αύξηση του pH του διαλύματος για να παραμένει το υδροξείδιο σε αδιάλυτη μορφή. Γενικός, οι αρνητικές συνέπειες της θερμοκρασίας μπορούν να εξισορροπηθούν με μεταβολή του pH και επειδή είναι δύσκολο να αλλάξει η θερμοκρασία των επιφανειακών νερών των ποταμών είναι προτιμότερος και οικονομικότερος ο έλεγχος του pH.

2.8.3. Συγκέντρωση του αντιδραστηρίου κροκίδωσης – Συγκέντρωση των κολλοειδών συστατικών

Η συγκέντρωση του κροκιδωτικού σε συνδυασμό με την συγκέντρωση των κολλοειδών σωματιδίων καθορίζουν τον μηχανισμό αποσταθεροποίησης και συσσωμάτωσης των σωματιδίων όπως περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες. Αυτό αποτυπώνεται σε ένα γράφημα του Bratby, (2006) Σχήμα 9, όπου φαίνεται η CCC_1 κατά την οποία με τον μηχανισμό είτε της προσρόφησης ή εξουδετέρωσης για χαμηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων, είτε του σχηματισμού διασωματιδιακών γεφυρών για υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων επιτυγχάνεται η πρώτη αποσταθεροποίηση. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού προκαλεί επανασταθεροποίηση του κολλοειδούς με τους μηχανισμούς που μελετήθηκαν σε προηγούμενες ενότητες και η ελάχιστη συγκέντρωση ονομάζεται CSC (critical stabilization concentration). Τέλος, επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού μπορεί να αποσταθεροποιήσει ξανά το σύστημα μέσω του μηχανισμού της συμπίεσης της διπλοστοιβάδας για υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων και μέσω του μηχανισμού της σαρωτικής κροκίδωσης για χαμηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων (Bratby, 2006).

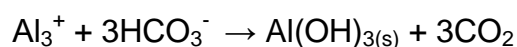


Σχήμα 9. Αποσταθεροποίηση των σωματιδίων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού αντιδραστήριου

2.8.4. Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα επηρεάζει την απόδοση της κροκίδωσης κυρίως όταν χρησιμοποιούνται μη προ πολυμερισμένα αντιδραστήρια, διότι κατά την αντίδραση της υδρόλυσης των κατιόντων των μετάλλων καταναλώνονται ιόντα υδροξυλίου (OH^-) μεταβάλλοντας το αρχικό pH του νερού. Συνεπώς όταν χρησιμοποιούνται τέτοια κροκιδωτικά για να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα θα πρέπει να προηγηθεί αύξηση της αλκαλικότητας (Yan et al., 2008, Ye et al., 2007). Για τα προ πολυμερισμένα κροκιδωτικά δεν ισχύει, διότι τα προϊόντα υδρόλυσης έχουν ήδη σχηματιστεί.

Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι πολύ υψηλές τιμές αλκαλικότητας στο διάλυμα, απαιτούν και μεγάλες ποσότητες κροκιδωτικού για να επιτευχθεί αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς διότι μέρος της αλκαλικότητας καταναλώνεται όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση, (Moussas, 2010).



Επιπλέον, όταν υπάρχει υψηλή αλκαλικότητα στο διάλυμα οι τιμές του pH της κροκίδωσης είναι υψηλές, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η απομάκρυνση της φυσικής οργανικής ύλης (Natural Organic Material) NOM. (Yu et al., 2009). Συνεπώς είναι υψηλής σημασίας παράγοντας όταν λαμβάνει χώρα επεξεργασία σε επιφανειακά νερά ποταμού που είναι πλούσια σε NOM.

2.8.5. Ανιόντα

Τα ανιόντα είναι εξίσου σημαντικά, διότι όταν αντιδρούν με τα μέταλλα των κροκιδωτικών αυξάνουν το εύρος του pH που πραγματοποιείται η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνεται η αποτελεσματικότητα της κροκίδωσης και επιπλέον μειώνεται και η ελάχιστη απαιτούμενη δόση του κροκιδωτικού για να επιτευχθεί η CCC_1 , με

αποτέλεσμα η υπολειμματική συγκέντρωση στο τελικό διάλυμα να είναι μικρότερη.

Σύμφωνα με τους Letterman and Vanderbrook, (1983), η σχετική ικανότητα των ανιόντων να μεταβάλλουν το βέλτιστο pH διαμορφώνεται με βάση την παρακάτω ανισότητα, φωσφορικά > πυριτικά > θειικά > φθοριούχα > όξινα ανθρακικά > χλωριούχα > νιτρικά. Στην παραπάνω σχέση φαίνεται ότι τα θειικά είναι πολύ πιο αποτελεσματικά από τα χλωριούχα.

3. Χημικά Κροκιδωτικά και Οξειδωτικά στην Επεξεργασία Νερού

Στις προηγούμενες ενότητες αναφερθήκαν οι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης και συσσωμάτωσης των κολλοειδών συστημάτων για την απομάκρυνση των ρύπων από τα φυσικά νερά με την χρήση διάφορων κροκιδωτικών. Τα κροκιδωτικά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. τα ανόργανα άλατα μετάλλων κυρίως αργιλίου, σιδήρου και δευτερευόντως τιτανίου και ζirkονίου,
2. οργανικές πολυμερείς ενώσεις.

Παρακάτω θα αναλυθούν τα πιο διαδεδομένα κροκιδωτικά.

3.1. Ανόργανα κροκιδωτικά

Τα πιο διαδεδομένα ανόργανα κροκιδωτικά είναι αυτά των μετάλλων του αργιλίου και του σιδήρου, αυτά διακρίνονται σε απλά ανόργανα άλατα και σε προ-πολυμερισμένα ανόργανα άλατα. Η ευρεία χρήση τους οφείλεται κυρίως στο υψηλό ιοντικό τους φορτίο που τα καθιστά πολύ αποτελεσματικά και επιπλέον είναι από τα πιο άφθονα και συνεπώς πιο φθηνά μέταλλα στο πλανήτη μας.

Τα πιο συνηθισμένα απλά άλατα του αργιλίου είναι το χλωριούχο αργίλιο (AlCl_3) και το θειικό αργίλιο [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$], και τα αντίστοιχα άλατα του σιδήρου είναι ο χλωριούχος σίδηρος (FeCl_3) και ο τρισθενής θειικός σίδηρος [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$].

Τα πιο συνηθισμένα προ-πολυμερισμένα άλατα αργιλίου είναι το χλωριούχο πολυαργίλιο PAC ($\text{Al}(\text{OH})_a\text{Cl}_b$) ($a+b=3$), το Polyaluminum chloride Hydroxide PACS $\text{Al}(\text{OH})_a\text{Cl}_b(\text{SO}_4)_c$ ($a+b+2c=3$), ενώ από τα άλατα του σιδήρου τα πιο γνωστά είναι ο χλωριούχος πολυσίδηρος PFCI [$\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{Cl})_3 - \text{N}/2$] m , $n > 2$, $m = f(n)$ και ο θειικός πολυσίδηρος PFS [$\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{(6-n)/2}$] m , όπου $n < 2$ και $m > 10$.

3.1.1. Απλά Κροκιδωτικά

3.1.1.1. Χλωριούχο αργίλιο

Το χλωριούχο αργίλιο είναι κροκιδωτικό το οποίο το βρίσκεται σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης χρώματος λευκού ή ελαφρός υποκίτρινου και η καθαρότητα του κυμαίνεται από 95-99%, η πυκνότητα του είναι $2,44\text{g/cm}^3$ και το μοριακό του βάρος είναι $133,34\text{ g/mol}$ στην άνυδρη μορφή του. Είναι επίσης διαθέσιμο και στην ένυδρη μορφή του με έξι μόρια νερού ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Διαλύεται εύκολα στο νερό. Η χρήση του ήταν πολύ διαδεδομένη στο παρελθόν για την επεξεργασία νερών και αποβλήτων (Crittenden et al., 2012, Yan et al., 2006). Όλο και περισσότερο αντικαθίσταται η χρήση του από τα

προ-πολυμερισμένα άλατα αργιλίου διότι ελέγχεται καλύτερα η πορεία της υδρόλυσης, ενώ πρακτικά είναι λειτουργικό σε τιμές pH από 4-11.

3.1.1.2. Θεϊκό αργίλιο

Το θεϊκό αργίλιο είναι, λεπτόκοκκη σκόνη λευκού χρώματος, στο εμπόριο είναι διαθέσιμο είτε σε σκόνη, είτε σε διάλυμα. Η περιεκτικότητα του σε Al_2O_3 ποικίλει από 7 έως και 18%, η πυκνότητα του άνυδρου είναι $2,672 \text{ g/cm}^3$ και το μοριακό του βάρος $342,15 \text{ g/mol}$. Το διάλυμα του 1% έχει $\text{pH}=3$. Είναι ευδιάλυτο στο νερό και χρησιμοποιείται ευρέως στον αποχρωματισμό του νερού και στην βιομηχανία του χαρτιού, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί και στην επεξεργασία του επιφανειακού νερού ποταμών (Zhao et al., 2014, Jarvis et al., 2012, Mikola et al., 2013) .

3.1.1.3. Χλωριούχος σίδηρος

Ο τριχλωριούχος σίδηρος είναι εμπορικά διαθέσιμος είτε σε στερεή μορφή μαύρης σκόνης, είτε σε διάλυμα. Η καθαρότητα του στερεού μπορεί να φτάσει μέχρι και το 99% στο εμπόριο, ενώ τα διαλύματα που είναι εμπορικά διαθέσιμα είναι συνήθως μεταξύ 40-48%. Η πυκνότητα του στερεού είναι $2,90 \text{ g/cm}^3$ και είναι πολύ διαλυτό στο νερό. Απαιτείται ιδιαίτερη διαχείριση λόγω των διαβρωτικών του ιδιοτήτων. Έχει ευρεία χρήση στην απομάκρυνση φυσικών οργανικών ουσιών από νερό και απόβλητα (Zhao et al., 2014, Tubic et al., 2013, Yan et al., 2006)

3.1.1.4. Θεϊκός σίδηρος

Ο τρισθενής θεϊκός σίδηρος είναι και αυτός εμπορικά διαθέσιμος και στις δύο μορφές, στην στερεή μορφή είναι καθαρότητας 72-75% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ και 20-21% Fe^{3+} , ενώ στην υγρή του μορφή είναι 40-42% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ και 11-12% Fe^{3+} κατά βάρος. Το χρώμα της σκόνης εξαρτάται από τα μόρια του νερού και από το μέγεθος των κόκκων. Όλα τα ανόργανα κροκιδωτικά του σιδήρου λειτουργούν αποτελεσματικά σε ένα εύρος pH 4 – 11. Ο θεϊκός σίδηρος χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του χρώματος σε χαμηλές τιμές pH και για την απομάκρυνση του σιδήρου και μαγγανίου σε υψηλές τιμές pH . Χρησιμοποιείται επίσης για την απομάκρυνση φυσικών οργανικών ουσιών από το νερό (Jarvis et al., 2012).

Τα ανόργανα κροκιδωτικά είναι εύκολα στην χρήση τους και αρκετά διαδεδομένα λόγω του χαμηλού κόστους, αλλά επειδή ο μηχανισμός δράσης τους είναι με σαρωτική κροκίδωση μέσω του σχηματισμού υδροξειδίων του μετάλλου, απαιτούνται μεγάλες δόσεις και ρύθμιση του pH . Επιπλέον η πορεία της υδρόλυσης εξαρτάται όπως έχει αναφερθεί και στις προηγούμενες ενότητες από το pH , τη θερμοκρασία, την αλκαλικότητα, καθώς και από την συγκέντρωση του αντιδραστηρίου και το ρυθμό ανάδευσης. Με αποτέλεσμα κάθε φορά η πορεία της υδρόλυσης να είναι μη ελεγχόμενη και τελικά η αποτελεσματικότητα της διεργασίας να μεταβάλλεται σημαντικά, γεγονός που οδήγησε στην ανάπτυξη των προ-πολυμερισμένων κροκιδωτικών.

3.1.2. Προ πολυμερισμένα Κροκιδωτικά

Τα προ πολυμερισμένα κροκιδωτικά είναι η εξέλιξη των απλών κροκιδωτικών. Με την βοήθεια της σύγχρονης τεχνολογίας και της εντατικής έρευνας πάνω στο αντικείμενο, λόγω της ανάγκης εύρεσης πιο αποδοτικών κροκιδωτικών παρασκευάστηκαν τα προ πολυμερισμένα κροκιδωτικά. Ουσιαστικά είναι μεγαλομόρια των ίδιων μονομερών τρισθενούς αργιλίου και σιδήρου τα οποία κατά την διαδικασία παρασκευής τους επικρατούν οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε να δημιουργηθούν τα επιθυμητά προϊόντα υδρόλυσης. Το πλεονέκτημα αυτών είναι, ότι κατά την προσθήκη τους στο νερό προς επεξεργασία, τα υδρολυμένα προϊόντα δεν υδρολύονται περαιτέρω με αποτέλεσμα η πορεία και το είδος των προϊόντων να είναι πάντοτε σταθερή και ανεξάρτητη από τις ιδιαίτερες συνθήκες (θερμοκρασία, pH) που επικρατούν στην επεξεργασία.

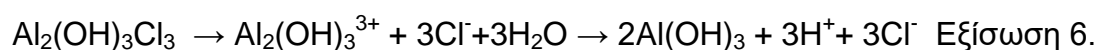
Συνολικά τα πλεονεκτήματα των προ-πολυμερισμένων κροκιδωτικών έναντι των απλών αλάτων συνοψίζονται στα εξής (Jiang and Graham, 1998, Bratby, 2006):

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

3.1.2.1. Χλωριούχο πολυαργίλιο PAC

Το χλωριούχο πολυαργίλιο είναι από τα πιο γνωστά προ – πολυμερισμένα ανόργανα μεταλλικά άλατα και χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία λυμάτων και νερού (Hussain et al., 2013, Wang et al., 2013). Η χρήση του διαδόθηκε κατά την δεκαετία του 80'. Είναι εμπορικά διαθέσιμο σε στερεή μορφή ως κίτρινη σκόνη με ποσοστό Al_2O_3 από 27-30%, ενώ σε μορφή διαλύματος είναι κίτρινο διάλυμα με συνήθεις συγκεντρώσεις Al_2O_3 5,11,18,23%.

Η υδρόλυση που πραγματοποιείται είναι ελεγχόμενη και ανάλογα με το pH του διαλύματος η υδρόλυση ακολουθεί την Εξίσωση 6.



Όταν το pH είναι μεταξύ του 5,8 - 7,5, τότε ο μηχανισμός της δράσης για την απομάκρυνση του χρώματος και των κολλοειδών είναι μέσω της προσρόφησης πάνω και μέσα στα προϊόντα υδρόλυσης του υδροξειδίου του μετάλλου. Ενώ όταν τα ιόντα του μετάλλου είναι σε περίσσεια και το pH είναι κάτω του 5, τότε τα ιόντα Al^{3+} εξουδετερώνουν τα αρνητικά φορτισμένα οργανικά σωματίδια και βοηθούν στο σχηματισμό γεφυρών και τελικά των κροκιδών. Βέβαια θέλει ιδιαίτερη προσοχή διότι μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα διάβρωσης λόγω χαμηλού pH και ασφαλώς αυξάνουν το κόστος λειτουργίας λόγω της προεπεξεργασίας, για την μείωση του pH (Gebbie, 2005., Fazeli et.al, 2014).

3.1.2.2. Ύδροξυ Χλωροθειικό Πολυαργίλιο (Polyaluminum chloride Hydroxide) PACS

Το ύδροξυ χλωροθειικό πολυαργίλιο $Al(OH)_aCl_b(SO_4)_c$ ($a+b+2c=3$) είναι και αυτό ευρέως γνωστό στην επεξεργασία λυμάτων και νερού. Όπως και το PAC είναι εμπορικά διαθέσιμο σε άχρωμα διαλύματα με συνήθεις συγκεντρώσεις Al_2O_3 5,11,18,23%. Το εύρος του pH που είναι λειτουργικό κυμαίνεται μεταξύ 6-11, η μεταβολή που προκαλεί στο pH του διαλύματος είναι της τάξεως του 1-2%, έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση της θολότητας, του TOC και του DOC. Είναι δραστικό σε θερμοκρασίες από 4°C έως 35°C, γεγονός που το κάνει πιο διάσημο στην επεξεργασία φυσικών νερών στα οποία η θερμοκρασιακή μεταβολή μεταξύ των εποχών είναι μεγάλη. Επιπλέον είναι το ίδιο αποτελεσματικό όταν η θολότητα είτε είναι μικρότερη από 4 NTU είτε είναι μεγαλύτερη από 4000NTU φαινόμενο συχνό στα επιφανειακά φυσικά νερά.

Τέλος, τα προ πολυμερισμένα αργιούχα δεν αφήνουν υπολειμματικό αργίλιο στο νερό σε ποσοστά μεγαλύτερα από τα επιτρεπτά που ορίζει η νομοθεσία. Η οποία γίνεται όλο και πιο αυστηρή λόγω των ερευνών που κατηγορούν το αργίλιο για την ασθένεια του Alzheimer (Flaten, 2001). Αυτός είναι και ένας από τους βασικότερους λόγους που η χρήση των σιδηρούχων κροκιδωτικών αυξάνει όλο και περισσότερο όπως και η έρευνα πάνω σε αυτά.

3.1.2.3. Χλωριούχος πολυσιδήρος PFCI

Το ανόργανο αυτό προ πολυμερισμένο κροκιδωτικό έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια (Liu et al., 2005, Lei et al., 2009, Wang et al., 2009). Η αυξημένη προσροφητική του ικανότητα στα κολλοειδή σωματίδια οφείλεται κυρίως στους παρακάτω παράγοντες (Tang and Stumm., 1987b):

- a) τα πολυμερισμένα είδη είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος και διαθέτουν λιγότερα μόρια νερού στην δομή τους,
- b) λόγω της παρουσίας των συμπλοκοποιημένων ομάδων υδροξυλίου,
- c) η αντικατάσταση ενός μορίου νερού με μία ομάδα υδροξυλίου καθιστά το σύμπλοκο περισσότερο υδροφοβικό με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ικανότητα χημικής προσρόφησης του στην επιφάνεια των κολλοειδών,

- d) περισσότερες από μια ομάδα υδροξυλίου μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια στερεού – υγρού.

Η αποτελεσματικότητα του PFCI και η λειτουργικότητα του σε μεγαλύτερο εύρος pH εξαρτάται από το βαθμό πολυμερισμού του σιδήρου ο οποίος με την σειρά του εξαρτάται από τις παρακάτω παραμέτρους κατά την παρασκευή (Flynn, 1984, Jiang and Graham, 1998):

- συγκέντρωση των ιόντων Fe_3^+ ,
βασικότητα ή ο μοριακός λόγος $r = [OH]/[Fe]$,
- χρόνος ωρίμανσης,
- παρουσία ανιόντων,
- ρυθμός ανάμιξης και προσθήκης του αντιδραστηρίου της βάσης (π.χ. $NaOH$ ή $NaHCO_3$),
- το είδος και η ισχύς του αντιδραστηρίου της βάσης.

3.1.2.4. Θεικός πολυσιδήρος PFS

Ο θεικός πολυσιδήρος είναι και αυτό ανόργανο προ πολυμερισμένο κροκιδωτικό με γενικό τύπο $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{(6-n)/2}]_m$, όπου $n < 2$ και $m > 10$. Οι ιδιότητες του εξαρτώνται σημαντικά από τον τρόπο παρασκευής και από τους παρακάτω παράγοντες (Jiang and Graham, 1998, Zouboulis et al., 2008):

- ο ρυθμός προσθήκης του $NaHCO_3$ (ή του $NaOH$),
- η θερμοκρασία και η διάρκεια του σταδίου του πολυμερισμού,
- ο μοριακός λόγος $r = OH/Fe$.

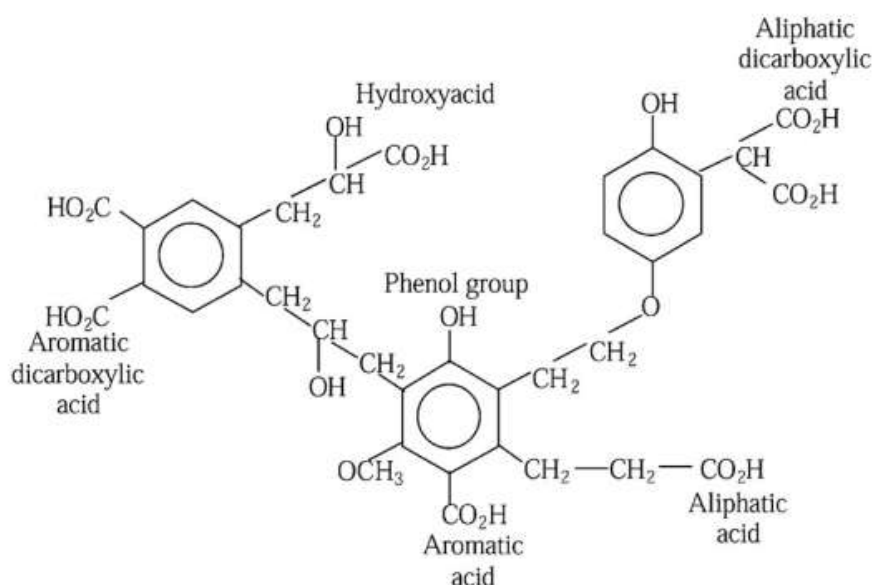
Το PFS είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση της θολότητας, του χρώματος, της οργανικής ύλης και της βιολογικής μάζας (Cheng and Chi 2002, Zouboulis et al., 2008). Επιπλέον το PFS λειτουργεί σε μεγάλο εύρος pH και η τιμές του υπολλειματικού σιδήρου είναι πολύ χαμηλές. Τέλος οι Hendrich et al., 2001, έδειξαν ότι είναι κατάλληλο για χρήση σε πόσιμο νερό μετά από τοξικολογική μελέτη.

3.2. Φυσικές Οργανικές Ουσίες (NOM), και Αρωματικός Χαρακτήρας

Ο προσδιορισμός της απορρόφησης ακτινοβολίας σε μήκος κύματος 254 nm αποτελεί μια αντιπροσωπευτική μέθοδο ποσοτικής εκτίμησης οργανικών ενώσεων που συναντώνται σε επιφανειακά, θαλασσινά νερά και υγρά απόβλητα. Οι ουσίες αυτές περιλαμβάνουν κυρίως χουμικές και φουλβικές ενώσεις και σε μικρότερο ποσοστό λιγνίνες και τανίνες. Σε πλήθος μελετών έχουν καταγραφεί στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ της απορρόφησης δειγμάτων σε μήκος κύματος 254 nm και της συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα, χρώματος, καθώς και της συγκέντρωσης ενώσεων που προκαλούν το σχηματισμό παραπροϊόντων απολύμανσης (π.χ. τρι-αλογονομεθάνιο κ.ά.). Λόγω της απλότητάς της, η μέθοδος αυτή

χρησιμοποιείται ευρύτατα για την εκτίμηση της απόδοσης συστημάτων επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων (π.χ. κροκίδωση, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα).

Οι χουμικές ενώσεις, Σχήμα 10, είναι από τα πιο ευρέως διαδεδομένα οργανικά φυσικά υλικά και συναντώνται, εκτός από τα εδάφη, σε επιφανειακά νερά, ιζήματα που προέρχονται από θάλασσες και λίμνες, τέφρες, λιγνίτες, φυσικά λιπάσματα (π.χ. από φύλλα), καθώς και σε πλήθος άλλων αποθέσεων στην επιφάνεια της γης. Οι χουμικές ενώσεις γενικά δε θεωρούνται επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία, ωστόσο η παρουσία τους στο πόσιμο νερό δεν είναι επιθυμητή, όχι μόνο για λόγους αισθητικούς αλλά κυρίως γιατί κατά τη χλωρίωση είναι πιθανό να προκύψουν ενώσεις με καρκινογόνο και τοξική δράση. Επιπλέον, είναι δυνατό να προκαλέσουν παρεμποδίσεις κατά την επεξεργασία του νερού με ενεργό άνθρακα, αφού ανταγωνίζονται με τα προς απομάκρυνση (υπόλοιπα) συστατικά για τα ίδια κέντρα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα (Νταρακάς, 2013).



Σχήμα 10. Υποθετική μοριακή δομή χουμικών οξέων (Duan and Gregory, 2013)

3.2.1. Δείκτης αρωματικού χαρακτήρα οργανικών ενώσεων SUVA.

Αυτός είναι ένας δείκτης του αρωματικού τμήματος των διαλυμένων οργανικών ενώσεων και έχει ιδιαίτερη σημασία όταν πρόκειται για νερά που πρέπει να επεξεργαστούν με οξειδωτικά μέσα. Αυτές οι ουσίες, δημιουργούν με τα οξειδωτικά μέσα τα παραπροϊόντα DBPs (Disinfection By Products). Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα κυριότερα είδη DBPs, τα οποία θεωρούνται ιδιαίτερα επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία.

Οι αρωματικές οργανικές ενώσεις θεωρούνται από τα πιο δραστικά οργανικά μόρια, αφού η παρουσία του διπλού δεσμού των αρωματικών

δακτυλίων σχετίζεται με ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία αντιδρούν με άλλα μόρια πλησίον τους.

Οι αρωματικές οργανικές ενώσεις καταναλώνουν ποσότητα κροκιδωτικών για την απομάκρυνση τους, με αποτέλεσμα την αύξηση της χρησιμοποιούμενης δόσης. Ακόμα και αν επιτευχθεί ο στόχος της μείωσης της θολότητας, το επίπεδο των οργανικών ουσιών μπορεί να μην μεταβληθεί στο νερό. Για το λόγο αυτό είναι πολύ σημαντικό να υπολογίζεται η παράμετρος SUVA κατά τον έλεγχο της απόδοσης ενός κροκιδωτικού. Διότι αν ο στόχος, πέραν της μείωσης της θολότητας, είναι να μειωθεί και το οργανικό φορτίο μπορεί να χρειάζεται αύξηση της δόσης του κροκιδωτικού.

Σε φυσικά νερά που έχουν SUVA μεγαλύτερο του 2, είναι προτιμότερο ο υπολογισμός της βέλτιστης δόσης του κροκιδωτικού, να γίνεται με βάση την παράμετρο SUVA. Για φυσικά νερά με SUVA μικρότερο του 2 προτιμάται η θολότητα για τον προσδιορισμό της βέλτιστης δόσης του κροκιδωτικού. (Glover and Hauger, 2015)

Για να υπολογιστεί η παράμετρος SUVA, διαιρείται η απορρόφηση στα 254 nm, με την τιμή DOC (διαλυτός οργανικός άνθρακας) και η τιμή αυτή πολλαπλασιάζεται με το 100. Οι μονάδες μέτρησης είναι l/mg*m.

Πίνακας 8. Τα κυριότερα DBPs που δημιουργούνται με την χρήση διάφορων απολυμαντικών (Sadiq and Rodriguez., 2004).

Important groups of DBPs produced using different types of disinfectants

Class of DBPs	Common example	Chlorine	Ozone	ClO ₂	Chloramines
Trihalomethanes (THM)	Chloroform	✓ ^a	✓ ^b		✓
Other haloalkanes		✓			
Haloalkenes		✓			
Haloacetic acids (HAA)	Chloroacetic acid	✓			✓
Haloaromatic acids		✓			
Other halomonocarboxylic acids		✓			✓
Unsaturated halocarboxylic acids		✓			✓
Halodicarboxylic acids		✓			✓
Halotricarboxylic acids		✓			✓
MX and analogues		✓		✓	✓
Other halofuranones		✓			
Haloketones		✓	✓	✓	
Haloacetonitrile (HAN)	Chloroacetonitrile	✓	✓		
Other halonitrile	Cyanogen chloride	✓			✓
Haloaldehyde	Chloral hydrate	✓			✓
Haloalcohols		✓			✓
Phenols	2-Chlorophenol	✓	✓		
Halonitromethane	Chloropicrin	✓			
Inorganic compounds	Bromate, Hypobromite Chlorite and Chlorate etc.		✓	✓	
Aliphatic aldehyde	Formaldehyde	✓	✓	✓	
Other aldehydes		✓	✓	✓	
Ketones (aliphatic and aromatic)	Acetone	✓	✓	✓	
Carboxylic acids	Acetic acid	✓	✓	✓	
Aromatic acids	Benzoic acid	✓	✓	✓	
Aldo and Ketoacids		✓	✓	✓	
Hydroxy acids		✓	✓		
Others		✓	✓	✓	✓

NB: Major classes of DBPs are shown in bold.

^a There are four regulated THM compounds, but if iodomethanes are included in THMs then there will be nine compounds.

^b Bromoform is produced if bromide ion is present.

3.3. Χημικά Οξειδωτικά – Απολυμαντικά

Τα πιο γνωστά οξειδωτικά απολυμαντικά μέσα που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Ο κύριος λόγος που χρησιμοποιούνται τα οξειδωτικά είναι για τη απολύμανση του νερού, δηλαδή την αδρανοποίηση - καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών.

Στην επεξεργασία του νερού με κροκιδωτικά, έχουν ένα επιπλέον ρόλο. Με την προχλωρίωση ή τον προοζονισμό επιτυγχάνεται η οξείδωση των αρωματικών οργανικών ενώσεων (χουμικά και φουλβικά οξέα), των φυσικών οργανικών ουσιών και των αλγών με αποτέλεσμα την καλύτερη απομάκρυνση των ουσιών αυτών μέσω του σχηματισμού γεφυρών των ελεύθερων ριζών των ουσιών με το κροκιδωτικό (Jianglin et al., 2018, Ghadimkhani et al., 2006, Matilainen et al., 2010). Φαίνεται ότι η προχλωρίωση και ο προοζονισμός βοηθάει στην μείωση του TOC και της παραμέτρου SUVA. Επισημαίνεται όμως ότι η μείωση εξαρτάται από πολλούς άλλους παράγοντες, όπως το pH, το κροκιδωτικό, την συγκέντρωση του κροκιδωτικού καθώς και την συγκέντρωση των οργανικών.

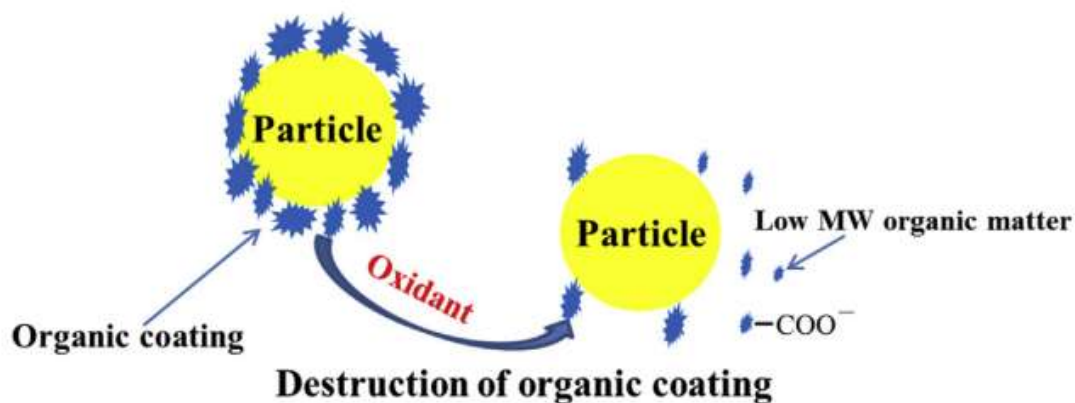
Ο μηχανισμός της δράσης των προ οξειδωτικών στην βελτίωση της απόδοσης των κροκιδωτικών διαφέρει μεταξύ των διάφορων οξειδωτικών. Η γενική αρχή που διέπει όλα τα οξειδωτικά είναι ότι μέσω της ισχυρής οξειδοαναγωγικής δράσης διασπούν τις οργανικές ουσίες και δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες καρβοξυλίων Σχήμα 11. Ως αποτέλεσμα μεταβάλλεται το ζ δυναμικό του συστήματος προς πιο αρνητικές τιμές. Έτσι από τον σχηματισμό γεφυρών των ελεύθερων ριζών των ουσιών με το κροκιδωτικό, βελτιώνεται η απόδοση του κροκιδωτικού στην απομάκρυνση της θολότητας και των φυσικών οργανικών ουσιών.

Οι μηχανισμοί δράσεις των οξειδωτικών συνοψίζονται παρακάτω:

1. Η προ οξείδωση καταστρέφει τους δεσμούς μεταξύ των μορίων μειώνοντας έτσι το μοριακό βάρος των ουσιών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνονται οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις και να μειώνεται το ηλεκτροστατικό φράγμα (Reckhow et al., 1986, Chandrakanth and Amy, 1996, Xie et al., 2013).
2. Η αύξηση των καρβοξυλικών ριζών μετά την οξείδωση βοηθάει στην συμπλοκοποίηση με το αργίλιο, μαγνήσιο και ασβέστιο, με αποτέλεσμα την καταβύθιση τους (Reckhow et al., 1986, Chandrakanth and Amy, 1996). Συνεπώς η προσθήκη μεταλλικών ιόντων όπως ιόντα ασβεστίου βοηθάει συνεργιστικά στην απόδοση της κροκιδώσεως μετά από οξείδωση (Chen and Yeh, 2005).
3. Ο πολυμερισμός των φυσικών οργανικών ουσιών μέσω της οξείδωσης, μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση των

σωματιδίων μέσω του σχηματισμού γεφυρών (Reckhow et al., 1986, Chandrakanth and Amy, 1996).

4. Η προ οξείδωση μειώνει την πυκνότητα του αρνητικού φορτίου των οργανικών ενώσεων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα των σωματιδιακών συγκρούσεων και της συσσωμάτωσης. (Farvardin and Collins, 1989, Chandrakanth and Amy, 1996).
5. Η απώλεια του διοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια της οξείδωσης μπορεί να προκαλέσει καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου και συσσωμάτωση των σωματιδίων (Jekel, 1994, Chandrakanth and Amy, 1996).



Σχήμα 11. Δράση οξειδωτικού πάνω σε οργανικές ουσίες

Πίνακας 9: Ανόργανα οξειδωτικά απολυμαντικά μέσα

Οξειδωτικός Παράγοντας	Χρησιμοποιούμενη δόση	Δυναμικό αναγωγής (V)
Ελεύθερο Χλώριο (Cl_2) (Shin et al., 2008, Ma et al., 2012a)	0-4mg/l	1,36
Χλωριώδες Νάτριο (NaOCl_2), Υποχλωριώδες Νάτριο (NaOCl) (Fukuzaki, 2006)	0-0.5mg/l Cl	1,57 1,49
Όζον (O_3) (Cho et al., 2003, Φραγγεδάκη, 2014)	1-2mg/l	2,07
Υπερμαγγανικό Κάλιο (KMnO_4) (Chen And Yeh, 2005)	0-2mg/l	1,68
Υπεροξειδίο Του Υδρογόνου (H_2O_2) (Drogui Et Al., 2001)	8-10mg/l	1,78

Η προ χλωρίωση ήταν από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές στην επεξεργασία νερού παγκοσμίως, μέχρι που ανακαλύφθηκαν οι DBPs ουσίες που δημιουργούνται. Στην εξέλιξη αυτή δοκιμάστηκαν και άλλες ουσίες για προ οξειδωση με το όζον να έχει πλέον επικρατήσει όλων των άλλων, ανεβάζοντας το κόστος επεξεργασίας του νερού. Το όζον επιπλέον επιλέγεται για να μειώσει τις οσμές, την γεύση και το χρώμα του νερού (Matilainen et al., 2010). Βέβαια ιδιαίτερης σημασίας είναι η δόση του όζοντος στην μείωση των φυσικών οργανικών ενώσεων. Σε μικρές δόσεις επιτυγχάνεται καλύτερη απομάκρυνση των φυσικών οργανικών ενώσεων, διότι σχηματίζονται υδρόφοβα παράγωγα τα οποία εύκολα κροκιδώνονται και καθιζάνουν, ενώ σε υψηλές δόσεις όζοντος δημιουργούνται υδρόφιλα παράγωγα τα οποία πολύ δύσκολα απομακρύνονται και αυξάνουν την υπολειμματική θολότητα (Matilainen et al., 2010, Jekel, 1983, Petrusovski et al., 1995).

Η δόση του οξειδωτικού παράγοντα είναι σημαντική παράμετρος όταν στο προς επεξεργασία νερό υπάρχουν και αλγη. Κατά την καταστροφή των κυττάρων των αλγών ελευθερώνονται ενδοκυτταρικές οργανικές ουσίες οι οποίες είναι πλούσιες σε αζωτούχες οργανικές ενώσεις όπως, αμινοξέα και αμίνες. Οι ενώσεις αυτές αντιδρούν με το χλώριο και παράγουν παραπροϊόντα DBPs. Επιπλέον οι οργανικές ουσίες των αλγών είναι υδατοδιαλυτές και απομακρύνονται πολύ δύσκολα λόγω του πολύ μικρού μεγέθους $10^{-3}\mu\text{m}$. Τέλος κάποια κυανοβακτήρια κατά την καταστροφή τους από το οξειδωτικό μέσο ελευθερώνουν τοξίνες (μικροκυστίνη) οι οποίες είναι ιδιαίτερες τοξικές για τον άνθρωπο και έχουν ανώτατο όριο στο νερό κάτω από $1\mu\text{g/l}$ (Xie et al., 2016).

4. Υπάρχουσα Μονάδα Επεξεργασίας Νερού

Το πόσιμο νερό όντας αγαθό πολύτιμο και σπάνιο στην φύση είναι ελάχιστες οι περιπτώσεις που η πηγή που το παρέχει πληροί εξαρχής της προδιαγραφές του πόσιμου. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις το νερό από την πηγή υπόκεινται σε κάποια μορφή επεξεργασίας για να καταστεί πόσιμο. Το έργο αυτό το έχουν αναλάβει ως επί τον πλείστον οι αντίστοιχες εταιρείες ύδρευσης που εξυπηρετούν όμως ευρύτερες αστικές περιοχές. Υπάρχουν όμως περιοχές που δεν καλύπτονται από εταιρίες ύδρευσης. Σε τέτοιες περιπτώσεις εφόσον υπάρχει ανάγκη για παραγωγή και κατανάλωση πόσιμου νερού, πχ μια βιομηχανική μονάδα σε απομονωμένη περιοχή, θα πρέπει με κάποιον τρόπο να καλυφθούν οι ανάγκες για πόσιμο νερό από μια κοντινή πηγή νερού, επιφανειακού ή υπόγειου. Βέβαια, μια τέτοια υδροληψία επιβάλλει την προηγούμενη επεξεργασία του νερού ώστε αυτό να καταστεί πόσιμο.

Στην βιομηχανική περιοχή στο Πλατύ Ημαθίας το δίκτυο παροχής νερού της ύδρευσης δεν έχει ακόμα αναπτυχθεί. Αποτέλεσμα αυτού, βιομηχανίες οι οποίες έχουν τις εγκαταστάσεις τους στην περιοχή, πρέπει να φροντίζουν με δικά τους μέσα να καλύπτουν της καθημερινές ανάγκες για νερό. Μια εύκολη και οικονομική πηγή νερού για την περιοχή είναι ο παραπόταμος του ποταμού Αλιάκμονα. Ωστόσο η τροφοδοσία του νερού από τον παραπόταμο δεν είναι άμεση υλοποιήσιμη αφού το νερό έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό φορτίο και θολότητα.

Οι βιομηχανίες της περιοχής επεξεργάζονται το νερό από τον παραπόταμο και το κάνουν κατάλληλο για την χρήση που το θέλουν, ανάλογα με τις απαιτήσεις και την νομοθεσία που τις διέπει.

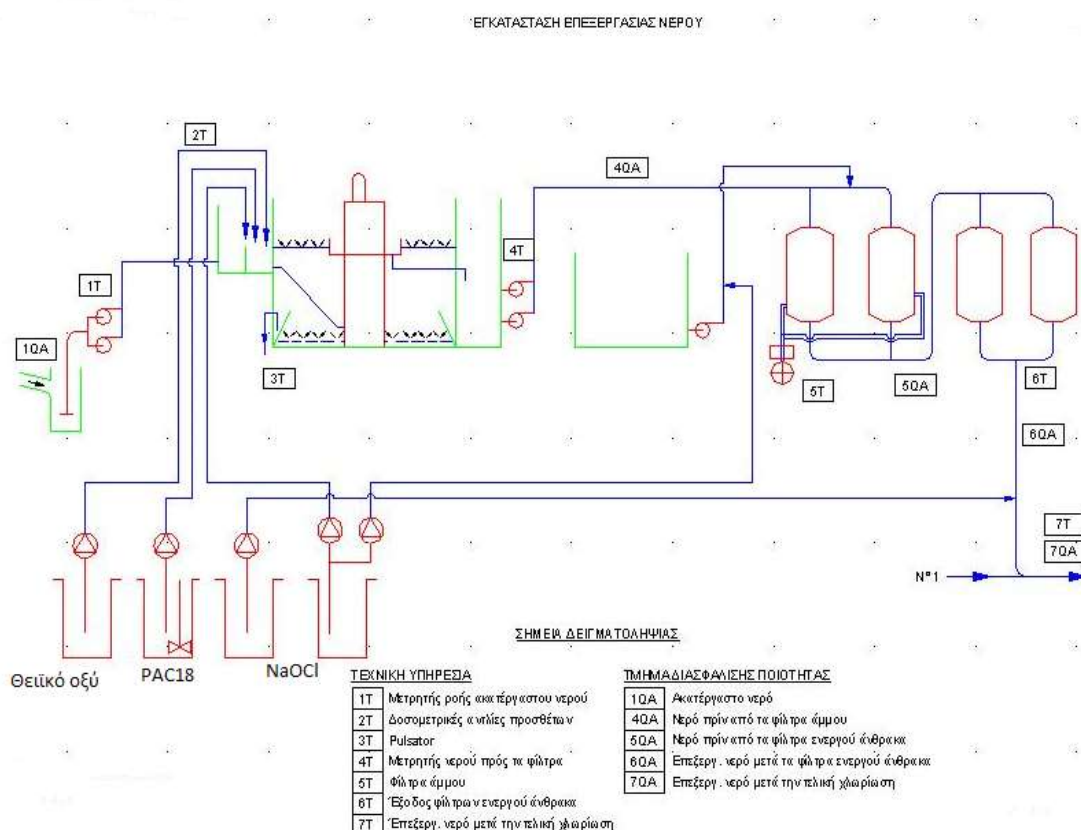
Η συγκεκριμένη μονάδα που μελετάται, είναι μια γαλακτοβιομηχανία. Η νομοθεσία που την διέπει σχετικά με την ποιότητα του νερού που πρέπει να έχει για τις ανάγκες της, είναι από τις αυστηρότερες. Ειδικά δε, όταν η συγκεκριμένη βιομηχανία επεξεργάζεται γάλα για παιδιά και για βρέφη, έχει θεσπίσει ακόμα πιο αυστηρά όρια από την νομοθεσία, για την ποιότητα του νερού που χρησιμοποιεί στις εγκαταστάσεις της, είτε για παραγωγικούς λόγους, είτε για τον καθαρισμό των μηχανημάτων, του δικτύου και των δεξαμενών. Η ποιότητα του νερού που θα πρέπει να επιτύχει η μονάδα επεξεργασίας της μονάδας θα πρέπει, κατ ελάχιστο να χαρακτηρίζεται ως πόσιμο.

Η υπάρχουσα μονάδα επεξεργασίας νερού που φαίνεται στο Σχήμα 12, είναι σχεδιασμένη να επεξεργάζεται 90 m³/h. Το νερό που επεξεργάζεται προέρχεται απευθείας από τον παραπόταμο του ποταμού Αλιάκμονα, περνάει μέσα από μια σήτα διαμέτρου 1 cm για να απομακρυνθούν τα μεγάλα φερτά στερεά (φύλλα, κλαδιά, κ.τ.λ.). Στη συνέχεια το νερό μέσω μια αντλίας μεταφέρεται σε μια μικρή δεξαμενή περίπου 1,5 m³ όπου προστίθενται 12

ml/m³ κροκιδωτικό PAC18, 13 ml/m³ υποχλωριώδες νάτριο 12-14% και θειικό οξύ ώστε το pH να μειωθεί από το 7,8-8,7 περίπου κατά μέσο όρο, στο 6,8-7,2. Το νερό μετά μέσω υπερχειλίσης μεταφέρεται σε μια δευτερή δεξαμενή μεγέθους επίσης περίπου 1,5 m³ ώστε να δοθεί ο κατάλληλος χρόνος να δράσει το κροκιδωτικό .

Στην συνέχεια το νερό με μια αντλία κενού αναρροφάται ώστε να μεταφερθεί σε μια δεξαμενή καθίζησης βάθους 6 m και επιφάνειας 28,3 m² όπου η πραγματική επιφάνεια καθίζησης είναι 22,6 m² και το βάθος του νερού 3 m. Η αντλία κενού λειτουργεί με ρυθμό ώστε να δημιουργεί παλμική ανάδευση στην δεξαμενή καθίζησης και η χρόνοι είναι 20-40 s αναρρόφησης και 5-15 s υδρώθησης (το νερό που έχει αναρροφηθεί ωθείται ξανά πίσω στην δεξαμενή σαν την λειτουργία ενός εμβόλου).

Το νερό σε βάθος 20 cm κάτω από την επιφάνεια διοχετεύεται μέσω διάτρητων σωλήνων σε μια δεξαμενή περίπου 3 m³ και από εκεί μέσω αντλίας οδηγείται στα 2 παράλληλα φίλτρα άμμου διαστάσεων D: 2500 mm * H: 2925 mm και στα 2 παράλληλα φίλτρα ενεργού άνθρακα διαστάσεων D: 2500 mm * H: 3200 mm. Τέλος, πραγματοποιείται η τελική χλωρίωση με προσθήκη 6 ml/m³ υποχλωριώδες νάτριο πριν οδηγηθεί στην τελική δεξαμενή ημερήσιας κατανάλωσης των 300 m³.



Σχήμα 12. Μονάδα επεξεργασίας νερού στην γαλακτοβιομηχανία, στο Πλατύ Ημαθίας.

4.1. Απόδοση Υπάρχουσας Μονάδας

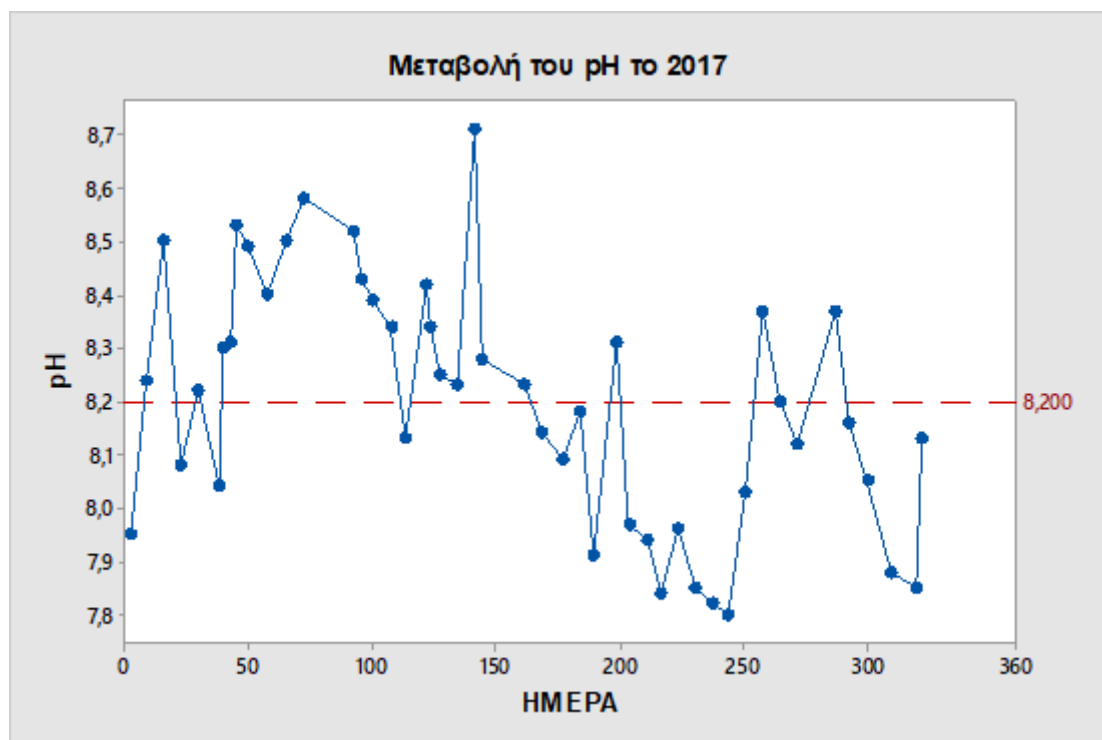
Η απόδοση της υπάρχουσας μονάδας ως προς την ποιότητα του επεξεργασμένου νερού θα εκτιμηθεί από την ανάλυση των παραμέτρων του νερού στην είσοδο και στην έξοδο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων του νερού στην είσοδο της μονάδας από τον παραπόταμο του Αλιάκμονα, με δεδομένα αναλύσεων από το εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της μονάδας. Οι αναλύσεις του νερού καταγράφηκαν για έναν ολόκληρο χρόνο και αφορούν το έτος 2017, με τον χρόνο μηδέν να αντιστοιχεί στο μήνα Ιανουάριο. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν αφορούν τις παραμέτρους pH, αγωγιμότητα και ολικό οργανικό άνθρακα. Στο κεφάλαιο 4.1.2. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων της ποιότητας του νερού μετά από τα στάδια της επεξεργασίας. Εκεί αναλύονται επίσης, το pH, η αγωγιμότητα, ο ολικός οργανικός άνθρακας, το υπολειμματικό χλώριο και το υπολειμματικό αργίλιο. Αυτά θεωρούνται βασικά κριτήρια ποιότητας του νερού και έχουν αυστηρά νομοθετικά όρια. Επειδή, η παρουσία τους στο νερό είναι αποτέλεσμα της επεξεργασίας που έχουν υποστεί και είναι σημαντικό να εξετάζονται καθημερινά.

4.1.1. Ακατέργαστο Νερό

Η στατιστική ανάλυση των στοιχείων του νερού πριν από την επεξεργασία έδειξε ότι pH έχει μέση τιμή στο 8,2, η αγωγιμότητα 419 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και το TOC 9,35 mg/l όπως φαίνεται από το Πίνακα 10, και τα Σχήματα 13,14 και 15.

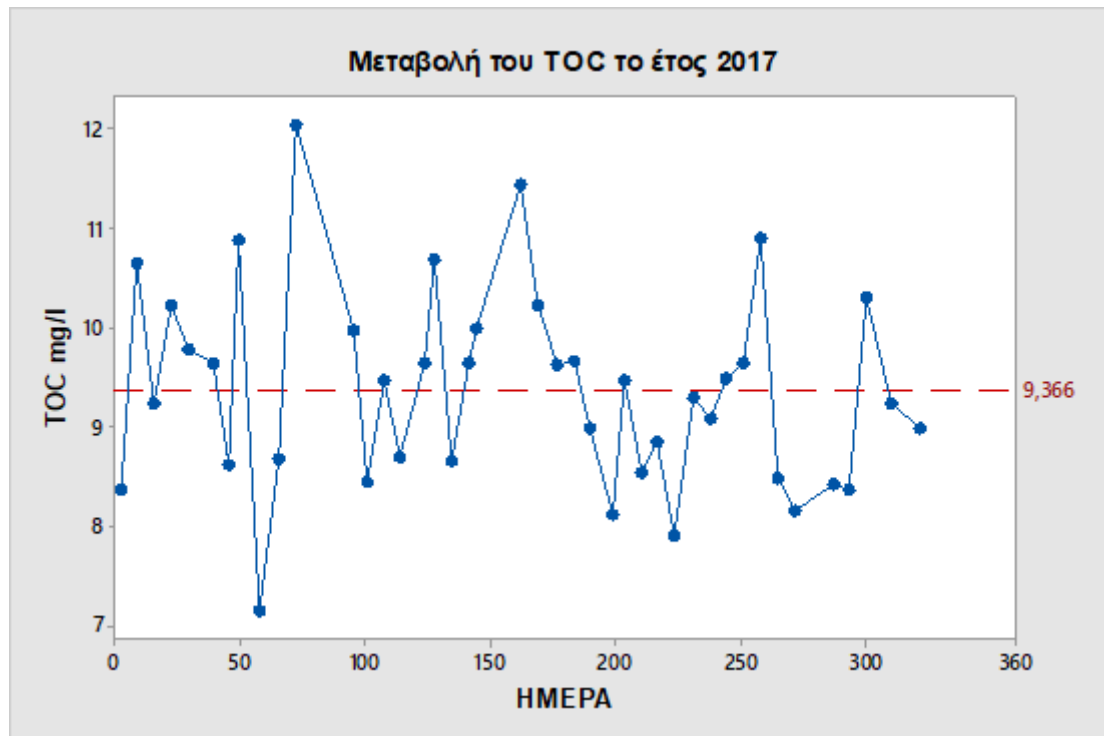
Πίνακας 10. Στατιστική ανάλυση των παραμέτρων ποιότητας νερού στην είσοδο της μονάδας.

Variable	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Maximum
pH	8,2	0,0335	0,2300	7,8	8,71
TOC mg/l	9,4	0,155	1,005	7,140	12,040
Αγωγιμότητα $\mu\text{S}/\text{cm}$	419,1	1,70	11,54	402,00	443,00



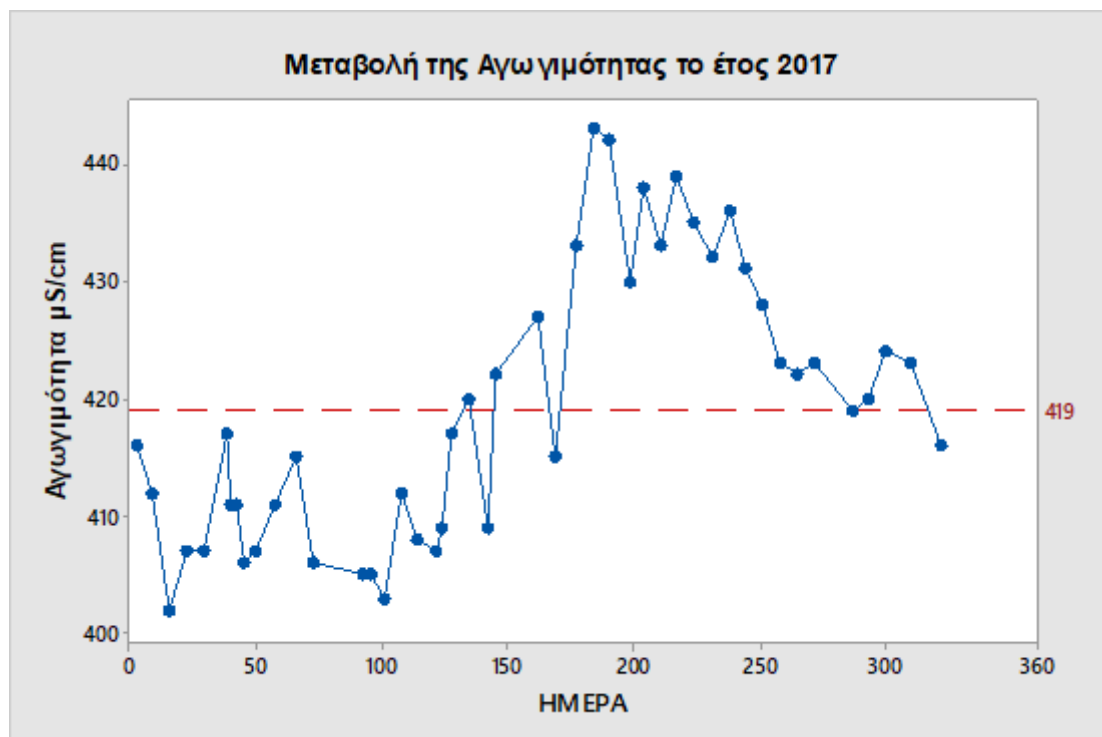
Σχήμα 13. Μεταβολή του pH στο ακατέργαστο νερό κατά το έτος 2017. Το μηδέν αντιστοιχεί στον μήνα Ιανουάριο.

Από το Σχήμα 13, παρατηρείται ότι το pH του νερού το χειμώνα είναι κοντά στο 8, εκτός από μερικές εξαιρέσεις λόγω παγετού όπου το pH έχει αυξημένη τιμή λόγω της μετατόπισης της ισορροπίας της σταθερά ιοντισμού K_w εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών. Την άνοιξη και τον φθινόπωρο, παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές λόγω των καιρικών συνθηκών και τον βροχοπτώσεων που εμπλουτίζουν το νερό με οργανικές ουσίες, ενώ το καλοκαίρι εμφανίζονται οι χαμηλότερες τιμές και λόγω της θερμοκρασίας και εξαιτίας των καλών καιρικών συνθηκών.



Σχήμα 14. Μεταβολή του TOC στο ακατέργαστο νερό κατά το έτος 2017. Το μηδέν αντιστοιχεί στον μήνα Ιανουάριο.

Στο Σχήμα 14, παρατηρείται ότι η μεταβολή του ολικού οργανικού άνθρακα έχει διακύμανση όλο το χρόνο μεταξύ 8 mg/l και 11 mg/l άνθρακα χωρίς να διακρίνονται κάποιες τάσεις και εξαρτάται κυρίως από τις καιρικές συνθήκες (βροχές) που επικρατούν στην περιοχή.



Σχήμα 15. Μεταβολή της αγωγιμότητας στο ακατέργαστο νερό κατά το έτος 2017. Το μηδέν αντιστοιχεί στον μήνα Ιανουάριο.

Στο Σχήμα 15, παρουσιάζεται η μεταβολή της αγωγιμότητας με την εποχή. Όπως φαίνεται υπάρχει μια αυξητική τάση από τα τέλη της άνοιξης μέχρι και το τέλος του καλοκαιριού, ενώ στη συνέχεια η αγωγιμότητα αρχίζει να μειώνεται από τις αρχές του φθινοπώρου με τις χαμηλότερες τιμές να καταγράφονται στα μέσα του χειμώνα.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το νερό που τροφοδοτεί τη μονάδα έχει σχετικά υψηλό pH και με σχετικά πλούσιο οργανικό φορτίο το οποίο πρέπει οπωσδήποτε, να υποστεί επεξεργασία προτού γίνει κατάλληλο για πόση ή να χρησιμοποιηθεί ως νερό στην παραγωγή. Οι μέσες τιμές του οργανικού φορτίου είναι υψηλότερες από την νομοθεσία (5 mg/l) ενώ η μέση θολότητα (2-15 NTU) ανάλογα την εποχή και τις καιρικές συνθήκες είναι υψηλότερη από την επιτρεπτή και αποδεκτή από το εργοστάσιο, όπου έχει οριστεί ως μέγιστο επιτρεπτό όριο το 1 NTU.

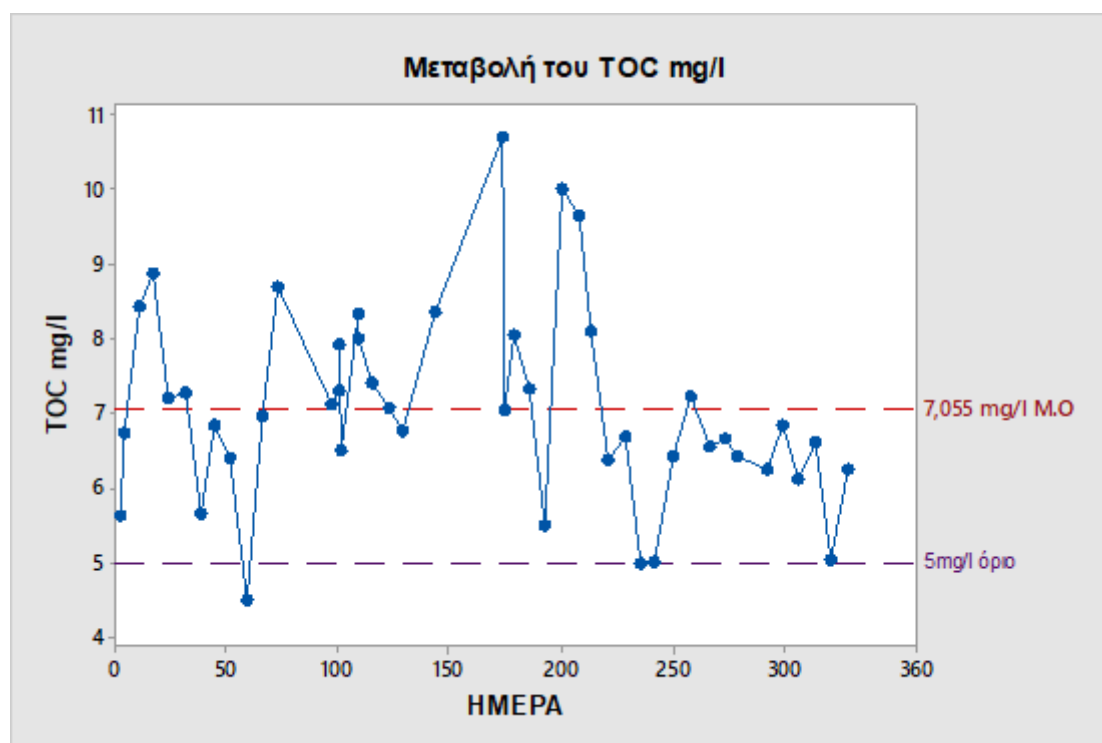
4.1.2. Επεξεργασμένο νερό

Τα αποτελέσματα της ποιότητας του νερού στην έξοδο της μονάδας επεξεργασίας παρουσιάζονται παρακάτω στον Πίνακα 11, και στα σχήματα 16-20.

Πίνακας 11. Στατιστική ανάλυση των μεταβλητών στο τελικό στάδιο της επεξεργασίας.

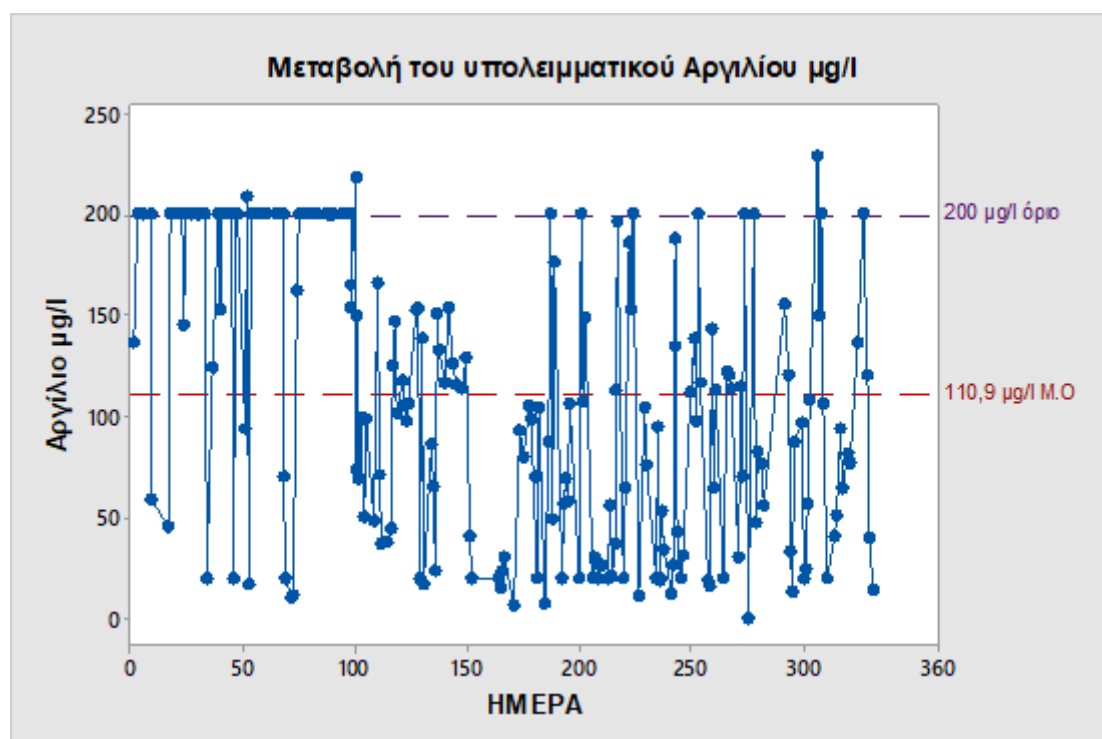
Variable	Mean	SE Mean	StDev	Minimum	Maximum
Ελεύθερο Χλώριο ppm	0,06	0,00251	0,0366	0,003	0,28
Αργίλιο µg/l	110,88	4,84	70,58	0,08	229
pH	6,65	0,00881	0,1258	6,28	7,06
Αγωγιμότητα µS/cm	452,2	0,96	13,98	393	481
TOC mg/l	7,055	0,194	1,303	4,48	10,7

Από τα σχήματα παρακάτω παρατηρείται ότι η απόδοση της μονάδας επεξεργασίας νερού δεν είναι ικανοποιητική, αφού όπως φαίνεται στο Σχήμα 16 η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων ως TOC που παραμένει στο νερό μετά την κροκίδωση, καθίζηση, τα φίλτρα άμμου και τα φίλτρα ενεργού άνθρακα εξακολουθεί να είναι υψηλή πάνω από το νομοθετικό όριο (5 mg/l).



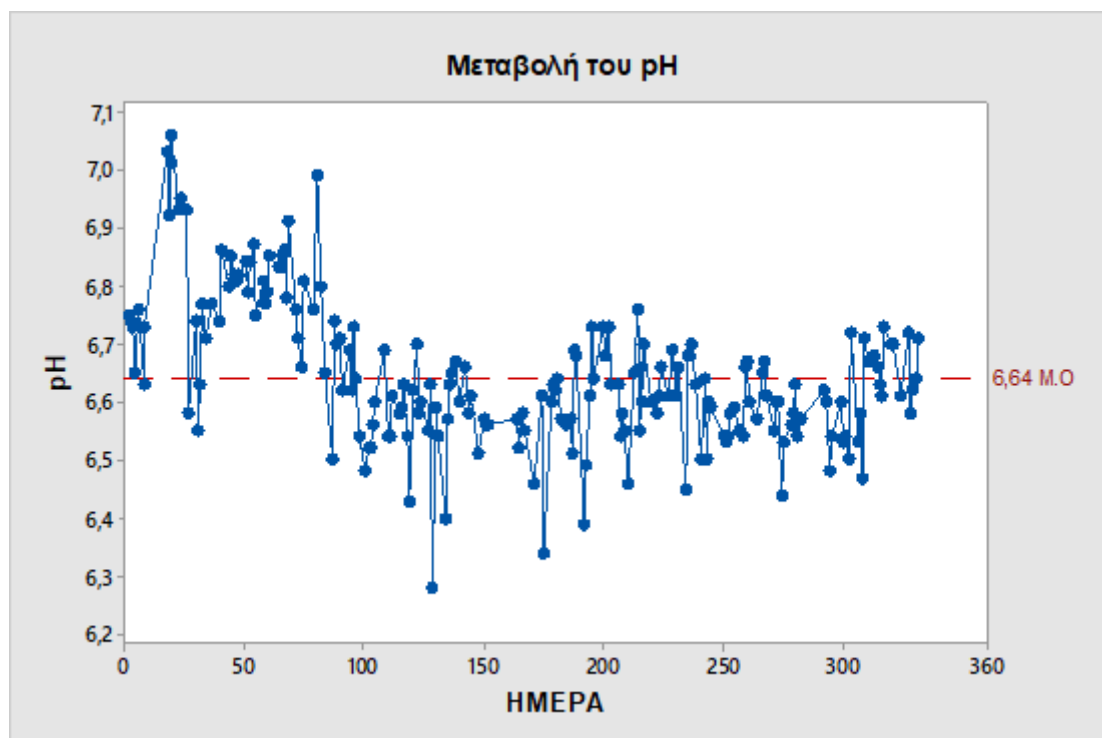
Σχήμα 16. Μεταβολή του TOC στο επεξεργασμένο νερό κατά το έτος 2017. Το μηδέν αντιστοιχεί στον μήνα Ιανουάριο.

Από το παρακάτω Σχήμα 17 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του υπολειμματικού αργιλίου έχει πολύ μεγάλη διακύμανση μέσα στο έτος και τις περισσότερες φορές η τιμή αγγίζει και ξεπερνάει τα 200μg/l, που είναι το μέγιστο επιτρεπτό όριο νομοθετικά, ειδικά στις αρχές του έτους. Μετά το Μάιο υπάρχει μια βελτίωση αλλά η διακύμανση εξακολουθεί να είναι μεγάλη φαινόμενο το οποίο μαρτυρά ότι υπάρχουν προβλήματα λειτουργίας. Μια πιθανή αιτία του προβλήματος αυτού μπορεί να είναι η ακατάλληλη δόση του κροκιδωτικού μέσου. Θα πρέπει να τονιστεί ότι αυξημένη συγκέντρωση υπολειμματικού αργιλίου μπορεί να προέρχεται είτε από μεγάλη δόση κροκιδωτικού είτε από μικρή, διότι σε μικρότερη δόση το κροκιδωτικό δεν δημιουργούνται κροκίδες ώστε αυτές να καθιζάνουν και να απομακρυνθούν με την λάσπη με αποτέλεσμα να υπάρχει μια επιβάρυνση του νερού με αργίλιο.

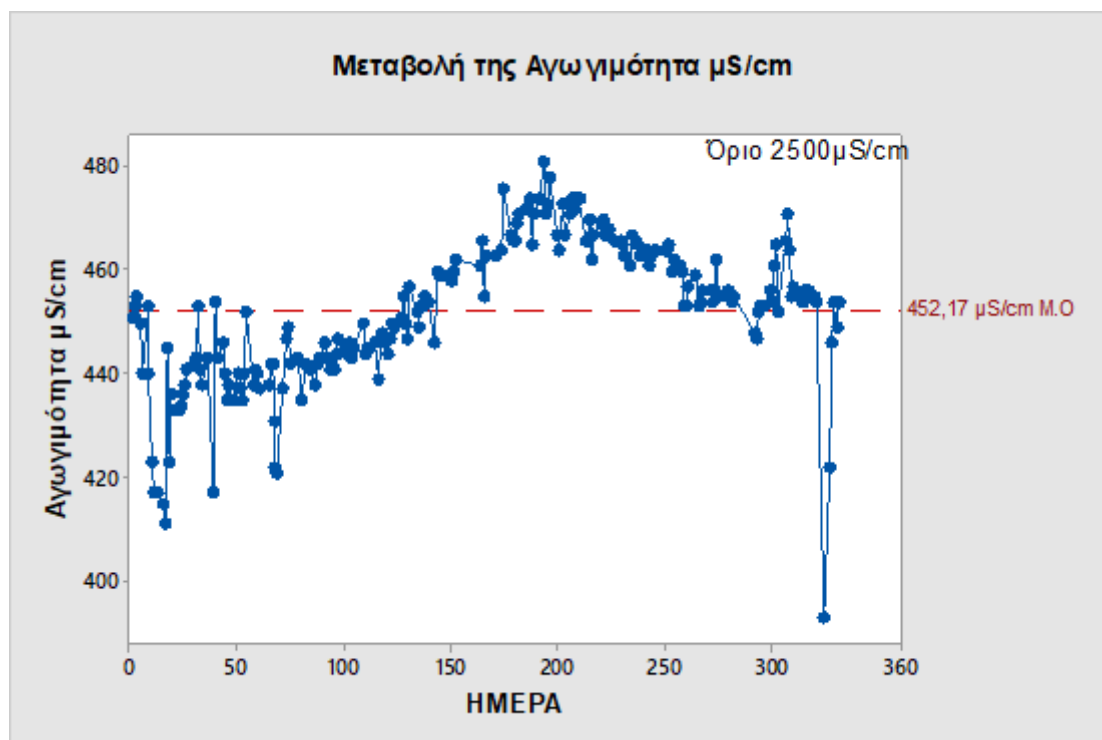


Σχήμα 17. Μεταβολή συγκέντρωσης υπολειμματικού αργιλίου στο επεξεργασμένο νερό κατά το έτος 2017. Το μηδέν αντιστοιχεί στον μήνα Ιανουάριο.

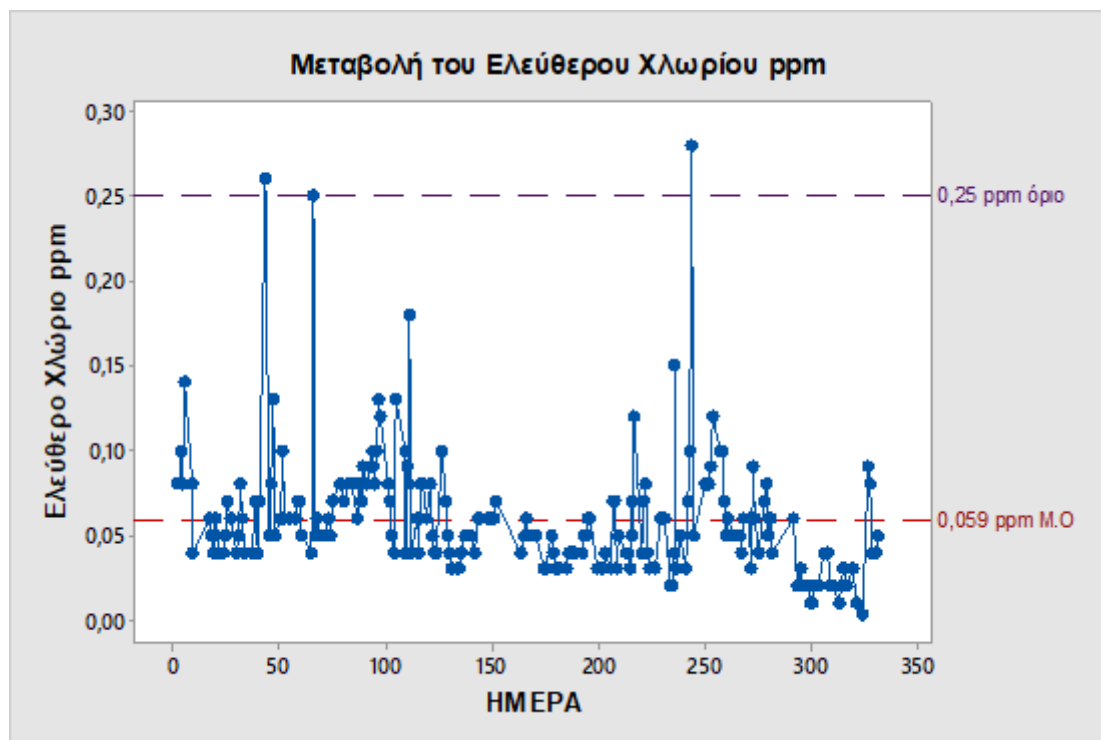
Οι υπόλοιπες παράμετροι που αναλύονται στα Σχήματα 18,19 και 20 όπου είναι το pH, η αγωγιμότητα και το ελεύθερο χλώριο αντίστοιχα παρουσιάζουν μια πολύ καλύτερη εικόνα και είναι μέσα στα νομοθετικά όρια. Τυχόν αστοχίες μπορεί να οφείλονται κυρίως σε τεχνικά προβλήματα, στα οποία δίδεται άμεση λύση. Ως τεχνικά προβλήματα θεωρούνται οι αστοχίες λειτουργίας της μονάδας όπως προβλήματα στον ηλεκτρολογικό και μηχανολογικό εξοπλισμό που μπορεί να εμφανιστούν λόγω φθοράς.



Σχήμα 18. Μεταβολή του pH στο επεξεργασμένο νερό κατά το έτος 2017. Το μηδέν αντιστοιχεί στον μήνα Ιανουάριο.



Σχήμα 19. Μεταβολή της αγωγιμότητας στο επεξεργασμένο νερό κατά το έτος 2017. Το μηδέν αντιστοιχεί στον μήνα Ιανουάριο.



Σχήμα 20. Μεταβολή του ελεύθερου χλωρίου στο επεξεργασμένο νερό πριν την τελική χλωρίωση κατά το έτος 2017. Το μηδέν αντιστοιχεί στον μήνα Ιανουάριο.

4.2. Πιθανές Αιτίες Μειωμένης Απόδοσης

Μια πιθανή αιτία για την μειωμένη απόδοση της μονάδας επεξεργασίας νερού μπορεί να είναι η ανεπαρκής ποσότητα χρήσης του κροκιδωτικού μέσου. Επιπλέον, το είδος του κροκιδωτικού μέσου μπορεί να είναι ακατάλληλο για το νερό της περιοχής. Όπως έχει αναφερθεί η απόδοση του κροκιδωτικού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το pH, την θερμοκρασία, την αρχική θολότητα, την αρχική συγκέντρωση οργανικού φορτίου, το ζ – δυναμικό του νερού και του κροκιδωτικού, την συγκέντρωση του κροκιδωτικού και το είδος του κροκιδωτικού. Συνεπώς υπάρχει η ανάγκη εξέτασης των παραπάνω παραμέτρων ώστε να βγουν ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την αποδοτική λειτουργία της μονάδας και την παραγωγή νερού με την επιθυμητή ποιότητα σε σταθερή βάση.

Επιπλέον, ιδιαίτερης σημασίας για την απόδοση της μονάδας είναι και οι παράμετροι λειτουργίας της μονάδας. Όπως έχει αναφερθεί, το στάδιο της ταχείας ανάδευσης, για την αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς συστήματος και το στάδιο της βραδείας ανάδευσης για την δημιουργία και μεγέθυνση των συσσωματωμάτων, έχουν μεγάλη σημασία. Τα δημιουργούμενα συσσωματώματα να είναι ικανά με την επίδραση της δύναμης της βαρύτητας, να υπερνικήσουν το ανοδικό ρεύμα του νερού και να καθιζάνουν. Όπως

φαίνεται στο Σχήμα 12 όπου παρουσιάστηκε το διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας νερού, είναι φανερό ότι αυτά τα στάδια της ανάδευσης απουσιάζουν. Τέλος στη δεξαμενή καθίζησης παρατηρήθηκε ότι δε δημιουργείται περιστροφική κίνηση του νερού ώστε τα συσσωματώματα να συγκρούονται μεταξύ τους και να μεγαλώνουν σε μέγεθος. Είναι γνωστό ότι, σωματίδια με διαφορετικό μέγεθος κινούνται με διαφορετική ταχύτητα σε ένα αιώρημα υπό ανάδευση, με αποτέλεσμα σε μια περιστροφική κίνηση η πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ τους να αυξάνει. Απεναντίας, υπάρχει μια διάταξη παλμικής κίνησης του νερού με αναρρόφηση και υδρο-ώθηση (pulsator) το οποίο, όμως σπάει της κροκίδες που έχουν δημιουργηθεί και έχουν καταφέρει να καθιζάνουν, παρά βοηθάει στην συσσωμάτωση. Λόγω της φύσης του κροκιδωτικού και του νερού, οι κροκίδες που δημιουργούνται είναι πολύ ελαφρές και η λάσπη δεν έχει μεγάλη συνοχή και πυκνότητα. Ως αποτέλεσμα ακόμα και μια μικρή κάθετη δύναμη η οποία ασκείται από τη διάταξη, να μπορεί να την ανασηκώνει και να την σπάει.

Όλα τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα το στάδιο της καθίζησης να μην είναι λειτουργικό και όλη η διεργασία καθαρισμού να στηρίζεται στα φίλτρα άμμου και ενεργού άνθρακα, τα οποία πολύ γρήγορα φράζουν, εξαιτίας των υψηλών φορτίσεων που εφαρμόζονται και το εξερχόμενο νερό να διατηρεί τιμές ολικού διαλυμένου άνθρακα κατά μέσο όρο 7 mg/l, το οποίο είναι αρκετά υψηλότερη από την επιθυμητή τιμή της μονάδας που είναι στα 1 mg/l και υψηλότερη από την μέγιστη τιμή της νομοθεσία που είναι στα 5 mg/l. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει συχνή ανάγκη αντίστροφης πλύσης των φίλτρων, ειδάλλως το νερό που εξέρχεται θα έχει ιδιαίτερη γεύση και οσμή από την συσσώρευση ρύπων στα φίλτρα.

5. Στόχοι της εργασίας

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έχει σαν σκοπό την εξέταση διάφορων ανόργανων κροκιδωτικών, στην απόδοση της καθίζησης και τον προσδιορισμό της επίδρασης του pH και της προ οξειδωσης στην επεξεργασία επιφανειακού φυσικού νερού από τον ποταμό Αλιάκμονα. Σκοπός της μελέτης είναι η βελτίωση της ποιότητας του επεξεργασμένου νερού, ώστε αυτό να πληροί όλα τα νομοθετικά όρια και να είναι κατάλληλο για χρήση εντός της παραγωγικής διαδικασίας μιας βιομηχανικής μονάδας γαλακτοκομικών προϊόντων.

Αναλυτικότερα οι στόχοι της εργασίας περιλαμβάνουν τα εξής:

Ανάλυση της λειτουργίας της υφιστάμενης μονάδας επεξεργασίας του νερού μιας γαλακτοκομικής παραγωγικής μονάδας και προσδιορισμό των πιθανών προβλημάτων στα οποία μπορεί να οφείλεται η μειωμένη απόδοση του σταδίου της κροκίδωσης – καθίζησης. Θα διενεργηθούν διάφορα πειράματα με σκοπό την εξέταση των επιμέρους παραμέτρων, για να ελεγχθεί αν και κατά πόσο αυτά επηρεάζουν την όλη διεργασία.

Διερεύνηση της αποτελεσματικότητας

του κροκιδωτικού που χρησιμοποιείται ήδη στη μονάδα σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε σύγκριση με άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα κροκιδωτικά στην επεξεργασία νερού. Επιπλέον, μελέτη της επίδρασης του pH και της χρήσης προ οξειδωτικού παράγοντα στην απόδοση της απομάκρυνσης της θολότητας και του οργανικού φορτίου.

Προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών κάτω από τις οποίες επιτυγχάνεται η παραγωγή νερού με την επιθυμητή συγκέντρωση και πρόταση για εφαρμογή στην υφιστάμενη εγκατάσταση.

6. Πειραματικό Μέρος

6.1. Πρώτη Ύλη

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για τα πειράματα, προερχόταν από τα επιφανειακά νερά του ποταμού Αλιάκμονα από την περιοχή Πλατύ Ημαθίας. Τα δείγματα συλλέχθηκαν την περίοδο του Δεκεμβρίου - Ιανουαρίου 2018, όταν η θερμοκρασία του νερού ήταν 10-15°C και η θολότητα κυμαίνονταν από 2-4,5 NTU λόγω των καλών καιρικών φαινομένων κατά την περίοδο αυτή. Τα δείγματα του νερού φυλάσσονταν σε πλαστικά δοχεία των 25 L σε θερμοκρασία 15°C, μακριά από το φως του ήλιου για μέγιστο χρονικό διάστημα 10 ημερών.

6.2. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή ήταν:

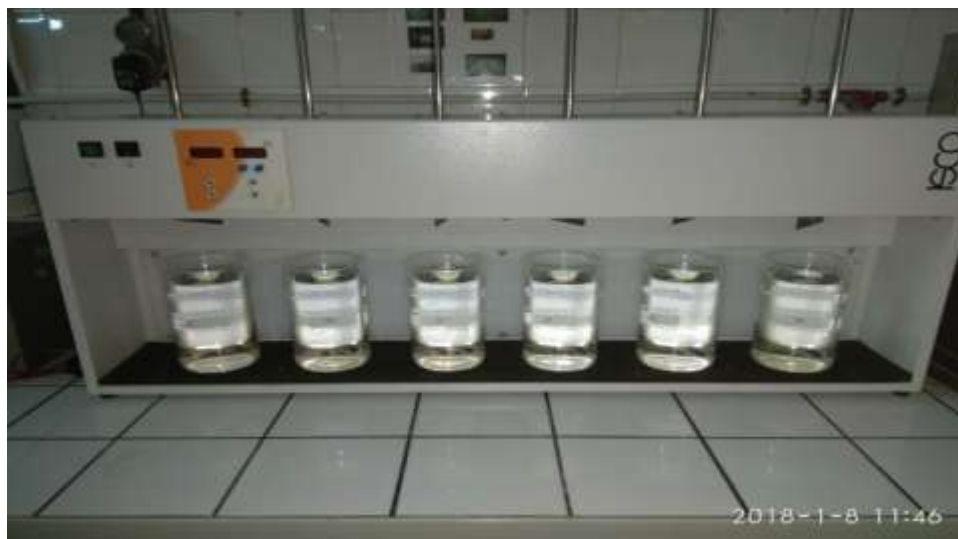
- PAC 18 διάλυμα (Elton, Thessaloniki, Greece)
- Υποχλωριώδες Νάτριο NaOCl 12-14%(Elton, Thessaloniki, Greece)
- PACS 23 διάλυμα (ACH, Bursa, Turkey)
- ACH 12.5% διάλυμα (ACH, Bursa, Turkey)
- PFS 21% σκόνη (LVYUAN, Henan , China)
- Θειικό οξύ 98% (Sigma, St Louis, MO, USA)
- Potassium Hydrogen Phthalate, KHP, $C_8H_5KO_4$ (Nacalai Tesque.INC, Kyoto, Japan)

6.3. Μέθοδοι

6.3.1. Jar Test

Σε ποτήρια ζέσεως των 1000 ml προστίθεται δείγμα νερού η επιθυμητή ποσότητα του κροκιδωτικού μέσου και η αντίστοιχη ποσότητα υποχλωριώδους νάτριου 12-14% (0 - 6,5 μl/l – 13 μl/l). Σε ορισμένα πειράματα που περιελάμβαναν έλεγχο pH προστίθεται ποσότητα πυκνού θειικού οξέος 98%, περίπου 20 μl/l. Τα ποτήρια τοποθετούνται σε στην συσκευή δοκιμής κροκιδώσης που φαίνεται στο Σχήμα 21 του οίκου I.S.C.O. Srl, Europe, μοντέλο H3A01010-JF/6. Ακολουθεί το στάδιο της ταχείας ανάδευσης για 1 λεπτό με ταχύτητα ανάδευσης 120 rpm και στη συνέχεια το στάδιο της βραδείας ανάδευσης για 1 λεπτό με ταχύτητα ανάδευσης 20 rpm. Τέλος τα δείγματα αφήνονται σε ηρεμία για 30 λεπτά και από το υπερκείμενο υγρό συλλέγεται δείγμα για περαιτέρω ανάλυση. Στα δείγματα του επεξεργασμένου νερού γινόταν προσδιορισμός της θολότητας, το υπολειμματικό αργίλιο, το ζ- δυναμικό, η απορρόφηση στα 254 nm και το οργανικό φορτίο TOC. Οι ίδιες μετρήσεις γίνονται και στο αρχικό δείγμα νερού πριν την επεξεργασία έτσι ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση του κάθε κροκιδωτικού μέσου, καθώς και των διάφορων παραγόντων όπως είναι το pH και το οξειδωτικό μέσο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παράμετρος της

θερμοκρασίας έχει κρατηθεί σταθερή στους 15°C που είναι η θερμοκρασία του νερού και του χώρου όπου διενεργούνται τα πειράματα.



Σχήμα 21. Συσκευή δοκιμών κροκίδωσης Jar test.

6.3.2. Μέτρηση Θολότητας

Οι μετρήσεις της θολότητας των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν με το θολερόμετρο του Σχήματος 22 του οίκου HF Scientific, μοντέλο, Micro 100. Οι τιμές θολότητας καταγράφονται μετά το πέρας ενός λεπτού ώστε να έχει επέλθει μια ισορροπία και η ένδειξη να είναι σταθερή. Όλα τα εργαστηριακά όργανα πριν την χρήση τους βαθμονομούνται με την χρήση των πρότυπων διαλυμάτων.



Σχήμα 22. Θολερόμετρο

6.3.3. Μέτρηση pH

Οι μετρήσεις του pH πραγματοποιήθηκαν στο πεχάμετρο του Σχήματος 23 του οίκου Thermoscientific, μοντέλο Orion 3 star. Η συσκευή βαθμονομούνταν καθημερινά με κατάλληλα πρότυπα buffers pH 4 και pH 7.



Σχήμα 23. Συσκευή μέτρησης pH.

6.3.4. Μέτρηση Υπολειμματικού Αργιλίου

Η μέτρηση του υπολειμματικού αργιλίου πραγματοποιήθηκε φωτομετρικά στην συσκευή του οίκου Merck τύπου Nova 60, Darmstadt, Germany Σχήμα 24.



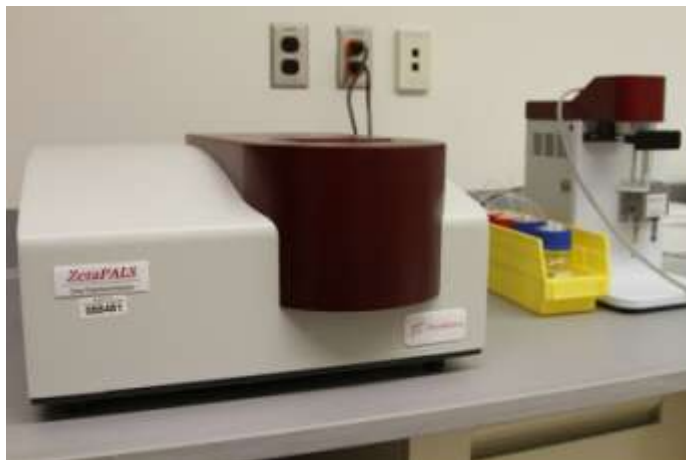
Σχήμα 24. Φωτομετρικός αναλυτής υπολειμματικού αργιλίου.

6.3.5. Μέτρηση ζ- Δυναμικού

Η μέτρηση του ζ- δυναμικού πραγματοποιήθηκε με την συσκευή του Σχήματος 25. του οίκου Brookhaven instruments corporation, New York, USA. Μοντέλο Zetapals. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να εξεταστεί το ηλεκτρικό φορτίο των σωματιδίων που υπάρχουν στο αρχικό νερό του ποταμού και το φορτίο που έχουν τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Η μέτρηση του αρχικού φυσικού νερού πραγματοποιήθηκε απευθείας χωρίς ιδιαίτερη μεταχείριση, τα δείγματα των κροκιδωτικών προετοιμάστηκαν με υπερκάθαρο νερό και σε κάθε ένα από αυτά προστέθηκε η αντίστοιχη ποσότητα κροκιδωτικού, όμοια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα

των δοκιμών κροκίδωσης, με σκοπό να εξεταστεί μόνο το φορτίο του κροκιδωτικού.



Σχήμα 25. Αναλυτής ζ-δυναμικού

6.3.6. Μέτρηση TOC (Total Organic Carbon), DOC (Dissolved Organic Carbon).

Η μέτρηση του οργανικού φορτίου TOC των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την συσκευή του Σχήματος 26 του οίκου Shimadzu, Kyoto, Japan, μοντέλο TOC-VCSH. Για την μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα καθώς και του διαλυτού οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα που παρασκευάστηκαν σε συγκεντρώσεις από 0,1 mg C/l έως 10 mg C/l. Αρχικά παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα 1000 mg C/l με διάλυση 2,125 g KHP σε ογκομετρική φιάλη 1000 ml και πλήρωση με υπερκάθαρο δις αποσταγμένο νερό. Από τη μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης, από όπου υπολογίστηκε η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα στα δείγματα. Η συσκευή ρυθμίστηκε έτσι ώστε να απομακρύνεται ο ανόργανος άνθρακας με οξίνιση με HCl και συνεχή παροχή οξυγόνου για 2 λεπτά. Με τον τρόπο αυτό ο ανόργανος άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και με το ρεύμα του αέρα απομακρύνεται ώστε να μείνει μόνο ο οργανικός άνθρακας, ο οποίος θα μετρηθεί αφού περάσει μέσα από ένα φούρνο 680°C.

Αναλυτικά οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου είναι:

Πρόγραμμα: NPOC
 Θερμοκρασία φούρνου: 680°C
 Ποσότητα δείγματος: 100μl
 Injection times: 2
 Maximum injection times: 4
 SD: 0.01
 CV%: 1.00
 Acid ratio: 1.5%
 Sparge time: 2min



Σχήμα 26. Αναλυτής ολικού και διαλυμένου οργανικού άνθρακα.

Για την μέτρηση του διαλυμένου οργανικού φορτίου DOC τα δείγματα πέρασαν πρώτα από διήθηση με φίλτρο οξικής κυτταρίνης διαμέτρου πόρων 0,45 μm τα οποία πρώτα ξεπλύθηκαν 4 φορές με υπερκάθαρο νερό, ώστε να μην επιμολύνουν το δείγμα με τυχόν διαλυμένες οργανικές ενώσεις. Ακολούθησε ανάλυση στη συσκευή του Σχήματος 26 για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα. Στις ίδιες ακριβώς συνθήκες που πραγματοποιήθηκε και η ανάλυση του TOC. Μέθοδος 415.3, EPA (Potter and Wimsatt, 2005).

6.3.7. Μέτρηση Φυσικών Οργανικών Ουσιών (NOM) και βαθμού αρωματικότητας SUVA.

Η μέτρηση των οργανικών ουσιών που είναι διαλυμένες στο νερό πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της απορρόφησης του δείγματος στα 254nm με την χρήση φασματοφωτόμετρου του οίκου Thermo Scientific, μοντέλο, Evolution 160 UV-VIS του Σχήματος 27.

Για να υπολογιστεί ο βαθμός αρωματικότητας SUVA, η τιμή της απορρόφησης στα 254 nm διαιρείται με την τιμή DOC και το αποτέλεσμα πολλαπλασιάζεται με 100. Η μονάδα μέτρησης της παραμέτρου είναι l/mg*m. (Glover and Hauger, 2015)



Σχήμα 27. Φασματοφωτόμετρο UV-VIS

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στις παρακάτω ενότητες, θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων κροκίδωσης, με σκοπό να συγκριθούν οι αποδόσεις διάφορων κροκιδωτικών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού, συμπεριλαμβανομένου και αυτού που χρησιμοποιείται στην υφιστάμενη μονάδα. Αφού εξεταστούν όλα τα πιθανά κροκιδωτικά σε διάφορες συγκεντρώσεις, θα επιλεγούν αυτά με τα καλύτερα αποτελέσματα στην μείωση της θολότητας για περαιτέρω διερεύνηση.

Στη συνέχεια θα εξεταστεί η επίδραση στην ποιότητα του νερού από τη ρύθμιση του pH κοντά στο 7, που εφαρμόζει η βιομηχανία με την προσθήκη του προ οξειδωτικού παράγοντα (υποχλωριώδες νατρίου), πριν από το στάδιο της κροκίδωσης – καθίζησης.

Στην ανάλυση των δοκιμών κροκίδωσης, τα δείγματα από το υπερκείμενο υγρό μετά το πέρας του χρόνου καθίζησης, εξετάστηκαν ως προς μείωση της θολότητας, την μείωση του ολικού οργανικού φορτίου TOC, την μείωση του διαλυτού οργανικού φορτίου DOC και την μείωση του αρωματικού μέρους των διαλυμένων οργανικών ενώσεων, δηλαδή την παράμετρο SUVA.

Επιπλέον, τα δείγματα με τα καλύτερα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς το υπολειμματικό αργίλιο που παραμένει στο νερό μετά την καθίζηση, για να ελεγχθεί αν είναι μέσα στα νομοθετικά όρια.

Τέλος, μετρήθηκε το ζ- δυναμικό σε δείγματα νερού και κροκιδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν, για να γίνει μια θεωρητική επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων που βρέθηκαν πειραματικά.

Για να εξεταστεί το κροκιδωτικό που λειτουργεί καλύτερα και η αντίστοιχη συγκέντρωση, πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα κροκίδωσης όπως περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 6.3.1 και οι αντίστοιχες συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12. Κροκιδωτικά και συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία του νερού.

Συγκέντρωση (mg/l) σε Al ₂ O ₃ ή σε Fe ³⁺ για το PFS	Κροκιδωτικά			
	PAC18 (μl)	PACS23 (μl)	ACH12,5 (μl)	PFS 21% _(s) Διάλυμα 27% (μl)
2	11	9	16	70
4	22	17	32	105
6	33	26	48	141
8	44	34	64	176
10	55	44	80	211
12	66	52	96	246

Αφού επιλέχθηκαν οι συγκεντρώσεις που εμφανίζουν το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα, δοκιμάστηκε η επίδραση του pH και του οξειδωτικού παράγοντα (υποχλωριώδες νάτριο), σύμφωνα με τις συνθήκες που δίνονται στους Πίνακες 13, 14, 15. Τα αποτελέσματα του ACH12,5 και του PFS 21%_(s), δεν ήταν αρκετά ικανοποιητικά διότι το ACH12,5 λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε Al₂O₃ είχε πολύ μεγαλύτερες καταναλώσεις και παρόμοια αποτελέσματα με τα άλλα δύο αργιλούχα κροκιδωτικά, ενώ το PFS 21%_(s) δεν λειτουργούσε καθόλου στις συνθήκες που δοκιμάστηκαν. Επιπλέον, το PFS προσέδιδε ελαφρά κίτρινο χρώμα στο νερό το οποίο δεν είναι επιθυμητό. Συνεπώς το συγκεκριμένο κροκιδωτικό δεν κρίνεται αποτελεσματικό, μολονότι υπάρχουν πολλές μελέτες (Lei et al., 2009, Zouboulis et al., 2008) που υποστηρίζουν ότι λειτουργεί πολύ καλά και με παρόμοια αποτελέσματα με τα αντίστοιχα αργιλούχα.

Πίνακας 13. Δοκιμές επίδρασης του pH και του υποχλωριώδες νατρίου.

Ποσότητα NaOCl (μl)	Κροκιδωτικό PAC18 (10mg/l ως Al ₂ O ₃)	Κροκιδωτικό PACS23 (10mg/l ως Al ₂ O ₃)
	pH (αρχικό νερού)	pH(αρχικό νερού)
13	8,36	8,36
6,5		
0		
Ποσότητα NaOCl (μl)	pH μετά από ρύθμιση με H ₂ SO ₄	pH μετά από ρύθμιση με H ₂ SO ₄
13	7,20-7,25	7,20-7,25
6,5		
0		

Πίνακας 14. Δοκιμές επίδρασης του pH και του υποχλωριώδες νατρίου.

Ποσότητα NaOCl (μl)	Κροκιδωτικό PAC18 (8mg/l ως Al ₂ O ₃)	Κροκιδωτικό PACS23 (8mg/l ως Al ₂ O ₃)
	pH (αρχικό νερού)	pH(αρχικό νερού)
13	8,34	8,30
6,5		
0		
Ποσότητα NaOCl (μl)	pH μετά από ρύθμιση με H ₂ SO ₄	pH μετά από ρύθμιση με H ₂ SO ₄
13	7,20-7,25	7,20-7,25
6,5		
0		

Πίνακας 15. Δοκιμές επίδρασης του pH και του υποχλωριώδες νατρίου.

Ποσότητα NaOCl (μl)	Κροκιδωτικό PAC18 (6mg/l ως Al ₂ O ₃)	Κροκιδωτικό PACS23 (6mg/l ως Al ₂ O ₃)
	pH (αρχικό νερού)	pH(αρχικό νερού)
13	8,34	8,34
6,5		
0		
Ποσότητα NaOCl (μl)	pH μετά από ρύθμιση με H ₂ SO ₄	pH μετά από ρύθμιση με H ₂ SO ₄
13	7,15-7,20	7,20-7,25
6,5		
0		

Στις παραπάνω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων του νερού. Οι ίδιες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και στο αρχικό νερό από το ποτάμι χωρίς καμία επεξεργασία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και σχολιάζονται στη συνέχεια.

7.1. Μελέτη απόδοσης κροκιδωτικών

Τα δείγματα κωδικοποιήθηκαν με τον παρακάτω τρόπο, και οι αναλυτικές μετρήσεις παρουσιάζονται στο Πίνακα A1 στο παράρτημα:

PS=PACS 23

PC=PAC 18

Οι 2-3 πρώτοι αριθμοί μετά τα γράμματα υποδηλώνουν τα μl/l κροκιδωτικού που έχει χρησιμοποιηθεί.

π.χ PC**555**= **55**μl/l PAC 18 στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl, σε ρυθμισμένο pH 7-7,25 με θειικό οξύ

π.χ PS**4351**= **43,5**μl/l PACS 23 στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε φυσικό pH 8-8,4

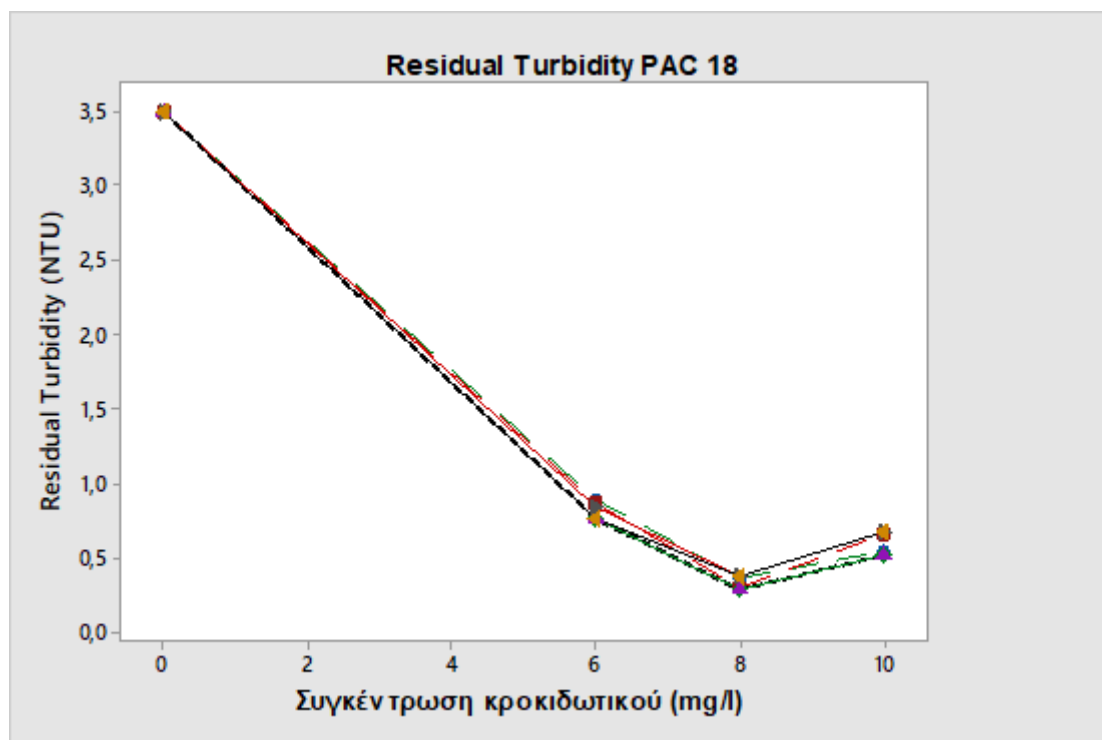
Το τελευταίο ψηφίο δηλώνει την μεταχείριση που έχει υποστεί όπως παρουσιάζεται στο Πίνακα 16.

Πίνακας 16. Κωδικοποίηση δειγμάτων

Τελευταίο ψηφίο δειγμάτων	Περιγραφή
0	Αρχικό δείγμα νερού
1	Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε φυσικό pH 8-8,4
2	Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl , σε φυσικό pH 8-8,4
3	Νερό στο οποίο δεν έχει προστεθεί NaOCl, σε φυσικό pH 8-8,4
4	Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ
5	Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl, σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ
6	Νερό στο οποίο δεν έχει προστεθεί NaOCl, σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ

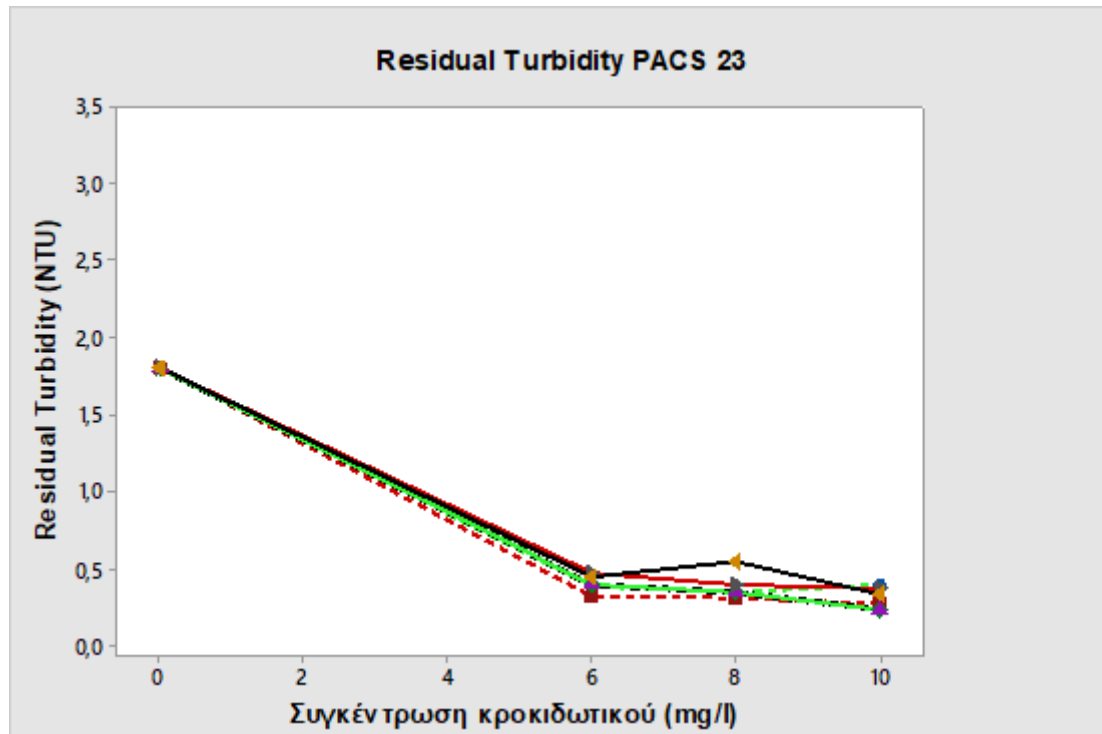
7.1.1. Επίδραση κροκίδωσης στη θολότητα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της υπολειμματικής θολότητας και η απόδοση του κροκιδωτικού στην μείωση της θολότητας παρουσιάζονται στα Σχήματα 28 και 29 αντίστοιχα ενώ τα αναλυτικά αποτελέσματα δίνονται στους Πίνακες A2 και A3 του παραρτήματος.



Σχήμα 28. Υπολειμματική θολότητα με την χρήση κροκιδωτικού PAC18 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.



Σχήμα 29. Υπολειμματική θολότητα με την χρήση κροκιδωτικού PACS 23 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.

Από τα παραπάνω σχήματα, παρατηρείται ότι και με τα δύο είδη αργιλούχων κροκιδωτικών επιτυγχάνεται μείωση της θολότητας σε επίπεδα κάτω του 1 NTU που είναι το επιθυμητό όριο για το εργοστάσιο και την νομοθεσία.

Ειδικότερα, παρατηρείται ότι με δόση 6 mg/l ως Al_2O_3 PAC 18 τα δείγματα παρουσιάζουν την υψηλότερη υπολειμματική θολότητα σε όλες τις δόσεις. Η θολότητα δε αυτή είναι πιο υψηλή όταν το pH είναι κοντά στο 7, γεγονός που δηλώνει ότι το κροκιδωτικό επηρεάζεται όταν μειώνεται το pH μεταβάλλοντας το ζ- δυναμικό. Τέλος παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η δόση του υποχλωριώδους νατρίου στο φυσικό pH, αυξάνει και η υπολειμματική θολότητα, ενώ σε χαμηλό pH όσο αυξάνει η δόση του υποχλωριώδους νατρίου μειώνεται η υπολειμματική θολότητα. Γενικά φαίνεται ότι η συγκέντρωση αυτή δεν είναι ικανοποιητική για τις συγκεκριμένες συνθήκες του πειράματος.

Όσον αφορά την συγκέντρωση 10 mg/l ως Al_2O_3 του PAC 18, παρατηρείται ότι αν και είναι υψηλή η υπολειμματική θολότητα στο επεξεργασμένο νερό, η αρχική θολότητα στο συγκεκριμένο δείγμα αρχικού νερού ήταν υψηλότερη από τα υπόλοιπα και όπως φαίνεται στο Σχήμα 30 η απόδοση απομάκρυνσης της θολότητας ξεπερνάει το 80% σε όλες τις μεταχειρίσεις. Στη συγκεκριμένη συγκέντρωση είναι ακόμα πιο εμφανής η αρνητική επίδραση του pH σε τιμές κοντά στο 7, εδώ η χρήση του υποχλωριώδους νατρίου φαίνεται να βοηθά την μείωση της υπολειμματικής θολότητας. Στο φυσικό pH δόση 6,5 ml υποχλωριώδους νατρίου μειώνει αισθητά την απόδοση, ενώ αντίθετα δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές απουσία η υποχλωριώδους νατρίου ή με προσθήκη της μεγαλύτερης δόσης των 13 ml.

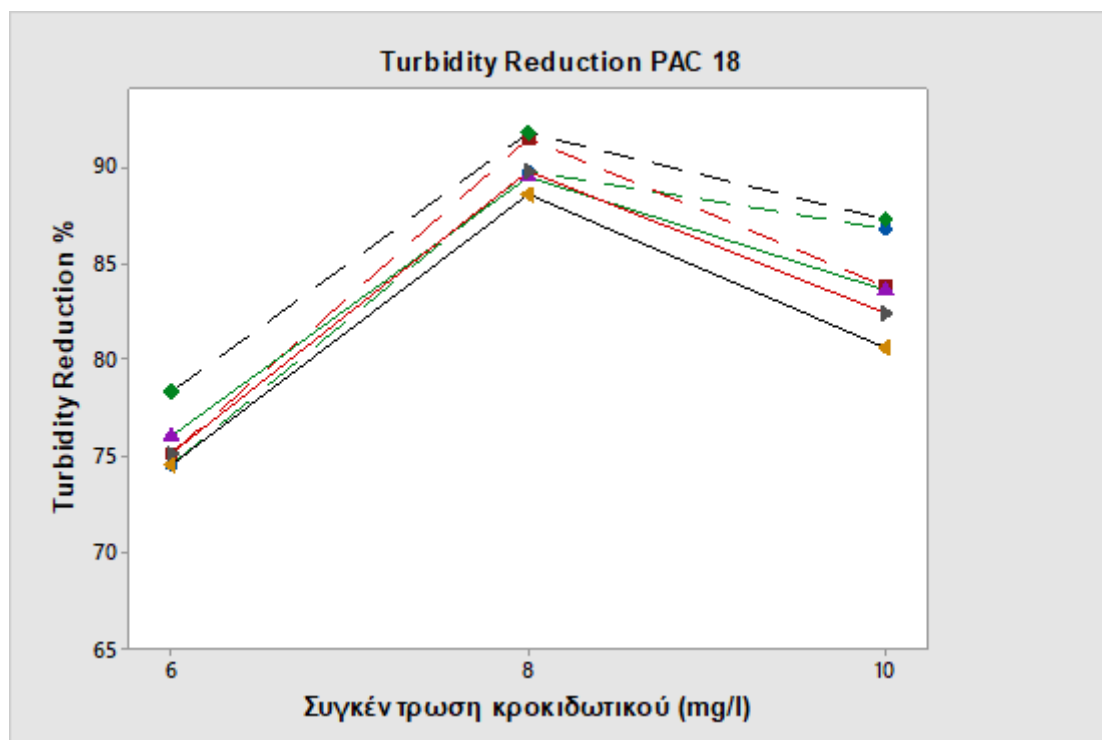
Η βέλτιστη απόδοση και η χαμηλότερη υπολειμματική θολότητα όσον αφορά το PAC 18, παρατηρήθηκε στην συγκέντρωση των 8 mg/l ως Al_2O_3 όπου η υπολειμματική θολότητα έπεσε κάτω από 0,4 NTU και η απόδοση ξεπέρασε το 88%. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις η μείωση του pH έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης ενώ επιπλέον παρατηρείται ότι σε χαμηλό pH η χρήση του υποχλωριώδους νατρίου αυξάνει την απόδοση, ενώ στο φυσικό pH η χρήση του υποχλωριώδους νατρίου μειώνει την απόδοση του κροκιδωτικού. Αυτό συμβαίνει διότι οι παραγόμενες οργανικές ουσίες μικρότερου μοριακού βάρους που προκύπτουν από την οξείδωση των οργανικών ουσιών του νερού έχουν διαφορετικά φορτία τα οποία επηρεάζονται από την αλλαγή του pH και κατ επέκταση του ζ- δυναμικού με συνέπεια η απόδοση του κροκιδωτικού να διαφοροποιείται.

Σχετικά με την απόδοση του κροκιδωτικού PACS 23, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 29 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του κροκιδωτικού τόσο μειώνεται η υπολειμματική θολότητα και αυξάνει η απόδοση, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 70-88% όπως φαίνεται στο Σχήμα 31 για τις τρεις δόσεις με πολύ μικρές διαφορές μεταξύ τους. Είναι επίσης φανερή η μείωση της απόδοσης με την μείωση του pH όπως γίνεται και με το PAC18. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στην υψηλή συγκέντρωση των 10 mg/l ως Al_2O_3 , όσο αυξάνει η ποσότητα του υποχλωριώδους νατρίου, μειώνεται η απόδοση με αποτέλεσμα η υπολειμματική θολότητα να αυξάνει, σε φυσικό pH. Αντίθετα όταν το pH ρυθμίζεται κοντά στο 7, η αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας του υποχλωριώδους νατρίου βελτιώνει την απόδοση. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στις άλλες δύο συγκεντρώσεις, αν και υπάρχει μια ελαφρά μείωση της υπολειμματικής θολότητας και αύξηση της απόδοσης όταν χρησιμοποιείται η μισή δόση του υποχλωριώδους νατρίου στο φυσικό pH.

Γενικά, παρατηρείται μια σταθερότητα όσον αφορά την υπολειμματική θολότητα σε όλες τις δόσεις, κάτω από 0,5 NTU, με ελαφρές διακυμάνσεις.

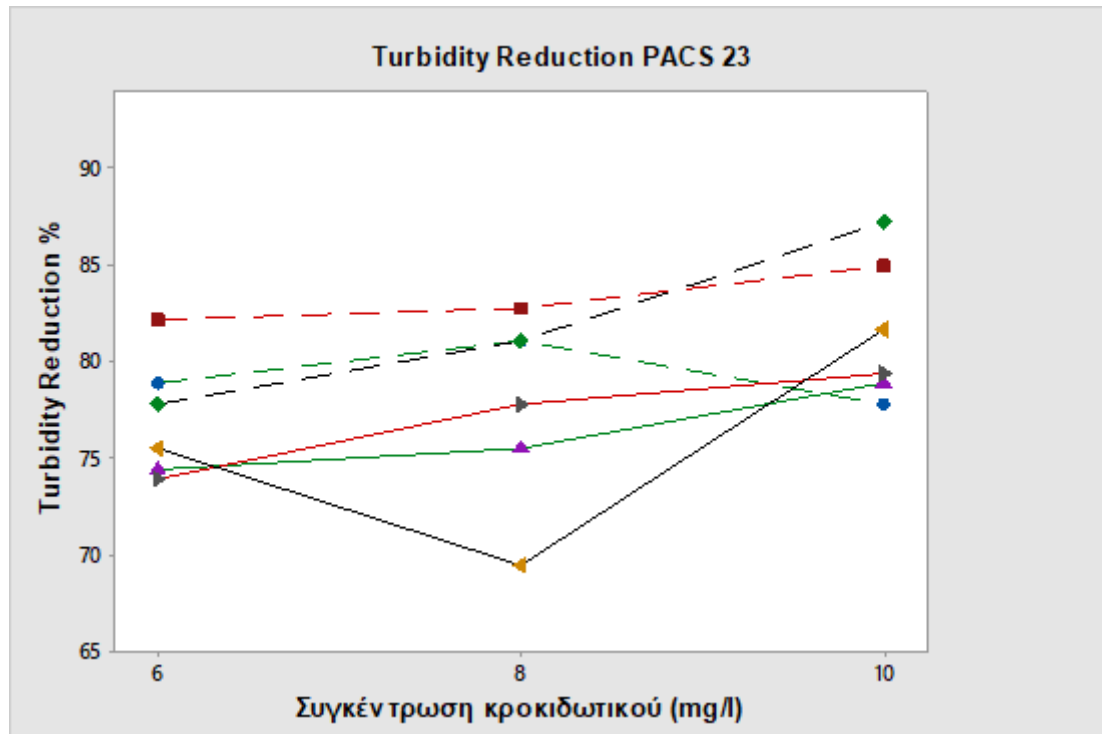
Συγκρίνοντας τα δύο κροκιδωτικά με βάση την απόδοση, την χαμηλότερη υπολειμματική θολότητα και την μικρότερη δυνατή δόση μετάλλου, συμπεραίνεται ότι:

1. η χρήση του PAC 18 και του PACS 23 σε δόση 8 mg/l ως Al_2O_3 είναι η καλύτερη επιλογή όσο αφορά την θολότητα, παρόλο που το PACS εμφανίζει σχετικά σταθερή συμπεριφορά σε διάφορες συγκεντρώσεις,
2. στη δόση 8 mg/l ως Al_2O_3 επιτυγχάνεται η υψηλότερη απόδοση με την μικρότερη δυνατή συγκέντρωση μετάλλου.



Σχήμα 30. Μείωση της θολότητας (%) με την χρήση κροκιδωτικού PAC18 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.



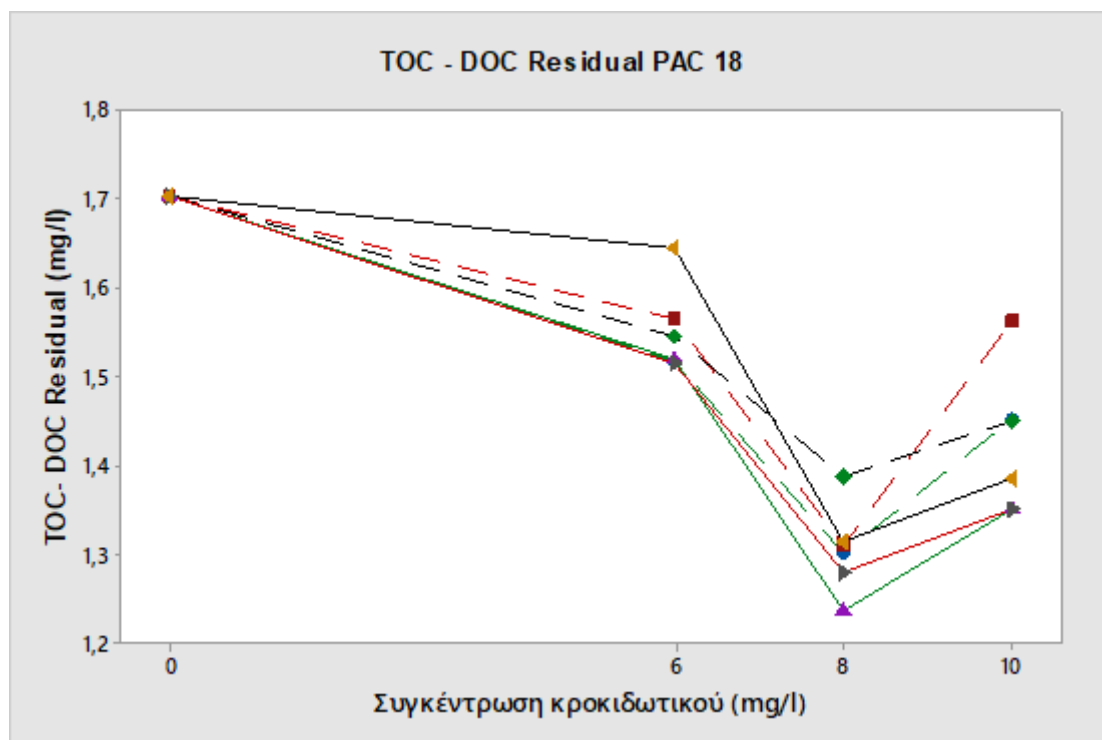
Σχήμα 31. Μείωση της θολότητας (%) με την χρήση κροκιδωτικού PACS 23 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.

7.1.2. Μέτρηση TOC- DOC- SUVA

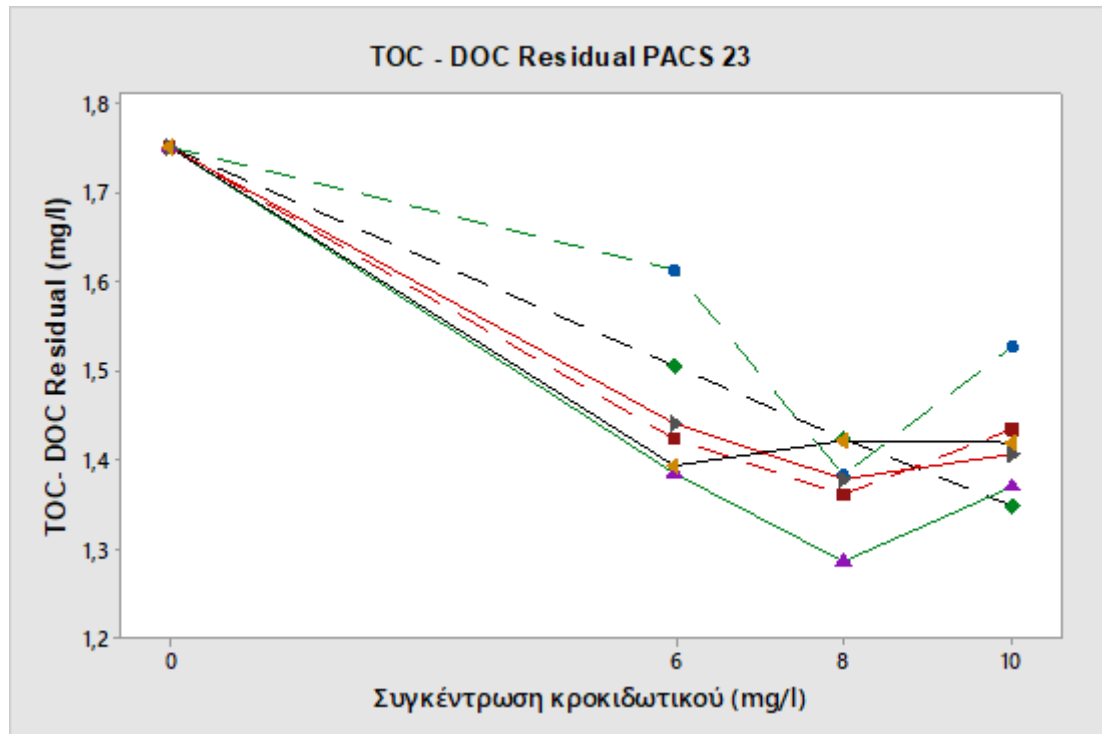
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του υπολειμματικού διαλυτού οργανικού άνθρακα DOC και η απόδοση απομάκρυνσης παρουσιάζονται στα Σχήματα 34 και 35 αντίστοιχα.

Από τα σχήματα αυτά φαίνεται ότι όλος ο οργανικός άνθρακας βρίσκεται με την μορφή διαλυμένων ενώσεων αφού οι τιμές του TOC δεν είχαν διαφορές από τις τιμές του DOC. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι τα επίπεδα των μετρήσεων οργανικού άνθρακα είναι πολύ χαμηλότερα (1,2 - 1,8 mg/l), από τις μετρήσεις που παρουσιάστηκαν από το εργοστάσιο για το έτος 2017 όπου οι τιμές ήταν πάνω από 5 mg/l άνθρακα. Οι λόγοι που πιθανόν να συμβαίνει αυτό είναι ότι τα νερά του ποταμού την περίοδο συλλογής των δειγμάτων είχαν πολύ καλή ποιότητα, λόγω των πολύ καλών καιρικών συνθηκών και των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών. Επιπλέον, διαφορές στις τιμές μπορούν να αποδοθούν στο διαφορετικό τρόπο μέτρησης ανάμεσα στο δύο εργαστήρια.



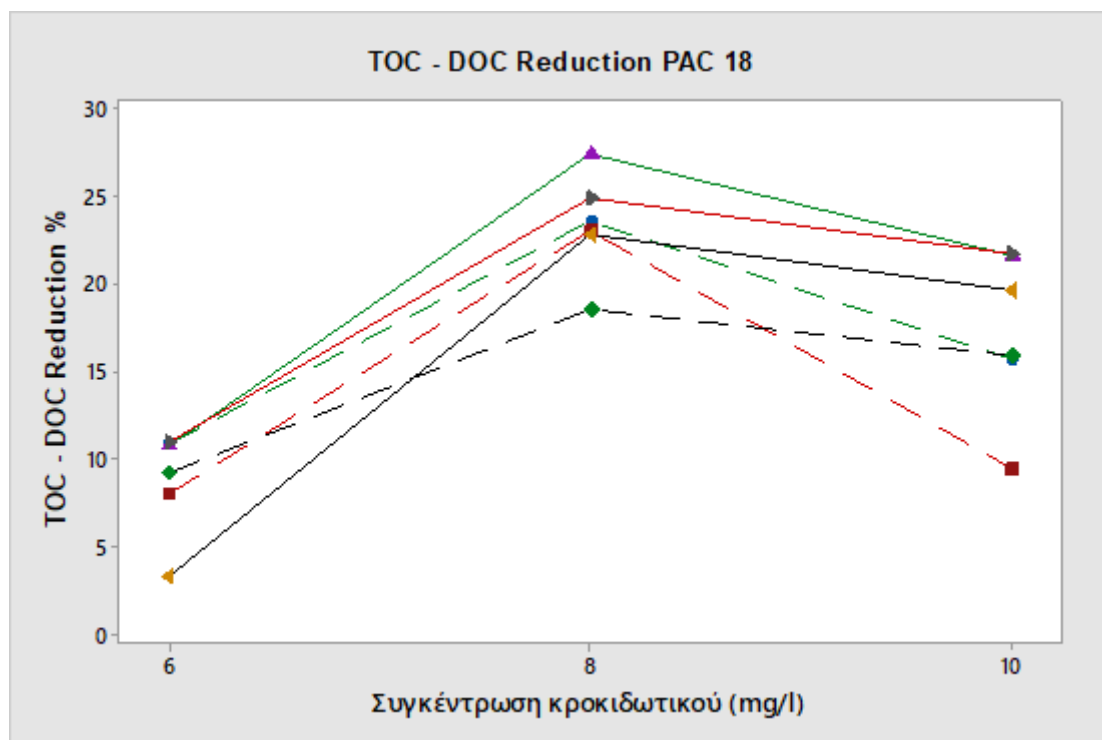
Σχήμα 32. Υπολειμματική συγκέντρωση ολικού και διαλυτού οργανικού άνθρακα TOC-DOC σε (mg C/l) με την χρήση κροκιδωτικού PAC 18 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al₂O₃.

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.



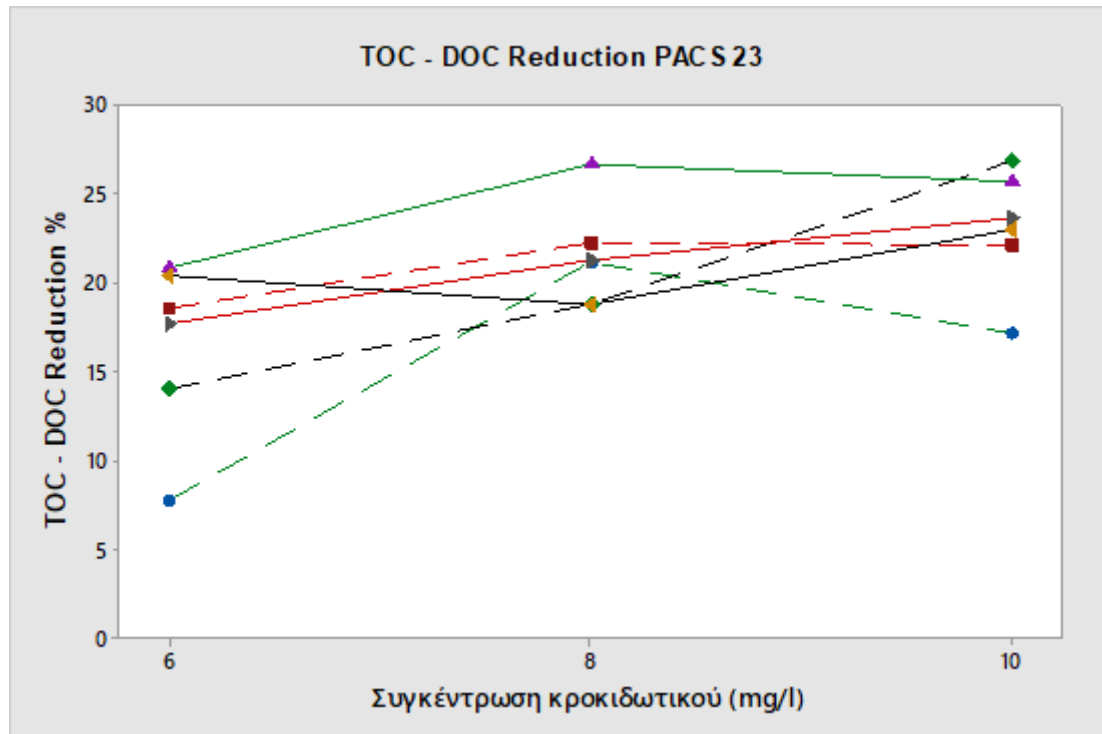
Σχήμα 33. Υπολειμματική συγκέντρωση ολικού και διαλυτού οργανικού άνθρακα TOC-DOC σε (mg C/l) με την χρήση κροκιδωτικού PACS 23 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al₂O₃.

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.



Σχήμα 34. Μείωση συγκέντρωσης ολικού και διαλυτού οργανικού άνθρακα TOC-DOC % με την χρήση κροκιδωτικού PAC 18 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.



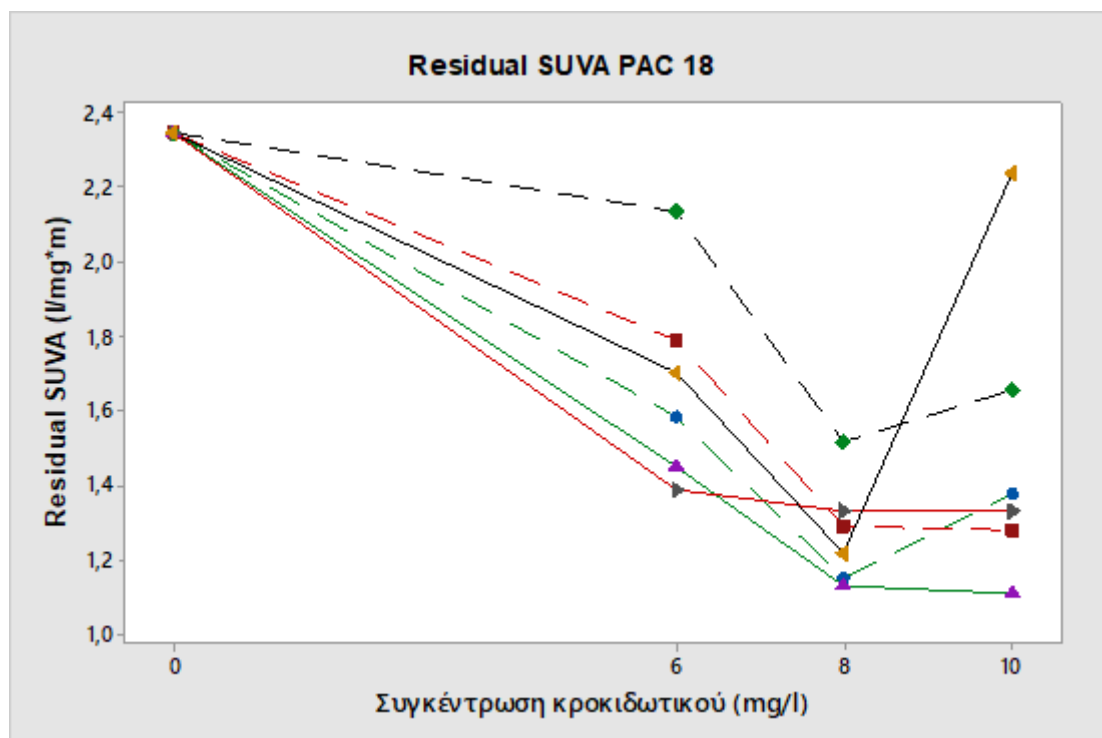
Σχήμα 35. Μείωση συγκέντρωσης ολικού και διαλυτού οργανικού άνθρακα TOC-DOC % με την χρήση κροκιδωτικού PAC S 23 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.

Από τα παραπάνω σχήματα παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα αποτελέσματα της υπολειμματικής θολότητας: σε γενικές γραμμές όσο αυξάνει η δόση του κροκιδωτικού, αυξάνει η απόδοση απομάκρυνσης του ολικού ή διαλυμένου οργανικού άνθρακα με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση σε υπολειμματικό άνθρακα στο επεξεργασμένο νερό. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι η μείωση του pH στο 7, σε όλες τις περιπτώσεις, αυξάνει την απόδοση απομάκρυνσης DOC, σε αντίθεση με όσα παρατηρήθηκαν για την υπολειμματική θολότητα. Φαίνεται συνεπώς ότι η μικρότερη μείωση της θολότητας δεν προέρχεται από τον διαλυμένο οργανικό άνθρακα δηλαδή από τα χουμικά οξέα, αλλά από άλλες μη οργανικές ουσίες οι οποίες είναι σε κολλοειδή κατάσταση μέσα στο νερό και στα οποία η μετατόπιση του ζ- δυναμικού εξαιτίας του pH, μεταβάλλει την ικανότητα κροκίδωσης.

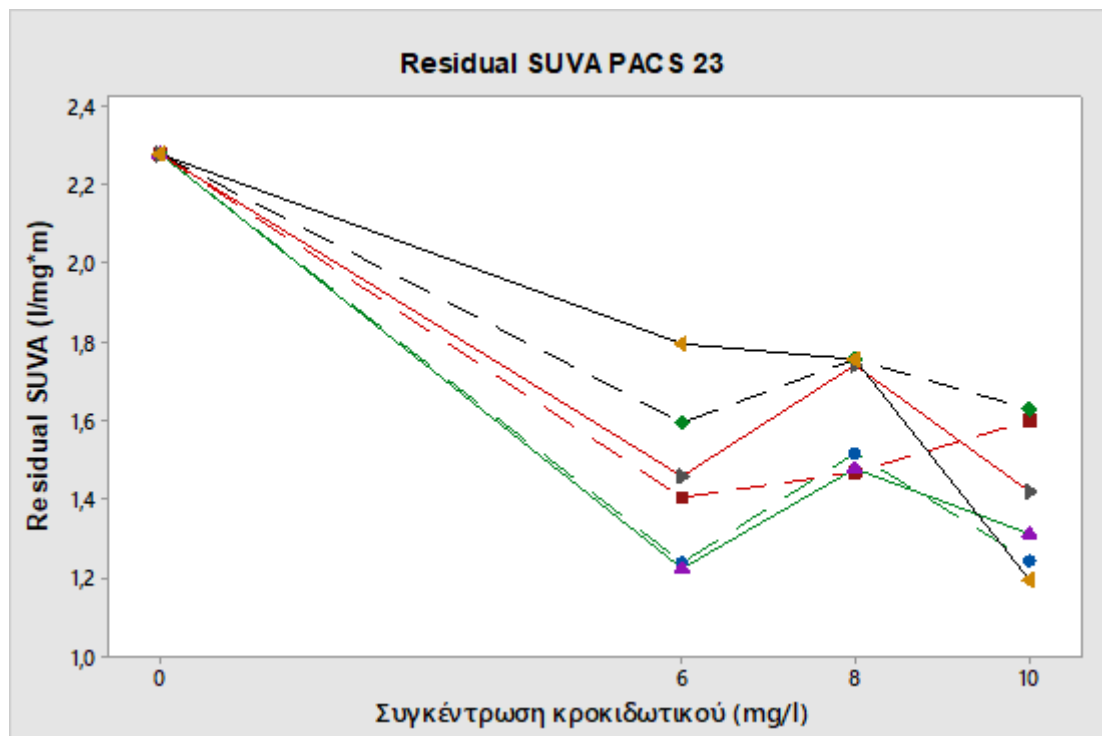
Ακόμα παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλες τις μεταχειρίσεις, όσο αυξάνει η δόση του υποχλωριώδους νατρίου τόσο βελτιώνεται η απόδοση της απομάκρυνσης του DOC και μειώνεται το υπολειμματικό DOC. Φαίνεται ότι η προ οξειδωση των οργανικών ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων που μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα με την ακόλουθη κροκίδωση. Ωστόσο, η προ οξειδωση με υποχλωριώδες νάτριο ενέχει άλλους κινδύνους, αφού μέρος των διαλυμένων οργανικών ουσιών κατά την χλωρίωση σχηματίζουν τα χλωριωμένα παράγωγα απολύμανσης (DBP, Disinfection By Products), με κυριότερο εκπρόσωπο τα τριαλογομεθάνια, τα αλογονοξικά οξέα και τις χλωραμίνες παρουσία αμμωνιακού ιόντος οι (Sadiq and Rodriguez., 2004).

Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να μετρηθεί ο βαθμός αρωματικότητας SUVA, δηλαδή η παράμετρος που υποδηλώνει το αρωματικό μέρος των διαλυμένων οργανικών ουσιών που είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό των παραπροϊόντων απολύμανσης. Στα Σχήματα 36 και 37 παρουσιάζονται οι μετρήσεις για το υπολειμματικό SUVA στις διάφορες μεταχειρίσεις. Από τις τιμές είναι φανερό ότι οι μεταχειρίσεις που περιέχουν την μεγαλύτερη ποσότητα υποχλωριώδους νατρίου παρουσιάζουν το χαμηλότερο υπολειμματικό SUVA και στα δύο pH που δοκιμάστηκαν, είτε στο φυσικό, είτε στην τιμή 7. Παρατηρείται επίσης, ότι στο pH 7, με την μέγιστη δόση υποχλωριώδους νατρίου εμφανίζονται ελαφρώς χαμηλότερες τιμές υπολειμματικού SUVA σε σύγκριση με τις άλλες μεταχειρίσεις. Επιπλέον στα Σχήματα 38 και 39 φαίνεται η διαφορά απόδοσης μεταξύ των κροκιδωτικών: το PAC18 έχει καλύτερη απόδοση συγκριτικά με το PACS 23 σχεδόν σε όλες τις δόσεις. Σε συγκέντρωση 6 mg/l ως Al_2O_3 οι διαφορές είναι πολύ μικρές (μικρότερες του 10%), ενώ στις άλλες δύο, 8 mg/l και 10 mg/l ως Al_2O_3 είναι σημαντικές (μεγαλύτερες του 10%).



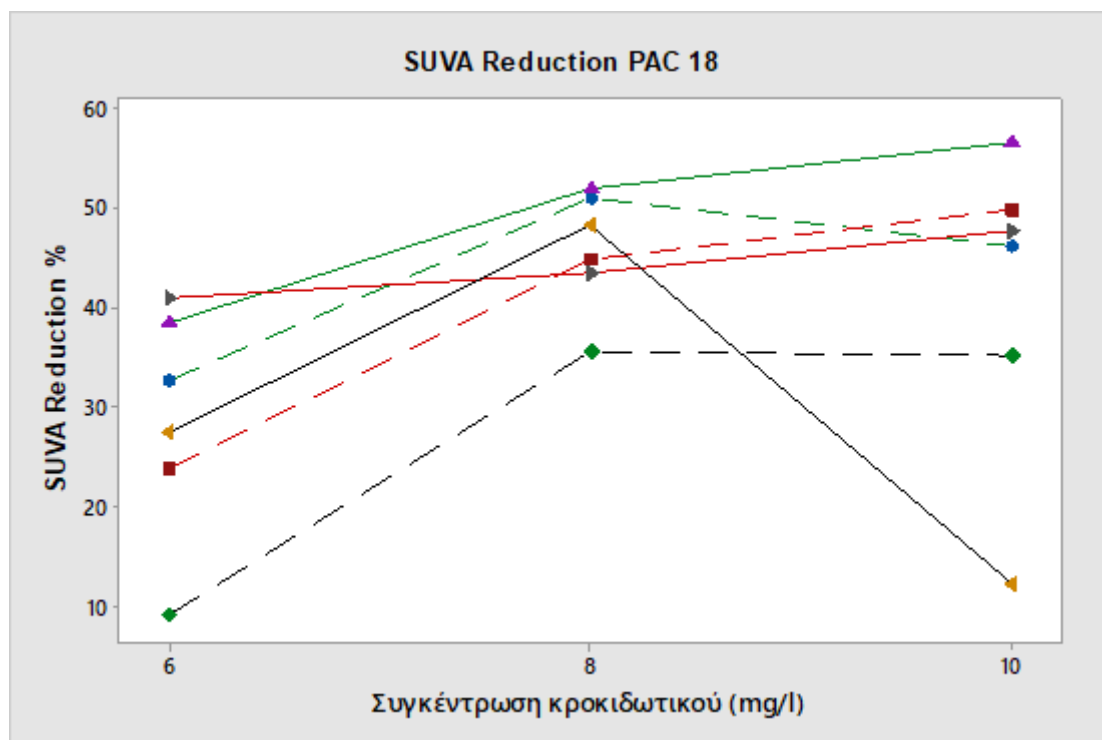
Σχήμα 36. Υπολειμματικό SUVA σε (l/mg*m) με την χρήση κροκιδωτικού PAC 18 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.



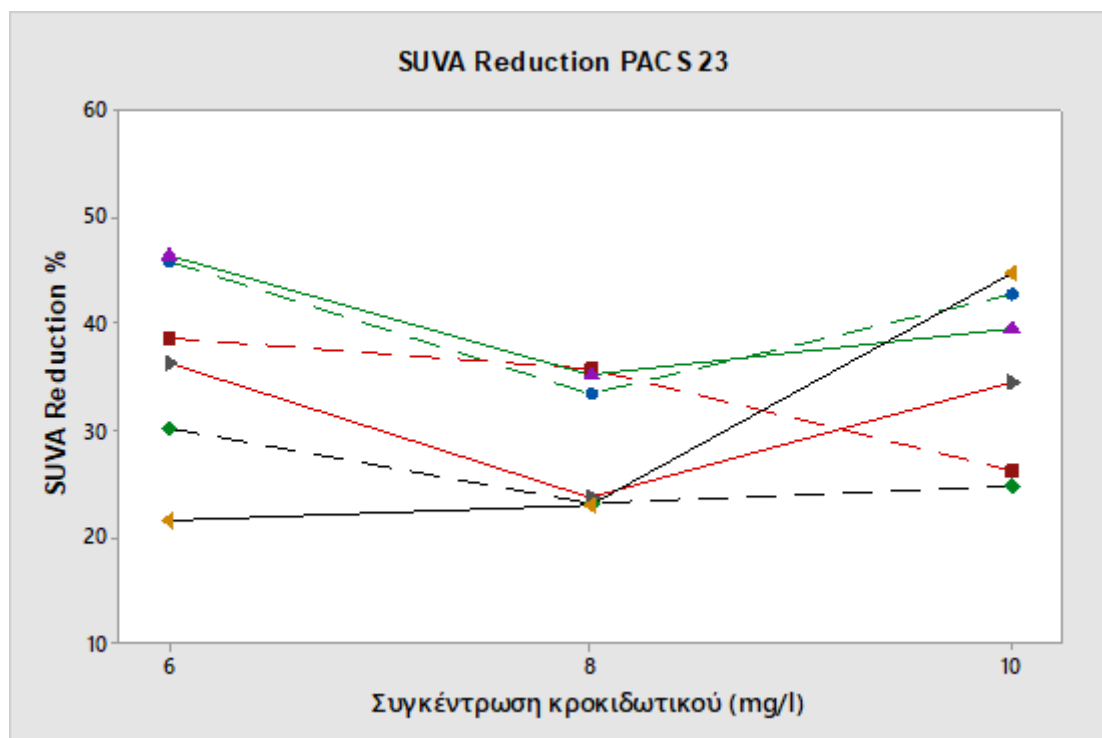
Σχήμα 37. Υπολειμματικό SUVA σε (l/mg*m) με την χρήση κροκιδωτικού PACS 23 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.



Σχήμα 38. Μείωση του SUVA %, με την χρήση κροκιδωτικού PAC 18 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.



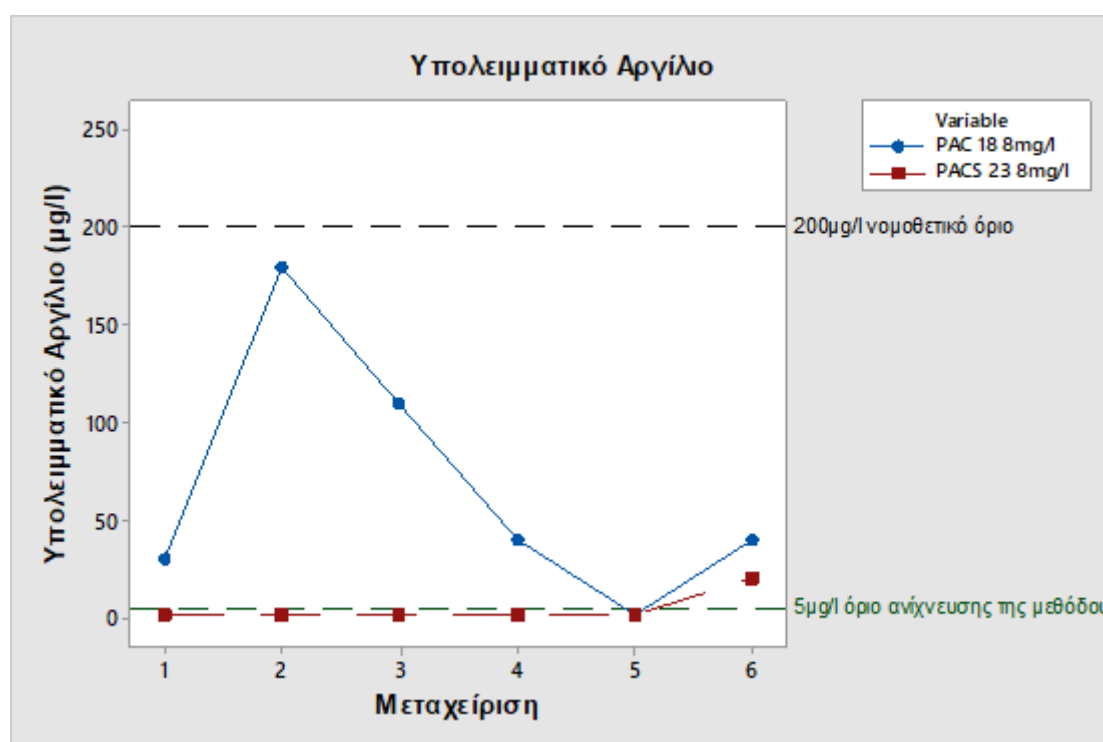
Σχήμα 39. Μείωση του SUVA %, με την χρήση κροκιδωτικού PACS 23 σε διάφορες συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε mg/l ως Al_2O_3 .

----- = Χωρίς ρύθμιση pH. _____ = Με ρύθμιση pH κοντά στο 7. Πράσινο= 13μl/l υποχλωριώδες νάτριο
Κόκκινο= 6,5μl/l υποχλωριώδες νάτριο. Μαύρο= απουσία υποχλωριώδους νατρίου.

Παρατηρείται ακόμα ότι οι τιμές του υπολειμματικού SUVA είναι μικρότερες από 2 l/mg*m. Συνεπώς, για την συνολική αξιολόγηση της απόδοσης των κροκιδωτικών στις διάφορες μεταχειρίσεις θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μόνο η παράμετρος της θολότητας.

7.1.3. Μετρήσεις Υπολειμματικού Αργιλίου

Οι μετρήσεις του υπολειμματικού αργιλίου πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα που είχαν το καλύτερο συνδυαστικά αποτέλεσμα, σε όλες τις παραπάνω παραμέτρους που εξετάστηκαν. Έτσι οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τα δείγματα PAC 18 και PACS 23 με δόση 8 mg/l αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 40.



Σχήμα 40. Υπολειμματικό αργίλιο σε νερό με την χρήση δυο κροκιδωτικών σε συγκέντρωση 8mg/l ως Al_2O_3 και σε έξι διαφορετικές μεταχειρίσεις.

0= Αρχικό δείγμα νερού

1= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε φυσικό pH 8-8,4

2= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl, σε φυσικό pH 8-8,4

3= Νερό στο οποίο δεν έχει προστεθεί NaOCl, σε φυσικό pH 8-8,4

4= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό

5= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl, σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ

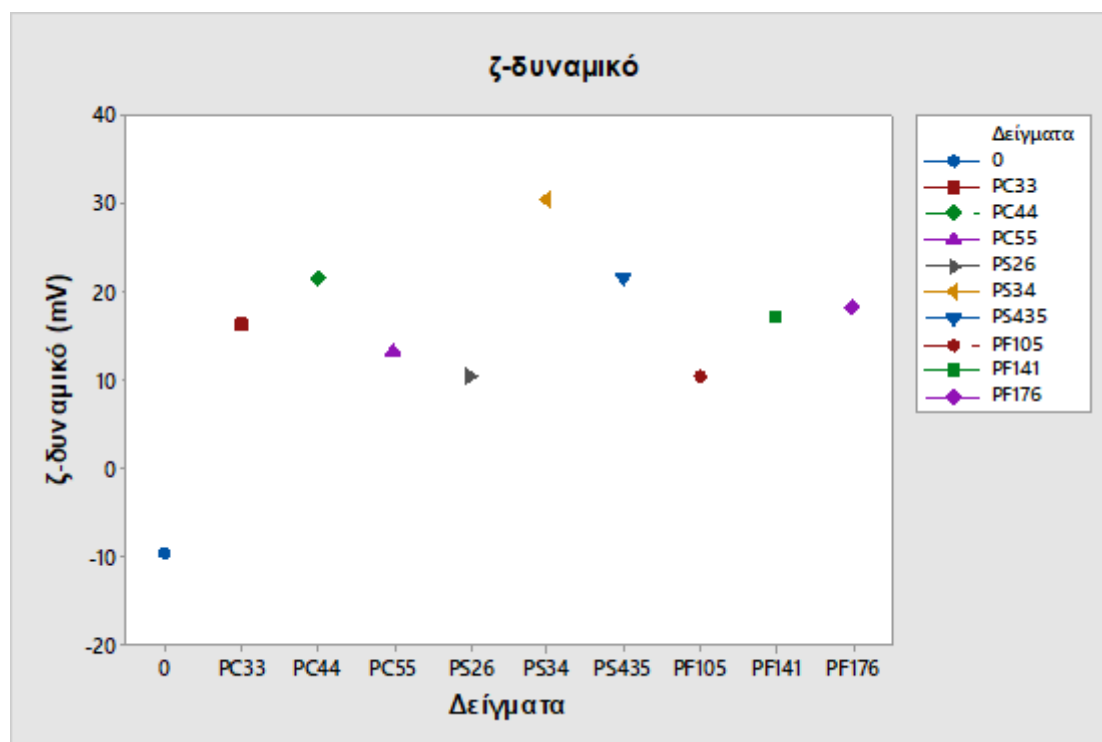
6= Νερό στο οποίο δεν έχει προστεθεί NaOCl, σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 40 το υπολειμματικό αργίλιο και στα δύο είδη κροκιδωτικών και σε όλες τις μεταχειρίσεις είναι κάτω από το νομοθετικό όριο των 200 $\mu g/l$ Al^{3+} . Ειδικότερα, στο κροκιδωτικό PACS 23 το

υπολειμματικό αργίλιο βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (πολύ μικρότερα των 5 $\mu\text{g/l}$) κάτω από το όριο ανίχνευσης της συγκεκριμένης τεχνικής.

7.1.4. Μετρήσεις ζ-δυναμικού

Οι μετρήσεις του ζ- δυναμικού παρουσιάζονται παρακάτω στο Σχήμα 41. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων επιβεβαιώνουν όλα τα παραπάνω πειράματα, διότι όπως φαίνεται από το σχήμα, στην δόση 8 mg/l ως Al_2O_3 όπου τα κροκιδωτικά έχουν την καλύτερη απόδοση παρουσιάζεται η μεγαλύτερη ηλεκτροθετικότητα. Πράγματι, το αρχικό δείγμα του νερού χαρακτηρίζεται από αρνητικά φορτία και όπως έχει αναφερθεί όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των φορτίων ανάμεσα στο νερό και στα κροκιδωτικά, τόσο πιο εύκολα το κροκιδωτικό προσκολλάται στα κolloειδή σωματίδια του νερού με αποτέλεσμα να αποσταθεροποιούνται και να δημιουργούνται μικρά συσσωματώματα τα οποία με την σειρά τους θα ενωθούν μεταξύ τους κατά την ανάδευση και τελικά θα καθιζάνουν.



Σχήμα 41. Μεταβολή του ζ-δυναμικού σε τρία είδη κροκιδωτικών και σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις.

7.2. Επιλογή Μεθόδου Επεξεργασίας

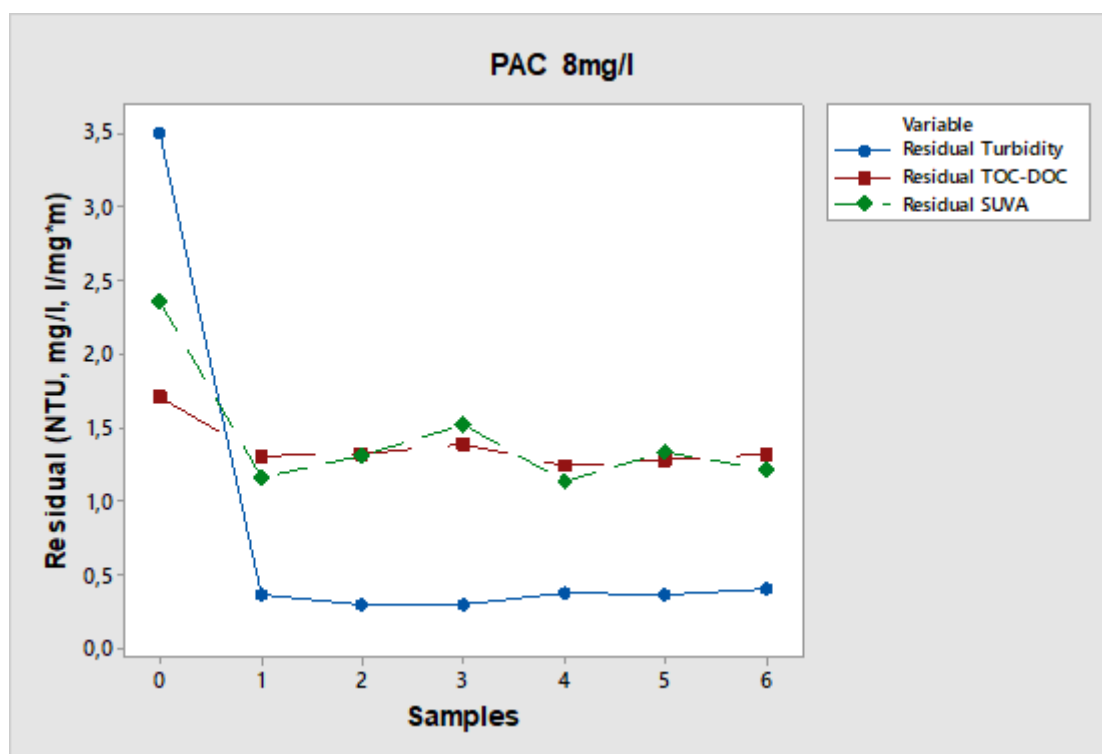
Οι παραπάνω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν, ώστε να εξαχθούν ασφαλή και αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες λειτουργούν καλύτερα τα διάφορα κροκιδωτικά. Με βάση αυτά τα συμπεράσματα θα γίνουν προτάσεις για τη βελτίωση της λειτουργίας της υφιστάμενης εγκατάστασης επεξεργασίας νερού στη γαλακτοβιομηχανία.

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι και τα δύο κροκιδωτικά εξασφαλίζουν ένα πολύ ικανοποιητικό αποτέλεσμα απομάκρυνσης της θολότητας κατά το στάδιο της κροκιδώσης, σε συγκέντρωση 8 mg/l ως Al_2O_3 που αντιστοιχεί σε προσθήκη 44 ml/m³ PAC 18 και 34 ml/m³ PACS 23 αντίστοιχα. Στην δόση αυτή εξασφαλίζεται πολύ καλό αποτέλεσμα με το ελάχιστο δυνατό κόστος, μειώνοντας την υπολειμματική θολότητα κάτω από 1 NTU που έχει ορίσει η νομοθεσία και η ίδια η βιομηχανία όπως φαίνεται από την οικονομική ανάλυση παρακάτω. Η μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενη δόση είναι 12 ml/m³ ή 2 mg/l ως Al_2O_3 η οποία όμως είναι πάρα πολύ μικρή για να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Στην υφιστάμενη εγκατάσταση προστίθεται θειικό οξύ για να ρυθμιστεί το pH στην περιοχή του 7 και υποχλωριώδες νάτριο για την απολύμανση και προοξειδωση του αρχικού νερού σε δόση 13 ml/m³. Στις μεταχειρίσεις που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκε ότι η ρύθμιση του pH στις συγκεντρώσεις που προτάθηκαν, δεν επιφέρει ιδιαίτερη βελτίωση στην μείωση του οργανικού άνθρακα είτε είναι διαλυτός είτε όχι. Επιπλέον μειώνει την απόδοση του κροκιδωτικού για την απομάκρυνση της θολότητας. Συνεπώς θα ήταν σκόπιμο να αποφευχθεί η χρήση του οξέος, εκτός κι αν η χρήση του χρησιμοποιείται για άλλους λόγους που αντισταθμίζουν το κόστος και την θολότητα.

Η χρήση του υποχλωριώδους νατρίου εμφανίζει θετικά αποτελέσματα στην μείωση του οργανικού φορτίου όπως φαίνεται και στα Σχήματα 42 και 43 για το PAC 18 και το PACS 23 αντίστοιχα. Για το λόγο αυτό προτείνεται η χρήση του υποχλωριώδους νατρίου αλλά σε μικρότερη συγκέντρωση από αυτή της υφιστάμενης εγκατάστασης. Συγκεκριμένα προτείνεται η μείωση της δόσης στο μισό, δηλαδή στα 6,5 ml/m³ αφού φαίνεται από τα αποτελέσματα ότι η μεγαλύτερη ποσότητα δεν επιφέρει διαφορά στα αποτελέσματα.

Επιπλέον, τα πλεονεκτήματα από τη μείωση της ποσότητας του υποχλωριώδους νατρίου, περιλαμβάνουν το χαμηλό κόστος λειτουργίας, τη βελτίωση της απόδοσης της μονάδας μέσω της οξειδωσης των οργανικών ενώσεων και την πρόληψη του κινδύνου που προκύπτει από την καταστροφή των κυτταρικών δομών των αλγών και των βακτηρίων λόγο της υπεροξειδωσης. Αποτέλεσμα της λύσης των κυττάρων είναι η έκλυση διάφορων οργανικών ενώσεων μικρότερου μοριακού βάρους τα οποία αυξάνουν την θολότητα, επειδή δεν απομακρύνονται με την καθίζηση. Επιπλέον, αυξάνεται η πιθανότητα δημιουργίας παραπροϊόντων χλωρίωσης. Για το σκοπό αυτό προτείνεται να πραγματοποιείται συμπληρωματική χλωρίωση, στο στάδιο μετά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα. Στο στάδιο αυτό έχουν απομακρυνθεί οι οργανικές ενώσεις και έτσι μειώνεται ο σχηματισμός επικίνδυνων ουσιών και παράλληλα προστίθεται το υπολειμματικό χλώριο για να εξασφαλιστεί η ποιότητα του νερού μέχρι και την χρήση.



Σχήμα 42. Υπολειμματική θολότητα, υπολειμματικός ολικός και διαλυμένος οργανικός άνθρακας και υπολειμματικό SUVA με την χρήση του κροκιδωτικού PAC 18 σε συγκέντρωση 8mg/l ως Al_2O_3 σε διάφορες μεταχειρίσεις.

0= Αρχικό δείγμα νερού

1= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε φυσικό pH 8-8,4

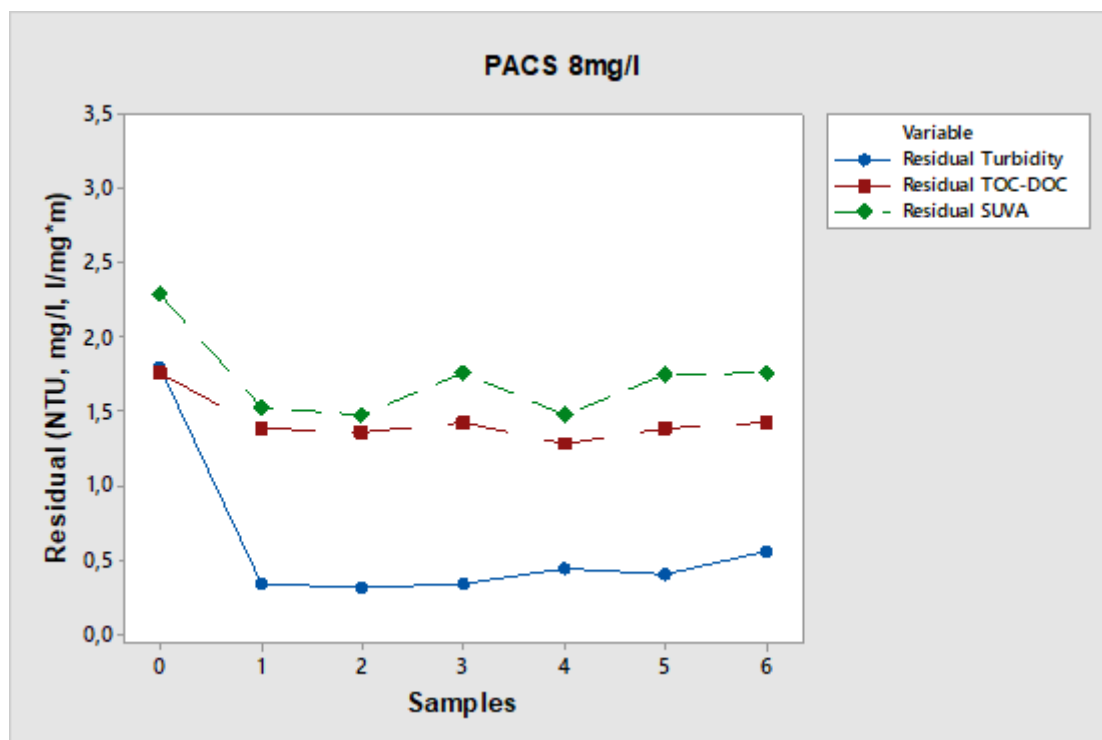
2= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl, σε φυσικό pH 8-8,4

3= Νερό στο οποίο δεν έχει προστεθεί NaOCl, σε φυσικό pH 8-8,4

4= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό

5= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl, σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ

6= Νερό στο οποίο δεν έχει προστεθεί NaOCl, σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ



Σχήμα 43. Υπολειμματική θολότητα, υπολειμματικός ολικός και διαλυμένος οργανικός άνθρακας και υπολειμματικό SUVA με την χρήση του κροκιδωτικού PACS 23 σε συγκέντρωση 8mg/l ως Al_2O_3 σε διάφορες μεταχειρίσεις.

0= Αρχικό δείγμα νερού

1= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε φυσικό pH 8-8,4

2= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl, σε φυσικό pH 8-8,4

3= Νερό στο οποίο δεν έχει προστεθεί NaOCl, σε φυσικό pH 8-8,4

4= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 13μl/l NaOCl σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό

5= Νερό στο οποίο έχει προστεθεί: 6,5μl/l NaOCl, σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ

6= Νερό στο οποίο δεν έχει προστεθεί NaOCl, σε pH 7-7,25 ρυθμισμένο με θειικό οξύ

7.3 Οικονομική Ανάλυση

Η πραγματική απόδοση των κροκιδωτικών και η επιλογή κάποιου κροκιδωτικού σε μια μονάδα επεξεργασίας νερού δεν κρίνεται μονάχα από την απόδοση που έχουν αυτά, στα πειράματα κροκίδωσης αλλά μια βασική παράμετρος είναι και το κόστος αυτού συνάρτηση με την απόδοση. Ως εκ τούτου θα πρέπει να εξεταστεί το κόστος των κροκιδωτικών που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα.

Θεωρώντας το κόστος των υπολοίπων χημικών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού κοινή και για τα δύο κροκιδωτικά, καθώς και το κόστος της ηλεκτρικής ενέργεια για την μεταφορά του νερού μέσα από τους αγωγούς μέσω των αντλιών και η συχνότητα των αντίστροφων πλύσεων των κλινών άμμου και άνθρακα, η μόνη διαφορά που απομένει είναι το κόστος προμήθειας των κροκιδωτικών και η ποσότητα χρήσης του καθενός.

Για μια μέση απαίτηση σε νερό $500 m^3/ημέρα$ ανάλογα με τις παραγωγικές ανάγκες υπολογίζεται ότι:

Δεξαμενή 1000 λίτρων από το PAC 18 κοστίζει περίπου 550€ τελική τιμή.

Δεξαμενή 1000 λίτρων από το PACS 23 κοστίζει περίπου 770€ με τα μεταφορικά από Τουρκία, χωρίς τα έξοδα εκτελωνισμού.

Τα 1000 λίτρα από το PAC 18 επαρκούν για $1000 \text{ l} / 0,044 \text{ l/m}^3 = 22727 \text{ m}^3$

Τα 1000 λίτρα από το PACS 23 επαρκούν για $1000 \text{ l} / 0,034 \text{ l/m}^3 = 29411 \text{ m}^3$

Κόστος ανά κυβικό για το **PAC 18** : $550 \text{ €} / 22727 \text{ m}^3 = \mathbf{0,0242\text{€/ m}^3}$

Κόστος ανά κυβικό για το **PACS 23** : $770\text{€} / 29411 \text{ m}^3 = \mathbf{0,0261\text{€/ m}^3}$

Κόστος κροκιδωτικού ανά ημέρα για το **PAC 18**: $0,0242 * 500 = \mathbf{12,1\text{€}}$

Κόστος κροκιδωτικού ανά ημέρα για το **PACS 23**: $0,0261 * 500 = \mathbf{13,05\text{€}}$

Κόστος κροκιδωτικού ανά έτος για το **PAC 18**: $12,1\text{€} * 360 = \mathbf{4356\text{€}}$

Κόστος κροκιδωτικού ανά έτος για το **PACS 23**: $13,05\text{€} * 360 = \mathbf{4698\text{€}}$

Διαφορά κόστους κροκιδωτικών για ένα έτος: $4698\text{€} - 4356\text{€} = \mathbf{342\text{€}}$

Συνεπώς η χρήση του PAC 18 θεωρείται πιο οικονομική με βάση της τιμές που έχουν αναφερθεί παραπάνω διότι στην τιμή του PACS 23 δεν υπολογίστηκαν και τα έξοδα του εκτελωνισμού από την Τουρκία, ίσως αν βρεθεί προμηθευτής από Ελλάδα με τιμή παραπλήσια του PAC 18 να γίνει πιο συμφέρουσα η χρήση του διότι η ποσότητα που χρησιμοποιείται είναι μικρότερη και η παραγόμενη λάσπη που θα χρήζει απομάκρυνσης και επεξεργασίας είναι μικρότερη από του PAC 18.

7.4. Μηχανολογική Βελτίωση Μονάδας

Στο κεφάλαιο 4.2 αναφερθήκαν τα πιθανά προβλήματα της υφιστάμενης μονάδας, που είναι υπεύθυνα για την μειωμένη απόδοση. Ανάμεσα στα προβλήματα είναι η απουσία κατάλληλης μηχανολογικής εγκατάστασης. Για το λόγο αυτό προτείνεται η εγκατάσταση δύο αναδευτήρων στους δύο προθαλάμους πριν τη δεξαμενή καθίζησης που θα λειτουργούν σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.

Με την εγκατάσταση αυτή, πραγματοποιούνται ουσιαστικά τα στάδια της ταχείας ανάδευσης στην πρώτη δεξαμενή, για την αποσταθεροποίηση του κολλοειδούς συστήματος, η σημασία του οποίου περιγράφηκε αναλυτικά στο θεωρητικό μέρος και το στάδιο της βραδείας ανάδευσης στην δεύτερη δεξαμενή με την οποία επιτυγχάνεται η συσσωμάτωση των κροκίδων που έχουν δημιουργηθεί. Τέλος προτείνεται η απεγκατάσταση του pulsator το οποίο με την παλμική ροή που δημιουργεί σπάει τις κροκίδες πάρα τις συσσωματώνει. Θεωρείται καλύτερη η εγκατάσταση ενός μεγάλου βραχίονα απόξεσης στην δεξαμενή καθίζησης που θα περιστρέφεται με μικρή ταχύτητα

ώστε να μην διαταράσσει το στρώμα λάσπης που έχει δημιουργηθεί στο πυθμένα, Ο μηχανισμός αυτός θα βοηθάει στην απομάκρυνση της λάσπης και επιπλέον θα προκαλεί μια αργή αλλά περιστροφική κίνηση του νερού προς καθίζηση. Ως αποτέλεσμα οι μικρότερες κροκίδες εξαιτίας διαφορετικής ταχύτητας περιστροφής στην μάζα του νερού, θα συγκρούονται με τις μεγαλύτερες, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων κροκίδων, που με την επίδραση της βαρύτητας θα καθιζάνουν ταχύτερα.

Οι χρόνοι ταχείας και βραδείας ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν 1 λεπτό σε κάθε στάδιο και ο χρόνος παραμονής σε ηρεμία ήταν 30 λεπτά. Σε αναλογία με τα εργαστηριακά δεδομένα, προτείνεται να χρησιμοποιηθούν χρόνοι μεγαλύτεροι από 1 λεπτό στα πρώτα δύο στάδια. Με δεδομένη την παροχή του συστήματος η οποία είναι περίπου $60\text{m}^3/\text{h}$ και τον όγκο των μικρών δεξαμενών που είναι περίπου $1,5 - 2\text{ m}^3$ οι χρόνοι ανάμιξης αντιστοιχούν σε 90 και 120 δευτερόλεπτα αντίστοιχα. Όσον αφορά τον χρόνο καθίζησης στην δεξαμενή είναι 67,8 λεπτά, αρκετά μεγαλύτερος από αυτό των πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας.

8. Συμπεράσματα

Μετά το πέρας όλων των πειραματικών διαδικασιών, συμπεραίνεται ότι τα δύο αργιλούχα κροκιδωτικά που εξετάστηκαν το PAC 18 και το PACS 23 μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία στην επεξεργασία επιφανειακού νερού με κροκίδωση και καθίζηση ώστε το τελικό νερό να πληροί τις προδιαγραφές του πόσιμου.

Πιο συγκεκριμένα το PAC 18 σε δόση 8 mg/l ως Al_2O_3 δηλαδή 44μl/l PAC 18 με την χρήση 6 ml/l προ οξειδωτικού μέσου (υποχλωριώδες νάτριο) σε φυσικό pH 8-8,4 επιτυγχάνει μείωση της θολότητας κάτω από 0,3 NTU, μια απόδοση δηλαδή της τάξεως του 91,4%, μειώνει το διαλυτό οργανικό άνθρακα DOC κάτω από 1,3 mg/l , μια απόδοση της τάξεως του 23%, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται και ο αρωματικός χαρακτήρας κάτω από 1,15 l/mg*m, το υπολειμματικό αργίλιο δεν ξεπερνά τα 180 μg/l. Στην συγκεκριμένη δόση παρατηρήθηκε και η μεγαλύτερη ηλεκτροθετικότητα του κροκιδωτικού με ζ-δυναμικό 21,6 mV, ενώ το νερό της πηγής είχε αρνητικό φορτίο -9,65 mV.

Το PACS 23 σε δόση 8 mg/l ως Al_2O_3 δηλαδή 34μl/l με την χρήση 6 ml/l προ οξειδωτικού μέσου (υποχλωριώδες νάτριο) σε φυσικό pH 8-8,4 επιτυγχάνει μείωση της θολότητας κοντά στο 0,3 NTU, μια απόδοση δηλαδή της τάξεως του 82,7%. Επιπλέον μειώνει το διαλυτό οργανικό άνθρακα DOC κάτω από 1,37 mg/l , μια απόδοση της τάξεως του 22,2%, ταυτόχρονα μειώνεται ο αρωματικός χαρακτήρας κάτω από 1,47 l/mg*m, το υπολειμματικό αργίλιο δεν ξεπερνά τα 5 μg/l. Στην συγκεκριμένη δόση παρατηρήθηκε και η μεγαλύτερη ηλεκτροθετικότητα του κροκιδωτικού με ζ-δυναμικό 30,5 mV.

Οι διαφορές των δύο κροκιδωτικών στην συγκεκριμένη δόση των 8 mg/l ως Al_2O_3 είναι μικρές με αποτέλεσμα να κρίνεται καλύτερο αυτό που είναι πιο οικονομικό και άμεσα διαθέσιμο.

Τέλος εντοπίστηκαν οι αστοχίες της μονάδας επεξεργασίας και στον μηχανολογικό τομέα, προτάθηκε η εγκατάσταση αναδευτήρα με ταχύτητα 120 rpm στην δεξαμενή όπου γίνεται η μίξη του κροκιδωτικού και του προ οξειδωτικού παράγοντα με το νερό, ώστε να επιτυγχάνεται η αποσταθεροποίηση του κροκιδωτικού συστήματος. Επίσης προτείνεται να εγκατασταθεί ακόμα ένας αναδευτήρας στην δεξαμενή αργής ανάδευσης με ταχύτητα 20 rpm για την επανασταθεροποίηση των κροκιδών και τέλος την αντικατάσταση του παλμικού αναδευτήρα με έναν βραχίονα απόξεσης ώστε από την μία να απομακρύνεται εύκολα η λάσπη και από την άλλη να δημιουργείται μια αργή περιστροφική κίνηση για την περεταίρω συσσωμάτωση των κροκιδών.

Εφαρμόζοντας όλα τα παραπάνω το νερό του ποταμού που είναι πλούσιο σε οργανικό φορτίο και έχει αυξημένη θολότητα να μετατραπεί σε πόσιμο. Αυτό επιτυγχάνεται όχι μόνο με την επεξεργασία του νερού με

καθίζηση αλλά και με την διήθηση με φίλτρα άμμου και ενεργού άνθρακα. Με την καθίζηση επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των ανεπιθύμητων ουσιών ενώ τα αλλά στάδια δρουν συνεργιστικά.

9. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προτείνονται οι ακόλουθες μελλοντικές εργασίες για τη βελτίωση της ποιότητας του επεξεργασμένου νερού.

Μελέτη της απόδοσης της κροκίδωσης σε διαφορετικές εποχές του χρόνου, κατά τις οποίες η ποιότητα του αρχικού νερού μεταβάλλεται σημαντικά, ιδιαίτερα την περίοδο των έντονων βροχοπτώσεων και των υψηλών θερμοκρασιών.

Διερεύνηση νέων κροκιδωτικών όπως το PFS και το ACH σε διαφορετικές συνθήκες pH και δόσης προ οξειδωτικού παράγοντα από αυτές που δοκιμάστηκαν σε αυτά τα πειράματα. Επιπλέον, μελέτη της επίδρασης της εφαρμογής όζοντος ως παράγοντα προ οξείδωσης, αντί του υποχλωριώδους νατρίου.

Τέλος, προτείνεται να μελετηθεί η χρήση διάφορων οργανικών πολυηλεκτρολυτών στην αύξηση της απόδοσης της κροκίδωσης.

10. Βιβλιογραφία

1. Allan, D.J., 1995. Stream Ecology – Structure and Function of Running Waters. Chapman and Hall, London.
2. Anu Matilainen, Mihuo Vepsalainen, Mika Sillapaa, 2010, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment, A review, *Advances in colloid and interface science*, 159, 189-197.
3. Bache, D.H. Gregory, R., *Flocs in Water Treatment*, IWA Publishing, London, 2007.
4. Bashforth G.R., *The manufacture of iron and steel*, London : Chapman & Hall, 1964
4. Backer, H., Hollowell, J., 2000. Use of iodine for water disinfection: iodine toxicity and maximum recommended dose. *Environmental Health Perspective*, 108(8): 679–684.
5. Bolto, B., Gregory, J. (2007) Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research* 41, 2301 – 2324.
6. Bratby, J., *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, second ed., IWA Publishing, London, 2006.
7. Chandrakanth, M.S., Amy, G.L., 1996. Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particles coated with natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 30 (2), 431-443.
8. Chen, J.J., Yeh, H.H., 2005. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal. *Water Research*, 39 (18):4420–4428.
9. Cheng, W.P., Chi F.H., 2002, A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method. *Water Research* 36, 4583 – 4591.
10. Cho, M., Chung, H., Yoon, J., 2003. Disinfection of Water Containing Natural Organic Matter by Using Ozone-Initiated Radical Reactions. *Applied Environmental Microbiology*, 69(4): 2284–2291.
11. Crittenden, J.C., Trussel, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G. (eds) “Coagulation, mixing and flocculation”, in *Water Treatment: Principles and Design*. 2nd edition, John Wiley & Sons, , New Jersey, USA, 2005.
12. Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C., Rambaud, A., 2001. Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (8):811–822.
13. Droste, R.L., 1997. *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. Chapter 13, Wiley, NY.
14. Duan, J., Gregory, J., (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid & Interface Science* 100-102, 475-502.
15. Farkas, A., Ciataras, D. Bocos, B., 2012. Biofilms Impact on Drinking Water Quality. *Ecological Water Quality - Water Treatment and Reuse*. Dr. Voudouris (Ed.), ISBN: 978-953-51-0508-4.
16. Farvardin, M.R., Collins, A.G., 1989. Preozonation as an aid in the coagulation of humic substances-optimum preozonation dose. *Water Res.* 23 (3), 307-316.
17. Flaten, T.P., 2001. Aluminium as a Risk Factor in Alzheimer’s Disease, With Emphasis on Drinking Water. *Brain Res. Bull.* 55, 187-196.
18. Flynn, C. M., 1984, Hydrolysis of Inorganic Iron(III) salts. *Chemical review*, 84, 31-41
19. Fukuzaki, S., 2006. Mechanisms of actions of sodium hydrochlorite in cleaning and disinfection processes. *Biocontrol Science and Technology*, 11:147–157.
20. Gebbie, P., 2005. A Dummy’s Guide To Coagulants. 68th Annual Water Industry Engineers And Operator’s Conference. Bendigo 7 and 8 September. 75-83.
21. Ghadimkhani A.A, A. Torabian, A.R. Mehrabadi, 2006. Preozonation and Prechlorination effect on TOC removal in surface water treatment, *Pakistan Journal of Biological Science* 9,708-712.

22. Gregory, R. (1973) Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 42, 448- 456.
23. Hendrich, S., Fan, M., Sung, S., Brown, R.C., Semakaleng, R., Myers, G. (2001) Toxicity evaluation of polymeric ferric sulphate. *International Journal of Environmental Technology Management* 1, 464-471.
24. Huang, J., Wang, L., Ren, N., Ma, F., Juli, 1997. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. *Water Research*, 31(3):607–61.
25. Jekel, M.R., 1994. Flocculation effects of ozone. *Ozone Sci. Eng.* 16 (1), 55-66.
26. Jiang J.Q., Graham J.D. (1998) Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation – A review. *Water SA* 24(3), 237-244.
27. Jiang J.Q., (2001) Development of coagulation theory and pre-polymerised coagulants for water treatment. *Separation and Purification Reviews*, 30(1), 127-141.
28. Jodi Glover., Tylor Hauger,. (2015) Monitoring aromatic organics for optimizing coagulation.
29. Kim Y.H., *Coagulants and flocculants, Theory and Practice*, Littleton, CO : Tall Oaks Publishing., 1995.
30. Lei, G., Ma, J, Guan, X., Song, A., Cui, Y. (2009) Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water. *Desalination* 247, 518–529.
31. Letterman, R.D., Vanderbrook, S.G. (1983) Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolysed Al(III) – Significance of sulfate ion and pH. *Water Research* 17, 195 - 204.
32. Liu, T.K., Chian, E.S.K. (2005) Effect of base addition rate on the preparation of partially neutralized ferric chloride solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 284, 542– 547.
33. Mingquan Yan, Dongsheng Wang, Shisie You, Jiuhui Qu, Hongxiao Tong, 2006, Enhanced coagulation in a typical north China water treatment plant. *Water research*, 40, 3621-3627.
34. Moore, R. M., Whitton, C. M., Shepherd, L. H., 1992. *Water Treatment Process*. US Patent No. 5141652.
35. Omelchenko, A., Pivovarov, A.A., Swindall, W.J., 2005. *Modern Tools and Methods of Water Treatment for Improving Living Standards. Water Disinfection Using Silver and Copper Ions and Colloidal Gold*. NATO Science Series, 48:159-166.
36. Pengchao Xie, Yiqun Chen, Jun Ma, Xiang Zhang, Jing Zou, Zongping Wang. 2016. A mini review of preoxidation to improve coagulation, 550-563.
37. Petrusevski, B., Van Breemen, A.N., Alaerts, G.J.,1995. Optimisation of coagulation conditions for direct filtration of impounded surface water. *Journal of Water Supply Research Technol. AQUA* 44 (2), 93-102.
38. Potter, B.B. and J.C. Wimsatt. (2005) Method 415.3- Measurement of total organic carbon, dissolved organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water. U.S, Environmental Protection Agency, Washington, DC.
39. Reckhow, S.A., Singer, P.C., Trussel, R.R., 1986. Ozone as a coagulant aid. In: *Ozonation: Recent Advances and Research Needs*. Am. Water Works Assoc. Seminar Proceeding, Denver, CO.
40. Sadiq, R., Rodriguez, M.J., (2004) Disinfection by products in drinking and predictive models for their occurrence: review. *Science Of The Total Environment* 321, 21-46.
41. Shin, G.A., Sobsey, M.D., 2008. Inactivation of norovirus by chlorine disinfection of water. *Water Research*, 42(17):4562-4568.
42. Sonntag, H., Strenge, K., *Coagulation and sability of dispersed systems*, Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations; New York, Halsted Press 1972.

43. Tang, H.X., Stumm, W. (1987b) The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species II – Preformed polymers in various concentrations. *Water Research* 21 1, 123-128.
44. Taylor, G.R. , Butler, M.A., 1982. Comparison of the virucidal properties of chlorine, chlorine dioxide, bromine chloride and iodine. *Journal of Hygiene*, 89 (2):321– 328.
45. Tebbutt T.H.Y., Principles of water, quality control, Oxford ; New York : Pergamon Press, 1992.
46. Wang, Y., Lu, J., Du, B., Shi, B., Wang, D. (2009) Fractal analysis of polyferric chloride-humic acid (PFC-HA) flocs in different topological spaces. *Journal of Environmental Sciences* 21, 41–48.
47. Yan, M., Wang, D., Yu, J., Ni, J., Edwards, M., Qu, J. (2008) Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/Alkalinity and speciation. *Chemosphere* 71, 1665– 1673.
48. Ye, C., Wang, D., Shi, B., Yu, J., Edwards, M., Qu, J. Tang, X. (2007) Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 294, 163–173.
49. Yu, W., Li, G., Xu, Y., Yang, X. (2009) Breakage and re-growth of flocs formed by alum and PACl. *Powder Technology* 189, 439–443.
50. Zhao, H., Liu, H., Qu, J. (2009) Effect of pH on the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: Formation and decomposition of polymeric aluminum species. *Journal of Colloid and Interface Science* 330, 105–112.
51. Zouboulis, A.I., Moussas, P.A., Vasilakou, F. (2008) Polyferric Sulphate: Preparation, characterization and application in coagulation experiments. *Journal of Hazardous Materias* 155, 459-468.
52. Αλμπάνης Τ., 1999.Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος, Ιωάννινα : [Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Τμήμα Δημοσιευμάτων].
53. Αντωνία Φραγγεδάκη, 2014,Απολύμανση του νερού με την χρήση φωτοκατάλυσης. Μεταπτυχιακή διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης, σχολή μηχανικών περιβάλλοντος.
54. Βαγενάς Δ.Β., 2006.Διαχείριση των υγρών αποβλήτων, Αγρίνιο : (Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων).
55. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (2012). Συσσωμάτωση. Upatraw- eclass
56. Ζαμπέτογλου, Κ., Σερετούδη, Γ., Χαραλαμπίδου, Αικ., Σουπίλας, Αθ., 2011. 2-Μεθυλοϊσοβορνεολη και Γεωσμίνη: Παρουσία και Απομάκρυνση από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Νερού Θεσσαλονίκης (Ε.Ε.Ν.Θ.),.
57. Ζουμπούλης Α., Καραπάντσιος Θ., Μάτης Κ., Μαύρος Π., 2003.Στοιχεία φυσικών διεργασιών, Θεσσαλονίκη : Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ.
58. Καραϊσκάκης Γ.Σ.,. Φυσικοχημεία, Αθήνα : Π.Τραυλός-Ε.Κωσταράκης1998.
59. Κούγκολος Α.Γ., Εισαγωγή στην περιβαλλοντική μηχανική, Θεσσαλονίκη : Τζιόλα, c2005
60. Κουιμτζής Θ., Μάτης Κ., Αρχές τεχνολογίας αντιρρυπανσης, Θεσσαλονίκη : Ζήτης, 1993
61. Μήτρακας Μ., Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού, Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Τζιόλα, 2001
62. Μουσσας, Π., 2010, Νέα Συνθετικά Κροκιδωτικά Υλικά με Βάση το Σίδηρο.
63. Ντάρακας, Ε., 2013. Εργαστηριακές Μέθοδοι Αποτίμησης Ποιότητας Νερού και Λυμάτων.
64. Πολίτη, Ε., 2012. Έλεγχος απολύμανσης νερού και λυμάτων με τη χρήση ηλεκτρόλυσης και φωτοηλεκτροκατάλυσης.

11. Παραρτήματα

Παράρτημα Α

Μετρήσεις τις θολότητας, pH, αγωγιμότητας, TOC, αργιλίου και τις απορρόφησης στα UV-254.

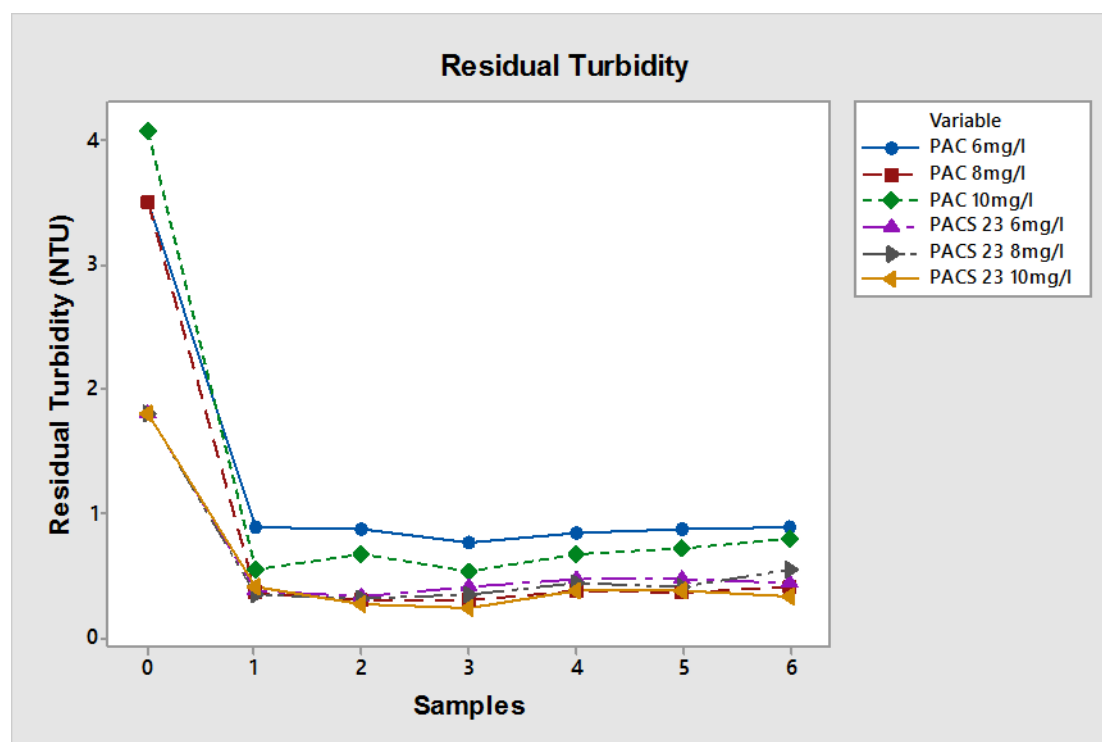
Πίνακας Α1. Μετρήσεις των παραμέτρων pH, θολότητα, TOC –DOC, απορρόφηση στα 254nm και του υπολειμματικού αργιλίου.

Δείγματα	pH	Θολότητα (NTU)	Αγωγιμότητα (μS/cm)	TOC (mg/l)	UV-254 (cm ⁻¹)	Αργίλιο (μg/l)
PC330	8,34	3,5	420	1,703	0,04	
PC331	7,73	0,89	485	1,517	0,024	
PC332	7,7	0,87	478	1,565	0,028	
PC333	7,64	0,76	484	1,546	0,033	
PC334	7,07	0,84	500	1,519	0,022	
PC335	7,17	0,87	502	1,515	0,021	
PC336	7,14	0,89	533	1,645	0,028	
PS260	8,34	1,8	418	1,750	0,04	
PS261	8,10	0,38	473	1,614	0,02	
PS262	8,11	0,32	466	1,424	0,02	
PS263	8,08	0,4	463	1,505	0,024	
PS264	7,24	0,46	486	1,386	0,017	
PS265	7,21	0,47	476	1,440	0,021	
PS266	7,22	0,44	476	1,393	0,025	
PC440	8,34	3,5	440	1,703	0,04	
PC441	7,51	0,36	494	1,302	0,015	30
PC442	7,50	0,3	494	1,310	0,017	180
PC443	7,48	0,29	493	1,387	0,021	110
PC444	7,06	0,37	505	1,237	0,014	40

PC445	7,07	0,36	503	1,279	0,017	<<5
PC446	7,04	0,4	507	1,314	0,016	40
PS340	8,30	1,8	432	1,752	0,04	
PS341	8,00	0,34	477	1,382	0,021	<<5
PS342	7,99	0,31	473	1,3627	0,02	<<5
PS343	7,98	0,34	472	1,424	0,025	<<5
PS344	7,20	0,44	491	1,285	0,019	<<5
PS345	7,18	0,4	483	1,378	0,024	<<5
PS346	7,15	0,55	480	1,422	0,025	20
PC550	8,36	4,08	452	1,725	0,044	
PC551	7,35	0,54	506	1,453	0,02	
PC552	7,42	0,66	495	1,562	0,02	
PC553	7,41	0,52	496	1,451	0,024	
PC554	7,03	0,67	512	1,352	0,015	
PC555	7,02	0,72	509	1,351	0,018	
PC556	7,03	0,79	517	1,385	0,031	
PS4350	8,36	1,8	429	1,843	0,04	
PS4351	7,84	0,4	487	1,526	0,019	
PS4352	7,84	0,27	480	1,434	0,023	
PS4353	7,83	0,23	480	1,348	0,022	
PS4354	7,09	0,38	497	1,370	0,018	
PS4355	7,03	0,37	491	1,406	0,02	
PS4356	7,03	0,33	491	1,419	0,017	

Πίνακας Α2. Αποτελέσματα μετρήσεων υπολειμματικής θολότητας.

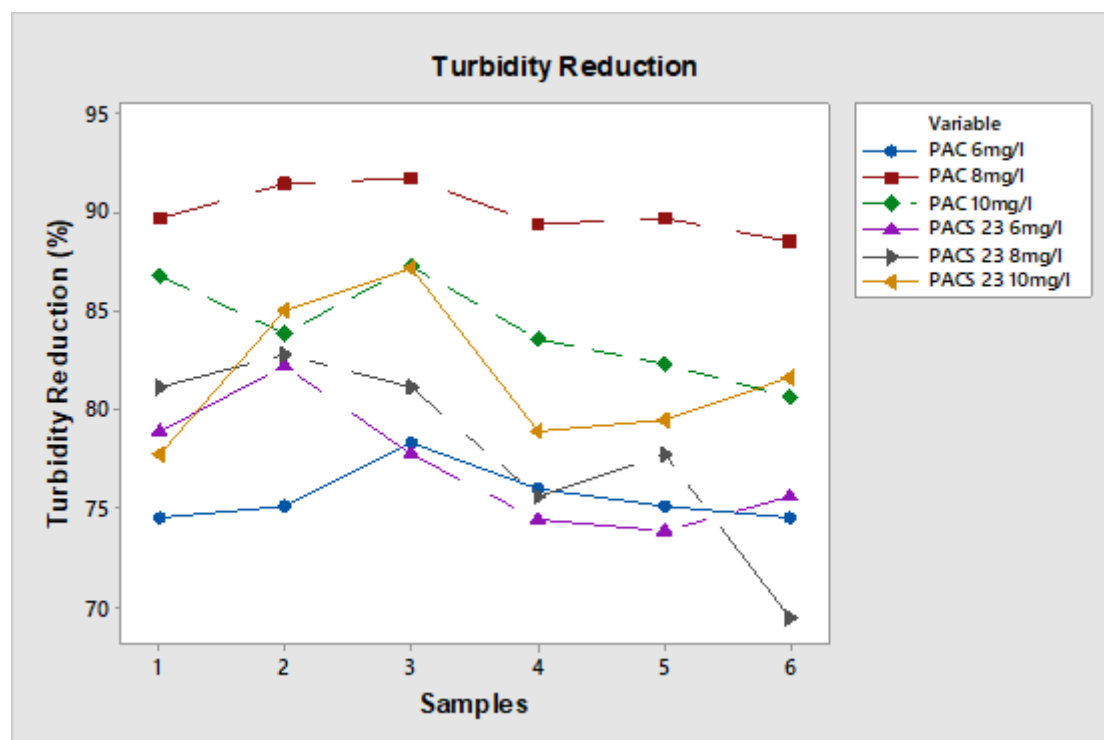
Samples	PAC 18 ως Al_2O_3			PACS 23 ως Al_2O_3		
	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l
0	3,5	3,5	4,08	1,8	1,8	1,8
1	0,89	0,36	0,54	0,38	0,34	0,4
2	0,87	0,3	0,66	0,32	0,31	0,27
3	0,76	0,29	0,52	0,4	0,34	0,23
4	0,84	0,37	0,67	0,46	0,44	0,38
5	0,87	0,36	0,72	0,47	0,4	0,37
6	0,89	0,4	0,79	0,44	0,55	0,33



Σχήμα Α1. Υπολειμματική θολότητα, με την χρήση διάφορων κροκιδωτικών και παραμέτρων

Πίνακας Α3. Αποτελέσματα μετρήσεων της μείωσης της θολότητας (%)

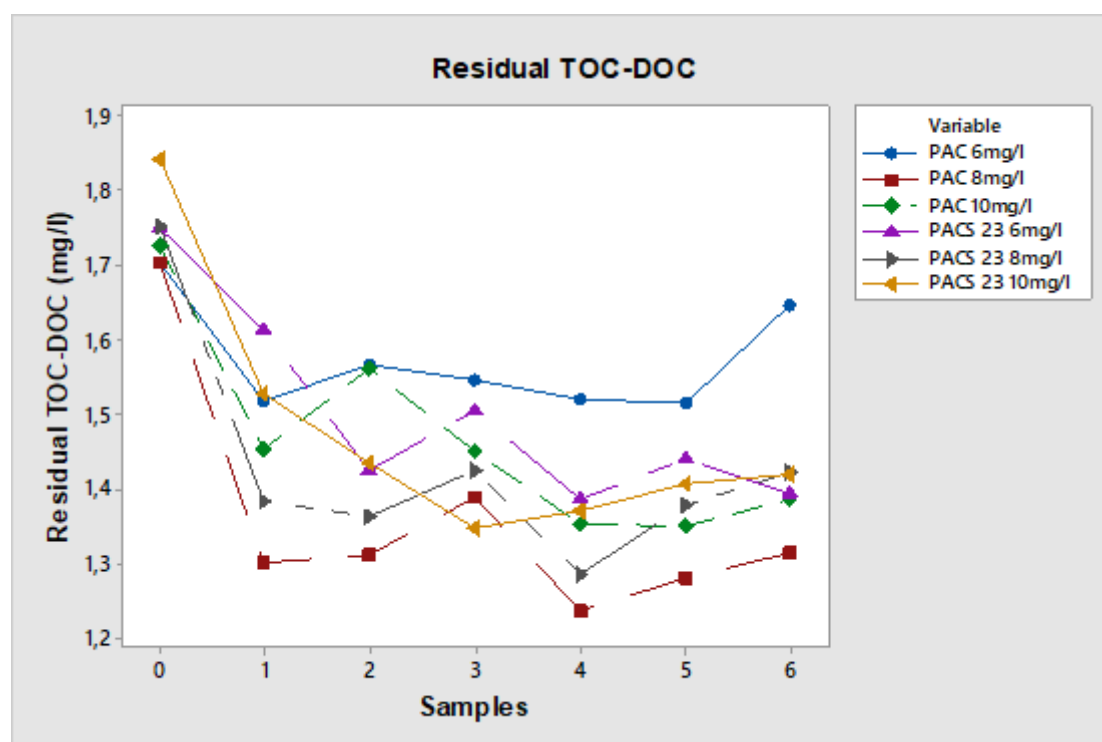
Samples	PAC 18 ως Al_2O_3			PACS 23 ως Al_2O_3		
	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l
1	74,57	89,71	86,76	78,88	81,11	77,77
2	75,14	91,42	83,82	82,22	82,77	85
3	78,28	91,71	87,25	77,77	81,11	87,22
4	76,00	89,42	83,57	74,44	75,55	78,88
5	75,14	89,71	82,35	73,88	77,77	79,44
6	74,57	88,57	80,63	75,55	69,44	81,66



Σχήμα Α2. Μείωση θολότητας (%), με την χρήση διάφορων κροκιδωτικών και παραμέτρων

Πίνακας Α4. Υπολειμματικός διαλυμένος οργανικός άνθρακας

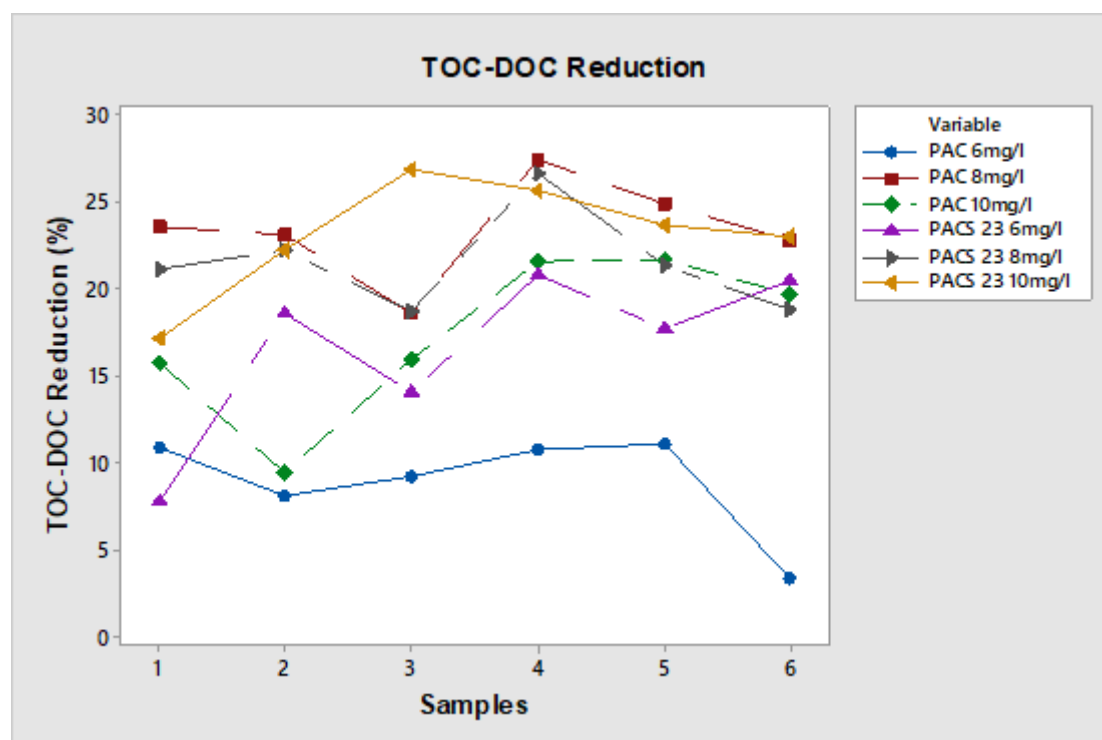
Samples	PAC 18 ως Al_2O_3			PACS 23 ως Al_2O_3		
	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l
0	1,703	1,703	1,725	1,750	1,752	1,843
1	1,517	1,302	1,453	1,614	1,382	1,526
2	1,565	1,310	1,562	1,424	1,362	1,434
3	1,546	1,387	1,451	1,505	1,424	1,348
4	1,519	1,237	1,352	1,386	1,285	1,370
5	1,515	1,279	1,351	1,440	1,378	1,406
6	1,645	1,314	1,385	1,393	1,422	1,419



Σχήμα Α3. Υπολειμματικός διαλυμένος οργανικός άνθρακας με την χρήση διάφορων κροκιδωτικών και παραμέτρων

Πίνακας Α5. Αποτελέσματα μετρήσεων απόδοσης απομάκρυνσης διαλυμένου οργανικού άνθρακα.

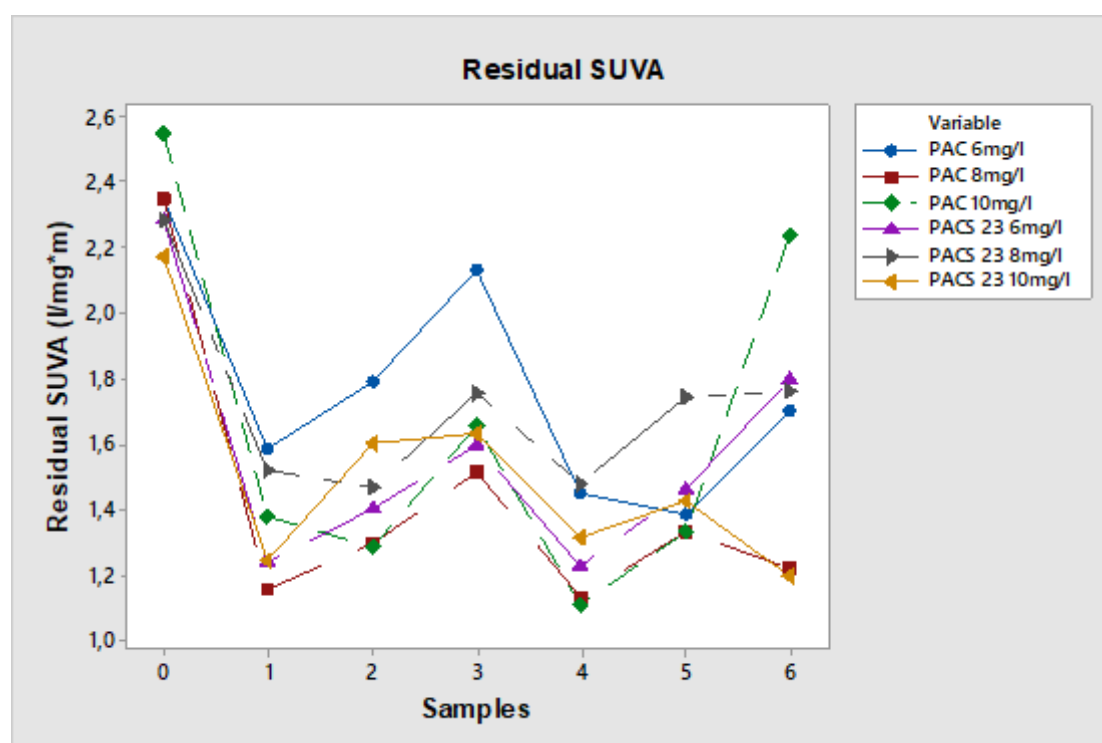
Samples	PAC 18 ως Al ₂ O ₃			PACS 23 ως Al ₂ O ₃		
	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l
1	10,905	23,557	15,734	7,779	21,101	17,172
2	8,099	23,081	9,461	18,598	22,234	22,162
3	9,211	18,528	15,891	14,013	18,734	26,859
4	10,799	27,369	21,589	20,814	26,660	25,636
5	11,064	24,881	21,694	17,723	21,307	23,679
6	3,388	22,816	19,707	20,402	18,837	22,994



Σχήμα Α4. Απόδοση απομάκρυνσης διαλυμένου οργανικού άνθρακα με την χρήση διάφορων κροκιδωτικών και παραμέτρων

Πίνακας Α6. Αποτελέσματα μετρήσεων υπολειμματικού SUVA σε (l/mg*m) στις διάφορες μεταχειρίσεις.

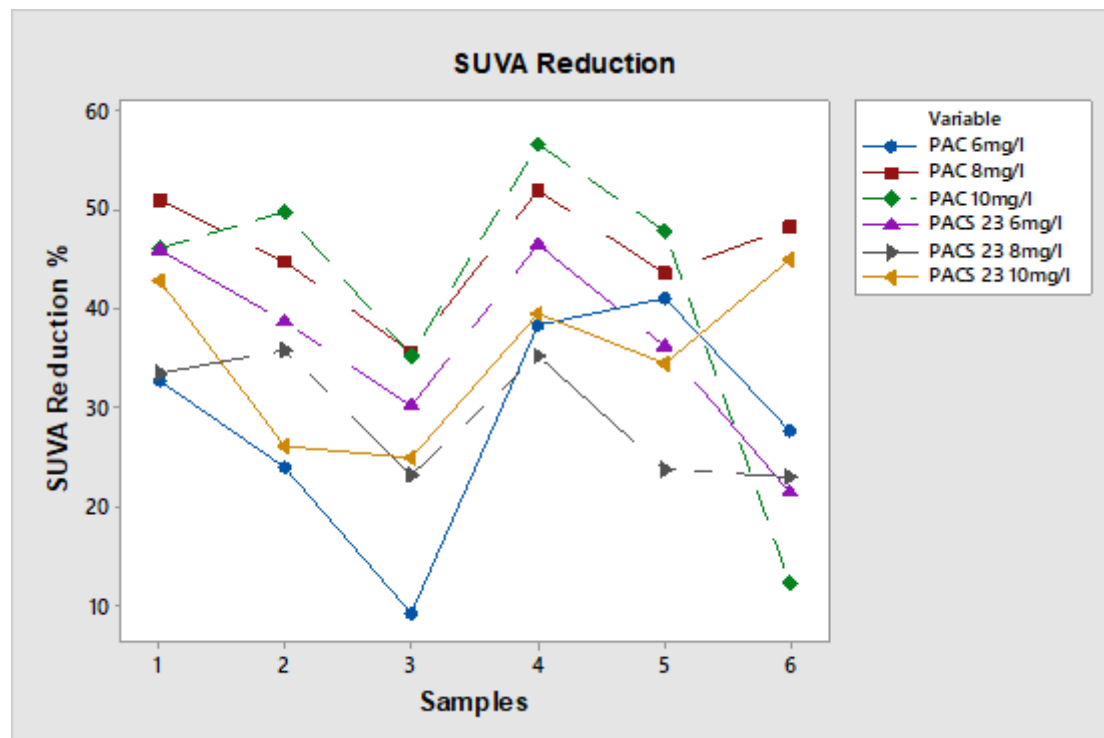
Samples	PAC 18 ως Al ₂ O ₃			PACS 23 ως Al ₂ O ₃		
	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l
0	2,347	2,347	2,550	2,284	2,282	2,169
1	1,581	1,151	1,375	1,238	1,518	1,244
2	1,788	1,297	1,280	1,403	1,467	1,602
3	2,133	1,512	1,653	1,594	1,755	1,631
4	1,447	1,131	1,108	1,226	1,478	1,313
5	1,385	1,328	1,332	1,458	1,740	1,421
6	1,701	1,216	2,237	1,794	1,757	1,197



Σχήμα Α5. Υπολειμματικό SUVA σε (l/mg*m) με την χρήση διάφορων κροκιδωτικών και παραμέτρων.

Πίνακας Α7. Αποτελέσματα μετρήσεων απόδοσης μείωσης, της παραμέτρου SUVA.

Samples	PAC 18 ως Al ₂ O ₃			PACS 23 ως Al ₂ O ₃		
	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l	6 mg/l	8 mg/l	10mg/l
0	32,65583	50,94329	46,0578	45,78204	33,4586	42,6519
1	23,83053	44,74678	49,79521	38,57571	35,70451	26,12788
2	9,129574	35,56017	35,14866	30,22149	23,09184	24,80222
3	38,34111	51,8109	56,52252	46,32864	35,23293	39,4865
4	40,96862	43,42285	47,75736	36,19106	23,75373	34,48685
5	27,54516	48,17531	12,25252	21,48024	22,9943	44,80913
6	32,65583	50,94329	46,0578	45,78204	33,4586	42,6519



Σχήμα Α6. Απόδοση μείωσης της παραμέτρου SUVA με την χρήση διάφορων κροκιδωτικών και παραμέτρων.

Πίνακας Α8. Αποτελέσματα μετρήσεων υπολειμματικού αργιλίου σε δείγματα δύο κροκιδωτικών σε διάφορες μεταχειρίσεις.

Samples	PAC 18 (8 mg/l ως Al₂O₃) (μg/l)	PACS 23 (8 mg/l ως Al₂O₃) (μg/l)
1	30	<<5*
2	180	<<5*
3	110	<<5*
4	40	<<5*
5	<<5 *	<<5*
6	40	20

- <<5: επίπεδα πολύ χαμηλότερα από 5 μg/l, τα οποία δεν είναι ανιχνεύσιμα με την μέθοδο αυτή.

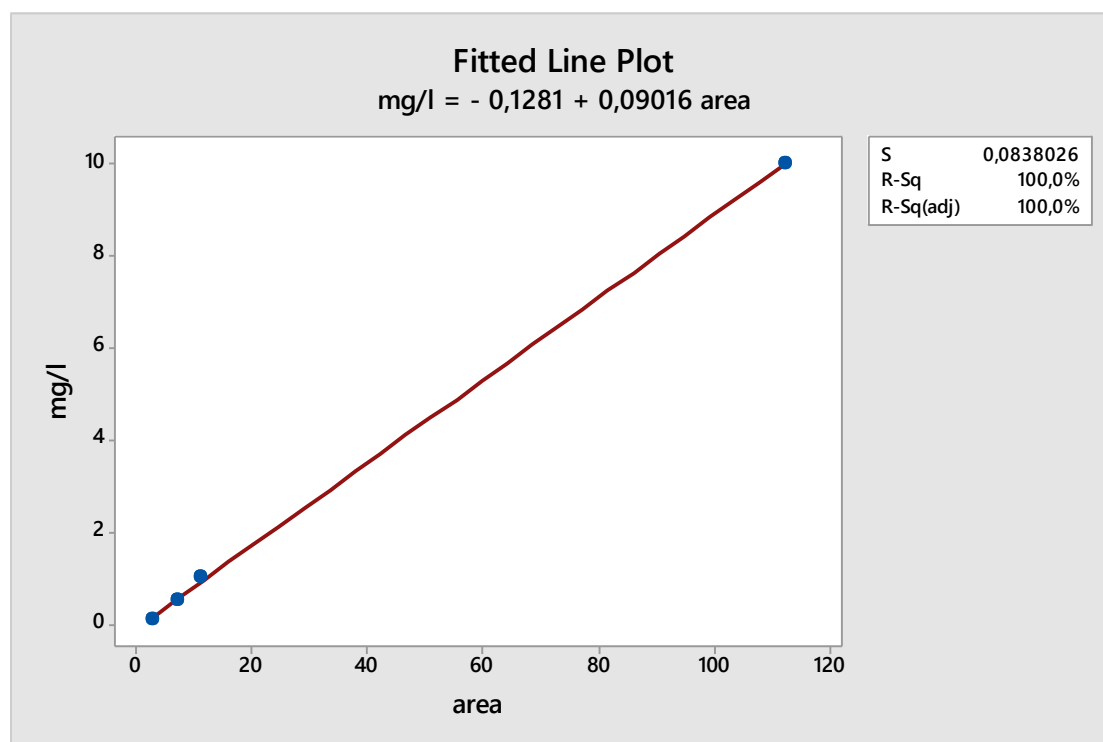
Πίνακας Α9. Αποτελέσματα μετρήσεων μεταβολής του ζ-δυναμικού σε τρία είδη κροκιδωτικών και σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Δείγμα	Z-δυναμικό (mV)
0 (επιφανειακό νερό)	-9,652
PC 33 (6mg/l) ως Al ₂ O ₃	16,386
PC 44 (8mg/l) ως Al ₂ O ₃	21,590
PC 55 (10mg/l) ως Al ₂ O ₃	13,306
PS 26 (6mg/l) ως Al ₂ O ₃	10,338
PS 34 (8mg/l) ως Al ₂ O ₃	30,526
PS 435 (10mg/l) ως Al ₂ O ₃	21,496
PF 105 (6mg/l) ως Fe ³⁺	10,346
PF 141 (8mg/l) ως Fe ³⁺	17,072
PF 176 (10mg/l) ως Fe ³⁺	18,294

Κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης με ΚΗΡ για τις μετρήσεις του TOC-DOC.

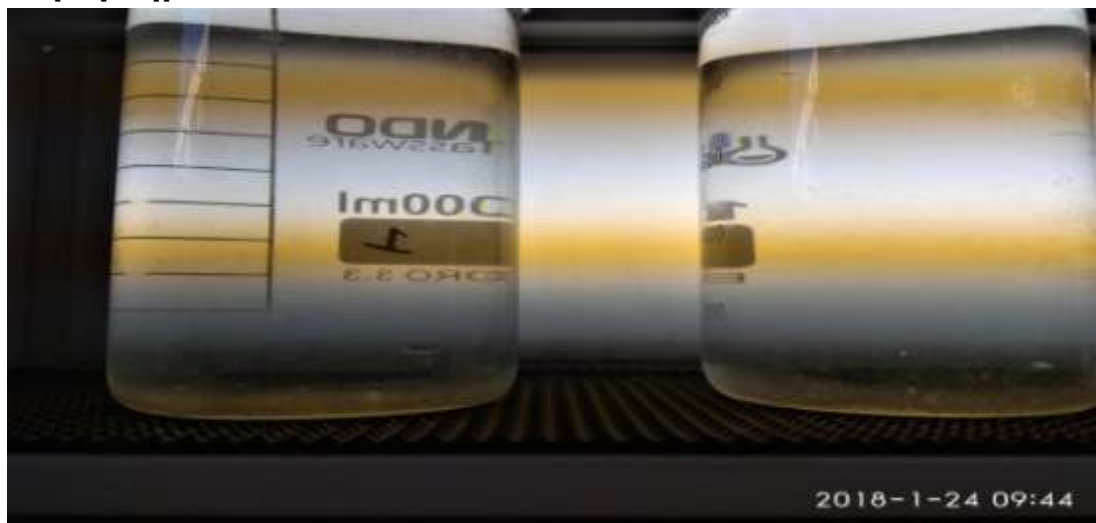
Πίνακας Α10. Μετρήσεις για την κατασκευή της πρότυπης

mg C/l	Area
0,1	3,087
0,5	7,436
1	11,42
10	112,4

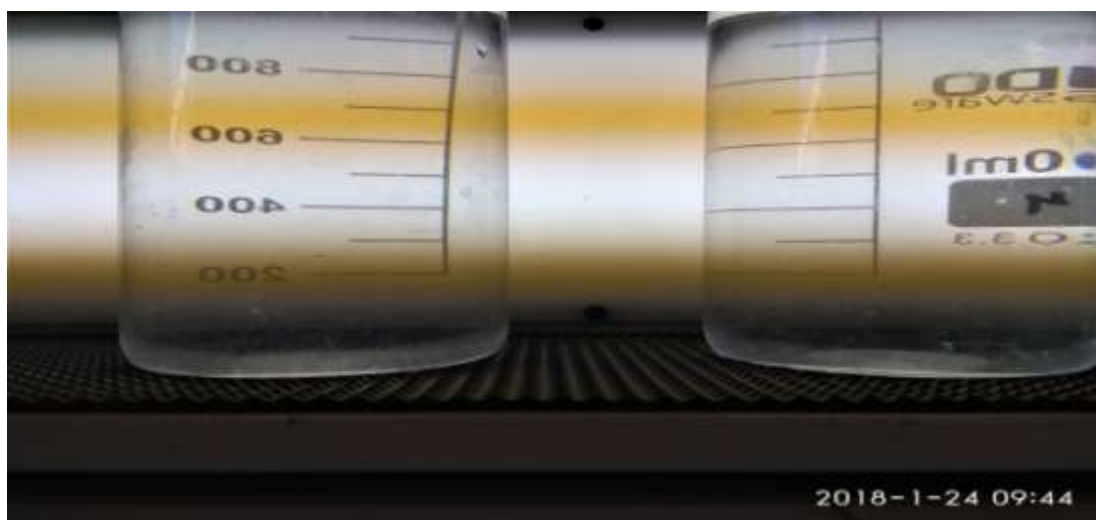


Σχήμα Α7. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς του TOC-DOC (mg C/l)

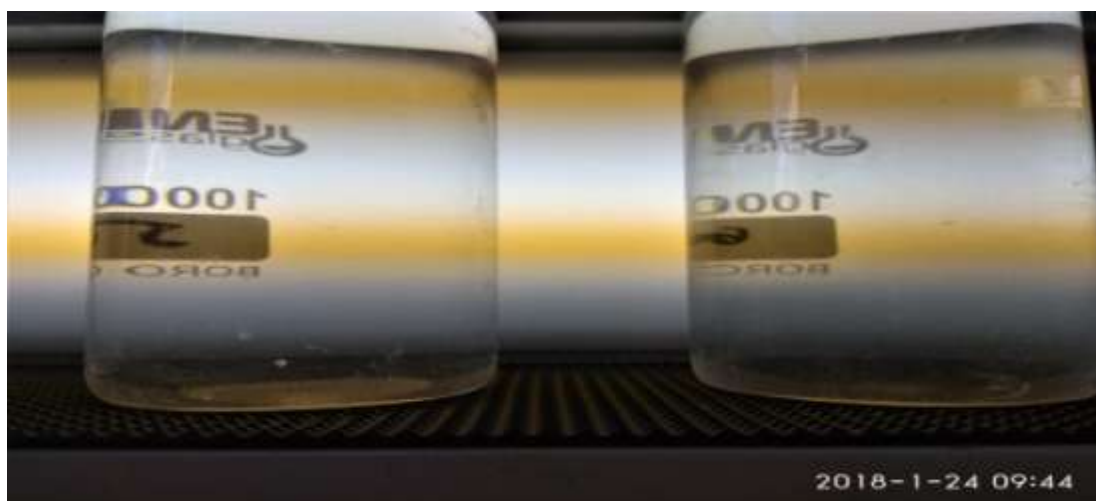
Παράρτημα Β



Σχήμα 1B: PS261 & PS262 after 10min



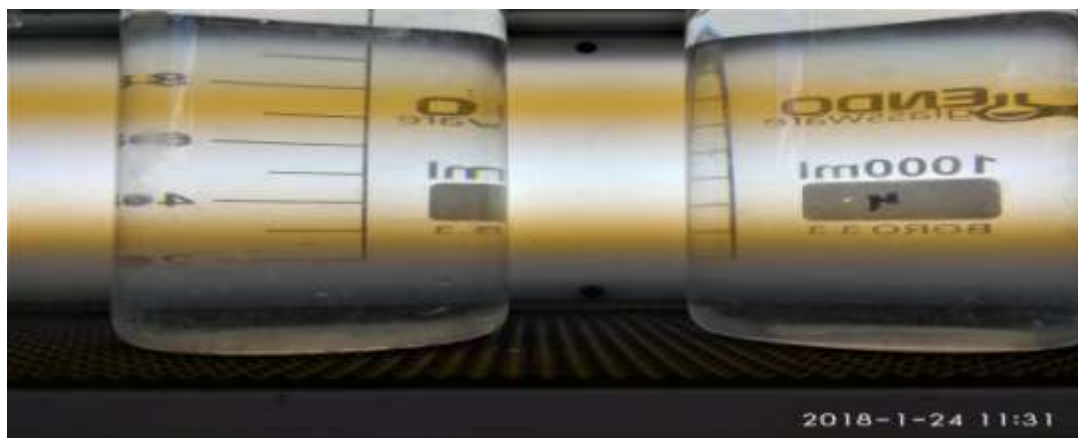
Σχήμα 2B: PS263 & PS264 after 10min



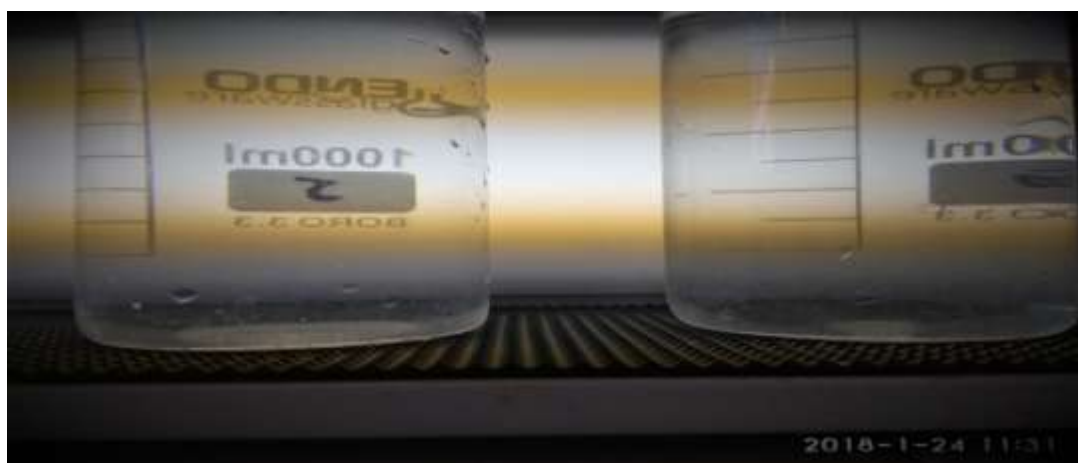
Σχήμα 3B: PS265 &PS266 after 10min



Σχήμα 4B: PS341 &PS342 after 10min



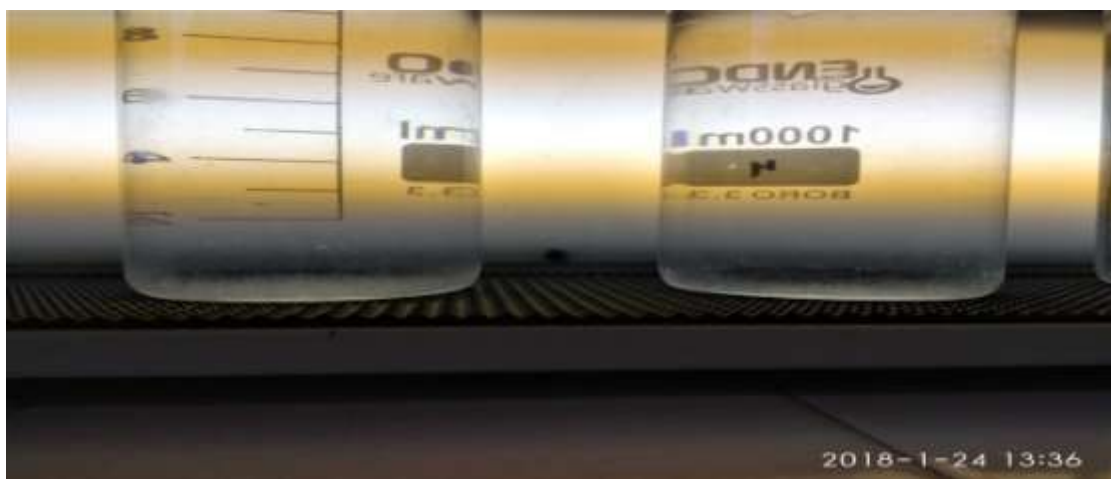
Σχήμα 5B: PS343 &PS344 after 10min



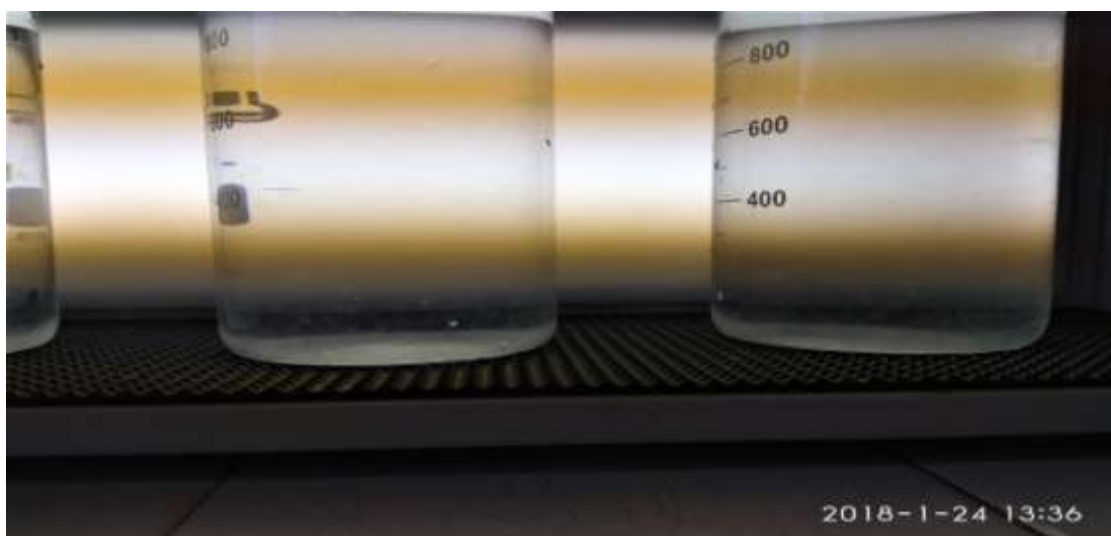
Σχήμα 6B: PS345 &PS346 after 10min



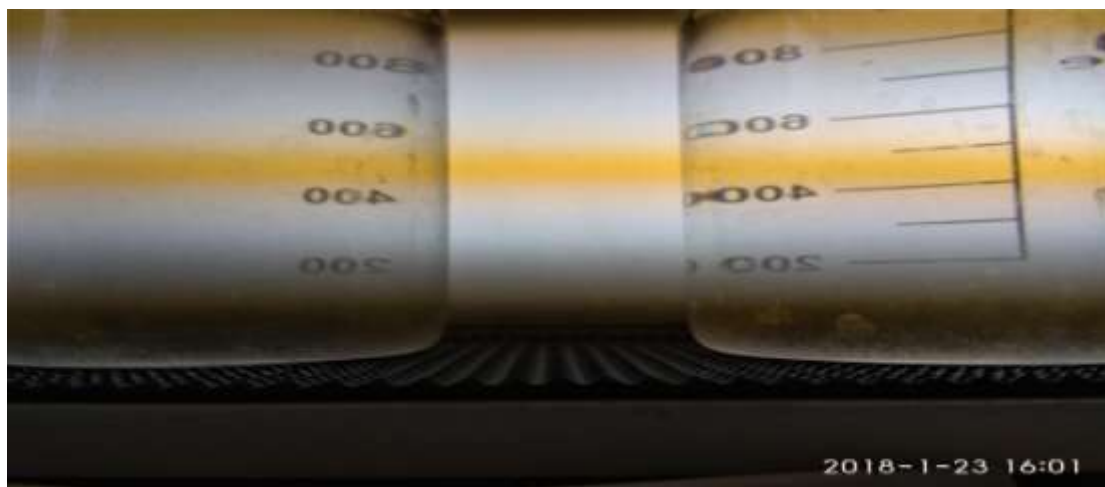
Σχήμα 7B: PS4351 & PS4352 after 10min



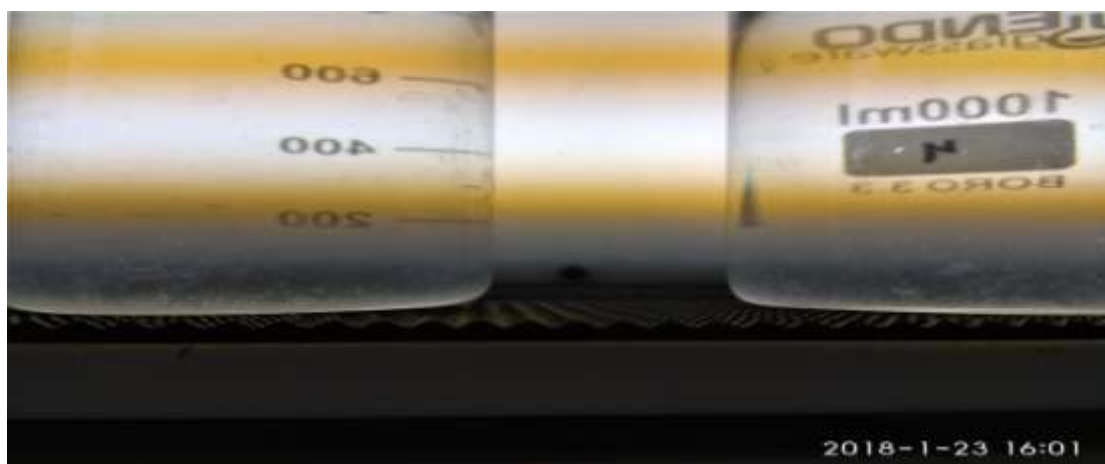
Σχήμα 8B: PS4353 & PS4354 after 10min



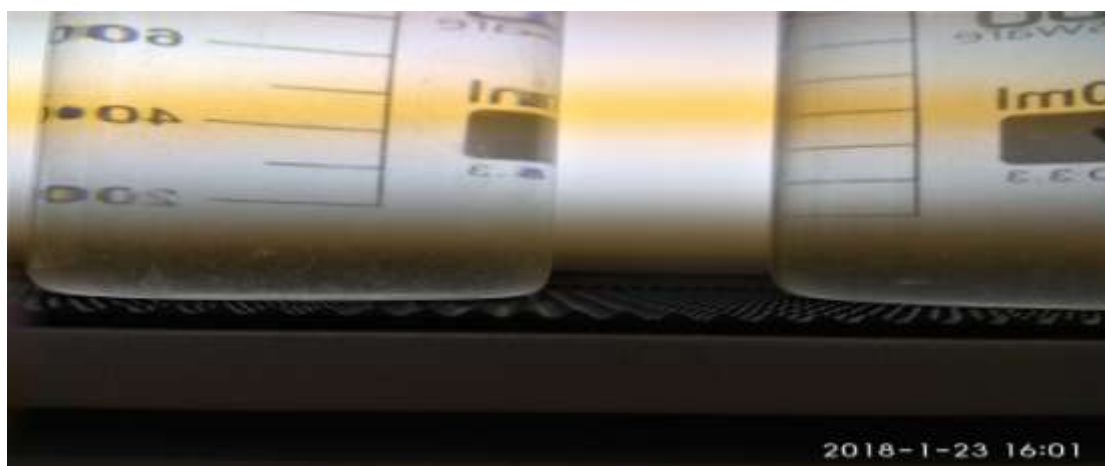
Σχήμα 9B: PS4355 &PS4356 after 10min



Σχήμα 10B: PC331 &PC332 after 10min



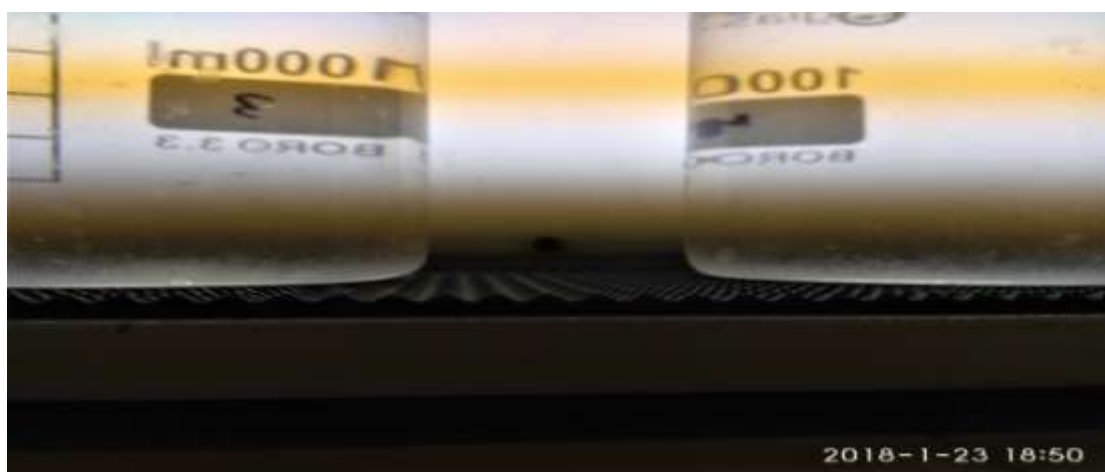
Σχήμα 11B: PC333 &PC334 after 10min



Σχήμα 12B: PC335 &PC336 after 10min



Σχήμα 13B: PC441 &PC442 after 10min



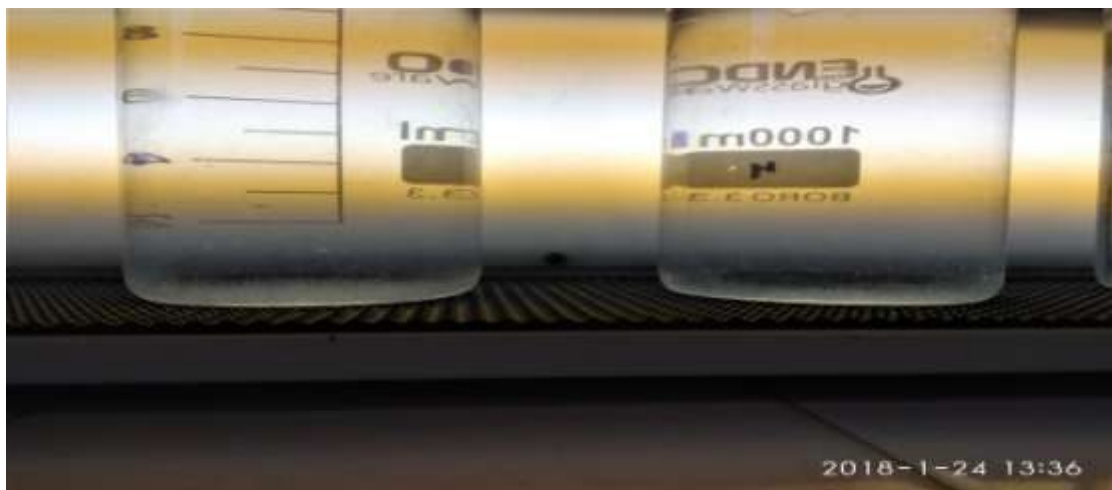
Σχήμα 14B: PC443 &PC444 after 10min



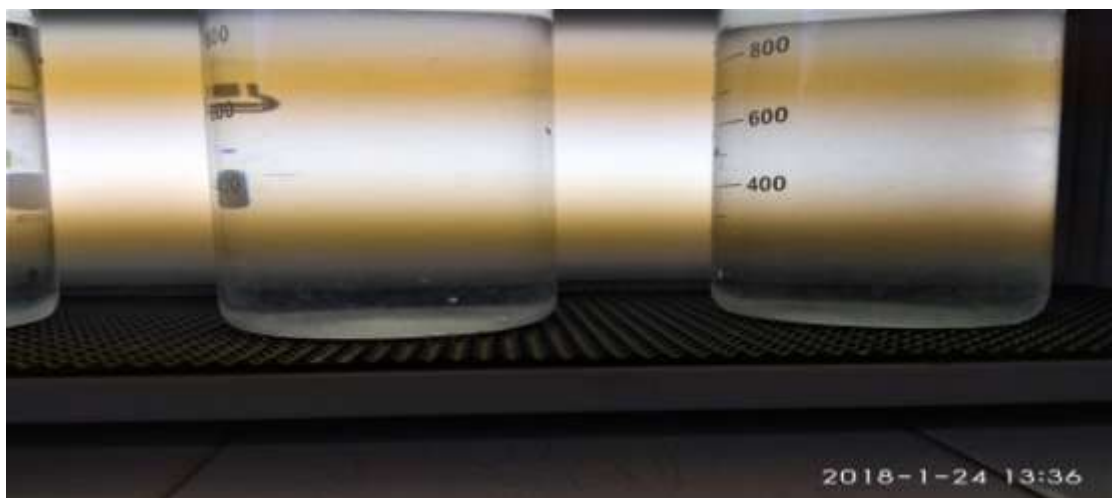
Σχήμα 15B: PC445 &PC446 after 10min



Σχήμα 16B: PC550 &PC551 after 10min



Σχήμα 17B: PC553 &PC554 after 10min



Σχήμα 18B: PC555 &PC556 after 10min

