

ΑΣΚΗΣΗ 7

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΛΗΣ ΡΗΤΙΝΩΝ - ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Απομάκρυνση Νιτρικών - Απομάκρυνση Μαγγανίου

1. ΓΕΝΙΚΑ

Ιοντοανταλλαγή με Ρητίνες

Στοιχεία θεωρίας για τις ρητίνες ανταλλαγής ιόντων δίνονται στην άσκηση 7, την οποία και θα πρέπει να διαβάσετε στα πλαίσια της προετοιμασίας σας για την εκτέλεση της παρούσας άσκησης.

2. ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΤΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

2.1. Περιγραφή Πιλοτικής Εγκατάστασης εργαστηρίου

Η πιλοτική εγκατάσταση του εργαστηρίου διαθέτει:

2.1.1 ισχυρά βασική ρητίνη (ισχυρά ανιονική), που λειτουργεί σε κύκλο χλωρίου και πλύση και αναγέννηση με ομορροή, τύπου IMAC HP555, για απομάκρυνση νιτρικών με τα εξής χαρακτηριστικά:

- Ολική ικανότητα ανταλλαγής: $\geq 0,9$ eq/L
- Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας 80°C
- Ελάχιστο ύψος κλίνης: 70cm
- Παροχή λειτουργίας: 5-40 BV*/h
- Μέγιστη ταχύτητα ροής: 50m/h
- ΥΛΙΚΟ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ
 - Απαίτηση 125 -250 g/L ρητίνης
 - Διάλυμα NaCl 5-10%
 - Παροχή 2-8 BV*/h
 - Ελάχιστος χρόνος επαφής για την αναγέννηση: 30min (κριτήριο για τον έλεγχο της παροχής αναγέννησης)
 - Αργή πλύση: 2-5 BV*/h
 - Γρήγορη πλύση: 2-8 BV*/h

Ο κύκλος της αναγέννησης περιλαμβάνει 4 στάδια:α) ανάστροφη πλύση, β) προσθήκη υλικού αναγέννησης στη ρητίνη, γ) αργή πλύση της ρητίνης, δ) γρήγορη πλύση της ρητίνης

***1 BV (Bed Volume) =1m³ διάλυμα/m³ ρητίνης**

Ο υπολογισμός της παροχής σε m³/h γίνεται κάνοντας τις ανάλογες μετατροπές του BV*/h, γνωρίζοντας τον όγκο της ρητίνης, ως εξής:

- Στην εγκατάσταση του εργαστηρίου έχουμε τοποθετήσει στη στήλη περίπου 6L υλικού ρητίνης.
- 1 BV (Bed Volume)/h =1m³ διάλυμα/m³ ρητίνης την ώρα, άρα 1L διάλυμα / 1L ρητίνης την ώρα, δηλαδή 6 L διάλυμα για τα 6L ρητίνης που διαθέτουμε την ώρα
- Αν πάρουμε μία μέση παροχή 5 BV*/h $\Rightarrow 5 \times 6$ L διάλυμα / L ρητίνης την ώρα =30 L/ h
- Αναλόγως υπολογίζουμε την ελάχιστη και μέγιστη παροχή

2.1.2. ισχυρά όξινη ρητίνη (ισχυρά κατιονική), που λειτουργεί σε κύκλο υδρογόνου και πλύση και αναγέννηση με ομορροή, τύπου AMPERLYST 15WET με τα εξής χαρακτηριστικά:

- Ολική ικανότητα ανταλλαγής: 1,7 eq/L ή 4,70 eq/Kg
- PH: 0-14
- Χαρακτηριστική ομάδα: -SO₃H
- Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας 120°C ή 250 °F
- Ελάχιστο ύψος κλίνης: 1000mm (39 inches)
- Παροχή λειτουργίας: 1-5 BV*/h

- Πίεση: 1bar (15 psig) κατά μήκος της κλίνης
- Μέγιστη ταχύτητα ροής: 50m/h
- ΥΛΙΚΟ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ Διάλυμα HCl ή διάλυμα H₂SO₄
 - Απαίτηση: 40-100 g/L ρητίνης για το HCl και 40-200 g/L για το H₂SO₄
 - Διάλυμα HCl 4-10% ή διάλυμα H₂SO₄ 1-5%
 - Παροχή 2-8 BV*/h
 - Ελάχιστος χρόνος επαφής για την αναγέννηση: 30min (κριτήριο για τον έλεγχο της παροχής αναγέννησης)
 - Αργή πλύση: 2 BV*/h
 - Γρήγορη πλύση: 2-45 BV*/h

Ο κύκλος της αναγέννησης περιλαμβάνει 4 στάδια:α) ανάστροφη πλύση, β) προσθήκη υλικού αναγέννησης στη ρητίνη, γ) αργή πλύση της ρητίνης, δ) γρήγορη πλύση της ρητίνης

***1 BV (Bed Volume) =1m³ διάλυμα/m³ ρητίνης**

Ο υπολογισμός της παροχής σε m³/h γίνεται κάνοντας τις ανάλογες μετατροπές του BV*/h, γνωρίζοντας τον όγκο της ρητίνης, ως εξής:

- Στην εγκατάσταση του εργαστηρίου έχουμε τοποθετήσει στη στήλη περίπου 6L υλικού ρητίνης.
- 1 BV (Bed Volume)/h =1m³ διάλυμα/m³ ρητίνης την ώρα, άρα 1L διάλυμα / 1L ρητίνης την ώρα, δηλαδή 6 L διάλυμα για τα 6L ρητίνης που διαθέτουμε την ώρα
- Αν πάρουμε μία μέση παροχή 3 BV*/h $\Rightarrow 3 \times 6 \text{ L διάλυμα/6L ρητίνης την ώρα} = 18\text{L/h} \approx 20\text{L/h}$
- Αναλόγως υπολογίζουμε την ελάχιστη και μέγιστη παροχή

2.2. Νερό προς επεξεργασία

Στην **ανιονική ρητίνη** χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα προς επεξεργασία, που αποτελεί το **συνθετικό δείγμα**, περιεκτικότητας 100 mg/L NO₃⁻.

Το συνθετικό δείγμα παρασκευάστηκε από:

- 16,3 g KNO₃ σε 100 L διάλυμα

Στην **κατιονική ρητίνη** χρησιμοποιούμε **συνθετικό δείγμα**, περιεκτικότητας 5 mg/L Mn.

Το συνθετικό δείγμα παρασκευάστηκε από μίγμα:

- 2,03 g MnSO₄ .4H₂O σε 100 L διάλυμα

2.3. Εργαστηριακές μετρήσεις

1. Να τεθεί σε λειτουργία η εγκατάσταση
2. Να ληφθούν δείγματα από την έξοδο κάθε ρητίνης για μία μέση τιμή ροής
3. Να υπολογισθεί το σύνολο των ισοδύναμων ποσοτήτων για αφαίρεση και να συγκριθεί με την ικανότητα ανταλλαγής των ρητινών της εγκατάστασης
4. Να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των παρακάτω ιόντων:
 - Νιτρικών στην έξοδο της ισχυρά ανιονικής ρητίνης
 - Μαγγανίου στην έξοδο της ισχυρά κατιονικής ρητίνης
5. Να γίνουν παρατηρήσεις ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΣΗΜΕΙΑ 3 &4
6. Να Συγκριθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ισχυρά κατιονικής ρητίνης και του φίλτρου Birm για τις δύο ροές, με βάση τα αποτελέσματα της ομάδας που εκτελεί την αντίστοιχη άσκηση (8).
7. Να υπολογισθούν οι αποδόσεις αυτών αν οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι: 100 mg/L NO₃ και 5 mg/L Mn.

Σημείωση: Η παρουσίαση της εργαστηριακής άσκησης θα γίνει στο επόμενο εργαστήριο με τη μορφή γραπτής αναφοράς (Written Report), σύμφωνα με τις οδηγίες που σας παρέχονται στο παράρτημα II, σελίδα 111 των σημειώσεων.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Lemley A., Schwartz J. J., Wagenet L., (1999), “Water treatment notes”, Cornell Cooperative Extension, N.Y. State College of Human Ecology, Fact Sheet 6.
2. Birm: www.clarkcorp.com.
3. PROSPECT, ROHM & HAAS DEUTSCHLAND GMBH, www.rohmhaas.com, Ion exchange resins

ΦΥΛΛΟ ΑΣΚΗΣΗΣ 7
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΛΗΣ ΡΗΤΙΝΩΝ

Απομάκρυνση Νιτρικών - Απομάκρυνση Μαγγανίου

Μέση Ροή (επιλογή από τον πίνακα)			Τιμή:	
	Ιόντα	Συγκέντρωση mg/L		Απόδοση της Εγκατάστασης
		Αρχική	Μετρούμενη στην έξοδο	
Ισχυρά Ανιονική ρητίνη	NO ₃ ⁻	100		
Ισχυρά κατιονική	Mn	5		

Να γίνει σύγκριση των αποδόσεων της κάθε μονάδας σε συνθήκες μέγιστης και ελάχιστης ροής, καθώς και των αποδόσεων της ισχυρά κατιονικής ρητίνης και του φίλτρου Birm στις παραπάνω συνθήκες ροής.

Σχόλια:.....

ΑΣΚΗΣΗ 8

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΕΘΗΣΗΣ - ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Απομάκρυνση Σιδήρου & Μαγγανίου με Καταλυτική Διήθηση

1. ΓΕΝΙΚΑ [1,2,3]

Η παρουσία του σιδήρου και του μαγγανίου στα υπόγεια κυρίως αλλά και το απόβλητα νερά είναι συχνή.

Μετά τη σκληρότητα, η παρουσία του σιδήρου είναι το πιο κοινό πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι καταναλωτές και οι ειδικοί στην επεξεργασία νερού. Τα όρια της συγκέντρωσης του σιδήρου και μαγγανίου στο νερό είναι 0,3 mg Fe /L και 0,05 mg Mn /L αντίστοιχα.

Μικρές ποσότητες σιδήρου στο νερό οφείλονται στη μεγάλη ποσότητα που υπάρχει στο έδαφος και στη διαβρωτική δράση του νερού επί των μεταλλικών σωλήνων.

Ο σίδηρος και το μαγγάνιο δημιουργούν κοινά προβλήματα στο νερό και στα υδρευτικά συστήματα. Δεν προκαλούν ιδιαίτερα προβλήματα υγείας αλλά σε μεγάλες συγκεντρώσεις χρωματίζουν τα ρούχα στο πλύσιμο και δίνουν μεταλλική γεύση στο νερό.

Το καθαρό πόσιμο νερό πρέπει να είναι απαλλαγμένο από χρώμα.

Η επιλογή της καταλληλότερης διαδικασίας απομάκρυνσής τους εξαρτάται από τη μορφή και τις συγκεντρώσεις τους.

Οι κυριότερες μορφές του σιδήρου και του μαγγανίου στα νερά είναι:

α) Διαλυμένα ιόντα: Fe^{2+} και Mn^{2+} .

β) Σωματιδιακή μορφή (αδιάλυτα ιόντα): Fe^{3+} και Mn^{4+} .

γ) Κολλοειδή μορφή: πολύ μικρά αιωρούμενα σωματίδια (είναι κυρίως σωματίδια τρισθενούς σιδήρου, που κροκιδώνονται, καθιζάνουν και διηθούνται δύσκολα).

δ) Βακτήρια σιδήρου (ελέγχονται με περιοδική χλωρίωση ή αντιμετωπίζονται με κατάλληλη διήθηση).

Η επικράτηση της μιας ή της άλλης μορφής εξαρτάται από το PH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και τη θερμοκρασία του νερού. Η γνώση της μορφής τους συμβάλλει στην επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας επεξεργασίας:

- Η πιο συνηθισμένη διαδικασία επεξεργασίας είναι η **εφαρμογή της οξείδωσης που ακολουθείται από διήθηση**. Με την οξείδωση τα δισθενή ιόντα σιδήρου και μαγγανίου (Fe^{2+} & Mn^{2+}) μετατρέπονται σε τρισθενή και τετρασθενή αντίστοιχα ιόντα αυτών (Fe^{3+} & Mn^{4+}), τα οποία σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) και διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2) αντίστοιχα, που απομακρύνονται με διήθηση. Οι μέθοδοι οξείδωσης μπορεί να εφαρμοστούν ή με την προσθήκη ενός οξειδωτικού στο νερό ή με τη χρήση ενός οξειδωτικού μέσου διήθησης.
- Άλλος τρόπος απομάκρυνσης του δισθενούς σιδήρου είναι η ανταλλαγή ιόντων. Εφαρμόζεται για απομάκρυνση μικρών ποσοτήτων σιδήρου και μαγγανίου (όριο συγκέντρωσης 5-7 ppm). Κατά την εφαρμογή της ανταλλαγής ιόντων αν προκύψουν παράλληλα και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, τότε οξειδώνονται ο σίδηρος και το μαγγάνιο στις αδιάλυτες μορφές τους και επικάθηνται στους κόκκους της ρητίνης, εμποδίζοντας τη λειτουργία της.

1.2. Οξείδωση του σιδήρου και μαγγανίου στο νερό [1, 2,4]

Πριν τη διήθηση, ο σίδηρος και το μαγγάνιο οξειδώνονται, δηλαδή μεταβαίνουν σε οξειδωτική κατάσταση στην οποία μπορούν να σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις ή σύμπλοκα.

Οι μέθοδοι οξείδωσης διακρίνονται σε δύο ομάδες:

α) αυτές με προσθήκη οξειδωτικού μέσου, με πιο συνηθισμένες τι ακόλουθες:

- οξείδωση με αερισμό
- οξείδωση με υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4)
- οξείδωση με χλωρίωση
- οξείδωση με όζον

Κατά την οξείδωση με αερισμό, διοχετεύεται αέρας, ο οποίος μετατρέπει το διαλυμένο σίδηρο σε διηθήσιμη μορφή. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε δύο παραλλαγές, δηλαδή σε σύστημα με μία ή δύο δεξαμενές. Στο σύστημα με δύο δεξαμενές, ο αέρας εισάγεται στην πρώτη δεξαμενή με τη βοήθεια αντλίας, ο διαλυμένος σίδηρος μετά τη μετατροπή του σε αδιάλυτη μορφή καθιζάνει στη δεξαμενή αυτή και οδηγείται στη δεύτερη δεξαμενή όπου διηθείται σε φίλτρο Birm ή φίλτρο πολλαπλού μέσου. Στο σύστημα με μία δεξαμενή, συνδυάζονται οι διεργασίες που περιγράφηκαν πριν σε μία. Ο σίδηρος οξειδώνεται στην κορυφή της δεξαμενής, πριν να έρθει σε επαφή με το μέσο διήθησης, που βρίσκεται στον πυθμένα (σχήμα 1).

Για πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, η μόνη πρακτική προσέγγιση είναι η χλωρίωση με συνεχή αναγέννηση του μέσου διήθησης.

β) αυτές με χρήση οξειδωτικού μέσου διήθησης

Το πιο συνηθισμένο χημικό οξειδωτικό που χρησιμοποιείται στις μεθόδους αυτές είναι ο αργιλοπυριτικός κόκκος με επικάλυψη διοξειδίου του μαγγανίου (manganese greensand). Έχει σχετικά υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης σιδήρου και μπορεί να λειτουργεί σε συνθήκες υψηλής ροής με μικρές απαιτήσεις αντίστροφης πλύσης. Ο αργιλοπυριτικός κόκκος αποτελείται από το γλαυκονίτη, που είναι συστατικό των φυσικών ζεολιθών.

Το υλικό είναι επικαλυμμένο με διοξείδιο του μαγγανίου. Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων του γλαυκονίτη $[(\text{K},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ διευκολύνει τη δέσμευση του επιστρώματος.

Η επεξεργασία αυτή δίνει στο μέσο διήθησης **μία καταλυτική δράση** (παράγ. 1.3) για τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που απαιτούνται για την απομάκρυνση του σιδήρου και του μαγγανίου. Αυτή η επίστρωση συντηρείται με αναγέννηση με διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου.

Άλλα οξειδωτικά μέσα διήθησης είναι ο πυρολουσίτης και το Birm ή άλλα κοκκώδη μέσα επικαλυμμένα με διοξείδιο του μαγγανίου.

Η περιγραφή της καταλυτικής οξείδωσης (χημική οξείδωση) και η διήθηση με Birm δίνεται παρακάτω (παράγ. 1.3).

Της οξείδωσης ακολουθεί διήθηση.

Τα αιωρούμενα στερεά μπορούν να παραχθούν από την οξείδωση του σιδήρου και μαγγανίου είτε πριν την είσοδο του νερού στο φίλτρο μέσω μηχανικής ή στατικής ανάμιξης του νερού με το οξειδωτικό είτε εντός του φίλτρου και συγκεκριμένα στο διηθητικό υλικό.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το KMnO_4 ως οξειδωτικό, η απομάκρυνση του Fe^{2+} και Mn^{2+} μπορεί να γίνει και με τους δυο τρόπους ανάλογα με την συγκέντρωσή τους στο προς επεξεργασία νερό.

Το χλώριο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό (κυρίως σε περιπτώσεις που υπερσχύουν τα ιόντα Fe^{2+} έναντι των ιόντων Mn^{2+}). Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το Cl_2 ως οξειδωτικό

στην επεξεργασία απομάκρυνσης του σιδήρου και μαγγανίου από το νερό προκύπτουν προβλήματα γεύσης και οσμής λόγω υπερχλωρίωσης ($\text{Cl}_2 = 1 \text{ mg/l}$) καθώς και σχηματισμού τριαλογονομεθανίου σε πολύ χρωματισμένα νερά. Τα προβλήματα αντιμετωπίζονται με χρήση φίλτρου άνθρακα αντί άμμου-ανθρακίτη για την απομάκρυνση των στερεών.

1.2. Διήθηση [1, 2,5]

Η διάκριση των ειδών διήθησης και των διαφόρων φίλτρων μπορεί να γίνει με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- α) με βάση το μηχανισμό διήθησης (διήθηση επιφάνειας ή πλακούντα και διήθηση χώρου)
- β) με βάση τα φυσικά χαρακτηριστικά του διηθητικού μέσου (διήθηση σε κλίνες με κοκκώδες διηθητικό μέσο και διήθηση σε φίλτρα με προεπίστρωση)
- γ) με βάση τον υδραυλικό τρόπο διέλευσης του νερού από το διηθητικό μέσο (διήθηση με βαρύτητα ή ανοιχτά φίλτρα και διήθηση υπό πίεση ή κλειστά φίλτρα)
- δ) με βάση το ρυθμό διήθησης (ταχεία και αργή διήθηση)

Στη συνέχεια περιγράφεται σύντομα η διήθηση υπό πίεση, επειδή η καταλυτική διήθηση που αποτελεί και το αντικείμενο της άσκησης εφαρμόζεται σε φίλτρα πίεσης.

1.2.1 Διήθηση υπό πίεση

Ο επικρατέστερος τρόπος απομάκρυνσης των παραγόμενων στερεών από οξειδωτικές αντιδράσεις είναι η διήθηση σε κλειστά φίλτρα (φίλτρα πίεσης). Κατά την διεργασία αυτή το νερό διέρχεται από ένα μέσο διήθησης και τα αιωρούμενα σωματίδια που περιέχει απομακρύνονται είτε με συσσώρευση στην επιφάνεια του διηθητικού υλικού, είτε με συγκράτηση στη μάζα του.

Η επιλογή του διηθητικού υλικού αποτελεί τη σημαντικότερη σχεδιαστική παράμετρο ενός φίλτρου πίεσης. Ανάλογα με το σχεδιασμό και τις απαιτήσεις, το διηθητικό υλικό μπορεί να είναι συνδυασμός διαφόρων υλικών (πολυστρωματική κλίνη) ή συγκεκριμένα ένα ή δυο υλικά. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι η χαλαζιακή άμμος σε διάφορα μεγέθη, ανθρακίτης, αργιλοπυριτικός κόκκος, κόκκος Birm καθώς και διάφορα άλλα.

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο προς επεξεργασία νερό και η παροχή διήθησης καθορίζουν το χρόνο του «κύκλου διήθησης». Με τον όρο «κύκλος διήθησης» ή αλλιώς και **κύκλος λειτουργίας του φίλτρου διήθησης** εννοούμε τη διαδικασία με την οποία παράγεται καθαρό επεξεργασμένο νερό μέχρι την αντίστροφη πλύση. Επομένως, η λειτουργία των φίλτρων διήθησης είναι ασυνεχής, αφού περιοδικά απαιτείται ο καθαρισμός τους με αντίστροφη πλύση.

Η αντίστροφη πλύση γίνεται όταν:

- (α). Εξαιτίας της συσσώρευσης των στερεών στην διηθητική κλίνη αυξάνεται η πίεση στη είσοδο του φίλτρου με αποτέλεσμα να αυξάνεται παράλληλα και η πτώση πίεσης λειτουργίας του φίλτρου (δηλ. διαφορά πίεσης εισόδου – εξόδου) πέραν ενός προκαθορισμένου ορίου (συνήθως $\sim 2,5 \text{ bar}$).
- (β). Η ποιότητα του διηθήματος (δηλ. του επεξεργασμένου νερού) έχει υπερβεί το ανώτερο επιτρεπτό όριο ανάλογα με το είδος εφαρμογής.
- (γ). Έχει παρέλθει από την προηγούμενη πλύση κάποιος προκαθορισμένος χρόνος, ο οποίος δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 4 ημέρες.

Για την αποτελεσματική αντίστροφη πλύση απαιτείται διόγκωση της κλίνης σε ποσοστό 15% έως 30%. Ο βαθμός διόγκωσης επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως η ταχύτητα του νερού και η φύση του διηθητικού υλικού. Η πλύση γίνεται από κάτω προς τα πάνω με σκοπό να αποσπάσει και να παρασύρει τα συσσωρευμένα/παγιδευμένα στερεά. Για την ευκολότερη και πληρέστερη απόσπαση των στερεών συνήθως η ταυτόχρονα με την πλύση παρέχεται και αέρας για καλύτερη ανάδευση.

Στα σχήματα 2 & 3 περιγράφεται ο κύκλος λειτουργίας ενός φίλτρου πίεσεως και συγκεκριμένα αυτό του αργιλοπυριτικού κόκκου.

1.3. Απομάκρυνση Σιδήρου –Μαγγανίου με Καταλυτική Διήθηση [6, 7]

Κατά καιρούς έχει προταθεί η κατασκευή κλινών διήθησης με διάφορα υλικά τα οποία **δρουν καταλυτικά οξειδώνοντας το σίδηρο και το μαγγάνιο**, ώστε αυτά στη συνέχεια να συγκρατούνται από την κλίνη. Το κύριο διηθητικό υλικό των κλινών αυτών είναι ο αργιλοπυριτικός κόκκος (manganese greensand) σε συνδυασμό με μικρές ποσότητες χαλαζιακής άμμου και ανθρακίτη (σχήμα 2).

Η λειτουργία όλων αυτών των κλινών διήθησης στηρίζεται στην επικάλυψη με MnO_2 που φέρει ο αργιλοπυριτικός κόκκος. Αυτή η επικάλυψη δίνει στον αργιλοπυριτικό κόκκο ιδιαίτερες οξειδωτικές ιδιότητες για την αφαίρεση του σιδήρου και του μαγγανίου. Όταν χρησιμοποιείται κατάλληλα, ο αργιλοπυριτικός κόκκος μπορεί να αφαιρέσει μέχρι 99% του σιδήρου και του μαγγανίου στο νερό, αν και οι πραγματικές ικανότητες αφαίρεσής του ποικίλουν ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της κάθε χημικής ένωσης.

Λειτουργία του φίλτρου:

Πολλά σχέδια εξοπλισμού είναι διαθέσιμα για τα συστήματα κλινών διήθησης με αργιλοπυριτικούς κόκκους, όμως σχεδόν όλα στηρίζονται σε μια κλίνη αργιλοπυριτικού κόκκου (συστήνεται ένα ελάχιστο βάθος κλινών 24-30 ιντσών) σε ένα φίλτρο πίεσης.

Το προς επεξεργασία νερό διέρχεται μέσω της κλίνης και τα διαλυμένα ιόντα Fe^{2+} και Mn^{2+} εξαιτίας της επικάλυψης του MnO_2 (οξειδωτικό μέσο) οξειδώνονται και μετατρέπονται στα μη διαλυτά ιόντα Fe^{3+} & Mn^{4+} τα οποία και «παγιδεύονται» ως στερεά ανάμεσα στους κόκκους. Στην πορεία λειτουργίας του φίλτρου συσσωρεύονται όλο και περισσότερα στερεά μέσα στην κλίνη με αποτέλεσμα μετά από κάποιο χρόνο λειτουργίας να **αυξηθεί πέραν των προκαθορισμένων ορίων η πτώση πίεσης** του φίλτρου (μπλοκάρισμα της κλίνης). Παράλληλα βέβαια αναμένεται και η εξασθένηση της οξειδωτικής ικανότητας της κλίνης και εδώ χρειάζεται προσοχή έτσι ώστε να αποφευχθεί η ολική εξασθένηση της (δηλ. ρύθμιση των ορίων πτώσης πίεσης). Έτσι λοιπόν στο σημείο αυτό τελειώνει ο κύκλος λειτουργίας του φίλτρου, οπότε **διακόπτεται** η λειτουργία του και αρχίζει η διαδικασία της αναγέννησης.

Εάν το νερό περιέχει υπολογίσιμες ποσότητες σιδήρου, η χλωρίωση ή ο αερισμός πρέπει να συμπεριληφθούν πριν την οξείδωση στην διαδικασία επεξεργασίας (σχήμα 1).

Αναγέννηση του φίλτρου:

Η διαδικασία αναγέννησης του φίλτρου χωρίζεται σε δυο κύρια στάδια (πίνακας 2):

(α). Το στάδιο της αντίστροφης πλύσης:

Στο στάδιο αυτό απομακρύνονται τα ιόντα Fe^{3+} και Mn^{4+} ως συσσωρευμένα πλέον στερεά στην κλίνη καθώς επίσης και τυχόν άλλα αιωρούμενα στερεά του νερού. Επίσης με την αντίστροφη πλύση πέραν του καθαρισμού της κλίνης επιτυγχάνεται και η αναδιάταξη των κόκκων του μикτού διηθητικού υλικού. Η συνήθης διάρκεια είναι μεταξύ 10-15min.

(β). Το στάδιο της αναγέννησης – προσθήκης αναγεννητού:

Σε αυτό το στάδιο προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα αναγεννητού υλικού. Για νερό με χαμηλά επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου, ο αργιλοπυριτικός κόκκος αναγεννάται χρησιμοποιώντας διάλυμα KMnO_4 (2,1 kg/m³ 31 διηθητικής κλίνης), το οποίο προσθέτει ένα φρέσκο επίστρωμα MnO_2 στην επιφάνεια του μέσου και βελτιώνει την ικανότητά του να αφαιρέσει τον σίδηρο και το μαγγάνιο. Η προσθήκη γίνεται παράλληλα με παροχή νερού τροφοδοσίας έτσι ώστε να επιτυγχάνεται και η κατάλληλη αραίωση του. Μετά το πέρας της προσθήκης του KMnO_4 συνεχίζεται να γίνεται η τροφοδοσία νερού για μικρό χρονικό διάστημα (rinse) όπου και τελειώνει και η διαδικασία της αναγέννησης. Η συνήθης διάρκεια του σταδίου αναγέννησης είναι μεταξύ 50-80min.

Το KMnO_4 χρησιμοποιείται καλύτερα όταν το pH του νερού είναι πάνω από 6 και κάτω από 8 και ιδανικά όταν το pH κυμαίνεται μεταξύ 6,2 και 6,8. Ακατέργαστο νερό με φυσικώς χαμηλότερο pH πρέπει να προσαρμοστεί στο ελάχιστο pH του 6,2 πριν από την επεξεργασία με τον επικαλυμμένο αργιλοπυριτικό κόκκο.

Υπάρχουν δύο τυποποιημένες διαδικασίες στις οποίες ο επικαλυμμένος αργιλοπυριτικός κόκκος χρησιμοποιείται για να αφαιρεθεί ο σίδηρος και το μαγγάνιο από το πόσιμο νερό:

Η περιοδική αναγέννηση και η συνεχής αναγέννηση.

Με τον όρο περιοδική αναγέννηση εννοούμε τη διαδικασία κατά την οποία μετά το πέρας του κύκλου λειτουργίας του φίλτρου αρχίζει ο κύκλος αναγέννησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περιοδική αναγέννηση η λειτουργία του φίλτρου **σταματά**, (δηλαδή δεν παράγεται καθαρό-επεξεργασμένο νερό) και αρχίζει η αντίστροφη πλύση και η προσθήκη του KMnO_4 (κύκλος αναγέννησης).

Η περιοδική αναγέννηση συνιστάται για παροχή νερού που απαιτεί την αφαίρεση του μαγγανίου, με ή χωρίς την παρουσία σιδήρου. Η διαδικασία της περιοδικής αναγέννησης λειτουργεί εξίσου καλά και για τον διαλυμένο και για τον αδιάλυτο σίδηρο, αν και περιορίζεται σε νερό με μια μέγιστη συνδυασμένη συγκέντρωση σιδήρου-μαγγανίου 10-15 mg/l. Στα πλεονεκτήματα της περιοδικής αναγέννησης περιλαμβάνονται οι μεγαλύτερες διαδρομές, χαμηλότερες πτώσεις πίεσης κατά τη λειτουργία και λιγότερα προϊόντα αποβλήτων από την αντίστροφη πλύση επειδή το μαγγάνιο αποτίθεται απ' ευθείας στους κόκκους.

Με τον όρο συνεχής αναγέννηση εννοούμε τη διαδικασία κατά την οποία γίνεται συνεχής προσθήκη οξειδωτικού μέσου (KMnO_4) κατά τη διάρκεια λειτουργίας του φίλτρου. Δηλαδή όσο διαρκεί η αναγέννηση (προσθήκη αναγεννητού), παράλληλα παράγεται και καθαρό-επεξεργασμένο νερό. Η λειτουργία του φίλτρου σταματά όταν παραστεί η ανάγκη για αντίστροφη πλύση (όριο πτώσης της πίεσης). Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με την περιοδική αναγέννηση δεν αναμένεται εξασθένηση της κλίνης.

Η διαδικασία συνεχούς αναγέννησης περιλαμβάνει **την συνεχή** εισαγωγή μιας προκαθορισμένης ποσότητας οξειδωτικού (η χλωρίωση συνιστάται) ή συνδυασμού οξειδωτικών (όπως το υπερμαγγανικό κάλιο και το χλώριο) στο ακατέργαστο νερό πριν την επαφή με την κλίνη διήθησης (είσοδος φίλτρου). Το υπερμαγγανικό κάλιο θα ολοκληρώσει την οξείδωση υπολειμμάτων σιδήρου και διαλυτού μαγγανίου, αλλά το διηθητικό μέσον πρέπει να παραμείνει σε μια μορφή συνεχούς αναγέννησης καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του φίλτρου. Αυτό επιτυγχάνεται με οπτικό έλεγχο για αμυδρή ρόδινη απόχρωση του νερού στην εισαγωγή του φίλτρου (μικρή περίσσεια οξειδωτικού) ή με την παρουσία χλωρίου στην εκροή αν χρησιμοποιείται και χλώριο μαζί με το υπερμαγγανικό κάλιο [6]. Συνήθως η προσθήκη του KMnO_4 ακολουθεί την προεπεξεργασία του νερού με αέρα ή χλωρίωση όπου και απαιτείται αρκετός χρόνος αντίδρασης.

Η μέθοδος συνεχούς αναγέννησης χρησιμοποιείται γενικά όταν υπερισχύει ο σίδηρος για συγκεντρώσεις πάνω από 15 mg/l ή και με παρουσία μικρών ποσοτήτων μαγγανίου. Κατά

συνέπεια δεν είναι εφαρμόσιμη για επεξεργασία νερού στην οποία η αφαίρεση του μαγγανίου είναι ο κύριος στόχος.

Η διαδικασία της αναγέννησης υπήρξε η σημαντικότερη αιτία περιορισμένης εφαρμογής της μεθόδου αυτής.

1.3. Διήθηση Birm (εφαρμογή καταλυτικής διήθησης)

Την τελευταία δεκαετία η εταιρεία Clark Corporation, η οποία εδρεύει στο Wisconsin, παρουσίασε ένα αποτελεσματικό και οικονομικό μέσο διήθησης (**Πίνακας 1**) με την εμπορική ονομασία **Birm** (Burgess Iron Removal Method) κατάλληλο για την απομάκρυνση σιδήρου και μαγγανίου, χωρίς να απαιτείται αναγέννηση της κλίνης με χημικά αντιδραστήρια [7,8].

Το υλικό Birm έχει κοκκώδη μορφή με χρώμα γκρι – μαύρο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως και τα άλλα διηθητικά υλικά σε φίλτρα πίεσης ή βαρύτητας. Συνήθως χρησιμοποιείται σε φίλτρα πίεσης (κλειστά φίλτρα).

Αποτελεί άριστο μέσο διήθησης το οποίο καθαρίζεται εύκολα με αντίστροφη πλύση (σχήματα 2 & 3). Η βασική διαφορά του με την κλασσική λειτουργία του αργιλοπυριτικού κόκκου είναι στο ότι δεν απαιτείται η προσθήκη οξειδωτικού μέσου.

Δρα ως ένας αδιάλυτος καταλύτης αυξάνοντας το ρυθμό αντίδρασης του διαλυμένου οξυγόνου με τις ενώσεις σιδήρου και μαγγανίου.

Η οξείδωση με οξυγόνο (διοχέτευση αέρα) είναι η πιο οικονομική και εύκολα εφαρμόσιμη μέθοδος από τις διαδικασίες οξείδωσης και επι πλέον δε ρυπαίνει το νερό με πρόσθετα χημικά. Δεν ήταν όμως αποτελεσματική ιδίως στην περίπτωση **μη καταλυτικής οξείδωσης** του μαγγανίου σε **pH= 8,6** σε αντίθεση με αυτήν του σιδήρου. Η εφαρμογή οξείδωσης, σε συνδυασμό με την **καταλυτική δράση των οξειδίων του μαγγανίου που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας**, αυξάνει την αποτελεσματικότητα αυτής. **Πρόκειται για ετερογενή αυτοκαταλυόμενη διαδικασία**, στην οποία το φίλτρο χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των αδιάλυτων μορφών του σιδήρου και μαγγανίου. Συγχρόνως το φίλτρο λειτουργεί και ως αντιδραστήρας που εξασφαλίζει καλή επαφή του υγρού με τον καταλύτη. Αυτή είναι και η βασική διαφορά της λειτουργίας του φίλτρου όταν χρησιμοποιείται μόνο για απομάκρυνση σιδήρου.

Αποτελεί άριστο μέσο διήθησης το οποίο καθαρίζεται εύκολα με αντίστροφη πλύση. **Το Birm δεν αλλοιώνεται κατά την απομάκρυνση του σιδήρου και του μαγγανίου και γι' αυτό πλεονεκτεί έναντι των άλλων μεθόδων απομάκρυνσης του σιδήρου.** Έχει μεγάλη διάρκεια ζωής με σχετικά μικρή απώλεια λόγω τριβών, εφαρμογή σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, εξαιρετικά υψηλή απόδοση στην απομάκρυνση του σιδήρου και του μαγγανίου χωρίς να απαιτούνται χημικά για αναγέννηση, παρά μόνο νερό για την αντίστροφη πλύση του.

Για αποτελεσματική απομάκρυνση μόνο σιδήρου με το Birm, το pH του ακατέργαστου νερού πρέπει να είναι μεγαλύτερο του 6,8.

Για απομάκρυνση μόνο μαγγανίου, το pH θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 8-9 για καλύτερα αποτελέσματα.

Εάν το νερό περιέχει και σίδηρο και μαγγάνιο, το pH θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 7,5-8,5. Υψηλότερο pH μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία κολλοειδούς τρισθενούς σιδήρου, ο οποίος απομακρύνεται δύσκολα με τη διήθηση.

Η περιεκτικότητα του νερού σε διαλυμένο οξυγόνο θα πρέπει να είναι τουλάχιστον το 15% του περιεχόμενου σιδήρου.

Η χλωρίωση μειώνει τη δράση του Birm. Υψηλές συγκεντρώσεις ενώσεων χλωρίου μπορεί να καταναλώσουν την καταλυτική επίστρωση.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά Birm

Πλεονεκτήματα

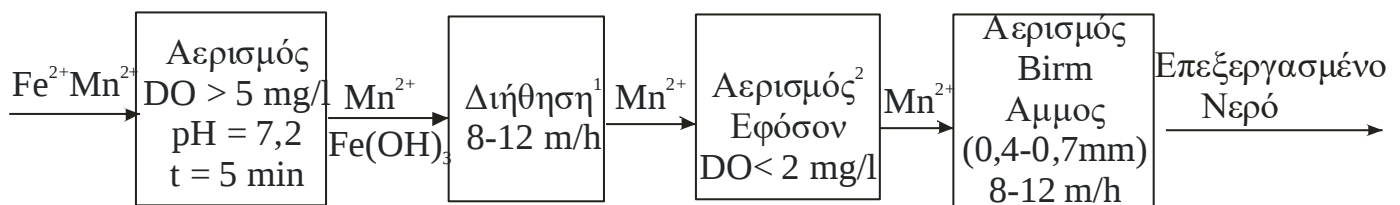
- Δεν απαιτούνται χημικά για αναγέννηση
- Εξαιρετικά υψηλή απόδοση
- Αμελητέο κόστος λειτουργίας
- Λειτουργία σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών

Φυσικές Ιδιότητες

- Χρώμα μαύρο
- Ειδικό βάρος κλίνης $700-800 \text{ kg/m}^3$
- Μέγεθος κόκκου $9 \times 35 \text{ mesh}$.
- Ειδικό βάρος κόκκου 2 gr/cm^3
- Πραγματικό μέγεθος $0,59 \text{ mm}$
- Συντελεστής ομοιομορφίας $1,96$

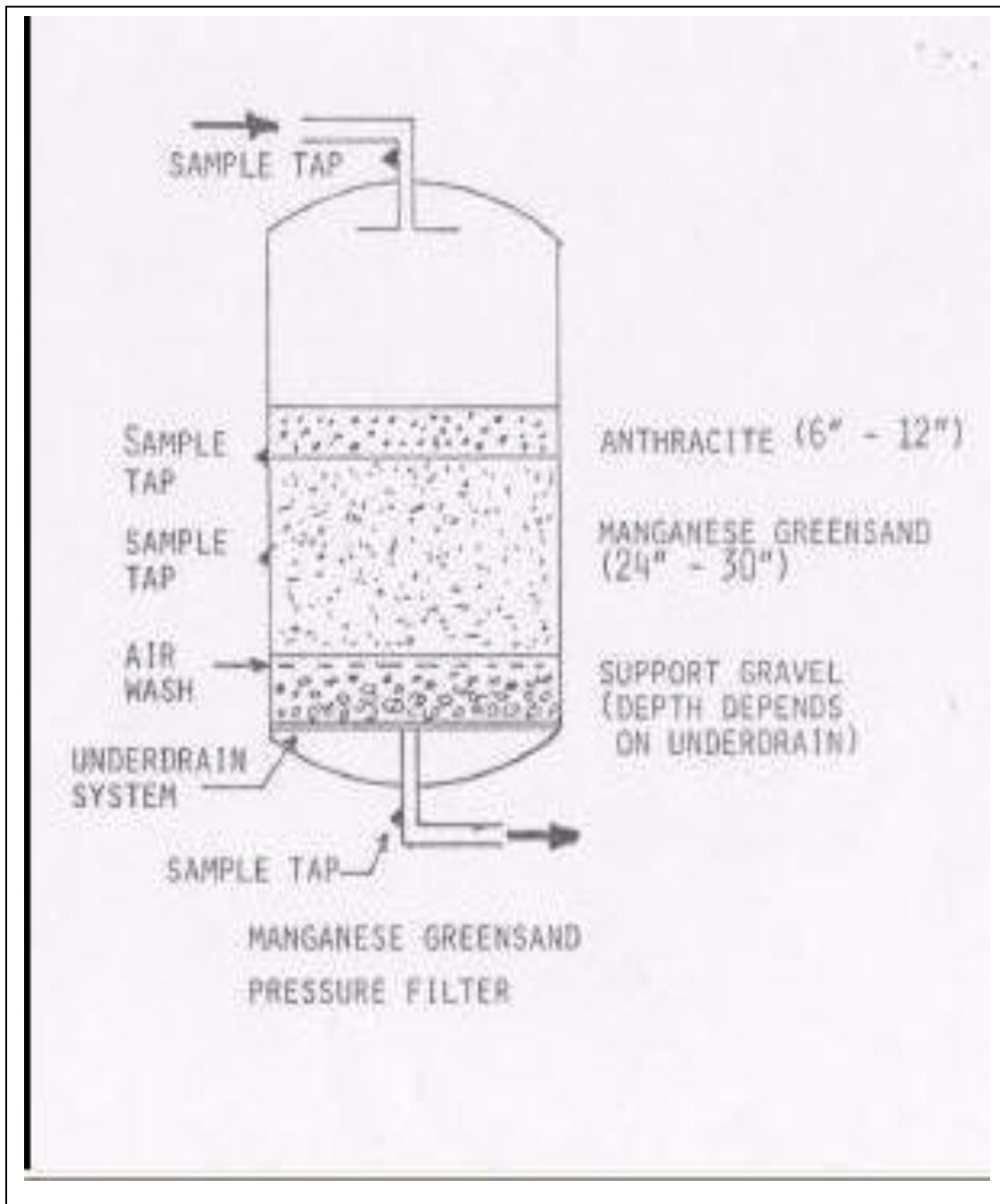
Συνθήκες Λειτουργίας

- Η αλκαλικότητα θα πρέπει να είναι διπλάσια του αθροίσματος των συγκεντρώσεων SO_4^- και Cl^-
- Περιοχή pH νερού $6,8-9$
- Η περιεκτικότητα σε διαλυμένο οξυγόνο θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με το 15% της περιεκτικότητας σε σίδηρο και μαγγάνιο
- Ύψος κλίνης $75-90 \text{ cm}$
- Ελεύθερο τμήμα $> 50\%$ του ύψους της κλίνης
- Ροή αντίστροφης πλύσης $25-30 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$
- Διόγκωση της κλίνης κατά την αντίστροφη έκπλυση $20-40\%$ του ύψους της κλίνης
- Ροή λειτουργίας $8,6-12,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ (ευνοϊκές τοπικές συνθήκες μπορεί να επιτρέψουν υψηλότερες ροές)
- Συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου $< 0.5 \text{ ppm}$
- Απομάκρυνση H_2S πριν από το φίλτρο Birm

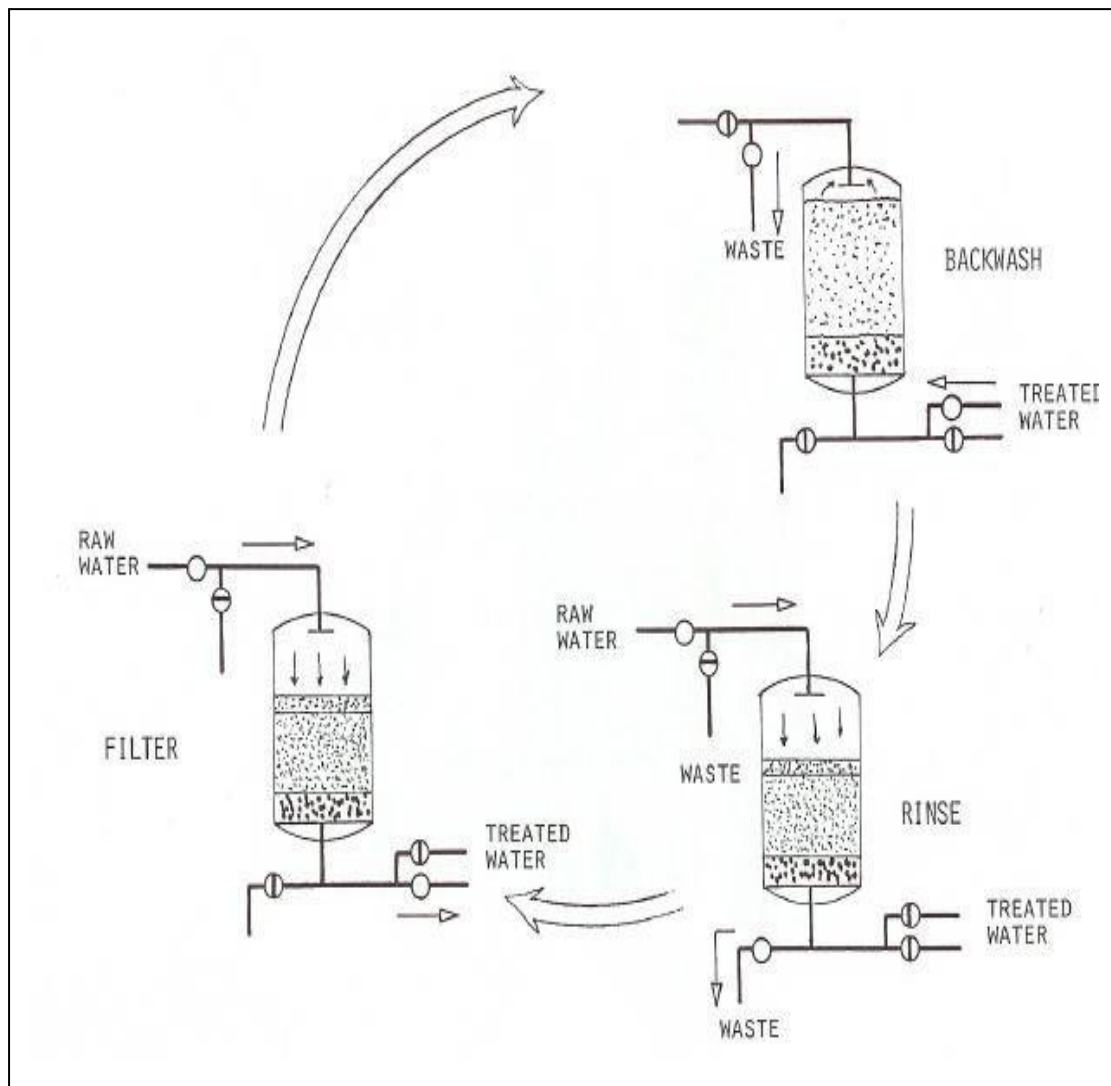


Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής απομάκρυνσης Fe^{2+} και Mn^{2+} με αέρισμό και διήθηση Birm.

Σχήμα 2. Φίλτρο πίεσης με διηθητικό μέσο αργιλοπιρυντικό κόκκο (άμμο, Birm κ.ά.)



Σχήμα 2. Κύκλος λειτουργίας φίλτρου πίεσης (εφαρμογή και στο Birm)



2. ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΤΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

2.1. Περιγραφή Πιλοτικής Εγκατάστασης εργαστηρίου

Η πιλοτική εγκατάσταση του εργαστηρίου διαθέτει ένα φίλτρο Birm για απομάκρυνση σιδήρου & μαγγανίου με τα εξής χαρακτηριστικά:

Φυσικές Ιδιότητες

- Χρώμα μαύρο
- Ειδικό βάρος κλίνης 700-800 kg/m³
- Μέγεθος κόκκου 9 x 35 mesh.
- Ειδικό βάρος κόκκου 2 gr/cm³
- Πραγματικό μέγεθος 0,59 mm
- Συντελεστής ομοιομορφίας 1,96

Συνθήκες Λειτουργίας

- Η αλκαλικότητα θα πρέπει να είναι διπλάσια του αθροίσματος των συγκεντρώσεων SO₄⁻ και Cl⁻
- Περιοχή pH νερού 6,8-9
- Η περιεκτικότητα σε διαλυμένο οξυγόνο θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με το 15% της περιεκτικότητας σε σίδηρο και μαγγάνιο
- Ύψος κλίνης 75-90 cm
- Ελεύθερο τμήμα > 50% του ύψους της κλίνης
- Ροή αντίστροφης πλύσης 25-30 m³/m²h
- Διόγκωση της κλίνης κατά την αντίστροφη έκπλυση 20-40% του ύψους της κλίνης
 - Ροή λειτουργίας 8,6-12,2 m³/m²h (ευνοϊκές τοπικές συνθήκες μπορεί να επιτρέψουν υψηλότερες ροές)
- Συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου < 0.5 ppm
- Απομάκρυνση H₂S πριν από το φίλτρο Birm

Ο υπολογισμός της παροχής σε m³/h γίνεται κάνοντας τις ανάλογες μετατροπές της ροής λειτουργίας m³/m²h, γνωρίζοντας την διατομή (m²) της στήλης, ως εξής:

- Η εγκατάσταση του εργαστηρίου έχει διάμετρο 100mm ⇒ Επιφάνεια = 0,0078 m²
- Η Ροή λειτουργίας δίνεται σε m³/m²h. Πολλαπλασιάζοντάς την με την επιφάνεια έχουμε μονάδες παροχής
- Άρα αν πάρουμε μία μέση ροή λειτουργίας = 8,6-12,2 m³/m²h ⇒ Παροχή = 9 m³/m²h × 0,0078 m² = 0,0702 m³/h = 70,2 L/h ≈ 70 L/h
- Αναλόγως υπολογίζουμε την ελάχιστη και μέγιστη παροχή

2.2. Νερό προς επεξεργασία

Στο φίλτρο **Birm** χρησιμοποιείται το ίδιο υδατικό διάλυμα προς επεξεργασία που χρησιμοποιείται και στην **κατιονική ρητίνη**. Πρόκειται για συνθετικό δείγμα, περιεκτικότητας 2 mg/L Fe και 5 mg/L Mn.

Το συνθετικό δείγμα παρασκευάστηκε από μίγμα:

-2,03 g MnSO₄·4H₂O σε 100 L διάλυμα

-0,9956 g FeSO₄·7H₂O σε 100 L διάλυμα

2.3. Εργαστηριακές μετρήσεις

1. Να τεθεί σε λειτουργία η εγκατάσταση
2. Να ληφθούν δείγματα από την είσοδο και την έξοδο του φίλτρου **Birm** για τη μέγιστη και ελάχιστη ροή σύμφωνα με τους πίνακες 1&2.
3. Να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων Σιδήρου και Μαγγανίου στην έξοδο του φίλτρου Birm
4. Να Συγκριθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ισχυρά κατιονικής ρητίνης και του φίλτρου Birm για τις δύο ροές
5. Να υπολογισθούν οι αποδόσεις αυτών και για τις δύο ροές, αν οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι: 2 mg/L Fe & 5 mg/L Mn

Σημείωση: Η παρουσίαση της εργαστηριακής άσκησης θα γίνει στο επόμενο εργαστήριο με τη μορφή γραπτής αναφοράς (Written Report), σύμφωνα με τις οδηγίες που σας παρέχονται στο παράρτημα II, σελίδα 111 των σημειώσεων.

3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. "Iron and Manganese Removal", National Drinking Water Clearinghouse Fact Sheet, Tech Brief NNE 1998
2. "Iron and Manganese Removal"
3. A.T. Lemley, J.J. Schwartz, L.P. Wagenet, "Iron and Manganese in Household Drinking Water", Fact Sheet 6, January 1999 (Updated November 2005)
4. "Introduction to Iron and Manganese Removal", Seskstchewen Environment, Environmental Protection Branch, EPB 223, 03/2003
5. Μανασσής Μήτρακας, "Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού", Εκδ. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2001
6. Lemley A., Schwartz J. J., Wagenet L., (1999), "Water treatment notes", Cornell Cooperative
7. Extension, N.Y. State College of Human Ecology, Fact Sheet 6.
8. Birm: www.clarkcorp.com.

ΦΥΛΛΟ ΑΣΚΗΣΗΣ 8
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Απομάκρυνση Σιδήρου - Μαγγανίου

Μέγιστη Ροή (επιλογή από τον πίνακα)			Τιμή:	
	Ιόντα	Συγκέντρωση mg/L		Απόδοση της Εγκατάστασης
		Αρχική	Μετρούμενη στην έξοδο	
Φίλτρο Birm	Fe	2		
	Mn	5		

Ελάχιστη Ροή (επιλογή από τον πίνακα)			Τιμή:	
	Ιόντα	Συγκέντρωση mg/L		Απόδοση της Εγκατάστασης
		Αρχική	Μετρούμενη στην έξοδο	
Φίλτρο Birm	Fe	2		
	Mn	5		

Να γίνει σύγκριση της απόδοσης του φίλτρου σε συνθήκες μέγιστης και ελάχιστης ροής, καθώς και των αποδόσεων της ισχυρά κατιονικής ρητίνης και του φίλτρου Birm στις παραπάνω συνθήκες ροής.

Σχόλια:.....

ΑΣΚΗΣΗ 9

ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΑΕΡΑ (DISOLVED AIR FLOTATION – DAF)

Επίδειξη Λειτουργίας Εγκατάστασης

