Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Ι – Χημικών Επιστημών

Διαχωρισμός αλάτων από την άλμη μονάδας αφαλάτωσης θαλάσσιου νερού

Διπλωματική εργασία

του

Άγγελου Πασιπουλαρίδη

Επιβλέπουσα καθηγήτρια

Αικατερίνη Χαραλάμπους

Αθήνα, 2018

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο διαχωρισμός των αλάτων που παράγονται με την επεξεργασία της άλμης από μονάδα αφαλάτωσης με το πιλοτικό σύστημα Sol-Brine. Θα διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες απομάκρυνσης ανθρακικών και θειικών αλάτων πριν από το σύστημα εξατμιστήρα, έτσι ώστε να αποφευχθούν οι επικαθήσεις στα επόμενα βήματα επεξεργασίας της άλμης.

Το σύστημα SOL-BRINE είναι ένα πιλοτικό σύστημα επεξεργασίας άλμης από μονάδα αφαλάτωσης, το οποίο είναι εγκαταστημένο στον Άγιο Φωκά στην Τήνο. Βασικός στόχος του έργου ήταν ο σχεδιασμός, η ανάπτυξη, η λειτουργία, η επίδειξη, η βελτιστοποίηση και η αξιολόγηση ενός ενεργειακά αυτόνομου πιλοτικού συστήματος με σκοπό την επεξεργασία της άλμης από μονάδες αφαλάτωσης, παράγοντας νερό υψηλής ποιότητας και στερεό άλας εμπορικής αξίας. Το σύστημα σχεδιάσθηκε να τροφοδοτείται με άλμη, από την αντίστροφη ώσμωση της υπάρχουσας μονάδας αφαλάτωσης.

Αρχικά αναφέρονται συνοπτικά οι αρχές λειτουργίας όλων των μεθόδων αφαλάτωσης. Γίνεται μια κατάταξη με βάση αυτές τις αρχές και αναλύονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη λειτουργία των εγκαταστάσεων. Οι κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που παρουσιάζονται στις μονάδες αφαλάτωσης προέρχονται κατά κύριο λόγο από την απόρριψη της παραγόμενης άλμης και από τη χρήση της ενέργειας.

Η άλμη αποτελεί το κύριο απόβλητο της διεργασίας της αφαλάτωσης. Η συγκέντρωση της ως προς τα διάφορα άλατα είναι πολλαπλάσια από αυτή του νερού τροφοδοσίας. Δίνονται συγκριτικά μεγέθη σύστασης της άλμης από διάφορες μονάδες που λειτουργούν στη Μεσόγειο, στην Ερυθρά θάλασσα και στον Περσικό κόλπο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι τεχνικές διάθεσης της άλμης. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι διάθεσης της άλμης, και η κάθε μία βρίσκει εφαρμογή ανάλογα με τη τοποθεσία εγκατάστασης της μονάδας αφαλάτωσης, την εφαρμοζόμενη τεχνική αφαλάτωσης καθώς και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του περιβάλλοντος χώρου.

Υπάρχει πληθώρα μεθόδων επεξεργασίας της άλμης πριν την τελική της διάθεση. Με την επεξεργασία επιτυγχάνεται αφενός η μείωση του όγκου της, αφετέρου υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης των αλάτων που περιέχει. Με επεξεργασία της άλμης, μπορεί επίσης να ανακτηθεί μεγάλο ποσοστό νερού που χωρίς αυτήν διατίθεται ανεκμετάλλευτο στον τελικό αποδέκτη.

Επιπλέον, παρουσιάζονται οι κύριοι συνδυασμοί μεθόδων για την καλύτερη δυνατή επεξεργασία της άλμης και της μέγιστης ανάκτησης των αλάτων που διαχωρίζονται. Οι διάφορες μέθοδοι θα πρέπει να αξιολογηθούν πριν από την τελική τους επιλογή, καθώς αυξάνουν αρκετά το κόστος συντήρησης και λειτουργίας της μονάδας αφαλάτωσης. Αξιοσημείωτο είναι ότι από όλες τις εναλλακτικές μεθόδους για το πρώτο στάδιο επεξεργασίας της άλμης η επιλογή της χημικής κατακρήμνισης για την καθίζηση και τον διαχωρισμό των αλάτων που δημιουργούν καθαλατώσεις αποτελεί προέχουσα επιλογή λόγω της απλότητας και της οικονομικότητας της μεθόδου. Δεδομένου ότι ο η άλμη έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα, αν δεν παρθούν μέτρα για την αντιμετώπιση της τάσης σχηματισμού καθαλατώσεων, η επεξεργασία της καθίσταται δύσκολη, ασύμφορη και προβληματική.

Σε υψηλές θερμοκρασίες τα άλατα κατακρημνίζονται και επικάθονται στις θερμαινόμενες επιφάνειες ως καθαλατώσεις. Οι βασικές καθαλατώσεις στους εξατμιστήρες είναι το ανθρακικό και το θειικό ασβέστιο. Το αποτέλεσμα της συσσώρευσης των καθαλατώσεων στους εξατμιστήρες είναι η μείωση της θερμικής απόδοσης του συστήματος. Ο σχηματισμός καθαλατώσεων, αυξάνει το λειτουργικό κόστος και προκαλεί συχνό σταμάτημα της μονάδας για καθαρισμό.

Στην παρούσα διπλωματική αναλύονται η φύση και οι μηχανισμοί των καθαλατώσεων, τα προβλήματα που παρουσιάζονται από την παρουσία τους και οι τρόποι πρόληψης και αντιμετώπισης των προβλημάτων που δημιουργούν.

Επίσης αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση στις μονάδες αφαλάτωσης, οι τεχνικές παρακολούθησης και πρόληψης των διαβρώσεων καθώς και οι τεχνικές μέτρησης επιδόσεων των αναστολέων διάβρωσης που χρησιμοποιούνται.

Με βάση τη χημική ανάλυση της άλμης που παράγεται από την αφαλάτωση της Τήνου και τις διαθέσιμες βέλτιστες τεχνοοικονομικά μεθόδους διαχωρισμού αλάτων από την άλμη, αιτιολογείται η επιλογή επεξεργασίας με ασβέστη και σόδα (Cold lime softening) έως η πλέον κατάλληλη. Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά και με βάση τη θεωρία της μεθόδου υπολογίζονται οι ποσότητες των αντιδραστηρίων, των πειραματικών διαδικασιών, των εργαστηριακών συνθηκών και συσκευών που απαιτούνται, προκειμένου να επιτευχθεί ο μέγιστος διαχωρισμός των αλάτων της άλμης και η μέγιστη προστασία από καθαλατώσεις και διαβρώσεις του κατάντη εξοπλισμού. Η εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου καταδεικνύει τις εντυπωσιακές μειώσεις στη συγκέντρωση των αλάτων που ευθύνονται για τη σημαντική σκληρότητα του νερού, επιτυγχάνοντας μείωση της έως 98%. Παράλληλα, διαπιστώθηκε η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης της τάξης του 13,5% της τροφοδοσίας.

Τέλος, παρατίθεται λίγη από την πλούσια βιβλιογραφία που υπάρχει σχετικά με το θέμα αυτό το οποίο φαίνεται να έχει απασχολήσει διεθνώς πολλούς ερευνητές και επιστήμονες.

Abstract

The subject of this diploma thesis is the separation of the salts produced by the processing of the brine from a desalination unit with the Sol-Brine pilot system. The best conditions for removing carbonates and sulphates prior to the evaporator system will be investigated, with target to avoid deposits in subsequent brine treatment units.

The SOL-BRINE system is a pilot brine treatment project from a desalination plant, which was established in Agios Fokas in Tinos Island. The main objective of the project was the design, development, operation, demonstration, optimization and evaluation of an energy autonomous pilot system for the treatment of brine by desalination plants, producing high quality water and commercially valuable solid salts. The system was designed to accept and treat the brine by the existing reverse osmosis desalination unit.

Initially, the principles of operation of all desalination methods are summarized. A classification based on these principles is given and the environmental impacts of desalination plant operation are analyzed. The main environmental impacts of desalination plants are mainly the rejection of the brine produced and the energy consumption.

Brine is the main waste of the desalination process. The concentration of the various salts is higher than that in the feed water. Comparative chemicals substances concentration of brine is given from various units operating in the Mediterranean Sea, the Red Sea and the Persian Gulf.

Also, the disposal techniques of brine are discussed. There are various methods used for disposal of the brine, and each one finds application depending on the location of the desalination plant, the desalination technique applied and the particular features of the surrounding area.

There are plenty of methods of processing brine before its final disposal. The treatment reduces on the one hand the brine volume on the other hand it is possible to recover the salts it contains. By processing the brine, a large amount of water can also be recovered without being disposed of to the final recipient.

Following, the main combinations of technics for the best brine treatment and the maximum recovery of the separated salts is presented. The various technics should be evaluated before their final selection, as the chosen method affects the maintenance and operating costs of the desalination plant. It is noteworthy that in almost all alternative methods the first stage of the brine treatment is a chemical process, for the precipitation and separation of salts which are responsible for scale formation. This confirms that the brine has a high polluting charge and without taking measures to deal with the tendency of scale formation, processing becomes difficult.

At high temperatures the salts precipitate and settle on the heated surfaces, phenomenon well-known as scaling. Responsible for scale formation into the evaporators are calcium carbonate, calcium sulfate and magnesium hydroxyl. The result of the accumulation of scaling in evaporators is the reduction of the thermal efficiency of the system. Scaling formation increases operating costs and causes frequent shut down of the unit for maintenance and cleaning.

This diploma thesis analyzes the nature and mechanisms of scaling, the problems that appear due to of scaling and the ways of predicting, preventing and troubleshooting of these problems.

It also analyzes the factors affecting the corrosion of the desalination units, corrosion monitoring and erosion prevention techniques as well as the performance measurement techniques of the corrosion inhibitors used.

Based on the chemical analysis of the brine produced by the desalination of Tinos island and the best available methods from financial and technical point of view for separating salts from the brine, the choice of Cold Lime Softening process seems to be the most appropriate. The method is described in detail and based on the theory of the method, the quantities of reagents required, the experimental procedures, the laboratory conditions and the devices required are calculated in order to achieve maximum separation of the salts of the brine and the maximum protection against scaling and corrosion of downstream equipment. The execution of this method evinces impressive reduction of salts concentration, which are responsible for the significant hardness of water succeeding a reduction up to 98%. Meanwhile, large amounts of sludge, 13,5% of the input, were arised.

Finally, some of the rich bibliography on this subject presented, which seems to have occupied internationally many researchers and scientists.

Περιεχόμενα

Περίληψη 3
Abstract 5
Σημειογραφία 12
1 Αφαλάτωση 13
1.1 Εισαγωγή 13
1.2 Τεχνικές αφαλάτωσης 14
1.2.1 Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis, RO) 14
1.2.2 Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED) 15
1.2.3 Πολυβάθμια εκτόνωση (Multiple Stage Flashing, MSF) 16
1.2.4 Πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED) 16
1.2.5 Εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC) 17
1.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις μονάδων αφαλάτωσης 18
2 Άλμη από μονάδες αφαλάτωσης 21
2.1 Σύσταση της άλμης 21
2.2 Τεχνικές διάθεσης της άλμης 27
2.2.1 Διάθεση στη θάλασσα 27
2.2.2 Διάθεση σε πηγάδια – γεωτρήσεις 27
2.2.3 Διάθεση σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων 28
2.2.4 Διάθεση σε λίμνες εξάτμισης 29
2.2.5 Διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής 29
2.2.6 Δευτερεύουσες μέθοδοι διάθεσης της άλμης 29
2.2.7 Διάθεση της άλμης μετά από επεξεργασία 30
2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας άλμης 30
2.3.1 Χημική αποσκλήρυνση και δευτερογενής αφαλάτωση 30
2.3.2 Αντίστροφη ώσμωση 31
2.3.3 Αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση 32
2.3.4 Υβριδική μέθοδος SPARRO 32
2.3.5 Απόσταξη μεμβρανών 33
2.3.6 Φυσική ώσμωση (Forward Osmosis, FO) 34
2.3.7 Στερεοποίηση και απομάκρυνση αλάτων (SAL-PROC) 35
2.3.8 Συμπυκνωτήρες άλμης 35
2.3.9 Κρυσταλλωτήρες 36
2.3.10 Λίμνες εξάτμισης 37

2.3.11 Συνδυασμός μεθόδων για την επεξεργασία άλμης 37
3 Τεχνολογία SOL-BRINE 41
3.1 Περιγραφή συστήματος SOL-BRINE 41
3.1.1 Εξατμιστήρας 41
3.1.2 Κρυσταλλωτήρας 42
3.1.3 Ξηραντήρας 42
4 Οι καθαλατώσεις στους εξατμιστήρες άλμης 44
4.1 Εισαγωγή 44
4.2 Μηχανισμοί και φύση καθαλατώσεων 45
4.2.1 Αλκαλικές καθαλατώσεις 45
4.2.2 Μη αλκαλικές καθαλατώσεις 46
4.2.3 Αποθέσεις σωματιδίων 46
4.2.4 Βιολογική ρύπανση (Biofouling) 46
4.2.5 Άλλες αποθέσεις 47
4.3 Η σχέση καθαλατώσεων – απόδοσης διεργασίας 47
4.4 Ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας για την επίδραση των καθαλατώσεων σε μονάδες MED 48
4.5 Δείκτες εκτίμησης – πρόβλεψης καθαλατώσεων - διαβρώσεων 53
4.5.1 Δείκτης Κορεσμού του Langelier (Langelier Saturation Index - LSI) 53
4.5.2 Δείκτης Σταθερότητας του Ryznar (Ryznar Stability Index - RSI) 54
4.5.3 Δείκτης Καθαλατώσεων του Puckorius (Puckorius Scaling Index - PSI) 54
4.5.4 Δείκτης διάβρωσης των Larson–Skold (Larson–Skold corrosive index, LSCI) . 54
4.6 Προβλήματα που παρουσιάζονται λόγω καθαλατώσεων 55
4.7 Τρόποι πρόληψης καθαλατώσεων 55
4.7.1 Τάσεις καθαλάτωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας 56
4.7.2 Επεξεργασία με οξύ 57
4.7.3 Επεξεργασία με πρόσθετα 58
4.7.4 Υβριδική επεξεργασία 60
4.8 Αντιμετώπιση προβλημάτων λόγω καθαλατώσεων 60
4.8.1 Τρόποι αντιμετώπισης καθαλατώσεων 60
4.8.2 Επεξεργασία με οξύ 61
5 Οι διαβρώσεις στους εξατμιστήρες άλμης 63
5.1 Εισαγωγή 63
5.2 Διάβρωση σε μονάδες αφαλάτωσης 63
5.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση στις μονάδες αφαλάτωσης 64
5.3.1 Περιβάλλον 64

5.3.2 Συνθήκες λειτουργίας 64
5.4 Στρατηγικές πρόληψης διαβρώσεων σε εγκαταστάσεις αφαλάτωσης..... 65
5.5 Μέτρηση επιδόσεων αντικαθαλωτικών και αντιδιαβρωτικών (Scale and corrosion inhibitors) 65
5.5.1 Τεχνικές μέτρησης επιδόσεων αντικαθαλωτικών και αντιδιαβρωτικών 65
5.6 Η ανάγκη παρακολούθησης της διάβρωσης 65
5.7 Τεχνικές παρακολούθησης διάβρωσης 66
5.8 Τεχνικές επιθεώρησης..... 67
5.9 Παρατηρήσεις 67
6 Διαχωρισμός ανθρακικών και θειικών αλάτων από την άλμη της R.O. Τήνου 68
6.1 Φυσικοχημικές παράμετροι νερού 68
6.1.1 Ενεργός οξύτητα (pH)..... 68
6.1.2 Αγωγιμότητα 68
6.1.3 Σκληρότητα..... 68
6.1.4 Αλκαλικότητα 69
6.1.5 Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)..... 69
6.2 Χημική ανάλυση των ρευμάτων του εξατμιστήρα SOL-BRINE 69
6.3 Επιλογή τεχνοοικονομικά βέλτιστης διαθέσιμης τεχνικής..... 72
7 Διαχωρισμός ανθρακικών και θειικών αλάτων με τη μέθοδο ασβέστη - σόδας 73
7.1 Τεχνικές διαχωρισμού με ασβέστη – σόδα..... 73
7.1.1 Εισαγωγή 73
7.1.2 Μέθοδος Cold lime softening..... 73
7.1.3 Μέθοδος Warm lime softening..... 75
7.1.4 Μέθοδος Hot process softening..... 75
7.1.5 Μείωση του πυριτίου..... 75
7.1.6 Μείωση άλλων παραμέτρων του νερού 76
7.1.7 Έλεγχος απόδοσης χημικής καταβύθισης..... 76
7.1.8 Συσσωματικά και κροκιδωτικά 77
7.1.9 Απαιτούμενος εξοπλισμός 77
7.1.10 Περιορισμοί του συστήματος 79
7.2 Μέθοδος lime – soda softening 79
7.2.1 Επιλογή της μεθόδου Cold lime softening 79
8 Πειραματικό μέρος..... 80
8.1 Πειραματικά πρωτόκολλα αναλύσεων..... 80
8.1.1 Εισαγωγή 80
8.1.2 Πλάνο εργαστηριακών αναλύσεων 80

8.1.3 Λίστα των πειραματικών μετρήσεων 81
8.1.4 Διεργασίες ανάμιξης και καθίζησης 82
8.1.5 Αναλυτική διαδικασία των Jar-Tests 83
8.2 Αναλύσεις άλμης 85
8.3 Θεωρητικοί υπολογισμοί δοσολογίας ασβέστη – σόδας 86
8.3.1 Υπολογισμός σκληρότητας ασβεστίου και μαγνησίου 86
8.3.2 Υπολογισμός ολικής σκληρότητας 86
8.3.3 Υπολογισμός ανθρακικής και μη ανθρακικής σκληρότητας 87
8.3.4 Υπολογισμός θεωρητικά απαιτούμενης δόση ασβέστη 87
8.3.5 Υπολογισμός θεωρητικά απαιτούμενης δόσης σόδας 88
8.3.6 Υπολογισμός δόση διοξειδίου του άνθρακα (επανανθράκωση) 89
8.4 Αναλύσεις ρευμάτων Cold lime softening 90
8.4.1 Ανάμιξη ασβέστη στο πρώτο στάδιο καθίζησης 90
8.4.2 Ανάμιξη σόδας στο δεύτερο στάδιο καθίζησης 95
8.4.3 Χρήση σόδας και καυστικής σόδας 101
8.5 Ισοζύγια μάζας για τις δύο μεθόδους 104
8.5.1 Μέθοδος με ασβέστη και σόδα 104
8.5.2 Μέθοδος με καυστική σόδα και σόδα 105
8.5.3 Σύγκριση κόστους χρήσης πρώτων υλών για τις 2 μεθόδους 105
9 Συμπεράσματα 106
9.5 Συμπεράσματα από τη χημική επεξεργασία άλμης με ασβέστη και σόδα 107
9.6 Συμπεράσματα από τη χημική επεξεργασία άλμης με καυστική σόδα και σόδα 107
10 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα 109
11 Βιβλιογραφία 110

Σημειογραφία

Παρουσιάζονται οι συντομογραφίες που εμφανίζονται στο κείμενο, για τη διευκόλυνση του αναγνώστη:

BC, Brine Concentrator	Συμπυκνωτήρας άλμης
ED, Electrodialysis	Ηλεκτροδιάλυση
EDR, Electrodialysis Reversal	Αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση
FO, Forward Osmosis	Φυσική ώσμωση
LSI, Langelier Saturation Index	Δείκτης κορεσμού Langelier
MD, Membrane Distillation	Απόσταξη μεμβρανών
MED, Multiple Effect Distillation	Μονάδα πολυβάθμιας εκτόνωσης
MSF, Multiple Stage Flashing	Μονάδα πολυβάθμιας εξάτμισης
NF, Nanofiltration	Νανοδιήθηση
RO, Reverse osmosis	Αντίστροφη ώσμωση
RSI, Ryznar Stability Index	Δείκτης κορεσμού του Ryznar
SAR, Sodium Absorption Ration	Ποσοστό προσρόφησης νατρίου
TDS, Total Dissolved Solids	Ολικά διαλυμένα στερεά
TSS, Total Suspended Solids	Ολικά αιωρούμενα στερεά
VC, Vapor Compression	Εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών
XLZR, Crystallizer	Κρυσταλλωτήρας
ZLD, Zero Liquid Discharge	Μηδενική απόρριψη αποβλήτων

1 Αφαλάτωση

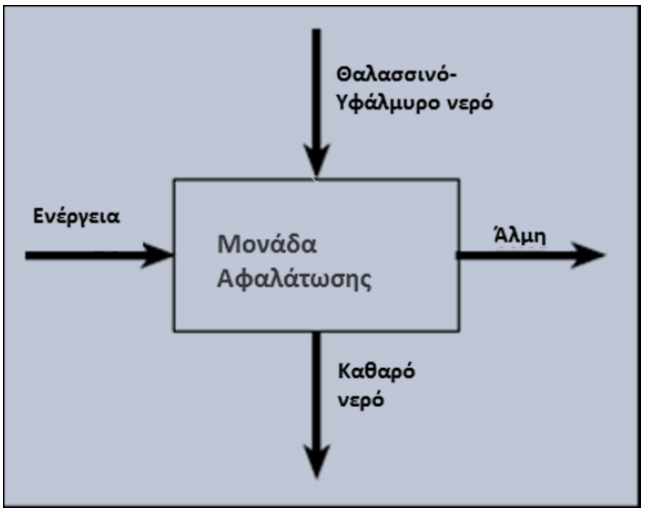
1.1 Εισαγωγή

Η αφαλάτωση είναι μία μέθοδος ανάκτησης πόσιμου νερού από θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό. Κατά τη διεργασία αυτή, παράγοντα δύο ρεύματα:

- Το ρεύμα του πόσιμου νερού
- Το ρεύμα της άλμης, το οποίο απορρίπτεται

Οι συμβατικές μέθοδοι αφαλάτωσης μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

- Η πρώτη βασίζεται στη χρήση των μεμβρανών (ο διαχωρισμός πραγματοποιείται σε μία μόνο φάση, την υγρή)
- Η δεύτερη βασίζεται στις θερμικές διεργασίες (στις οποίες περιλαμβάνεται αλλαγή φάσης).



Εικόνα 1.1 : Τυπικό διάγραμμα εισροών, εκροών μονάδας αφαλάτωσης[1]

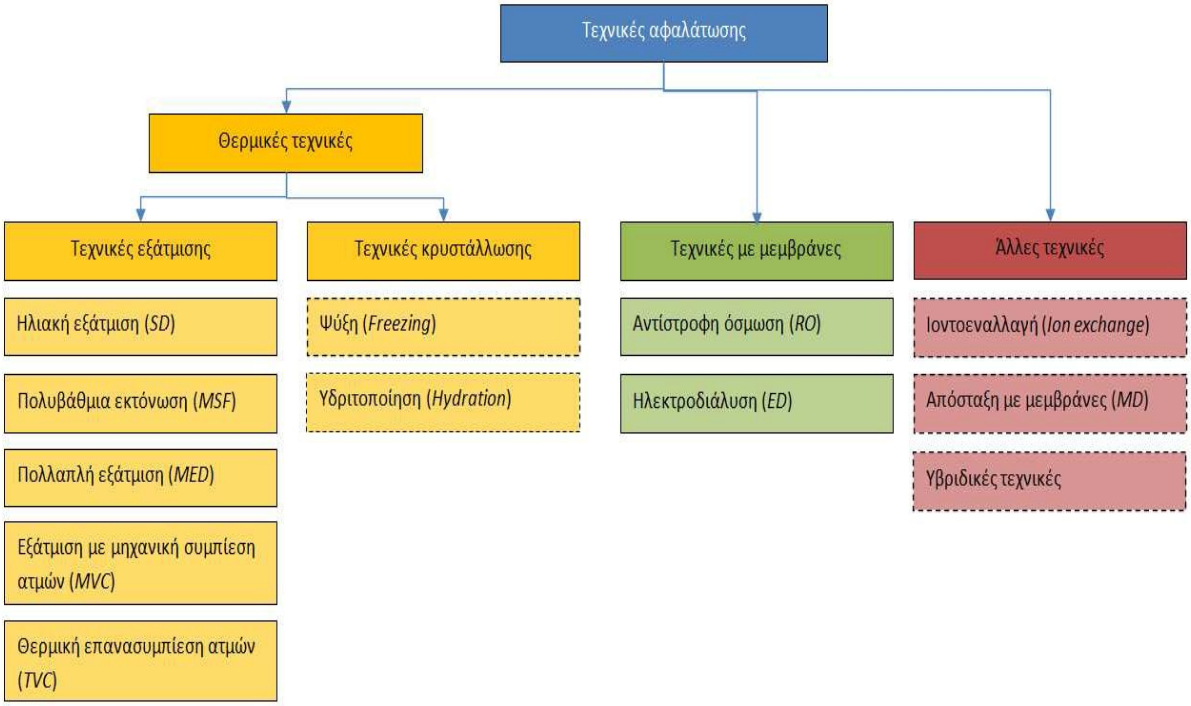
Οι μέθοδοι, όπου οι διεργασίες πραγματοποιούνται σε μία μόνο φάση, είναι η αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO) και η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED), οι οποίες χρησιμοποιούν μεμβράνες για την απομάκρυνση των αλάτων.

Στις θερμικές διεργασίες περιλαμβάνονται οι μέθοδοι της πολυβάθμιας εκτόνωσης (Multiple Stage Flashing, MSF), η πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED) και η εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC).

Υπάρχουν και επιπλέον μέθοδοι είτε σε πειραματικό στάδιο είτε έχουν κριθεί οικονομικά ασύμφορες όπως είναι η ιοντοανταλλαγή, το πάγωμα, η ηλιακή απόσταξη, η απόσταξη με μεμβράνες, η ηλιακή αεριοποίηση, τα νανόφιλτρα, κτλ.[2]

Οι θερμικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις πετρελαιοπαραγωγούς χώρες όπου οι ενεργειακοί πόροι υπάρχουν σε αφθονία, ενώ στις υπόλοιπες χώρες επικρατεί η μέθοδος της αντίστροφης ώσμωσης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται σχηματικά οι κύριες και οι δευτερεύουσες μέθοδοι αφαλάτωσης.

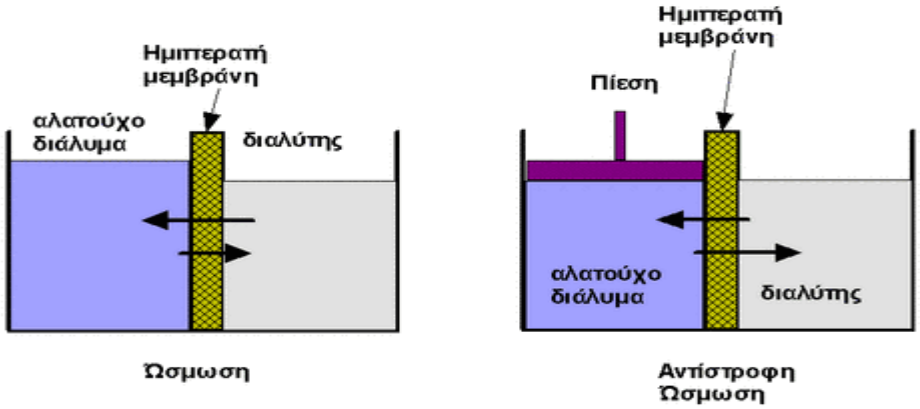


Σχήμα 1.1 : Τεχνικές αφαλάτωσης[3]

1.2 Τεχνικές αφαλάτωσης

1.2.1 Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis, RO)

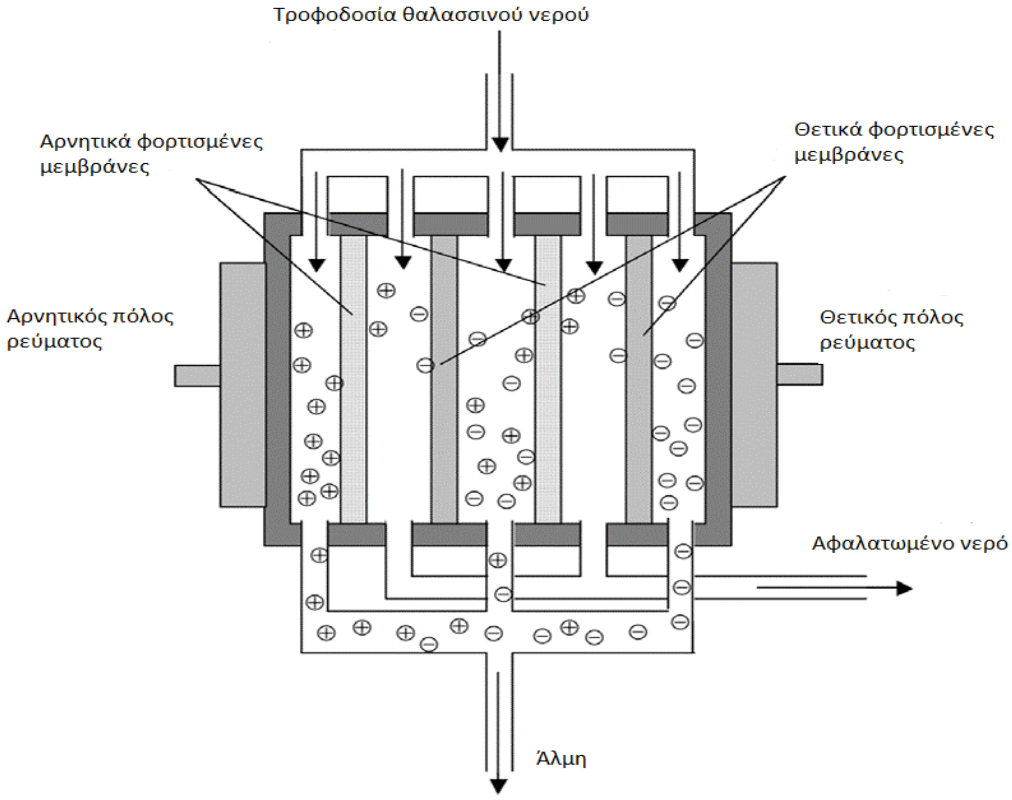
Η αντίστροφη ώσμωση είναι μία μέθοδος αντιστροφής της φυσικοχημικής διεργασίας που καλείται ώσμωση. Κατά τη διαδικασία χρησιμοποιούνται ειδικές ημιπερατές μεμβράνες, όπου αποτελούν το μέσο διαχωρισμού με σκοπό να απομακρυνθούν τα άλατα. Συγκεκριμένα, το αλμυρό νερό (αφού αρχικά προεπεξεργαστεί) συμπιέζεται προς την πλευρά της μεμβράνης. Το νερό που διέρχεται μέσω της μεμβράνης είναι σε υψηλό βαθμό απαλλαγμένο από άλατα, ενώ το παραμένον υγρό αυξάνει αντίστοιχα το περιεχόμενο του σε αυτά. Η εφαρμοζόμενη πίεση υπερβαίνει την ωσμωτική πίεση του διαλύματος εξαναγκάζοντας τη διέλευση του μέσω της ημιπερατής μεμβράνης.



Εικόνα 1.2.1 : Το φαινόμενο της ώσμωσης[4]

1.2.2 Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

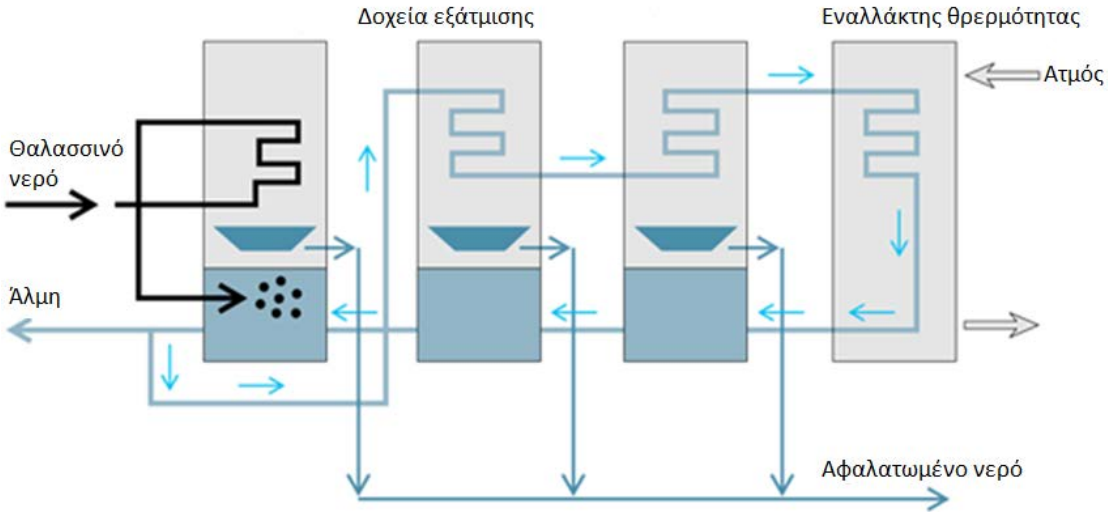
Η ηλεκτροδιάλυση είναι μία ηλεκτροχημική μέθοδος διαχωρισμού στην οποία τα ιόντα μεταφέρονται μέσα από μεμβράνες, από την πλευρά όπου το διάλυμα έχει την μικρότερη συγκέντρωση ιόντων σε αυτή με την μεγαλύτερη συγκέντρωση, με την εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος. Το νερό τροφοδοσίας περνάει εναλλάξ ανάμεσα από μεμβράνες θετικά και αρνητικά φορτισμένες. Τα ιόντα προσκολλώνται στις μεμβράνες και με αυτό το τρόπο δίνεται το γλυκό νερό απαλλαγμένο από άλατα.



Εικόνα 1.2.2 : Σχηματική απεικόνιση μονάδας ηλεκτροδιάλυσης[5]

1.2.3 Πολυβάθμια εκτόνωση (Multiple Stage Flashing, MSF)

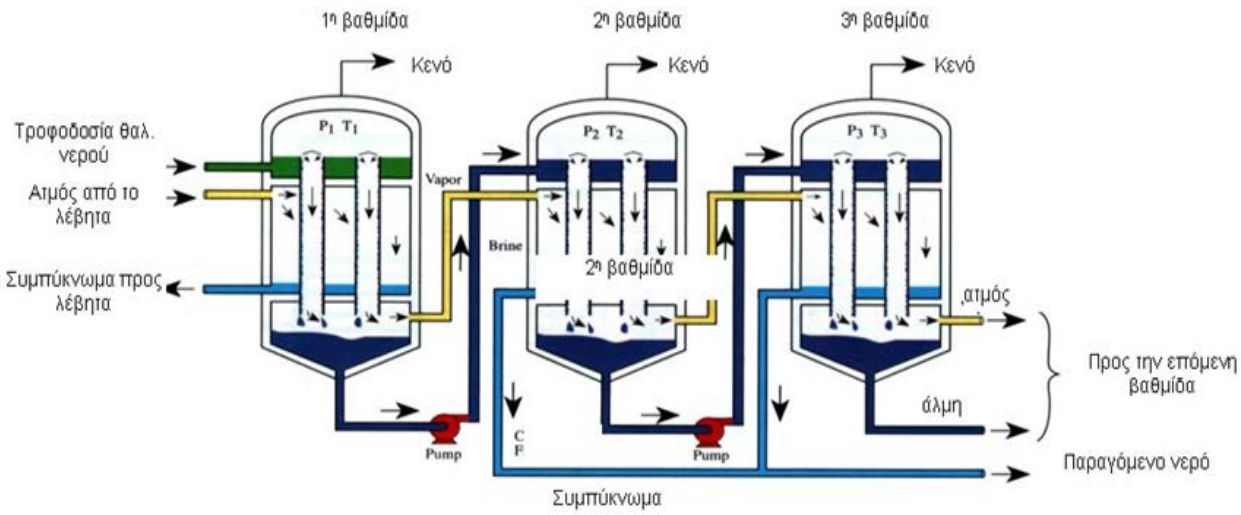
Στην πολυβάθμια εκτόνωση, μία ποσότητα θαλασσινού νερού θερμαίνεται υπό ορισμένη πίεση, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτή του σημείου βρασμού του και στην συνέχεια, εισάγεται σε ένα θάλαμο ο οποίος βρίσκεται σε χαμηλότερη πίεση από αυτή του διαλύματος, με αποτέλεσμα να προκαλείται ο απότομος βρασμός του. Σε όλη την μάζα του υγρού σχηματίζονται στιγμιαία φυσαλίδες και το νερό εξατμίζεται μέχρι του σημείου όπου επέρχεται ισορροπία του διαλύματος με τους σχηματιζόμενους ατμούς. Ο εκρηκτικός αυτός βρασμός με τον σχηματισμό ατμών έχει σαν αποτέλεσμα την ψύξη του διαλύματος. Για να είναι δυνατή μία νέα εκρηκτική εξάτμιση στην επόμενη βαθμίδα πρέπει η πίεση στο θάλαμο να είναι χαμηλότερη από αυτή που αντιστοιχεί στο σημείο βρασμού του διαλύματος στην προηγούμενη βαθμίδα.[1]



Εικόνα 1.2.3 : Πολυβάθμια εκτόνωση[6]

1.2.4 Πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED)

Το σύστημα αποτελείται από πολλούς εξατμιστήρες στην σειρά, ώστε να επιτυγχάνεται η καλύτερη εκμετάλλευση της θερμότητας του όλου συστήματος.



Εικόνα 1.2.3 : Σχηματική απεικόνιση της πολυβάθμιας εξάτμισης[7]

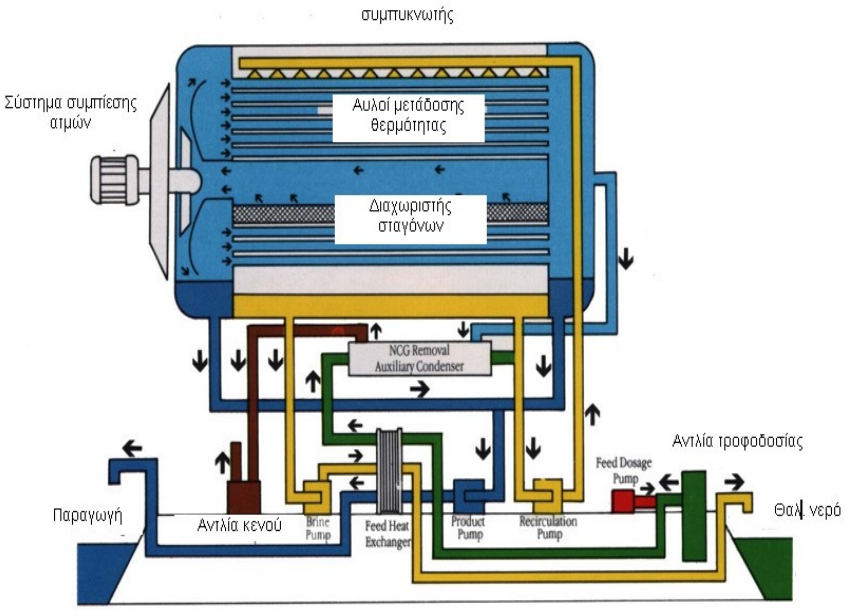
Ο ατμός θέρμανσης εισάγεται μόνο στην πρώτη βαθμίδα, όπου θερμαίνει το αλμυρό νερό μέχρι την θερμοκρασία βρασμού. Οι ατμοί που σχηματίζονται χρησιμοποιούνται ως ατμός θέρμανσης στην δεύτερη βαθμίδα, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη πίεση από την πρώτη ώστε το διάλυμα να βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία κτλ.[2]

1.2.5 Εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC)

Με αυτή τη μέθοδο, το νερό της θάλασσας ψεκάζεται πάνω στους θερμαινόμενους με ατμό σωλήνες της διάταξης, το οποίο θερμαίνεται και εξατμίζεται σε ελαττωμένη πίεση. Ο συμπιεστής συλλέγει τους ατμούς του καθαρού νερού, οι οποίοι συμπυκνώνονται και λαμβάνονται ως προϊόν.

Η επιλογή μεθόδου αφαλάτωσης, βασίζεται σε ένα συνδυασμό παραγόντων, όπως η ποιότητα του θαλασσινού ή του υφάλμυρου νερού τροφοδοσίας, η απαιτούμενη ποιότητα του παραγόμενου νερού, το μέγεθος της μονάδας, το κόστος της ηλεκτρικής ή της θερμικής ενέργειας, τα χαρακτηριστικά του χερσαίου και θαλάσσιου περιβάλλοντα χώρου, οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί, κτλ.[2]

Αυτές οι εγκαταστάσεις αφαλάτωσης έχουν υψηλές απαιτήσεις σε θερμική, ηλεκτρική και μηχανική ενέργεια. Πέρα από τη χρήση του δικτύου παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, υπάρχουν αρκετοί συνδυασμοί των τεχνολογιών αφαλάτωσης και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Αυτές μπορεί να επιφέρουν ενεργειακή αυτονομία (σε μικρής δυναμικότητας εγκαταστάσεις) ή να αποτελέσουν μία συμπληρωματική πηγή ενέργειας.



Εικόνα 1.2.5 : Απεικόνιση του συστήματος της εξάτμισης με επανασυμπίεση ατμών[8]

1.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις μονάδων αφαλάτωσης

Οι κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που παρουσιάζονται στις μονάδες αφαλάτωσης προέρχονται κατά κύριο λόγο από την απόρριψη της παραγόμενης άλμης και από τη χρήση της ενέργειας.

Εικόνα 1.3 : Οι κύριες επιπτώσεις των μονάδων αφαλάτωσης

Οι περισσότερες επιπτώσεις εστιάζονται σε αυτούς τους πέντε τομείς και μπορούν να περιοριστούν με κατάλληλες μεθόδους πρόληψης. Στη συνέχεια αναλύονται συνοπτικά οι κύριες επιπτώσεις της χρήσης των μονάδων αφαλάτωσης.

- Η τοποθεσία, όπου λειτουργεί η μονάδα, ενδέχεται να υποβαθμιστεί είτε από πιθανή διαρροή, είτε από την εντατική χρήση των πηγών της (νερό, ενέργεια).
- Πιθανές διαρροές των σωληνώσεων μπορούν να επιμολύνουν τον υδροφόρο ορίζοντα. Επιπλέον εάν ο τρόπος διάθεσης της άλμης έχει επιλεγεί να είναι σε κάποιο πηγάδι (beach well), αυτός μπορεί να οδηγήσει τη μετατροπή του νερού του υδροφόρου ορίζοντα σε αλμυρό οδηγώντας επίσης σε αρνητικές συνέπειες.
- Οι ενεργειακές απαιτήσεις των μονάδων αφαλάτωσης είναι αρκετά υψηλές. Ανάλογα με τη τοποθεσία της μονάδας, καθώς και τη μέθοδο αφαλάτωσης που χρησιμοποιείται η συνολική απαίτηση σε ενέργεια μεταβάλλεται. Η χρήση καυσίμων για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας, οδηγεί στην δημιουργία αέριων ρύπων που μολύνουν το αέριο περιβάλλον ενισχύοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- Η ηχορύπανση σε αυτές τις μονάδες που χρησιμοποιούν αντλίες υψηλής πίεσης είναι αρκετά μεγάλη. Είναι αναγκαίο ο χώρος εγκατάστασης να είναι μακριά από ευαίσθητες περιοχές (πόλεις, τουριστικά θέρετρα και αρχαιολογικούς χώρους)
- Οι επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον από τη διάθεση του συμπυκνώματος της άλμης σε αυτό, είναι σημαντικότερες από τις προαναφερθείσες και αυτές είναι:

Αύξηση της θερμοκρασίας του υδάτινου αποδέκτη 3-4 ^{o}C για αντίστροφη όσμωση και 10-15 ^{o}C για πολυβάθμια εξάμτιση
Μείωση του διαλυμένου οξυγόνου και διακύμανση της αλατότητας του νερού
Ευτροφισμός λόγω της υψηλής συγκέντρωσης νιτρικών και φωσφορικών
Διατάραξη των θαλάσσιων οικοσυστημάτων
Αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων στο νερό
Θνησιμότητα θαλάσσιων οργανισμών, τόσο της χλωρίδας όσο και της πανίδας
Χημική ρύπανση (λόγω της χρήσης διάφορων χημικών - αντιδραστηρίων κατά την προεπεξεργασία του εισερχόμενου νερού)

Πίνακας 1.3 : Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απόρριψη της άλμης στα θαλάσσια οικοσυστήματα[9]

Είναι προφανές ότι πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη οι επιπτώσεις από τη λειτουργία των μονάδων αφαλάτωσης και να εφαρμοσθούν οι αποδοτικότερες τεχνοοικονομικές μέθοδοι για το σχεδιασμό, τη κατασκευή και τη λειτουργία αυτών των μονάδων. Η λειτουργίας τους πρέπει να είναι εναρμονισμένη με την κείμενη νομοθεσία για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στον αντίστοιχο αποδέκτη (χερσαία ή θαλάσσια απόρριψη).

2 Άλμη από μονάδες αφαλάτωσης

2.1 Σύσταση της άλμης

Η άλμη αποτελεί το απόβλητο της διεργασίας της αφαλάτωσης. Η συγκέντρωση της, τόσο ως προς τα διάφορα άλατα, όσο και ως προς τις διάφορες χημικές ουσίες, είναι σχεδόν της διπλάσιας τάξης μεγέθους (ή ακόμα και αρκετά μεγαλύτερη) από την αντίστοιχη του νερού τροφοδοσίας. Επιπλέον, τα χημικά που χρησιμοποιούνται κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας του νερού τροφοδοσίας (όπως διάφορα χημικά που χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση του pH, την αποχλωρίωση του νερού, χημικά για τη συντήρηση των μονάδων της εγκατάστασης, κ.α.) επηρεάζουν τη σύσταση της παραγόμενης άλμης, οδηγώντας σε πιθανή υποβάθμιση του θαλάσσιου και υδροφόρου ορίζοντα, όπως αναφέρθηκε.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν μερικές βιβλιογραφικές μελέτες, στοχεύοντας να παρουσιαστούν συγκεντρωτικά οι αλλαγές των συγκεντρώσεων στην άλμη για τις κύριες χημικές ουσίες.

Στις πίνακες που παρουσιάζονται αναφέρονται τιμές συγκεντρώσεων χημικών ουσιών από μονάδες αφαλάτωσης που χρησιμοποιούν είτε τεχνικές μεμβρανών (RO) ή θερμικές διεργασίες αφαλάτωσης (MSF και MED), στις οποίες συγκρίνονται τα ρεύματα τροφοδοσίας αυτών με τα αντίστοιχα της Τήνου. Παρατηρείται ότι στο συμπύκνωμα οι τιμές είναι από δύο έως 5 φορές μεγαλύτερες σε σχέση με το εισερχόμενο νερό.

Στον πρώτο πίνακα (Πίνακας 2.1.Α) παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του εισερχόμενου ρεύματος (θαλάσσιου νερού) για τις διάφορες μονάδες αφαλάτωσης που λειτουργούν στο Ομάν.

Ο δεύτερος πίνακας (Πίνακας 2.1.Β) εκτός από τα χαρακτηριστικά του εισερχόμενου ρεύματος παρουσιάζει επιπροσθέτως και αυτά της άλμης. Με βάση τον πίνακα μπορούν να συγκριθούν το αρχικό ρεύμα με το συμπυκνωμένο.

Τέλος, παρουσιάζονται (Πίνακας 2.1.Γ) τα χαρακτηριστικά της άλμης που παράγονται από μονάδες, που λειτουργούν σε διάφορες περιοχές της Μεσογείου και της Ερυθράς θάλασσας.

Πίνακας 2.1.Α

Παράμετροι θαλασσινού νερού που τροφοδοτεί μονάδες αφαλάτωσης

στο Ομάν σε σύγκριση με αυτό της Τήνου[10]

Παράμετρος	**Τήνος**	Adam	Haima	Esherjah	Sowqrah	Hitam	Madrakah	Zahar	Assadanat	AbuMudhaibi	Safah
Ασβέστιο (mg/L)	**549**	417	1020	841	625	665	611	612	923	962	463
Μαγνήσιο (mg/L)	**1.385**	280	406	1.900	1.830	448	1.980	315	413	448	260
Νάτριο (mg/L)	**12.400**	1.670	5.250	14.800	14.600	4.250	15.300	1.980	2.780	4.630	4.889
Κάλιο (mg/L)	**535**	43,1	174,0	631,0	668,0	145,0	685,0	95,4	81,5	101	—
Στρόντιο (mg/L)		13,1	23,9	18,3	12,4	15,3	11,4	16,3	28,2	26,9	—
pH		5,56	3,07	6,94	7,94	7,66	7,07	7,32	7,21	6,03	8,1
Διττανθρακικά (mg/L)		37	—	221,0	—	173	125	859	464	205	300
Χλωριούχα (mg/L)	**24.500**	1.964	9.090	24.062	—	8.118	24.802	4.367	4.532	77.335	5.520
Θειικά (mg/L)	**3.225**	4.336	3.881	6.139	4.824	2.466	3.846	1.143	1.552	3.296	4.625
Νιτρικά (mg/L)		5,2	—	5,50	—	46,7	6,1	24,2	7,2	56,4	—
Αγωγιμότητα (mS/cm)		9.870	28.000	61.100	60.500	21.400	61.220	12.230	16.800	23.400	24.400
S.A.R (meq/L)		15,51	—	64,65	—	30,5	67,68	16,21	19,12	30,92	—
Δείκτης Langelier (meq/L)		1,86	—	0,63	—	1,14	0,32	1,47	1,24	-0,33	—
Δείκτης Ryzner (meq/L)		9,27	—	5,68	—	5,37	6,43	4,38	4,73	6,68	—
TDS (mg/L)	**42.508**	8.747	—	48.510	—	16.142	47.305	8.990	10.553	16.960	16.200
Ολικά ιόντα (mg/L)		8.765	—	48.618	—	16.227	47.367	9.412	10.781	17.061	—

Ολική αλκαλικότητα (mg/L)		30	—	181	203	142	102	704	380	168	—
Ολική σκληρότητα (mg/L)	**7.048**	2.211	—	9.951	—	3.526	9.698	2.846	4.041	4.281	2.225
Συγκέντρωση βαρεών μετάλλων											
Μαγγάνιο (mg/L)		0,07	<0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	—
Χαλκός (mg/L)		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	—
Σίδηρος (mg/L)		0,06	0,14	0,43	0,41	0,10	0,43	<0,05	0,06	0,12	0,03
Ψευδάργυρος (mg/L)		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	—
Χρώμιο (mg/L)		<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	—

Πίνακας 2.1.Β

Παράμετροι θαλασσινού νερού και παραγόμενης άλμης μονάδων αφαλάτωσης

των Ηνωμένων Αραβικών Εμιράτων σε σύγκριση με αυτό της Τήνου[10]

Παράμετρος	**Τήνος**		Qidfal		Qidfa II		Kalba		Jabal al-Dhana		Hamriya		Umm Al-Qwain	
	Νερό	**Άλμη**	Νερό	Άλμη	Νερό	Άλμη	Νερό	Άλμη	Νερό	Άλμη	Νερό	Άλμη	Νερό	Άλμη
Ασβέστιο (mg/L)	**549**	**929**	464	617	533	730	446	1180	636	760	48	173	49	202
Μαγνήσιο (mg/L)	**1.385**	**2.419**	1.640	2.150	1.620	2.240	245	644	2.140	2.660	85	311	110	510
Νάτριο (mg/L)	**12.400**	**18.124**	11.900	15.100	12.200	15.800	536	1.170	14.200	17.700	498	1930	775	3190
Κάλιο (mg/L)	**535**	**970**	574	767	581	805	11	34	661	950	13,2	50,7	19,4	84,5
Στρόντιο (mg/L)			4,56	7,19	7,29	11,50	5,05	10,70	10,00	10,40	3,73	14,20	4,96	21,10
Διοξείδιο του πυριτίου			1,07	1,07	15,04	19,94	32,30	82,79	1,07	1,07	41,82	133,71	37,01	164,09
Πυρίτιο (mg/L)			<0,5	<0,5	7,03	9,32	15,10	38,70	<0,50	<0,50	19,50	62,50	17,30	76,70
Ολικά κατιόντα (meq/L)			690,44	884,18	705,47	928,65	66,02	163,65	842,45	1051,07	31,39	119,4	45,71	192,98
pH		**7,67**	7,87	6,76	7,06	6,97	7,48	7,59	7,83	6,38	7,31	7,66	7,80	7,54
Ανθρακικά (mg/L)			136	117	100	125	133	347	138	117	216	753	275	656
Χλωριούχα (mg/L)	**24.500**	**36.000**	23.149	30.540	23.484	32.004	2.103	5.413	27.098	34.839	779	2.933	1.182	4.108
Θειικά (mg/L)	**3.225**	**5.500**	2.787	3.931	3.181	4.500	265	756	3.121	4.602	407	1.537	562	2.444
Νιτρικά (mg/L)		**0,9**	<2,2	3,0	3,3	3,1	20,5	47,2	2,5	3,4	4,8	15,9	7,7	27,4
Φθοριούχα (mg/L)			1,5	2,1	0,6	0,9	<0,1	<0,1	1,8	2,3	0,2	1,3	0,4	1,6

Ολικά ανιόντα (meq/L)			71.340	94.546	73.043	99.867	6.736	17.490	83.181	108.073	3.408	12.741	4.970	17.805
Αγωγιμότητα (mS/cm)		**88,1**	55,7	73,3	56,13	78	61,9	15,1	65,9	81,1	33	10,85	46,80	14,96
Ιοντικό ισοζύγιο (meq/L)			-1,64	-3,35	-1,74	-3,63	-1,01	-3,32	0,64	-1,39	-4,12	-3,21	-4,18	4,02
S.A.R. (meq/L)			58,22	64,45	59,35	65,42	5,06	6,80	60,59	67,95	10,00	20,30	14,06	27,20
Δείκτης Langelier (meq/L)			1,10	0,01	0,15	0,30	0,62	1,56	1,20	-0,28	-0,19	1,26	0,40	1,04
Δείκτης Ryzner (meq/L)			5,67	6,73	6,76	6,37	6,29	4,47	5,43	6,93	7,69	5,14	7,00	5,46
TDS (mg/L)	**42.508**	**67.290**	40.592	53.177	41.661	56.158	3.700	9.432	47.941	61.587	1.949	7.350	2.851	10.923
Ολικά ιόντα (mg/L)			40.658	53.235	41.710	56.220	3.765	9.602	48.009	61.645	2.055	7.719	2.986	11.245
Ολική αλκαλικότητα (mg/L)		**225**	111	96	82	102	109	285	113	96	177	617	226	538
Ολική σκληρότητα (mg/L)	**7.048**	**12.237**	7.922	10.409	8.015	11.067	2.130	5.615	10.418	12.871	474	1.730	581	2.630
Βαρέα Μέταλλα:														
Μαγγάνιο (mg/L)			<0,05	0,06	0,06	0,07	<0,05	<0,05	0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Σίδηρος			0,22	0,33	0,22	0,35	<0,05	0,08	0,27	0,37	0,05	0,05	0,08	<0,05
Χαλκός (mg/L)			<0,5	<0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ψευδάργυρος (mg/L)			<0,5	<0,5	< 0,05	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Χρώμιο (mg/L)			<0,5	<0,5	<0,5	<0,05	<0,05	0,06	<0,05	<0,05	0,23	<0,05	0,26	0,12

Πίνακας 2.1.Γ

Χαρακτηριστικά παραγόμενων άλμεων από διάφορες μονάδες αφαλάτωσης[11]

Παράμετρος	**Εγκατάσταση Τήνου**	Εγκαταστάσεις στη Μεσόγειο	Εγκαταστάσεις στην Ερυθρά Θάλασσα
Ασβέστιο (mg/l)	**929**	800	690
Μαγνήσιο (mg/l)	**2.419**	1.920	2.600
Νάτριο (mg/l)	**18.124**	19.000	24.000
Χλωριούχα (mg/l)	**36.000**	35.000	40.000
Θειικά (mg/l)	**5.500**	4.890	5400
Κάλιο (mg/l)	**970**	600	800
CO_2 (mg/l)		25	43
Όξινα ανθρακικά (mg/l)		190	146
Ολική αλκαλικότητα	**225**	210	190
TDS, (mg/l)	**67.290**	62.640	73.870
Αγωγιμότητα (mS/cm)	**88,1**	84	108,7
pH	**7,67**	7,48	7,87

2.2 Τεχνικές διάθεσης της άλμης

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι διάθεσης της άλμης, η κάθε μία βρίσκει εφαρμογή ανάλογα με τη τοποθεσία εγκατάστασης της μονάδας αφαλάτωσης, την εφαρμοζόμενη τεχνική αφαλάτωσης καθώς και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του περιβάλλοντος χώρου.

Οι κύριες μέθοδοι διάθεσης είναι οι εξής:

- Στη θάλασσα
- Σε πηγάδια – γεωτρήσεις
- Σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων
- Σε λίμνες εξάτμισης
- Σε χώρους υγειονομικής ταφής
- Δευτερεύουσες μέθοδοι (για άρδευση, σε λεκάνες διήθησης, σε ιχθυοκαλλιέργειες)
- Διάθεση της άλμης μετά από επεξεργασία

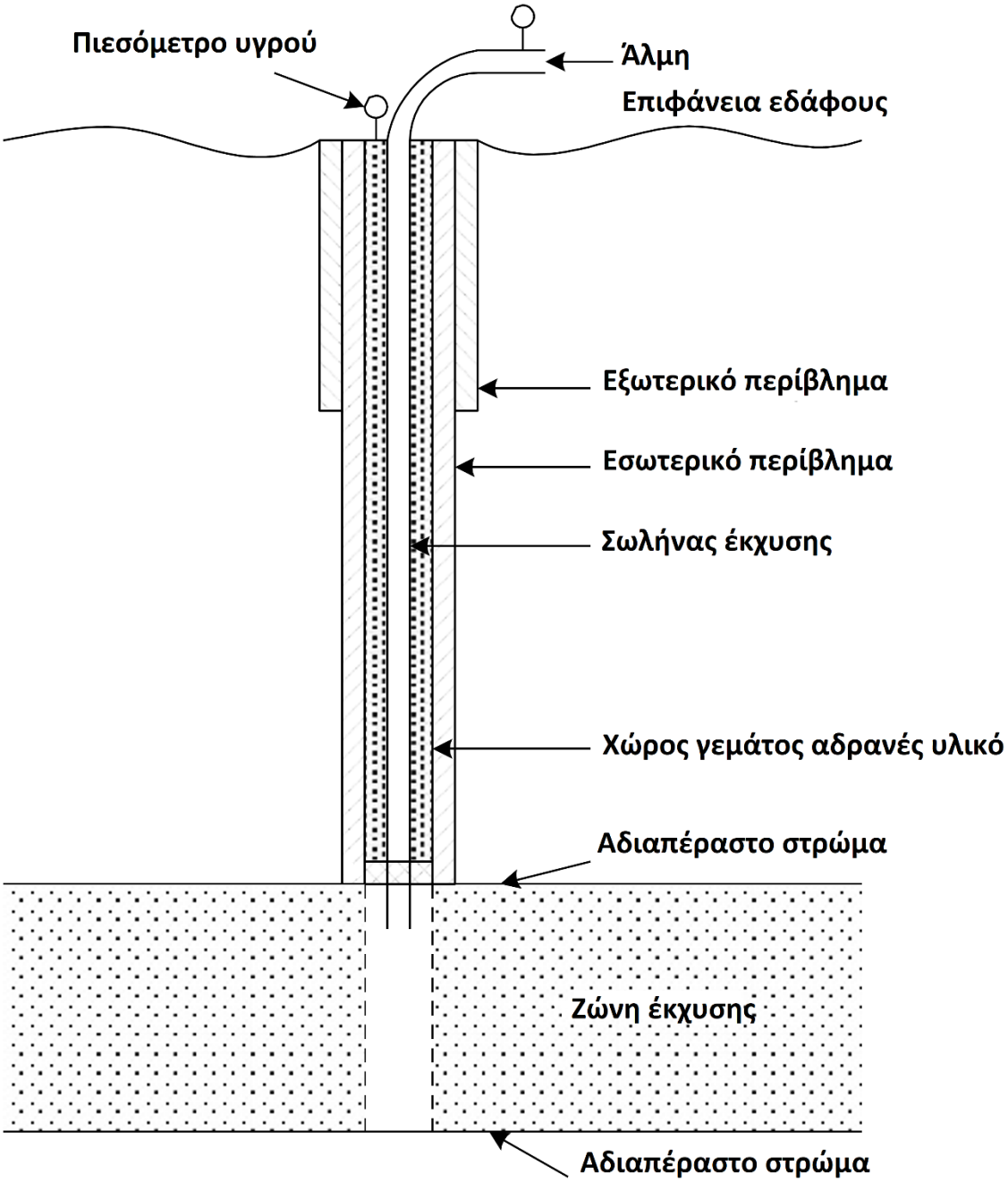
Στην συνέχεια αναλύονται οι τεχνικές διάθεσης της άλμης.

2.2.1 Διάθεση στη θάλασσα

Η κύρια μέθοδος διάθεσης της άλμης, είναι η απευθείας απόρριψη της στο υδάτινο περιβάλλον. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπόλοιπες εναλλακτικές. Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί ότι η αλόγιστη απόρριψη της άλμης, μπορεί να οδηγήσει σε επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον όπως είναι η εξαφάνιση συγκεκριμένων ειδών βλάστησης και ζωής σε αυτό. Προτού αποφασιστεί ο τρόπος διάθεσης της άλμης στη θάλασσα θα πρέπει να έχει πραγματοποιηθεί εμπεριστατωμένη μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων, ώστε να εκτιμηθούν οι πιθανές συνέπειές στο περιβάλλον και να επιλεχθεί η καλύτερη δυνατή μέθοδος. Η επιλογή της διαδρομής, της εγκατάστασης και του σημείου εκβολής του σωλήνα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να οδηγεί στη γρήγορη ανάμειξη με το θαλασσινό νερό, με αποτέλεσμα την αραίωση του συμπυκνώματος και τη μεγαλύτερη δυνατή διάχυση του. Πολύ συχνά, η διάθεση αυτή πραγματοποιείται αφού πρώτα η άλμη αναμειχθεί με άλλα υγρά απόβλητα ή νερό.

2.2.2 Διάθεση σε πηγάδια – γεωτρήσεις

Η απόρριψη της άλμης με αυτή τη μέθοδο γίνεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς υπόγειων υδάτινων επιφανειών που δεν χρησιμοποιούνται (μη κατάλληλο για πόση νερό, περιοχές που εξάγονταν πετρέλαιο ή αέριο, παλιά ορυχεία). Η άλμη μέσω ενός πηγαδιού μεταφέρεται σε ένα γεωλογικό σχηματισμό περίπου 2.500 m κάτω από τη γη. Το βάθος διάθεσης επηρεάζεται από τα ευνοϊκά γεωλογικά στρώματα και από τα χαρακτηριστικά του υδροφόρου ορίζοντα. Ένας επιπλέον σημαντικός παράγοντας επιλογής είναι, αν ο γεωλογικός σχηματισμός που επιλεγεί αποτελεί ένα ''αδιαπέραστο στρώμα'' ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση άλλων γεωλογικών σχηματισμών από τη μετανάστευση του υγρού συμπυκνώματος σε αυτά.[12]



Εικόνα 2.2.2 : Σχηματική αναπαράσταση της διάθεσης της άλμης σε πηγάδι μέσω έκχυσης σε βαθύ γεωλογικό σχηματισμό[13]

2.2.3 Διάθεση σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Το συμπύκνωμα της μονάδας αφαλάτωσης μπορεί να απορριφθεί σε σύστημα αποχέτευσης, αρκεί αυτό να μην δημιουργεί προβλήματα στη λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας των αποβλήτων. Ανάλογα τη σύσταση και την ποσότητα της άλμης επηρεάζεται και η λειτουργία της μονάδας. Η ανάμειξη της άλμης με το ρεύμα υγρών αποβλήτων ενδέχεται να επιφέρει θετικό αποτέλεσμα στη λειτουργία του βιολογικού καθώς αραιώνεται η σύσταση του

αποβλήτου προς επεξεργασία, ή να επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα με αποτέλεσμα τη κακή λειτουργία του συστήματος και εν τέλει τη μη επίτευξη των περιβαλλοντικών στόχων. Περιορισμός για την εφαρμογή της μεθόδου η απόσταση της μονάδας αφαλάτωσης από αυτή του βιολογικού καθαρισμού.

2.2.4 Διάθεση σε λίμνες εξάτμισης

Οι λίμνες εξάτμισης είναι μία φυσική μέθοδος συμπύκνωσης, που βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην παραγωγή αλατιού. Εφαρμόζεται και στην περίπτωση της διάθεσης της άλμης, αλλά για μικρές ποσότητες, αφού με αυτή τη μέθοδο χρειάζεται μεγάλη χρονική διάρκεια παραμονής της άλμης, στις λίμνες εξάτμισης, ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός συμπύκνωσης.

2.2.5 Διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής

Όταν οι άλλες μέθοδοι διάθεσης έχουν απορριφθεί, χρησιμοποιούνται χώροι υγειονομικής ταφής που είναι ικανοί να δεχτούν υγρά απόβλητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν μπορούν όλοι οι Χ.Υ.ΤΑ. να δεχτούν υγρά απόβλητα, αφενός γιατί αυτοί πρέπει να είναι καταλλήλως προετοιμασμένοι, αφετέρου γιατί είναι προσανατολισμένοι στη διαχείριση των στερεών αποβλήτων, και η μη δομημένη αντιμετώπιση τους μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα.

2.2.6 Δευτερεύουσες μέθοδοι διάθεσης της άλμης

Έχουν παρατηρηθεί επιπλέον τρεις μέθοδοι διάθεσης της άλμης με όχι τόσο ευρεία εφαρμογή.

Στην άρδευση, σε περιοχές όπου οι απαιτήσεις του εδάφους και της βλάστησης είναι τέτοιες ώστε να επιτρέπεται η χρήση της άλμης (με την κατάλληλη προεπεξεργασία).

Στις ιχθυοκαλλιέργειες όπου το υγρό συμπύκνωμα της αφαλάτωσης μπορεί να εφαρμοστεί ως νερό τροφοδοσίας.

Σε λεκάνες διήθησης όπου η άλμη διατίθεται σε φυσικές λίμνες επιτυγχάνοντας φυσικά το φαινόμενο της διήθησης.

Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να επιφέρουν σημαντικές επιπτώσεις και πρέπει να αξιολογείται η κάθε μία προτού επιλεγεί.

2.2.7 Διάθεση της άλμης μετά από επεξεργασία

Υπάρχει πληθώρα μεθόδων επεξεργασίας της άλμης πριν την τελική της διάθεση. Με την επεξεργασία επιτυγχάνεται αφενός η μείωση του φορτίου της, αφετέρου υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης υποπροϊόντων. Με επεξεργασία της άλμης, μπορεί να ανακτηθεί μεγάλο ποσοστό νερού που χωρίς αυτήν διατίθεται ανεκμετάλλευτο στον τελικό αποδέκτη. Οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας άλμης

Οι μέθοδοι επεξεργασίας άλμης όπως και οι μέθοδοι αφαλάτωσης είναι δύο κατηγοριών:

- Διαδικασίες θερμικής αφαλάτωσης.
- Διεργασίες με τη χρήση μεμβρανών.

Οι πρώτες περιλαμβάνουν τη συμπύκνωση και την κρυστάλλωση της άλμης, είναι όμως ενεργοβόρες και δεν έχουν την καλύτερη δυνατή σχέση κόστους – απόδοσης.

Οι μέθοδοι με μεμβράνες έχουν περιοριστεί στην RO και στην ED. Η χρήση τους στη βιομηχανία ύδατος έχει καθιερωθεί, αλλά παράγει μεγάλους όγκους αποβλήτων, όταν λειτουργούν στις τυπικές ανακτήσεις της τάξης του 50 - 80%.

Υπάρχουν άλλες μέθοδοι μεμβρανών, όπως η FO και η MD, οι οποίες λειτουργούν με υψηλές αποδόσεις, επιτυγχάνοντας μηδενική απόρριψη υγρών αποβλήτων.

Αυτές και άλλες μέθοδοι ελαχιστοποίησης και επεξεργασίας της άλμης θα δοθούν στη συνέχεια.

2.3.1 Χημική αποσκλήρυνση και δευτερογενής αφαλάτωση

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό χημικών και φυσικών διεργασιών για την αύξηση της ανάκτησης αλάτων από την άλμη που παράγεται από την πρωτοβάθμια μονάδα αφαλάτωσης.

Η άλμη επεξεργάζεται με κοινά χημικά αποσκλήρυνσης, όπως ο ασβέστης και η σόδα, ώστε να περιοριστεί η σκληρότητα και να μειωθεί η συγκέντρωση μετάλλων. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι υπό συγκεκριμένες συνθήκες pH, το διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να προσροφηθεί στο ίζημα του υδροξειδίου του μαγνησίου και να απομακρυνθούν και τα δύο με ταυτόχρονη καθίζηση. Μετά την καθίζηση, το υπερκείμενο υγρό φιλτράρεται για την απομάκρυνση στερεών που μεταφέρονται από το στάδιο της καθίζησης. Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, η αποσκλήρυνση μπορεί να αφαιρέσει έως και το 90% των διαλυμένων αλάτων, επιστρέφοντας συχνά το επίπεδο της σκληρότητας και της συγκέντρωσης του διοξειδίου του πυριτίου στις αρχικές τιμές που είχαν στο ρεύμα τροφοδοσίας της αφαλάτωσης.[14]

Μετά την αποσκλήρυνση, η άλμη ενδείκνυται να τροφοδοτεί δευτερεύουσα διαδικασία αφαλάτωσης για μέγιστη ανάκτηση νερού και διαχωρισμό των αλάτων.

Τα TDS του αποσκληρωμένου νερού είναι υψηλότερα από αυτά του νερού τροφοδοσίας και αυτό έχει επιπτώσεις στις συνθήκες λειτουργίας της δευτερεύουσας διαδικασίας αφαλάτωσης (έτσι οι διεργασίες δευτερογενούς μεμβράνης αναγκάζονται να λειτουργούν σε υψηλότερη πίεση τροφοδοσίας στην περίπτωση που επιλεχθεί RO ή σε υψηλότερο ηλεκτρικό δυναμικό στην περίπτωση EDR). Παρά την αύξηση της συγκέντρωσης σε TDS του νερού τροφοδοσίας, είναι δυνατή η υψηλότερη ανάκτηση στο στάδιο δευτερογενούς αφαλάτωσης επειδή το αποσκληρωμένου νερό μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις καθαλατώσεων από το αρχικό ρεύμα τροφοδοσίας.

Περιορισμοί αυτής της μεθόδου είναι η παραγωγή και η απόρριψη μεγάλης ποσότητας στερεών από τη χημική αποσκλήρυνση, η ανάγκη για υψηλές δόσεις χημικών ουσιών και η παρουσία στερεών από τη διεργασία της αποσκλήρυνσης που μπορεί να επηρεάσει τις επιδόσεις της διεργασίας στα επόμενα βήματα.

2.3.2 Αντίστροφη ώσμωση

Οι διεργασίες μεμβρανών όπως είναι η αντίστροφη ώσμωση χρησιμοποιούνται συνήθως για την απομάκρυνση διαλυμένων συστατικών που περιλαμβάνουν τόσο ανόργανες όσο και οργανικές ενώσεις. Η αντίστροφη ώσμωση είναι μια διαδικασία στην οποία η μεταφορά των σωματιδίων των ιόντων μέσω των μεμβρανών ελέγχεται με διάχυση. Κατά συνέπεια, αυτές οι διεργασίες μπορούν να απομακρύνουν τα άλατα, τη σκληρότητα, τις συνθετικές οργανικές ενώσεις, τα παραπροϊόντα των διαδικασιών απολύμανσης κλπ. Ωστόσο, διαλυμένα αέρια όπως το υδρόθειο (H_2S) και το διοξείδιο του άνθρακα, μονοσθενή ιόντα όπως το χλώριο και το νάτριο καθώς και μερικά φυτοφάρμακα διαπερνούν τις μεμβράνες της RO. Η NF, όπως και η RO, είναι μια διαδικασία ελεγχόμενης διάχυσης, αλλά οι μεμβράνες νανοδιήθησης έχουν υψηλότερη διέλευση άλατος και χαμηλότερη απόρριψη μονοσθενών ιόντων (Na^+, Cl^-) από τις μεμβράνες της αντιστρόφου ωσμώσεως.[15]

Αυτές οι τεχνολογίες είναι συνήθως δαπανηρές για την απλή αφαίρεση των προσμίξεων όσον αφορά το κόστος εγκατάστασης και το κόστος λειτουργίας, αλλά μπορούν να είναι οικονομικά αποδοτικές και να παρέχουν σημαντικό όφελος όταν υπάρχουν πολλαπλοί μολυσματικοί παράγοντες σε μια πηγή νερού. Σημειώνεται ότι το ρεύμα συμπυκνώματος από τις διεργασίες NF/RO θα περιέχει υψηλά επίπεδα απορριφθέντων ουσιών και θα απαιτήσει κατάλληλη διαχείριση και διάθεση.

Διάφορα σωματίδια μπορούν να παρασυρθούν μέσα στους πόρους της μεμβράνης και να οδηγήσουν σε καθαλατώσεις και επόμενα σε βουλώματα. Μπορούν να αφαιρεθούν μόνο με καθαρισμό της μεμβράνης, αλλά αυτός ο καθαρισμός γίνεται σε βάρος του χρόνου λειτουργίας. Για να αποφευχθούν καθαλατώσεις κολλοειδών, το νερό τροφοδοσίας πρέπει να έχει τιμή θολερότητας κάτω από 0,5 NTU. Μια μέτρηση του SDI μικρότερη από 3 θεωρείται βέλτιστη για τη λειτουργία RO.

Οι κύριοι περιορισμοί των διεργασιών RO είναι οι μικρές ανακτήσεις (50-70%) που υπαγορεύονται από την παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων ελάχιστα διαλυτών αλάτων στο νερό τροφοδοσίας και την απόρριψη του συμπυκνώματος (τόσο σε σχέση με τον όγκο όσο

και με τα συστατικά του αποβλήτου). Η χρήση μονάδων RO για την επεξεργασία της άλμης είναι δαπανηρή, όσο αφορά το κόστος ενέργειας, αλλά και αυτό της συντήρησης ή αντικατάστασης των μεμβρανών.

2.3.3 Αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση

Η αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση (EDR) είναι μια διαδικασία ηλεκτροχημικού διαχωρισμού που επιτρέπει επιλεκτική διέλευση ιόντων ή φορτισμένων ειδών στα διαλύματα. Μόνο ανιόντα μπορούν να διέλθουν μέσω μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων, ενώ μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων μεταφέρουν τα κατιόντα. Τα ιόντα μεταφέρονται μέσω των μεμβρανών με τη βοήθεια συνεχούς ρεύματος και απομακρύνονται από το νερό τροφοδοσίας καθώς η διαφορά δυναμικού οδηγεί τα ιόντα στις μεμβράνες για την απομάκρυνση τους. Οι ανιονικές μεμβράνες απωθούν τα θετικά φορτισμένα ιόντα και προσελκύουν τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα, ενώ οι κατιονικές μεμβράνες επιτρέπουν τη διέλευση των κατιόντων και απορρίπτουν τα ανιόντα. Μεταξύ των μεμβρανών υπάρχουν διαχωριστικά για να διαχωριστούν τόσο οι ροές του νερού άλμης όσο και του προϊόντος.[16]

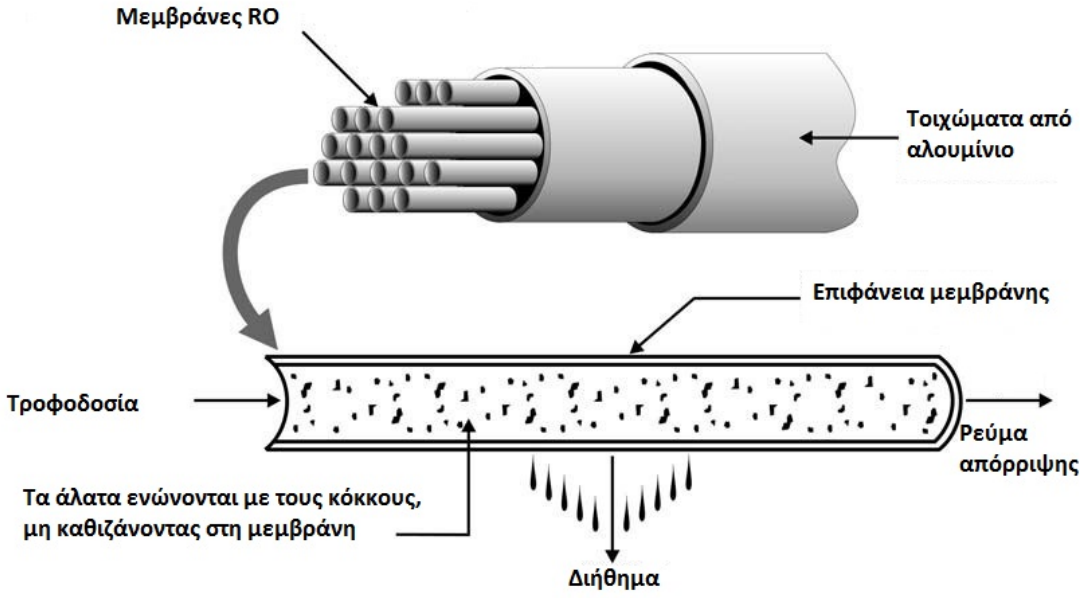
Τα συστήματα EDR μειώνουν τη τάση για καθαλατώσεις του νερού αντιστρέφοντας την πολικότητα των ηλεκτροδίων κάθε 15-20 λεπτά. Αυτή η αλλαγή στη πολικότητα αποτρέπει και το σχηματισμό καθαλατώσεων στις μεμβράνες.

Μια σημαντική διάκριση μεταξύ των διαδικασιών EDR και RO είναι ότι οι μεμβράνες της EDR δεν βουλώνουν από το διοξείδιο του πυριτίου. Το διοξείδιο του πυριτίου ρέει απ' τις μεμβράνες με το καθαρό νερό και συνεπώς δεν συμπυκνώνεται στο ρεύμα άλμης. Κατά συνέπεια, η αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση μπορεί να είναι πιο αποδοτική από πλευράς κόστους για την επεξεργασία του νερού όπου υπάρχουν υψηλά επίπεδα διοξειδίου του πυριτίου. Η διαδικασία EDR είναι πιο ανεκτική σε αιωρούμενα στερεά από ότι οι μεμβράνες της RO και απαιτεί νερό τροφοδοσίας με θολερότητα μικρότερη από 2 NTU. Όπως συμβαίνει και με την αντίστροφη ώσμωση, το ρεύμα συμπυκνώματος της EDR περιέχει άλατα πιο συμπυκνωμένα από το αφαλατωμένο νερό. Μεγαλύτερη ανάκτηση δεν είναι οικονομικά εφικτή χωρίς κάποια προεπεξεργασία της άλμης.

2.3.4 Υβριδική μέθοδος SPARRO

Η συγκεκριμένη μέθοδος (Slurry Precipitation and Recycling Reverse Osmosis) συνδυάζει την χημική κατακρήμνιση με ασβέστη ταυτόχρονα με τη διαδικασία διαχωρισμού με βάση τις μεμβράνες. Η μέθοδος στηρίζεται στην ανακυκλοφορία της λάσπης στο σύστημα της αντιστρόφου ωσμώσεως, προάγοντας την ομοιογενοιοποίηση και την καθίζηση των αλάτων. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε για να απομακρύνει από το νερό τα ιόντα ασβεστίου και τα θειικά ιόντα (Ca^{2+} και SO_4^{2-}) τα οποία ευθύνονται κατά κύριο λόγο για τις καθαλατώσεις. Στο ρεύμα κυκλοφορίας εισάγονται κόκκοι ασβέστη, το οποίο μετά οδηγείται στις διαύλους των μεμβρανών. Καθώς το νερό συμπυκνώνεται κατά μήκος των μεμβρανών, τα διαλυμένα άλατα του θειικού ασβεστίου ($CaS0_4$), των πυριτικών αλάτων και άλλων αλάτων που δημιουργούν καθαλατώσεις, συσσωματώνονται πάνω στον ασβέστη και όχι στις μεμβράνες. Οι ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι ανακυκλώνονται μέσω του συστήματος και αφαιρούνται με

ελεγχόμενο τρόπο ώστε να διατηρηθεί η επιθυμητή συγκέντρωση. Το συμπύκνωμα που περιέχει τη λάσπη υποβάλλεται σε επεξεργασία σε διαχωριστή τύπου κυκλώνα για τον διαχωρισμό των κρυστάλλων. Η τεχνολογία έχει δοκιμαστεί επιτυχώς σε σκληρό νερό καθώς και στην επεξεργασία πρωτογενούς και δευτερογενούς άλμης.[17]



Εικόνα 2.3.4 : Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου SPARRO[18]

2.3.5 Απόσταξη μεμβρανών

Ο διαχωρισμός με τη μέθοδο της απόσταξης μεμβράνης είναι μια τεχνολογία διαχωρισμού χαμηλής θερμοκρασίας η οποία λαμβάνει χώρα μέσω των πόρων μιας υδρόφοβης μικροπορώδους μεμβράνης. Η κινητήρια δύναμη για τον διαχωρισμό είναι η τάση ατμών, η οποία δημιουργείται με θερμοκρασιακή διαφορά μέσα στη μεμβράνη. Τα πτητικά συστατικά ενός διαλύματος θερμαινόμενης τροφοδοσίας εξατμίζονται και περνούν μέσα από τους πόρους για να συμπυκνωθούν σε ένα κρύο ρεύμα αποστάγματος στην πλευρά του διηθήματος. Τυπικά, η διαδικασία χρησιμοποιείται για να διαχωριστούν πτητικές διαλυμένες ουσίες, όπως πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) από υδατικά διαλύματα.[19]

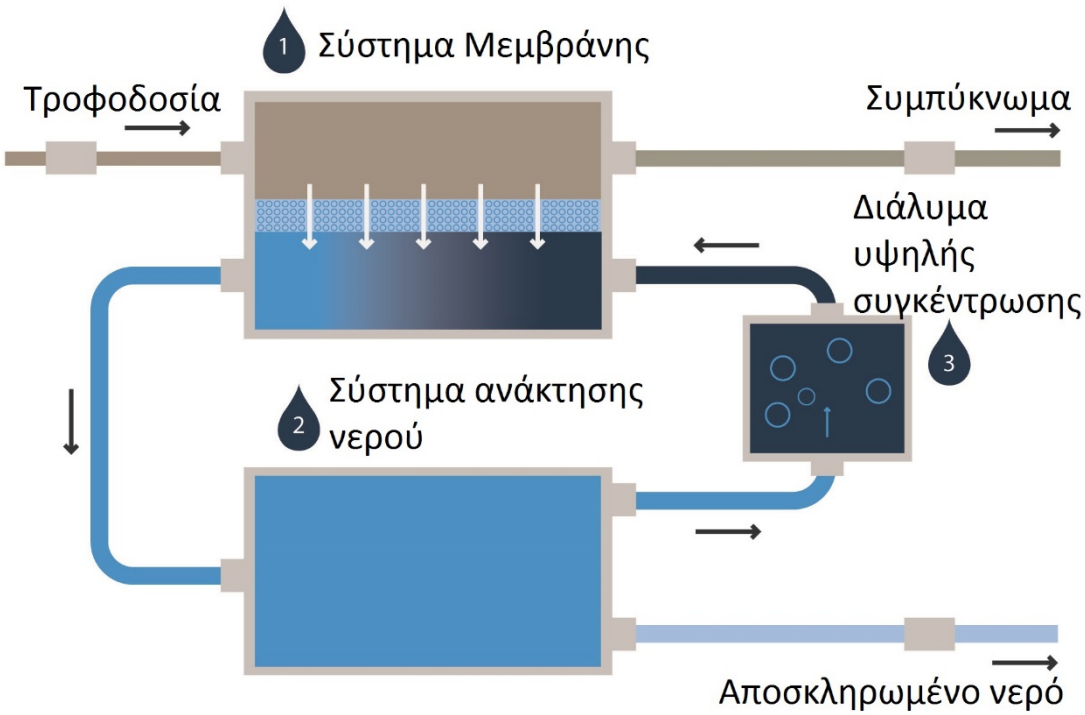
Για υδατική τροφοδοσία με μη πτητικές διαλυμένες ουσίες, μόνο ο πτητικός διαλύτης (δηλαδή, το νερό) διέρχεται μέσω των μεμβρανών. Το απόσταγμα είναι απιονισμένο (έχουν απομακρυνθεί όλα ή σχεδόν τα περισσότερα άλατα). Κατά τη διεργασία, η μεμβράνη δεν πρέπει να διαβραχεί και μόνο οι ατμοί και τα μη συμπυκνώσιμα αέρια μπορούν να διαπερνούν τους πόρους της. Η μέθοδος έχει επιδείξει εξαιρετική ικανότητα στο να παράγει ένα σχεδόν καθαρό νερό απαλλαγμένο μεταλλικών στοιχείων.

Περιορισμός της μεθόδου για εμπορική εφαρμογή είναι η χαμηλότερη ροή σε σύγκριση με τις πιο συμβατικές τεχνολογίες διαχωρισμού μεμβρανών. Στα θετικά της μεθόδου εντάσσεται ότι η μέθοδος παρουσιάζει ευκαιρία για επίτευξη ZLD.

2.3.6 Φυσική ώσμωση (Forward Osmosis, FO)

Είναι μια άλλη τεχνολογία διαχωρισμού που βασίζεται στην ωσμωτική πίεση ενός διαλύματος τροφοδοσίας. Η μέθοδος αντιγράφει την φυσική διεργασία της ώσμωσης. Σε αντίθεση με τη RO, η FO παράγει καθαρό νερό ενισχύοντας, αντί να παρεμποδίζει την τάση της ωσμωτικής πίεσης μεταξύ δύο υδατικών διαλυμάτων. Ο διαχωρισμός καθοδηγείται από τη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης μεταξύ ενός διαλύματος τροφοδοσίας και ενός διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης (σε σχέση με το ρεύμα τροφοδοσίας) και το νερό κινείται σύμφωνα με τη φυσική του τάση από χαμηλό σε υψηλό ωσμωτικό δυναμικό.[18]

Το διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης τοποθετείται στην πλευρά συλλογής του διηθήματος και αραιώνεται καθώς το νερό διαχέεται από την πλευρά τροφοδοσίας στο ρεύμα διηθήματος. Το διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης που μπορεί να επιλεγεί θα πρέπει να έχει υψηλότερη ωσμωτική πίεση από την τροφοδοσία, να είναι καθόλου ή ελάχιστα τοξικό και να διαχωρίζεται εύκολα το νερό από το διαλύτη.



Εικόνα 2.3.6 : Σχηματική αναπαράσταση φυσικής ώσμωσης[20]

Το χλωριούχο νάτριο (NaCl) χρησιμοποιείται συχνά λόγω της υψηλής διαλυτότητάς του και της σχετικής ευκολίας με την οποία μπορεί να διαχωριστεί από το αφαλατωμένο νερό, επιτρέποντας την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του διαλύματος έλξης.

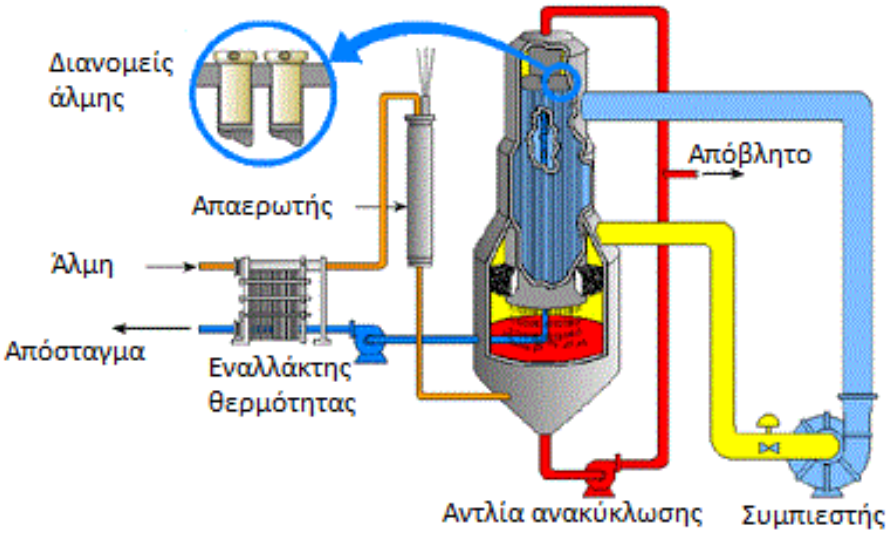
Η μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί από αρκετά θετικά στοιχεία, όπως η ελάχιστη δημιουργία καθαλατώσεων και η ελάχιστη ενέργεια που απαιτεί, όμως η εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα υποφέρει λόγω της δυσκολίας παραγωγής διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης τέτοιων ώστε να προκαλέσουν το διαχωρισμό.

2.3.7 Στερεοποίηση και απομάκρυνση αλάτων (SAL-PROC)

Η τεχνολογία, SAL-PROC, είναι μια εμπορική μέθοδος, η οποία επιτρέπει την εκλεκτική και διαδοχική εκχύλιση των διαλυμένων συστατικών, της τροφοδοσίας, σε προστιθέμενης αξίας χημικά προϊόντα σε κρυσταλλικές, πολτοποιημένες ή υγρές μορφές. Η διαδικασία περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια εξάτμισης ή/και ψύξης, συνδυασμένα με συμβατικά στάδια επεξεργασίας των αλάτων με χημικά, όπως η σόδα και ο ασβέστης. Παράγονται διάφορες πολύτιμες χημικές ουσίες από την κατακρήμνιση των αλάτων, ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται ZLD. Οι χημικές ουσίες που συλλέγονται συνήθως από αλατούχα ρεύματα είναι το υδροξείδιο του μαγνησίου, γύψος, το χλωριούχο νάτριο, το ανθρακικό ασβέστιο, το θειικό νάτριο και το χλωριούχο ασβέστιο.[21,22]

2.3.8 Συμπυκνωτήρες άλμης

Οι συμπυκνωτήρες άλμης είναι μηχανικοί εξατμιστήρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως για την περαιτέρω συμπύκνωση της άλμης. Οι περισσότεροι συμπυκνωτήρες είναι εξατμιστές μίας φάσης, όπου χρησιμοποιούν ατμό για να θερμάνουν την άλμη και να προάγουν έτσι την εξάτμιση του νερού ή λειτουργούν με έναν ηλεκτρικό ατμοσυμπιεστή. Η θερμότητα που απελευθερώνεται από τη συμπύκνωση του ατμού μεταφέρεται στην άλμη μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος βράζει την άλμη. Οι συμπυκνωτήρες άλμης μπορούν να χρησιμοποιούν πολλαπλά στάδια για να αυξήσουν τη συνολική απόδοση της διεργασίας. Με αυτό τον τρόπο, παράγεται αποσταγμένο νερό υψηλής καθαρότητας.[23]



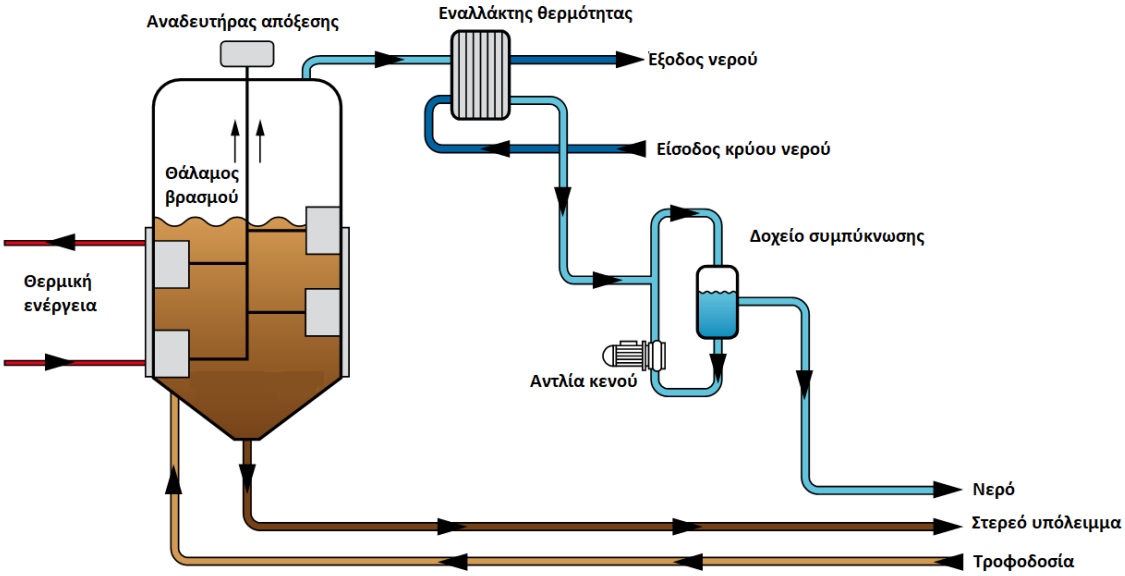
Εικόνα 2.3.8 : Σχηματική αναπαράσταση συμπυκνωτήρα άλμης[24]

Η απορριπτόμενη άλμη τείνει να είναι πολύ διαβρωτική και απαιτείται οι εξατμιστήρες να είναι κατασκευασμένοι από ανθεκτικά στη διάβρωση υλικά όπως ο υψηλής ποιότητας

ανοξείδωτος χάλυβας και το τιτάνιο. Οι περισσότεροι συμπυκνωτήρες που χρησιμοποιούνται έχουν δυνατότητα τροφοδοσίας έως 3 m^3 άλμης/min. Η μέθοδος έχει υψηλή απόδοση ακόμα και σε πολύ συμπυκνωμένα διαλύματα.

2.3.9 Κρυσταλλωτήρες

Οι κρυσταλλωτήρες χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές διεργασίες για την περαιτέρω συμπύκνωση των εξόδων από τις μονάδες αφαλάτωσης. Χρησιμοποιούνται ευρέως ως κατάντη διεργασία των συμπυκνωτήρων άλμης για τη μείωση της υγρασίας του στερεού υπολείμματος. Επιπλέον, η χρήση τους συναντάται όπου η απόθεση σε λεκάνες εξάτμισης (ponds) ή η διάθεση σε πηγάδια είναι απαγορευτικές, καθώς και η ηλιακή ξήρανση είναι ανέφικτη. Το νερό που παράγεται είναι αρκετά καθαρό για επαναχρησιμοποίηση στη μονάδα και τα στερεά κατάλληλα για διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής.



Εικόνα 2.3.9 : Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλωτήρα άλμης[25]

Αυτές οι μονάδες έχουν κατακόρυφα κυλινδρικά δοχεία που θερμαίνονται από συμπιεστές ατμών ή από παροχή θερμού ατμού. Οι κρυσταλλωτήρες μπορούν να λειτουργήσουν σε συνδυασμό με έναν συμπυκνωτήρα άλμης ώστε το συμπύκνωμα να έχει στερεή μορφή με αποτέλεσμα η μέθοδος να θεωρείται ZLD. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και χωρίς τη συνοδεία των συμπυκνωτήρων αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι είναι ακριβή και ενεργοβόρα μέθοδος.

2.3.10 Λίμνες εξάτμισης

Οι λίμνες εξάτμισης μπορεί να είναι το τελικό σημείο απόθεσης του ρεύματος της άλμης μίας μονάδας αφαλάτωσης μόλις το ρεύμα άλμης έχει συμπυκνωθεί σε διαχειρίσιμο όγκο. Οι λίμνες εξάτμισης χρησιμοποιούν ηλιακή ενέργεια για τη θέρμανση και την εξάτμιση του νερού, εναποθέτοντας άλατα σε όλο και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο πάτο της λίμνης. Πέρα από την παραγωγή αλατιού όπου οι λίμνες εξάτμισης χρησιμοποιούνται ευρέως, η χρήση τους στην επεξεργασία του πόσιμου νερού κρίνεται μη πρακτική με υπερβολικό κόστος καθώς χρειάζονται τεράστιες εκτάσεις για μεγάλους όγκους άλμης.

2.3.11 Συνδυασμός μεθόδων για την επεξεργασία άλμης

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας συνδυασμός μεθόδων για την καλύτερη δυνατή επεξεργασία της άλμης, όπως αναπτύχθηκαν από το πανεπιστήμιο της Νεβάδα σε συνεργασία με εταιρείες που εξειδικεύονται στην μοντελοποίηση και στο σχεδιασμό συστημάτων επεξεργασίας νερού. Προτείνονται εναλλακτικές συνδυασμένες διεργασίες που ελαχιστοποιούν τη συμπυκνωμένη άλμη. Θα δοθούν επιγραμματικά ορισμένες από αυτές ώστε να μπορούν να συγκριθούν και να αξιολογηθούν.[18]

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Δευτερογενής αντίστροφη ώσμωση → Συμπυκνωτήρας άλμης → Διάθεση σε υγρό ρεύμα

  Η άλμη που παράγεται από την πρωτογενή αντίστροφη ώσμωση τροφοδοτείται σε μονάδα αποσκλήρυνσης για την κατακρήμνιση των διαλυτών αλάτων, αυτών που κατά κύριο λόγο προκαλούν τις καθαλατώσεις. Ο ασβέστης και η σόδα είναι κατά κύριο λόγο τα χημικά που χρησιμοποιούνται, σε συνδυασμό με πολυηλεκτρολύτες για να επιταχυνθεί η κροκίδωση και η καθίζηση. Στο επεξεργασμένο ρεύμα τα άλατα που προκαλούν καθαλατώσεις έχουν μειωθεί με αυτό τον τρόπο κατά 90%. Αυτό απομακρύνεται και επεξεργάζεται ώστε το pH του, που λόγω της χρήσης των χημικών έχει ανέβει αρκετά, να έρθει σε φυσιολογικά επίπεδα. Το συμπυκνωμένο ρεύμα οδηγείται σε δευτεροβάθμια αντίστροφη ώσμωση.

  Σε αυτό το δεύτερο στάδιο, λόγω της απομάκρυνσης των αλάτων ασβεστίου, μαγνησίου και πυριτίου που έχει επιτευχθεί με την χημική κατακρήμνιση, επιτυγχάνεται ανάκτηση του συμπυκνώματος της τάξης του 80%. Οι δύο αντίστροφες ωσμώσεις πετυχαίνουν μαζί απόδοση πάνω από 90%.

  Το δευτερογενές ρεύμα της συμπυκνωμένης άλμης οδηγείται σε συμπυκνωτήρα, όπου εφαρμόζεται η μέθοδος της συμπύκνωσης με θερμό ατμό.

  Το συμπύκνωμα που παράγεται, απορρίπτεται ως υγρό απόβλητο. Με το συνδυασμό αυτό των μεθόδων έχει επιτευχθεί μείωση της πρωτογενούς άλμης κατά 97%.

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Δευτερογενής αντίστροφη ώσμωση → Συμπυκνωτήρας άλμης → Κρυσταλλωτήρας → Διάθεση στερεών

  Τα αρχικά στάδια της μεθόδου είναι ίδια με αυτά της πρώτης περίπτωσης. Η διαφοροποίηση έγκειται ότι μετά το συμπυκνωτήρα το ρεύμα οδηγείται σε κρυσταλλωτήρα για περαιτέρω επεξεργασία. Το στερεό υπόλειμμα έχει σχεδόν μηδενική υγρασία πετυχαίνοντας ZLD. Τα στερεά μπορούν να αποτελέσουν προϊόντα προστιθέμενης αξίας ή να οδηγηθούν σε χώρους υγειονομικής ταφής.

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Δευτερογενής αντίστροφη ώσμωση → Συμπυκνωτήρας άλμης → Λίμνη εξάτμισης → Διάθεση στερεών

  Σε αυτή τη διεργασία, αντί για κρυστάλλωση, που είναι ακριβή μέθοδος, το συμπυκνωμένο ρεύμα οδηγείται σε ηλιακούς εξατμιστήρες όπου με τη χρήση της ηλιακής ενέργειας το ρεύμα συμπυκνώνεται και τέλος τα στερεά υπολείμματα διατίθενται είτε ως προϊόντα είτε σε χώρους υγειονομικής ταφής.

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση → Συμπυκνωτήρας άλμης → Διάθεση σε υγρό ρεύμα

  Η αλλαγή της δευτερογενούς RO με ED, έχει το πλεονέκτημα ότι η μέθοδος δεν είναι τόσο ευαίσθητη σε στερεά, όσο οι μεμβράνες της αντιστρόφου ωσμώσεως. Είναι δυνατόν να επιτευχθεί το ίδιο αποτέλεσμα με τη πρώτη μέθοδο, με τη χρήση λιγότερων χημικών στο στάδιο της αποσκλήρυνσης.

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση → Συμπυκνωτήρας άλμης → Κρυσταλλωτήρας → Διάθεση στερεών

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση → Συμπυκνωτήρας άλμης → Λίμνη εξάτμισης → Διάθεση στερεών

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Φυσική ώσμωση → Συμπυκνωτήρας άλμης → Διάθεση σε υγρό ρεύμα

  Με αυτή τη μέθοδο η πρωτογενής άλμη οδηγείται σε μονάδα FO και δεν εφαρμόζεται καθόλου χημική αποσκλήρυνση. Διάλυμα NaCl χρησιμοποιείται ως διάλυμα έλξης (υψηλής συγκέντρωσης). Η διεργασία έχει απόδοση έως 86% στην πρωτογενή άλμη. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι επιτυγχάνει ανάκτηση ίδια με αυτή της δευτερευούσης RO χωρίς τη χρήση χημικών.

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Φυσική ώσμωση → Συμπυκνωτήρας άλμης → Λίμνες εξάτμισης

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Μέθοδος SAL-PROC → Διάθεση στερεών

  Χρησιμοποιείται η εμπορική μέθοδος SAL-PROC όπου η άλμη με προσθήκη χημικών δίνει διάφορα άλατα προστιθέμενης αξίας.

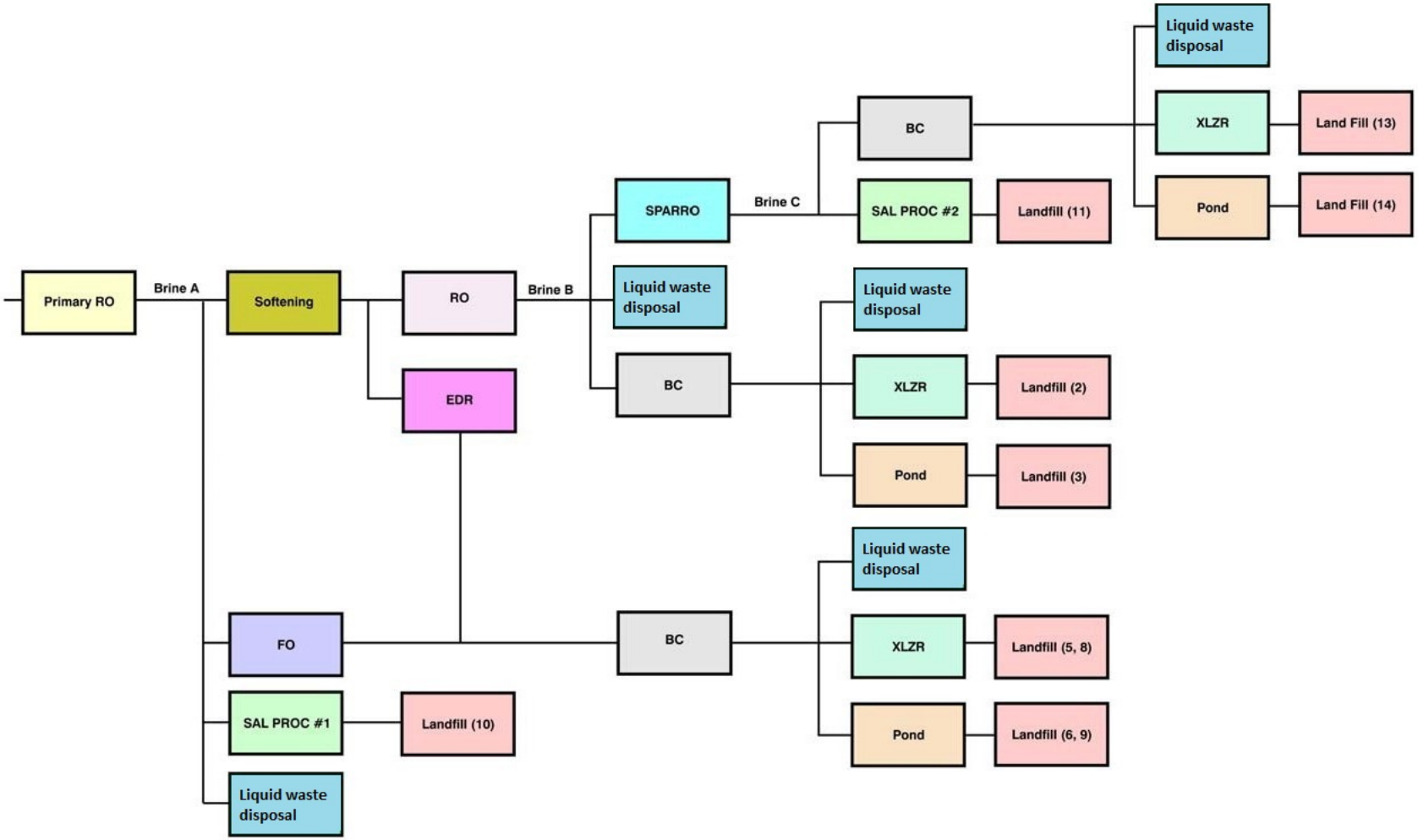
- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Δευτερογενής αντίστροφη ώσμωση → Μέθοδος SPARRO → Μέθοδος SAL-PROC → Διάθεση σε υγρό ρεύμα → Διάθεση στερεών

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Δευτερογενής αντίστροφη ώσμωση → Μέθοδος SPARRO → Συμπυκνωτήρας άλμης → Διάθεση σε υγρό ρεύμα

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Δευτερογενής αντίστροφη ώσμωση → Μέθοδος SPARRO → Συμπυκνωτήρας άλμης → Κρυσταλλωτήρας → Διάθεση στερεών

- Πρωτογενής αντίστροφη ώσμωση → Χημική αποσκλήρυνση → Δευτερογενής αντίστροφη ώσμωση → Μέθοδος SPARRO → Συμπυκνωτήρας άλμης → Λίμνες εξάτμισης → Διάθεση στερεών

Με τις συνδυασμένες μεθόδους επεξεργασίας της άλμης μπορεί να ανακτηθεί σε μεγάλο ποσοστό νερό και να εξαχθούν χρήσιμα υποπροϊόντα. Οι διάφορες μέθοδοι θα πρέπει να αξιολογηθούν πριν από την τελική τους επιλογή, καθώς αυξάνουν αρκετά το κόστος συντήρησης και λειτουργίας της μονάδας αφαλάτωσης. Αξιοσημείωτο είναι ότι σχεδόν σε όλες τις εναλλακτικές μεθόδους το πρώτο στάδιο επεξεργασίας της άλμης είναι η χημική κατακρήμνιση, για την καθίζηση των αλάτων που δημιουργούν καθαλατώσεις. Αυτό επιβεβαιώνει ότι ο η άλμη έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο και χωρίς να παρθούν μέτρα για την αντιμετώπιση της τάσης σχηματισμού καθαλατώσεων, η επεξεργασία καθίσταται αδύνατη.



Εικόνα 2.3.1 2 : Σχηματική αναπαράσταση των συνδυασμένων μεθόδων επεξεργασίας της άλμης[18]

3 Τεχνολογία SOL-BRINE

3.1 Περιγραφή συστήματος SOL-BRINE

Το σύστημα SOL-BRINE είναι ένα πιλοτικό σύστημα επεξεργασίας άλμης από μονάδα αφαλάτωσης, το οποίο είναι εγκαταστημένο στον Άγιο Φωκά στην Τήνο.

Βασικός στόχος του έργου ήταν ο σχεδιασμός, η ανάπτυξη, η λειτουργία, η επίδειξη, η βελτιστοποίηση και η αξιολόγηση ενός ενεργειακά αυτόνομου πιλοτικού συστήματος με σκοπό την επεξεργασία της άλμης από μονάδες αφαλάτωσης, παράγοντας νερό υψηλής ποιότητας και στερεό άλας εμπορικής αξίας

Το σύστημα σχεδιάσθηκε να τροφοδοτείται με άλμη, από την αντίστροφη ώσμωση της υπάρχουσας μονάδας αφαλάτωσης, δυναμικότητας 500 liter/day και αποτελείται από τρία υποσυστήματα:

- Εξατμιστήρας
- Κρυσταλλωτήρας
- Ηλιακός ξηραντήρας

Στη συνέχεια θα περιγραφθεί περιληπτικά ο τρόπος λειτουργίας της μονάδας.[26]

3.1.1 Εξατμιστήρας

Χρησιμοποιείται ως το πρώτο στάδιο επεξεργασίας της άλμης. Ο εξατμιστήρας αποτελείται από δύο βαθμίδες που λειτουργούν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις (λειτουργία υπό κενό). Στόχος είναι η αξιοποίηση της λανθάνουσας θερμότητας του παραγόμενου ατμού για την ελαχιστοποίηση των λειτουργικών ενεργειακών απαιτήσεων του εξατμιστήρα. Ο ατμός που παράγεται στην πρώτη βαθμίδα, οδηγείται στη δεύτερη προσφέροντας τη θερμότητα του για την εξάτμιση και περαιτέρω συμπύκνωση της άλμης, ενώ ο ατμός της δεύτερης βαθμίδας χρησιμοποιείται για την προθέρμανση της άλμης τροφοδοσίας. Η πρώτη βαθμίδα λειτουργεί σε 70 ^{o}C και 0,3 bar πίεση και η δεύτερη σε 40 ^{o}C και 0,15 bar πίεση. Τα ρεύματα που παράγονται κατά τη διεργασία είναι δύο, το ρεύμα καθαρού νερού που απομακρύνεται ως τελικό προϊόν και αυτό της συμπυκνωμένης άλμης, που οδηγείται στο επόμενο στάδιο της επεξεργασίας που είναι ο κρυσταλλωτήρας.

Η κατανόηση της λειτουργίας του εξατμιστήρα είναι απαραίτητη, καθώς στη συνέχεια της παρούσας εργασίας θα μελετηθούν τα προβλήματα κατά τη λειτουργία του, τα αίτια που αυτά παρουσιάζονται, καθώς και οι τρόποι αντιμετώπισης αυτών για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι ο εξατμιστήρας που χρησιμοποιείται είναι ένας εξατμιστήρας πολυβάθμιας εξάτμισης (MED, δύο σταδίων).

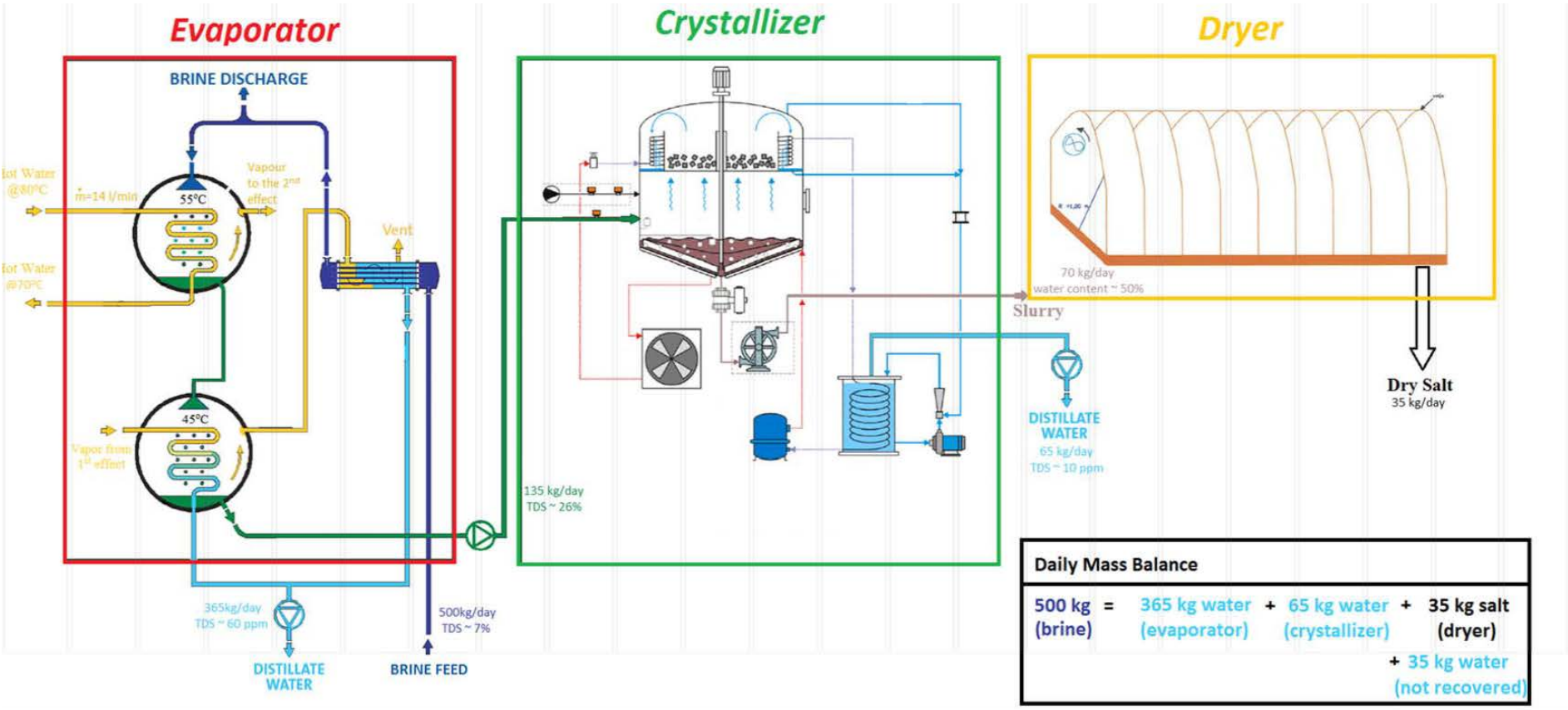
3.1.2 Κρυσταλλωτήρας

Η αρχή λειτουργίας της διεργασίας είναι διαλείποντος έργου και βασίζεται στην εξάτμιση υπό κενό (πίεση λειτουργίας τα 0,05 bar πίεση). Το ρεύμα από τον εξατμιστήρα συμπυκνώνεται περαιτέρω, παράγοντας και σε αυτό το στάδιο της επεξεργασίας δύο ρεύματα. Αυτά είναι το ρεύμα καθαρού νερού που απομακρύνεται σαν τελικό προϊόν και αυτό της κρυσταλλωμένης λάσπης που οδηγείται στο τελευταίο στάδιο της ξήρανσης.

3.1.3 Ξηραντήρας

Το τελικό στάδιο επεξεργασίας της άλμης στοχεύει στην απομάκρυνση της υγρασίας της παραγόμενης λάσπης. Το ρεύμα της λάσπης από τον κρυσταλλωτήρα περιέχει ένα σημαντικό ποσοστό υγρασίας της τάξης του 50%. Ο ηλιακός ξηραντήρας που χρησιμοποιείται, απομακρύνει την υγρασία της λάσπης, παράγοντας ως τελικό προϊόν στερεό αλάτι. Οι ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος καλύπτονται από ηλιακή ενέργεια, μέσω της χρήσης φωτοβολταϊκών πάνελ.

Στην εικόνα 3.3 δίνεται σχηματικά το διάγραμμα ροής του συστήματος SOL-BRINE.



Εικόνα 3.3: Διάγραμμα ροής του συστήματος SOL-BRINE[27]

4 Οι καθαλατώσεις στους εξατμιστήρες άλμης

4.1 Εισαγωγή

Ορισμένα από τα άλατα που περιέχονται στο νερό, παρουσιάζουν αντίστροφη διαλυτότητα, είναι δηλαδή λιγότερο διαλυτά στο θερμό νερό παρά στο ψυχρό. Έτσι σε υψηλές θερμοκρασίες τα άλατα κατακρημνίζονται και επικάθονται στις θερμαινόμενες επιφάνειες ως καθαλατώσεις.

Οι βασικές καθαλατώσεις στους εξατμιστήρες είναι το ανθρακικό και το θειικό ασβέστιο. Το χλωριούχο νάτριο, που βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στο θαλασσινό νερό, δεν δημιουργεί καθαλατώσεις στους αποστακτήρες, γιατί παραμένει διαλυμένο σε αυτό, ακόμα και σε μεγάλες αναλογίες.

Το αποτέλεσμα της συσσώρευσης των καθαλατώσεων στους εξατμιστήρες είναι η μείωση της θερμικής απόδοσης του συστήματος περισσότερο από 25%, απαιτώντας αυξημένες απαιτήσεις ενέργειας για τη διατήρηση του ίδιου ρυθμού παραγωγής αποσταγμάτων. Ο σχηματισμός καθαλατώσεων, αυξάνει το λειτουργικό κόστος και προκαλεί συχνό σταμάτημα της μονάδας για καθαρισμό. Επιπλέον, η ρύπανση (fouling) συμβάλλει στη διάβρωση επηρεάζοντας το κόστος συντήρησης και τη συνολική διάρκεια ζωής των μονάδων.

Οι τρόποι αντιμετώπισης του φαινομένου των καθαλατώσεων και των διαβρώσεων είναι είτε χημικοί είτε φυσικοί. Ο βέλτιστος συνδυασμός τους θα πρέπει να ελαχιστοποιεί τη τάση του νερού για σχηματισμό καθαλατώσεων και διαβρώσεων με το μικρότερο δυνατό κόστος, και με τις μικρότερες δυνατές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την αντιμετώπιση των καθαλατώσεων είναι η προεπεξεργασία με στόχο την αποσκλήρυνση του νερού εφαρμόζοντας κάποια από τις υπάρχουσες τεχνικές, όπως αυτές αναφέρθηκαν στα κεφάλαια 1.2 και 2.3 ή/και η προσθήκη χημικών (αντικαθαλωτικά) σε συνδυασμό με τη συνεχή εφαρμογή μηχανικού καθαρισμού. Ο συνδυασμός αυτών των δράσεων επιτρέπει την επίτευξη πολύ ικανοποιητικών αποτελεσμάτων.

4.2 Μηχανισμοί και φύση καθαλατώσεων

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι καθαλατώσεις ξεκινούν από μια κατάσταση υπερκορεσμού, προχωρούν με πυρήνωση και κρυσταλλική ανάπτυξη μέχρι την τελική φάση της κατακρήμνισης ή της κρυστάλλωσης. Ο ρυθμός σχηματισμού καθαλατώσεων επηρεάζεται συνήθως από τη θερμοκρασία, το pH, τη συγκέντρωση των ιόντων (π.χ. HCO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}), την ταχύτητα απελευθέρωσης CO_2 και τα ολικά διαλυμένα στερεά.

Η ρύπανση (fouling) που εμφανίζεται στις μονάδες αφαλάτωσης μπορεί να έχει διαφορετική προέλευση (καθαλατώσεις, διαβρώσεις, βιολογική ρύπανση) και μπορεί να συνίσταται σε εναποθέσεις χημικών προϊόντων αντίδρασης (αλκαλικές εναποθέσεις και μη αλκαλικές εναποθέσεις) ή σε υπολείμματα σωματιδίων (λάσπη).

Τα κύρια είδη καθαλατώσεων που παρατηρούνται μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:[28]

- Αλκαλικές καθαλατώσεις
- Μη αλκαλικές καθαλατώσεις
- Αποθέσεις σωματιδίων
- Άλλες αποθέσεις

4.2.1 Αλκαλικές καθαλατώσεις

Πρόκειται για καθαλατώσεις που οφείλονται στα ιζήματα $CaCO_3$ και $Mg(OH)_2$.

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι η κύρια καθαλάτωση που σχηματίζεται στο θαλασσινό νερό σε θερμοκρασίες έως 90 °C, ενώ το υδροξείδιο του μαγνησίου σχηματίζεται σε θερμοκρασίες άνω των 95-100 °C. Και οι δύο ενώσεις έχουν αντίστροφη διαλυτότητα (μειώνεται δηλαδή με την αύξηση της θερμοκρασίας) και είναι σχεδόν αναπόφευκτες οι καθαλατώσεις που προκαλούν στους θερμικούς εξατμιστήρες θαλασσινού νερού. Η παραγωγή τους αυξάνεται όταν αυξάνονται οι συγκεντρώσεις τους στην άλμη ή/και όταν μειώνεται η προσθήκη χημικών προσθέτων κάτω του ορίου. Επίσης, δεδομένου ότι στην επιφάνεια των εναλλακτών θερμότητας υπάρχει υψηλότερη θερμοκρασία από ότι το περιβάλλον υγρό, ευνοείται ο σχηματισμός καθαλατώσεων. Αντίστοιχα, οι αλκαλικές καθαλατώσεις σε άλμη, ενδέχεται να σχηματίζονται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίας, από αυτές για το σχηματισμό σε θαλασσινό νερό, και αυτό γιατί η άλμη έχει υψηλότερη συγκέντρωση σε άλατα (υπερκορεσμός).

Μηχανισμοί δημιουργίας καθαλατώσεων:

Με θέρμανση, τα όξινα ανθρακικά ιόντα διασπώνται σε:

$2HCO^-_3 \rightarrow H_2O + CO_2 + CO^{-2}_3$

Τα ανθρακικά ιόντα αντιδρούν σχηματίζοντας ιόντα υδροξειδίου, όπως φαίνεται παρακάτω:

$CO^{-2}_3 + H_2O \rightarrow 2OH^- + CO_2$

Τα ιόντα του Ca και Mg στο θαλασσινό νερό ενώνονται με το OH^- και το CO^{-2}_3

$Ca^{2+} + CO^{-2}_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow$

$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$

4.2.2 Μη αλκαλικές καθαλατώσεις

Πρόκειται για καθαλατώσεις που οφείλονται στα ιζήματα $CaSO_4$

Το θειικό ασβέστιο σχηματίζει σκληρές, ανθεκτικές αποθέσεις. Όντας αυτή η ένωση σημαντικά πιο διαλυτή από το ανθρακικό ασβέστιο, οι αποθέσεις θα σχηματίζονται μόνο σε υπερκορεσμένο θαλασσινό νερό, όταν η υπέρβαση της διαλυτότητάς της θα γίνει σε υψηλούς συντελεστές συγκέντρωσης και θερμοκρασίες πάνω από 110-120 °C. Οι κύριες μορφές παρουσία αυτών είναι :

- ανυδρίτης ($CaSO_4$)
- μπασσανίτης ($CaSO_4 \cdot ½ H_2O$)
- γύψος ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

Το μεγαλύτερο μέρος του εναποτιθέμενου θειικού ασβεστίου έχει τη μορφή του μπασσανίτη.

Σε αντίθεση με τις αλκαλικές αποθέσεις, τα θειικά άλατα είναι αδιάλυτα σε κοινά χημικά και είναι ανεπιθύμητα για την ομαλή λειτουργία των θερμικών διεργασιών. Μια μελέτη της διαλυτότητας των τριών μορφών του θειικού ασβεστίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθούν υπό ποιες συνθήκες η μονάδα θερμικής αφαλάτωσης θα μπορούσε να λειτουργήσει αποτελεσματικά.

4.2.3 Αποθέσεις σωματιδίων

Η ρύπανση από σωματίδια μπορεί να συμβεί όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο νερό.

4.2.4 Βιολογική ρύπανση (Biofouling)

Όλα τα φυσικά συστήματα νερού περιέχουν ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών που μπορούν να προκαλέσουν λειτουργικά προβλήματα, αν δεν ελέγχονται. Αυτοί οι οργανισμοί αναπτύσσονται κυρίως σε βιολογικά φιλμ που περιβάλλεται από λάσπη και είναι προσαρτημένα σε επιφάνειες.

Τα βιοφίλμ μπορεί να σχηματιστούν πολύ γρήγορα, περιορίζοντας τη ροή του νερού στις σωληνώσεις. Ο σχηματισμός ενός βιοφίλμ μικροοργανισμών στις επιφάνειες επαφής των μονάδων θερμικής αφαλάτωσης έτσι ώστε να προκαλεί μετρήσιμη μείωση της παραγωγικής ικανότητας του συστήματος αφαλάτωσης αναφέρεται τυπικά ως βιοσυσσώρευση.

Αν και οι περισσότεροι υδρόβιοι οργανισμοί που προκαλούν συνήθως βιοσυσσώρευση δεν είναι παθογόνοι, η υπερβολική τους ανάπτυξη θα μπορούσε να έχει αρνητικές επιπτώσεις

στη συνολική απόδοση της μονάδας αφαλάτωσης. Μόλις ένα βιοφίλμ εδραιωθεί, μπορεί να είναι εξαιρετικά δύσκολο, ή ακόμα και αδύνατο να αφαιρεθεί.

Οι μονάδες αφαλάτωσης τυπικά ενσωματώνουν εγκαταστάσεις για έλεγχο βιοσυσσώρευσης που περιλαμβάνουν τη χρήση χλωρίου ή άλλων οξειδωτικών ή βιοκτόνων για τον έλεγχο της υπερβολικής βιοανάπτυξης. Οι μονάδες θερμικής αφαλάτωσης συνήθως ασκούν συνεχή χλωρίωση.

4.2.5 Άλλες αποθέσεις

Χημικές ενώσεις (οξείδια του σιδήρου και διάφορα υδροξείδια) που προέρχονται από τη διάβρωση του μηχανολογικού εξοπλισμού δημιουργούν αποθέσεις. Επίσης, αποθέσεις δημιουργούν παγιδευμένα ή συσσωματωμένα αιωρούμενα υλικά όπως το πυρίτιο, η αυξημένη παρουσία βιολογικών οργανισμών και ιλύς (ορθοφωσφορικό ασβέστιο) που παράγεται από υπερβολική δόση αντικαθαλωτικού όπως είναι τα πολυφωσφορικά.

Η μείωση της μέγιστης θερμοκρασία του εξατμιστήρα συμβάλλει στον περιορισμό του σχηματισμού των καθαλατώσεων, ωστόσο, αυτό επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας και την παραγωγικότητα.

4.3 Η σχέση καθαλατώσεων – απόδοσης διεργασίας

Η απόδοση των θερμικών διεργασιών, πολύ γρήγορα μειώνεται λόγω των καθαλατώσεων κάνοντας επιτακτική την ανάγκη για καθαρισμό με οξύ, μετά από πολύ σύντομες περιόδους λειτουργίας της εγκατάστασης (περίπου 4 μήνες, για θερμικές μονάδες αφαλάτωσης) προκειμένου να επανέλθει ο δείκτης απόδοσης στην αρχική τιμή. Η συνεχής χρήση βελτιωμένων αντικαθαλωτικών με τη χρήση συστήματος καθαρισμού σφαιριδίων επιτρέπει αντίθετα μια εκτεταμένη λειτουργία, διατηρώντας την απόδοση κοντά σε αυτή της καθαρής εγκατάστασης.

Η ρύπανση δεν είναι άμεσα μετρήσιμη μεταβλητή. Επομένως, για να εκτιμηθούν οι καθαλατώσεις μιας θερμικής διεργασίας σε λειτουργία, είναι απαραίτητο να συναχθεί με κάποιο τρόπο από τα δεδομένα του πεδίου. Δεδομένου ότι οι μετρήσεις είναι συχνά αναξιόπιστες, πρέπει να επιλέξουμε μια σταθερή και έγκυρη παράμετρο αναφοράς. Η απόδοση των θερμικών εγκαταστάσεων, μπορεί εύκολα να εκτιμηθεί από την παραγωγή αποσταγμάτων, τη ροή συμπυκνωμάτων και τη θερμοκρασία. Από αυτή την άποψη, όλες οι επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας (θερμαντήρας άλμης, απόρριψη θερμότητας, ανάκτηση θερμότητας) εμπλέκονται καταρχήν, αλλά δεν μπορούν να σχετίζονται όλοι με την απόδοση των θερμικών εγκαταστάσεων.

Καθώς αυξάνεται η ρύπανση (fouling) στις σωληνώσεις, μειώνεται ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας, ο οποίος θα οδηγήσει, για να διατηρηθεί η ίδια αύξηση της θερμοκρασίας στην άλμη, σε αύξηση κατανάλωσης ενέργειας. Επιπλέον, στο τμήμα απόρριψης θερμότητας, η αύξηση της ρύπανσης, έχει ως αποτέλεσμα μόνο την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ρύπανση τόσο στις σωληνώσεις μεταφοράς θερμότητας, όσο και σε αυτές του τμήματος απόρριψης θερμότητας, επηρεάζει σημαντικά την παραγωγή αποσταγμάτων ή την κατανάλωση ατμού.

Καθώς αυξάνεται η ρύπανση στα συστήματα ανάκτησης θερμότητας, τα φαινόμενα ανταλλαγής σε αυτό το τμήμα θα επιδεινωθούν, οδηγώντας σε μια μειωμένη θερμοκρασία της άλμης στην είσοδο του εξατμιστήρα. Αυτό προκαλεί γρήγορη πτώση της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια της απόδοσης της απόσταξης. Για να διατηρηθεί η ίδια θερμοκρασία στην άλμη (δεδομένου ότι πρόκειται για ελεγχόμενη μεταβλητή που καθορίζεται από τη ζήτηση παραγωγής αποσταγμάτων), προκύπτει ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα ατμού, γεγονός που επηρεάζει άμεσα την απόδοση. Συμπερασματικά, ο παράγοντας ρύπανσης του τμήματος ανάκτησης θερμότητας επηρεάζει σημαντικά την απόδοση των εγκαταστάσεων και θα πρέπει να αποτελεί σημείο αναφοράς για την παρακολούθηση της απόδοσης των θερμικών διεργασιών.[29]

Από βιβλιογραφική μελέτη διαφόρων εγκαταστάσεων παραγωγής πόσιμου νερού από θαλασσινό, μέσω θερμικών διεργασιών, με αρκετές διαφορές όσον αφορά την παραγωγικότητα, τα υλικά, το σχεδιασμό της μονάδας, την απόδοση, τις συνθήκες περιβάλλοντος το κύριο συμπέρασμα παραμένει το ίδιο. Η τάση της ρύπανσης – καθαλάτωσης είναι η ίδια σε οποιαδήποτε εγκατάσταση, παρά τις όποιες διαφορές της με άλλες. Παρουσιάζεται σε μια σταθερή τιμή σε μικρό σχετικά αριθμό ωρών λειτουργίας της μονάδας, δημιουργώντας τις επιπτώσεις και τα προβλήματα που έχουν αναφερθεί παραπάνω. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα φαινόμενα αυτά παρουσιάζονται έστω και αν εφαρμόζεται σύστημα καθαρισμού, ταυτόχρονα με συνεχή δοσολογία κατάλληλων αντικαθαλωτικών. Είναι ξεκάθαρο ότι η μη μηχανική ή χημική επεξεργασία για καθαρισμό ή παρεμπόδιση των καθαλατώσεων, θα οδηγήσει σε αρνητικές επιπτώσεις με τελικό αποτέλεσμα τη αδυναμία λειτουργίας της μονάδας.

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που μελετήθηκαν παραπάνω, παράγοντας τα αντίστοιχα συμπεράσματα, αφορούν θερμικές μονάδες που ως τροφοδοσία έχουν θαλασσινό νερό. Είναι κατανοητό ότι η χρήση των ίδιων θερμικών μονάδων που ως τροφοδοσία χρησιμοποιούν άλμη με ή χωρίς μελέτη πρόληψης της ρύπανσης θα παρουσιάζουν τεράστια προβλήματα καθαλάτωσης.

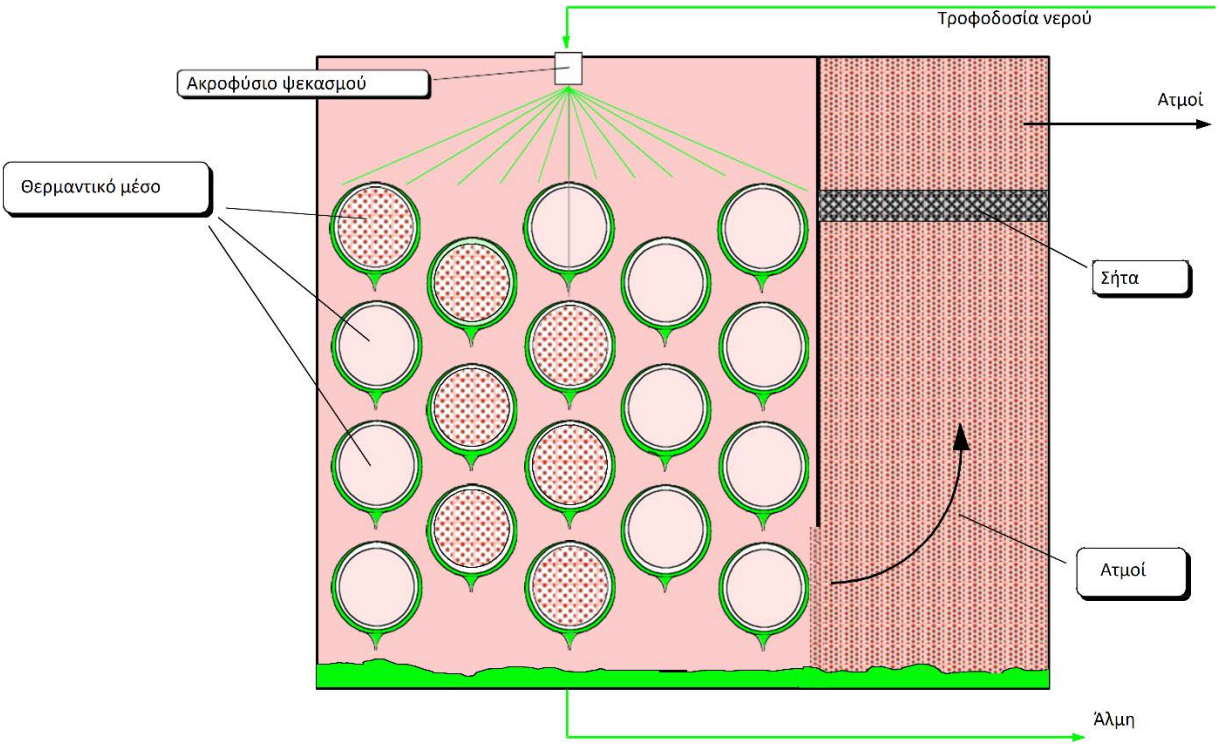
4.4 Ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας για την επίδραση των καθαλατώσεων σε μονάδες MED

Γίνεται βιβλιογραφική μελέτη σε μονάδες MED με οριζόντιους σωλήνες εξάτμισης, καθώς το σύστημα SOL-BRINE που μελετά η παρούσα διπλωματική, έχει ακριβώς τον ίδιο τρόπο λειτουργίας, με τη μόνη διαφορά ότι το τροφοδοτούμενο υγρό είναι άλμη και όχι θαλασσινό νερό. Είναι προφανές ότι τα προβλήματα που παρουσιάζονται παρακάτω, θα εμφανίζονται και στις διεργασίες όπου το εισερχόμενο ρεύμα είναι η άλμη και μάλιστα σε πολύ υψηλότερο βαθμό.[30,31,32]

Έχει γίνει ήδη αναφορά στην επίδραση της κατανάλωσης ενέργειας και της παραγωγικής ικανότητας των εξατμιστήρων πολλαπλών βαθμίδων λόγω των καθαλατώσεων. Η υπέρμετρη διαστασιολόγηση της επιφάνειας μεταφοράς θερμότητας, τα μέτρα περιορισμού των καθαλατώσεων, οι μέθοδοι καθαρισμού καθώς και οι απώλειες παραγωγής κατά τη διακοπή της εγκατάστασης για καθαρισμό δημιουργούν σημαντικά έξοδα κεφαλαίου, λειτουργίας και συντήρησης. Ως εκ τούτου, η επίτευξη αποτελεσματικής πρόληψης του σχηματισμού

καθαλατώσεων με κατάλληλα αντικαθαλωτικά είναι ένα σημαντικό μέλημα της βιομηχανίας αφαλάτωσης, ιδιαίτερα όταν προσπαθεί να φτάσει σε υψηλότερες θερμοκρασίες της άλμης.

Στις μονάδες απόσταξης πολλαπλών βαθμίδων (MED) με οριζόντιους σωλήνες εξάτμισης, σχηματίζονται καθαλατώσεις στο εξωτερικό των σωλήνων, πράγμα που εμποδίζει τη χρήση μηχανικών μεθόδων καθαρισμού όπως συστήματα καθαρισμού με σφαιρίδια (sponge balls). Η άλμη ρέει ως λεπτή μεμβράνη πάνω από το εξωτερικό των σωλήνων και εξατμίζεται εν μέρει. Έτσι η αλατότητα αυξάνεται από την κορυφαία σειρά σωλήνων στην κατώτατη σειρά σωλήνων μέχρι και 70 g/kg. Η μέγιστη θερμοκρασία άλμης που χρησιμοποιείται σήμερα στους βιομηχανικούς αποστακτήρες MED είναι 70 °C. Στους αποστακτήρες MED, το διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώνεται από την εξάτμιση στο εξωτερικό των σωλήνων.



Εικόνα 4.4 : Αρχή λειτουργίας μονάδων MED με οριζόντιους σωλήνες εναλλαγής θερμότητας[29]

Σε πειράματα που διεξήχθησαν σε τέτοιου είδους εξατμιστήρες, η επιφάνεια των σωλήνων καλύφθηκε με καθαλατώσεις δύο στρωμάτων που περιλάμβανε μια λεπτή στρώση βάσης, πλούσια σε μαγνήσιο και ασβέστιο, κάτω από ένα παχύ στρώμα κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου με τη μορφή αραγωνίτη. Οι αναλύσεις έδειξαν $Mg(OH)_2$ (βρουσίτης) στο λεπτό στρώμα βάσης. Το πλούσιο σε μαγνήσιο στρώμα καθαλάτωσης σχηματίστηκε ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία εξάτμισης 50 °C, η οποία προάγει την παραδοχή τοπικά υψηλών τιμών pH στη διεπιφάνεια μετάλλου και διαλύματος. Η μετατόπιση του pH σε υψηλές τιμές, που οφείλεται στην απελευθέρωση του CO_2 και επιπροσθέτως σε αντιδράσεις που οδηγούν σε ενισχυμένη συγκέντρωση OH^-, μπορεί να προάγει υψηλό βαθμό υπερκορεσμού του $Mg(OH)_2$ και να οδηγήσει την ταχεία καθίζηση του στην επιφάνεια του σωλήνα. Μόλις η επιφάνεια

του σωλήνα καλυφθεί πλήρως με το λεπτό στρώμα πλούσιο σε Mg, φαίνεται ότι η ανάπτυξη του στρώματος αυτού παύει και οι κρύσταλλοι αραγωνίτη αρχίζουν να καθιζάνουν.

Μία μείωση στη συγκέντρωση ιόντων Mg^{2+} στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας του ανθρακικού ασβεστίου ως αραγωνίτη στο στρώμα σχηματισμού καθαλατώσεων και στο πάχος αυτών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα ιόντα Mg^{2+} επιβραδύνουν την κρυστάλλωση του ανθρακικού ασβεστίου. Περαιτέρω έρευνες θα βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση των αλληλεπιδραστικών αποτελεσμάτων των αλάτων που κατακρημνίζονται ταυτόχρονα και στην περαιτέρω βελτίωση των αντικαθαλωτικών για την πρόληψη των καθαλατώσεων στους αποστακτήρες θαλάσσιου νερού.

Δεδομένου ότι το θαλασσινό νερό είναι ένα διάλυμα ηλεκτρολυτών πολλαπλών συστατικών, ο σχηματισμός καθαλατώσεων προκαλείται από ταυτόχρονη καθίζηση διαφόρων αλάτων που περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο.

Η κρυστάλλωση των καθαρών αλάτων, όπως το ανθρακικό ασβέστιο, έχει μελετηθεί εκτενώς. Η πολυπλοκότητα και οι διάφορες μορφές του υδροξειδίου του μαγνησίου και των ανθρακικών αλάτων, είναι σαφώς ένας λόγος για την έλλειψη πλήρους κατανόησης όλων των ζητημάτων που εμπλέκονται στο σχηματισμό καθαλατώσεων.

Οι επιδράσεις των παραμέτρων λειτουργίας της διεργασίας του εξατμιστήρα στην επικράτηση ενός από τα διάφορα άλατα μαγνησίου δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως και μελετώνται ακόμα. Επιπλέον, μερικά από τα άλατα μαγνησίου έχουν παρόμοια εμφάνιση, όπως για παράδειγμα ο υδρομαγνησίτης και το υδροξείδιο του μαγνησίου, πράγμα που καθιστά δύσκολη την ταυτοποίηση.

Ακόμη και αν οι αποθέσεις περιέχουν κατά κύριο λόγο ασβέστιο, το αρχικό στρώμα εναπόθεσης περιέχει μαγνήσιο, αφού είναι η αρχική απόθεση και μετά από αυτή λαμβάνει χώρα η περαιτέρω ανάπτυξη των άλλων κρυστάλλων (Neville and Morizot, 2002). Μία καλύτερη γνώση του τύπου του καθιζάνοντος άλατος, ανάλογα με τις συνθήκες της διεργασίας και τους μηχανισμούς ανάπτυξης του αρχικού στρώματος καθαλάτωσης, που περιέχει υδροξείδιο του μαγνησίου, θα διευκόλυνε την περαιτέρω βελτίωση των τεχνικών ελέγχου των καθαλατώσεων και συνεπώς, την αποτελεσματικότητα των εγκαταστάσεων θερμικής αφαλάτωσης. Ως εκ τούτου, η έρευνα σήμερα εστιάζεται στη ταυτόχρονη κατακρήμνιση των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου σε θερμικές διεργασίες εξάτμισης πολλαπλών βαθμίδων.

Στόχος της βιβλιογραφικής ανασκόπησης είναι η κατανόηση του σχηματισμού καθαλατώσεων που περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο στους αποστακτήρες MED θαλασσινού νερού. Με αυτό τον τρόπο θα γίνουν κατανοητά και τα προβλήματα στο σύστημα SOL-BRINE, καθώς ο σχηματισμός καθαλατώσεων σε μία μονάδα MED άλμης θα είναι σαφώς μεγαλύτερος, δημιουργώντας τεράστια προβλήματα στη λειτουργία του.

Οι αποθέσεις που σχηματίζονται στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας στα συστήματα αφαλάτωσης αποτελούνται κυρίως από άλατα που περιέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο. Ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης, το ανθρακικό ασβέστιο μπορεί να καθιζάνει σε τρεις διαφορετικές άνυδρες κρυσταλλικές μορφές, οι οποίες είναι

- βατερίτης
- αραγωνίτης
- ασβεστίτης

Τα τρία αυτά πολυμορφικά άλατα έχουν αξιοσημείωτα διαφορετικά κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά, συνήθειες κρυσταλλικής ανάπτυξης και διαλυτότητες. Ο σχηματισμός διαφόρων μορφών ανθρακικού ασβεστίου σε υδατικά υπερκορεσμένα διαλύματα επηρεάζεται έντονα από την παρουσία διαλυμένων κατιονικών και ανιοντικών ειδών. Ο Kitano (1962) διαπίστωσε ότι η υψηλή παρουσία διαλυμένου Mg^{2+} σε υδατικά διαλύματα ευνοεί έντονα την καθίζηση του $CaCO_3$ ως αραγωνίτη, αντί του πιο σταθερού ασβεστίτη. Πειραματικές μελέτες υποδηλώνουν ότι σε γραμμομοριακή αναλογία Mg^{2+}:Ca^{2+} μεγαλύτερη από 3 ο αραγωνίτης κυριαρχεί ενώ σε μια αναλογία μικρότερη από 1 ο ασβεστίτης είναι η κυρίαρχη μορφή εναπόθεσης (Berner, 1975). Στο θαλασσινό νερό, η συγκέντρωση μαγνησίου επαρκεί για να εξηγήσει την καθίζηση και την παραμονή του αραγωνίτη (Bischoff, 1968). Εκτός από τα ιόντα Mg^{2+} η παρουσία άλλων αλάτων επηρεάζει την καθίζηση σε μικτά διαλύματα άλατος, π.χ. η παρουσία NaCl (Sheikholeslami, 2003), ιόντων στροντίου ή θειικών ιόντων (Akin and Lagerwerff, 1965, Bischoff, 1968, Bischoff and Fyfe, 1968). Πάντως, το μαγνήσιο θεωρείται ότι είναι ο ισχυρότερος αναστολέας σχηματισμού του ασβεστίτη.

Οι περισσότερες από τις παραπάνω πειραματικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές και σταθερές θερμοκρασίες. Έτσι, ο λόγος Mg^{2+}:Ca^{2+} αναγνωρίστηκε ως ο κύριος παράγοντας που ελέγχει την κυριαρχία είτε του ασβεστίτη είτε του αραγωνίτη. Πιο πρόσφατες μελέτες δείχνουν την έντονη επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό σχηματισμού του ασβεστίτη στο θαλασσινό νερό και στις άλμες (Burton and Walter, 1987, Gledhill and Morse, 2006, Lopez et al., 2009, Morse et al., 1997). Ο Morse et al., (1997) διαπίστωσε ότι το πολύμορφο $CaCO_3$ που σχηματίζεται από διαλύματα με βάση το θαλασσινό νερό ποικίλλει ανάλογα με τη θερμοκρασία και την αναλογία Mg^{2+}:Ca^{2+}. Οι μελέτες τους δείχνουν ότι ο ασβεστίτης μπορεί να καταβυθιστεί στο θαλασσινό νερό με αναλογία Mg^{2+}:Ca^{2+} 5:1 περίπου κάτω από 6 °C και η κρίσιμη αναλογία Mg^{2+}:Ca^{2+} στην οποία συμβαίνει η αλλαγή στην καταβύθιση του αραγωνίτη μειώνεται απότομα με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Σε διαλύματα όξινων ανθρακικών - ανθρακικών, πραγματοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις (Danckwerts, 1970; Kern, 1960; Stumm and Morgan, 1981):

<u>Όξινος μηχανισμός αντίδρασης:</u>

Βήμα 1: $CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$ (1)

Βήμα 2: $HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$ (2)

<u>Αλκαλικός μηχανισμός αντίδρασης:</u>

Βήμα 1: $CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$ (3)

Βήμα 2: $HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$ (4)

Ανάλογα με τη θερμοκρασία και την τιμή του pH, κυριαρχεί ο όξινος ή ο αλκαλικός μηχανισμός αντίδρασης (Glade, 2001). Τα ανθρακικά ιόντα που σχηματίζονται στις αντιδράσεις μπορούν να σχηματίσουν με τα ιόντα ασβεστίου, ανθρακικό ασβέστιο. Τα ιόντα υδροξυλίου μπορούν να συνδυαστούν με ιόντα μαγνησίου για το σχηματισμό υδροξειδίου του μαγνησίου ή με ιόντα μαγνησίου και ανθρακικού σχηματίζοντας υδρομαγνησίτη ή άλλου τύπου ανθρακικό μαγνήσιο.

Ο σχηματισμός βρουσίτη από το υδροξείδιο του μαγνησίου ($Mg(OH)_2$) έχει λεπτή κρυσταλλική δομή τύπου πλάκας (Klein and Hurlbut, 1985, Nesse, 2004, Phillips et al., 1977). Ο υδρομαγνησίτης ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) είναι ανθρακικό άλας υδροξειδίου του μαγνησίου,

ο οποίος σχηματίζεται σε μορφή νιφάδων. Ο Harris (1974) μελέτησε το σχηματισμό αποθέσεων σε θερμά υδατικά διαλύματα που περιείχαν ιόντα μαγνησίου, όξινα ανθρακικά ιόντα ασβεστίου/μαγνησίου και όξινα ανθρακικά ιόντα. Προτάθηκε ότι ο σχηματισμός της απόθεσης συμβαίνει μέσω της αποσύνθεσης του όξινου ανθρακικού ιόντος σε ανθρακικό ιόν και ιόν υδροξυλίου και ότι ο υδρομαγνησίτης καθιζάνει ευκολότερα του ανθρακικού ασβεστίου. Διαπιστώθηκε ότι ο υδρομαγνησίτης στη συνέχεια υφίσταται χημική μεταβολή σε υδροξείδιο του μαγνησίου. Ο Harris (1974) πρότεινε ότι τα αντικαθαλωτικά, για να είναι αποτελεσματικά έναντι των αποθέσεων μαγνησίου, πρέπει να είναι ικανά να μεταβάλλουν τη δομή του υδρομαγνησίτη.

Οι Botha και Strydom (2001) πραγματοποίησαν πειράματα με διαλύματα που περιείχαν μαγνήσιο και διαλυμένο CO_2 σε διάφορες τιμές pH και θερμοκρασίας. Διερεύνησαν την επίδραση του pH στη σταθερή θερμοκρασία των 20 °C και διαπίστωσαν ότι σε ένα pH υψηλότερο από 9, κυριαρχεί ο σχηματισμός βρουσίτη και στις χαμηλότερες τιμές του pH οι κυρίαρχες μορφές που σχηματίζονται είναι αυτές του υδροξειδίου του μαγνησίου και των ανθρακικών αλάτων.

Ο Mažuranić et al. (1982) ασχολήθηκε με την καταβύθιση του βρουσίτη στο σύστημα $MgCl_2$-NaOH-H_2O. Διαπιστώθηκε ότι σε υψηλό pH ο βρουσίτης καθιζάνει, ενώ στις χαμηλότερες τιμές pH κυριαρχεί ο σχηματισμός $Mg_3(OH)_5Cl{\cdot}4H_2O$ και $Mg_2(OH)_3Cl{\cdot}4H_2O$.

Ο Höfling (2004) πραγματοποίησε πειράματα με διαλύματα που περιείχαν $MgCl_2$. Απέδειξε ότι ο σχηματισμός τριένυδρου ανθρακικού μαγνησίου ($MgCO_3{\cdot}3H_2O$) πραγματοποείται σε θερμοκρασίες κάτω από τους 42 °C. Σε μια θερμοκρασία μεταξύ 60 °C και 90 °C σχηματίζεται υδρομαγνησίτης.

Ο Hänchen (2007-2008) εξέτασε την καταβύθιση αλάτων μαγνησίου σε συστήματα μαγνησίου-ανθρακικού άλατος σε θεωρητικές και πειραματικές μελέτες. Το σύστημα MgO-CO_2-H_2O διερευνήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες και μερικές πιέσεις CO_2. Ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση του CO_2, είναι δυνατή η εναπόθεση μεγάλου αριθμού ενώσεων, όπως: βρουσίτης ($Mg(OH)_2$), μαγνησίτης ($MgCO_3$), τριένυδρο ανθρακικό μαγνήσιο ($MgCO_3{\cdot}3H_20$), αρτινίτης ($MgCO_3Mg(OH)_2{\cdot}3H_2O$) και υδρομαγνησίτη ($4MgCO_3Mg(OH)_2{\cdot}4H_2O$).

Μια πιθανή εξήγηση για την εναπόθεση στην επιφάνεια των σωλήνων ενός στρώματος που αποτελείται από αποθέσεις μαγνησίου, όπως το $Mg(OH)_2$, είναι η ηλεκτροαπόθεση. Οι τυπικές διεργασίες διάβρωσης που παρατηρούνται σε εγκαταστάσεις θερμικής αφαλάτωσης μπορούν να προκαλέσουν μικρές τοπικές ανοδικές και καθοδικές επιφάνειες που οδηγούν σε ηλεκτροαπόθεση (Nair and Misra, 1978).

Λόγω των καθοδικών αντιδράσεων οξείδωσης του οξυγόνου

$O_2 + 2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$ (5)

$H_2O_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-$ (6)

και μείωσης του υδρογόνου

$2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (7)

το pH στη διεπιφάνεια του μετάλλου και του διαλύματος αυξάνεται και το $Mg(OH)_2$ μπορεί να καθιζάνει.

Οι Nair και Misra (1978) εξέτασαν αυτόν τον ηλεκτρολυτικό σχηματισμό αποθέσεων. Πραγματοποίησαν πειράματα με ηλεκτρολυτικές κυψέλες κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Οι καθαλατώσεις που περιέχουν μαγνήσιο με τη μορφή βρουσίτη κυριαρχούσαν ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες περίπου 30 °C. Σε θερμοκρασία 90 °C, ακόμη και το 96% των συστατικών των αποθέσεων ήταν $Mg(OH)_2$.

Οι Hodgkiess και Najm-Mohammed (2003) διερεύνησαν τις αλληλεξαρτήσεις μεταξύ της απόδοσης ενός καθοδικού συστήματος προστασίας και της απόθεσης ασβεστολιθικών ενώσεων σε χαλύβδινο σωλήνα τροφοδοτούμενο από θαλασσινό νερό σε μονάδα θερμικής αφαλάτωσης. Εντόπισαν καθαλάτωση δύο στρωμάτων που περιλαμβάνει ένα λεπτό συμπαγές στρώμα $Mg(OH)_2$ (βρουσίτης) και ένα στρώμα αραγωνίτη σε ένα εύρος εφαρμοζόμενων δυναμικών, ρυθμών ροής και θερμοκρασιών μεταξύ 25 °C και 35 ° C. Η καταβύθιση ενώσεων χαμηλής διαλυτότητας, π.χ. ανθρακικού ασβεστίου και υδροξειδίου του μαγνησίου, εξηγείται από το τοπικά ενισχυμένο pH που δημιουργείται από τις καθοδικές αντιδράσεις. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το στρώμα βρουσίτη σχηματίζεται στα αρχικά στάδια εφαρμογής της καθοδικής προστασίας όταν τα ρεύματα παράγουν επαρκώς υψηλή συγκέντρωση OH^- στην επιφάνεια για να προωθήσουν σε ένα βαθμό υπερκορεσμού του $Mg(OH)_2$ αρκετά μεγάλο για να οδηγήσει την ταχεία κατακρήμνισή του. Καθώς μειώνεται το ρεύμα λόγω της αύξησης του στρώματος βρουσίτη, η ανάπτυξή του παύει και το $CaCO_3$ αρχίζει να καθιζάνει.

4.5 Δείκτες εκτίμησης – πρόβλεψης καθαλατώσεων - διαβρώσεων

Κατά την επιλογή μιας μεθόδου επεξεργασίας νερού και για την αντιμετώπιση των καθαλατώσεων θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η τάση του νερού για καθαλατώσεις και διαβρώσεις. Η πρόβλεψη αποτελεί σαφώς ένα απαραίτητο κομμάτι ενός προγράμματος επεξεργασίας. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι δείκτες πρόβλεψης, με την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη το δείκτη κορεσμού του Langelier. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δείκτες που παρουσιάζονται είναι εμπειρικοί και εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο για νερά με TDS έως 4.000 mg/L. Πάντως έχουν αναπτυχθεί παρόμοιοι δείκτες για ρεύματα με υψηλότερο ρυπαντικό φορτίο.[33,34]

4.5.1 Δείκτης Κορεσμού του Langelier (Langelier Saturation Index - LSI)

Ο δείκτης κορεσμού Langelier είναι ένας από τους πρώτους τρόπους για την εκτίμηση των τάσεων του νερού. Η διαφορά μεταξύ της τιμής του μετρούμενου pH και του pH_s. Η τιμή του pH_s είναι η αντίστοιχη τιμή pH του διαλύματος σε κατάσταση κορεσμού του ανθρακικού ασβεστίου.

Ισχύει : $LSI = pH - pH_s$ και $pH_s = 9,3+A+B–(C+D)$

Όπου:

A = [log(TDS)-1]/10, με τα διαλυμένα στερεά εκφρασμένα σε μονάδες ppm,

B = -13,22·logT + 34,55 με T την θερμοκρασία του νερού σε Kelvin,

C = log (Σκληρότητα ασβεστίου) σε ppm εκφρασμένη ως $CaCO_3$ και

D = log(Αλκαλικότητα) και αυτή εκφρασμένη σε ppm εκφρασμένη ως $CaCO_3$

- Εάν η τιμή του δείκτη είναι αρνητική, τότε το νερό δεν παρουσιάζει τάση για καθαλατώσεις.
- Εάν είναι μηδέν, το νερό είναι ουδέτερο και σταθερό.
- Εάν ο δείκτη έχει θετική τιμή τότε το νερό ενδείκνυται να παρουσιάζει καθαλατώσεις ανθρακικού ασβεστίου.

4.5.2 Δείκτης Σταθερότητας του Ryznar (Ryznar Stability Index - RSI)

Ο δείκτης του Ryznar χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της διαλυτοποίησης ή καθίζησης του ανθρακικού ασβεστίου, παρέχοντας μία καλή μέτρηση της ποσότητας των επικαθίσεων που αναμένονται να σχηματιστούν. Ο δείκτης του Ryznar είναι ποσοτικός με αντίθεση αυτού του Langelier, όπου είναι μόνο ποιοτικός. Ο τύπος του είναι:

$$RSI = 2 \cdot pH_s - pH$$

- Τιμές του δείκτη μικρότερες από 6, χαρακτηρίζουν νερό με τάση προς σχηματισμό καθαλατώσεων ανθρακικού ασβεστίου
- Τιμές μεγαλύτερες του 6 χαρακτηρίζουν νερό με αύξουσα διαβρωτική συμπεριφορά.

4.5.3 Δείκτης Καθαλατώσεων του Puckorius (Puckorius Scaling Index - PSI)

Οι δύο παραπάνω δείκτες έχουν το μειονέκτημα, ότι δεν λαμβάνουν υπόψη τους την ικανότητα του νερού να διατηρεί το pH του σταθερό (buffer intensity) και τη μέγιστη ποσότητα άλατος που μπορεί να σχηματιστεί σε συνθήκες ισορροπίας. Αυτοί οι παράγοντες λαμβάνονται υπόψη, με την αντικατάσταση του μετρούμενου pH στο δείκτη του Ryznar με τον όρο pH_{eq} στο δείκτη του Puckorius. Η κλίμακα δεικτών είναι παρόμοια με αυτή του δείκτη του Ryznar.

$$pH_{eq} = 1{,}465 \cdot \log(\text{Αλκαλικότητα}) + 4{,}54$$

$$PSI = 2 \cdot pH_s - pH_{eq}$$

4.5.4 Δείκτης διάβρωσης των Larson–Skold (Larson–Skold corrosive index, LSCI)

Οι Larson και Skold διαπίστωσαν ότι η αλκαλικότητα το νερού παρουσιάζει μια τάση μείωσης του ρυθμού διάβρωσης, ως φυσικός αναστολέας. Επιπλέον, ανέφεραν ότι τα ιόντα που βρίσκονται σε διαλυμένη μορφή στο νερό, όπως το χλώρια ή τα θειικά, αυξάνουν τη διαβρωτική ικανότητα του νερού.

$$LSCI = ([Cl^-] + [SO_4^{2-}])/[HCO_3^-]$$

- Τιμές του δείκτη μεγαλύτερες από 0,8 υποδεικνύουν διαβρωτικότητα στο νερό
- Το νερό όπου ο δείκτης παίρνει τιμές μικρότερες του 0,2 χαρακτηρίζεται ως μη διαβρωτικό

Όλες οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε μονάδες m_{eq}/L.

4.6 Προβλήματα που παρουσιάζονται λόγω καθαλατώσεων

Η παρουσία καθαλατώσεων περιλαμβάνει άμεσα τις ακόλουθες συνέπειες:

- Σχηματισμό ενός θερμομονωτικού φιλμ (μεμβράνης), που συνιστά πρόσθετη αντίσταση στη μεταφορά θερμότητας, έχοντας ως συνέπεια τη μείωση της θερμικής ανταλλαγής της διεργασίας και την αύξηση της απαιτούμενης θερμικής ενέργειας.
- Στένωση των σωληνώσεων, με αποτέλεσμα είτε να μειώνεται η υδραυλική δυνατότητα με ταυτόχρονη μείωση της πίεσης είτε να αυξάνεται η κατανάλωση ενέργειας προκειμένου να διατηρηθεί η ίδια ροή.
- Ο κίνδυνος διάβρωσης κάτω από τις αποθέσεις, με τον επακόλουθο κίνδυνο εμφάνισης αυτής του βελονοειδούς τύπου (pitting).

4.7 Τρόποι πρόληψης καθαλατώσεων

Οι προσπάθειες για την καταπολέμηση της ρύπανσης (fouling) μπορούν να στοχεύουν στην αποτροπή όλων των πιθανών φαινομένων καθαλάτωσης. Τα χρησιμοποιούμενα όπλα είναι η χημική επεξεργασία (επεξεργασία με οξύ ή προσθήκη αντικαθαλωτικών), σε χημικό καθαρισμός (χρήση οξέος) ή μηχανικό καθαρισμό (φυσική απομάκρυνση με σφαιρίδια ή άλλα μηχανικά μέσα).[35]

Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός στερεών αποθέσεων όταν θερμαίνεται το θαλασσινό νερό, μπορούν να ληφθούν τα ακόλουθα μέτρα:

- Αποφυγή θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων στις οποίες μπορεί να αποφευχθεί ο σχηματισμός ιζήματος
- Μερική ή πλήρης απομάκρυνση των συστατικών του διαλύματος που μπορεί να σχηματίζουν στερεές αποθέσεις (επεξεργασία με οξύ). Αυτή η μέθοδος είναι αποτελεσματική, αλλά έχει πολλά μειονεκτήματα, αφού περιλαμβάνει την προσθήκη οξέος, το οποίο είναι επικίνδυνο και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα διάβρωσης. Επιπλέον, απαιτείται πρόσθετος εξοπλισμός (επανανθράκωση) για την απομάκρυνση των μεγάλων όγκων CO_2 που απελευθερώνονται.
- Αναστολή της ανάπτυξης των καθαλατώσεων μέσω ειδικών χημικών προσθέτων. Τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκαν στις μονάδες MSF ήταν τα πολυφωσφορικά, αργότερα εγκαταλείφθηκαν, αφού η θερμική σταθερότητα των πολυφωσφορικών μειώνεται ταχύτατα πάνω από τους 90°C. Σήμερα τα πλέον χρησιμοποιούμενα αντικαθαλωτικά είναι οι πολυηλεκτρολύτες.

- Συνδυασμένη χρήση χημικών και προσθέτων (υβριδική επεξεργασία) για την αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση των καθαλατώσεων.

4.7.1 Τάσεις καθαλάτωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας

Παρατηρούνται διάφορα είδη καθαλατώσεων, όπως είναι το ανθρακικό ασβέστιο, θειικό ασβέστιο, θειικό βάριο, φθοριούχο ασβέστιο, θειικό στρόντιο, υδροξείδιο του μαγνησίου κ.α. Τα ποσοστά καθίζησης για το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το θειικό, το όξινο ανθρακικό άλας διαφέρουν για κάθε θερμοκρασία λειτουργίας. Έχει παρατηρηθεί ότι σε χαμηλή θερμοκρασία, το ανθρακικό ασβέστιο βρέθηκε να καταβυθίζεται έως 26,7% στους 70 °C και το ποσοστό καθίζησης αυξήθηκε σε 39,8% στους 80 °C μετά από 120 λεπτά λειτουργίας ακόμη και σε πολύ χαμηλές μετατροπές. Ωστόσο, σε υψηλή θερμοκρασία, το υδροξείδιο του μαγνησίου καταβυθίστηκε στους 120 °C και η καταβύθιση αυξήθηκε σε 20% στους 160 °C. Το θειικό ασβέστιο έδειξε την υψηλότερη καταβύθιση σε υψηλή θερμοκρασία, με 10% καθίζηση στους 120 °C και 50% καθίζηση στους 160 °C.[36]

Οι εγκαταστάσεις αφαλάτωσης λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω από τους 120 °C, επειδή το θειικό ασβέστιο συνήθως καθιζάνει όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 120 °C. Αυτός ο τύπος καθαλάτωσης είναι μια σκληρή καθαλάτωση που δεν μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα με χημικό ή μηχανικό καθαρισμό. Μέχρι πρόσφατα, κανένα αντικαθαλωτικό δεν μπορούσε να αντιμετωπίσει αυτόν τον τύπο καθαλάτωσης σε υψηλές θερμοκρασίες, αν και οι αναστολείς των καθαλατώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί για πάνω από 25 χρόνια σε μονάδες αφαλάτωσης. Μέχρι τώρα, αυτή η τεχνολογία βρίσκεται στο στάδιο της ανάπτυξης.

Οι αλκαλικές καθαλατώσεις (ανθρακικό ασβέστιο και υδροξείδιο του μαγνησίου) σχηματίζονται πάνω από τους 45 °C. Τα ιόντα ασβεστίου που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό αντιδρούν με τα ανθρακικά ιόντα για να σχηματίσουν ανθρακικό ασβέστιο το οποίο κατακρημνίζεται όταν επιτευχθεί το όριο διαλυτότητάς του. Η αλκαλική καθαλάτωση μπορεί ευκολότερα να απομακρυνθεί με χημικά μέσα καθαρισμού και μπορεί να προληφθεί είτε με δόση οξέος είτε με αλκαλικούς αναστολείς.

Το ανθρακικό ασβέστιο κρυσταλλώνεται σε τρεις διαφορετικές μορφές, όπως προαναφέρθηκε, οι οποίες είναι, ο ασβεστίτης, ο αραγωνίτης και ο βατερίτης. Η πιο συνηθισμένη μορφή του είναι ο ασβεστίτης. Ο αραγωνίτης μπορεί να μετατραπεί σε ασβεστίτη υπό κατάλληλες συνθήκες όπως υψηλή θερμοκρασία ή επαφή με νερό. Η πιο κατάλληλη μέθοδος για τον προσδιορισμό της τάσης καθαλάτωσης του ανθρακικού ασβεστίου είναι ο δείκτης Langelier (LSI). Αυτός ο δείκτης τείνει να αντικατασταθεί από τους δείκτες Stiff και Davis που είναι καταλληλότεροι για το θαλάσσιο νερό και το νερό υψηλής αλατότητας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η καθίζηση με θειικό ασβέστιο δεν είναι συνάρτηση του pH. Η καθίζηση θειικού ασβεστίου είναι αποτέλεσμα μιας θεμελιώδους χημικής διαδικασίας που συμβαίνει μόνο όταν υπερβαίνονται τα όρια διαλυτότητας αυτής της ένωσης. Το όριο διαλυτότητας μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν συμπυκνώνεται η άλμη (αυξάνοντας το επίπεδο κορεσμού), τόσο ώστε να το φτάσει ή αυξάνοντας τη θερμοκρασία της. Συμπερασματικά, ακόμα και όταν στην μονάδα που μελετάται επικρατούν χαμηλές

θερμοκρασίες (σε σχέση με αυτήν που απαιτείται για την καθίζηση του θειικού ασβεστίου), καθαλατώσεις είναι πιθανόν να παρατηρηθούν λόγω της συγκέντρωσης στην άλμη.

Οι μονάδες αφαλάτωσης που βασίζονται στη διαδικασία απόσταξης ή εκτόνωσης γενικά χρησιμοποιούν θαλάσσιο νερό ως νερό τροφοδοσίας, με αλατότητα περίπου 35.000-50.000 ppm.

Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των συστατικών, που προκαλούν καθαλατώσεις και διαβρώσεις, η προεπεξεργασία για την αποτροπή συχνών διακοπών στη λειτουργία των εγκαταστάσεων είναι αναγκαία. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την πρόληψη του σχηματισμού καθαλατώσεων στις εγκαταστάσεις αφαλάτωσης όπως η αποσκλήρυνση, η καταβύθιση, ο έλεγχος του pH και η προσθήκη αναστολέων καθαλατώσεων - διαβρώσεων.

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την πρόληψη καθαλατώσεων είναι η επεξεργασία με οξύ ή η επεξεργασία με καθαλωτικούς αναστολείς.

4.7.2 Επεξεργασία με οξύ

Η πρόληψη των καθαλατώσεων με τη μέθοδο επεξεργασίας με οξύ, εμποδίζει το σχηματισμό αλκαλικής καθαλάτωσης. Η καθαλάτωση θειικού ασβεστίου συνήθως αποφεύγεται με τη λειτουργία του εξατμιστήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις άλμης κάτω από το όριο υπερκορεσμού της. Όταν το οξύ (HCl ή H_2SO_4) εγχέεται στην είσοδο της τροφοδοσίας, μειώνει την αλκαλικότητα και το κύριο συστατικό σχηματισμού των καθαλατώσεων (HCO_3^-) μετατρέπεται σε CO_2 που απελευθερώνεται. Για να απομακρυνθεί αυτό το CO_2, εγκαθίσταται πριν από την απαερίωση ένας επανανθρακωτής στις μονάδες απόσταξης που έχουν υποστεί κατεργασία με οξύ. Κατ' αρχήν, εάν το οξύ εγχέεται αυστηρά σύμφωνα με τις απαιτούμενες στοιχειομετρικά ποσότητες, η τάση για καθαλάτωση μειώνεται και η θερμική απόδοση του συστήματος θα διατηρηθεί για σημαντικό χρονικό διάστημα. Η σωστή δοσολογία του οξέος απαιτεί εξειδικευμένους χειριστές με πλήρη κατανόηση της χημείας των καθαλατώσεων του νερού και της πρόληψης. Επειδή η εσφαλμένη δοσολογία του οξέος είτε θα οδηγήσει σε σχηματισμό καθαλατώσεων είτε σε διάβρωση, η σωστή δοσολογία του οξέος είναι πολύ σημαντική και μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους:[37]

- Με έλεγχο του pH
- Με έλεγχο της ροής τροφοδοσίας

Η δοσολογία του οξέος δεν εξαρτάται από τη μέγιστη θερμοκρασία άλμης, ενώ σε άλλες εγκαταστάσεις, όπου το σύστημα πρόληψης στηρίζεται στη χρήση προσθέτου, εξαρτάται από αυτήν.

4.7.2.1 Μέθοδος ελέγχου του pH

Το pH του νερού τροφοδοσίας ρυθμίζεται σε προκαθορισμένη τιμή με προσθήκη οξέος με βάση την αλκαλικότητα και το pH της τροφοδοσίας. Το pH μετριέται μετά την τροφοδοσία του οξέος αλλά και πριν από τον επανανθρακωτή για τη ρύθμιση της αντλίας δόσης οξέος.

Οι μετρητές pH πρέπει να βαθμονομούνται συχνά για να παρέχουν αξιόπιστες ενδείξεις και να συντηρούνται συχνά, προκειμένου να αποφεύγεται οποιαδήποτε δυσλειτουργία τους.

Οι ρυθμίσεις του pH γίνονται με διάφορους τρόπους:

- Οξίνιση βασισμένη στη στοιχειομετρία ώστε να επιτευχθεί τιμή pH 4,4
  Η αλκαλικότητα εξουδετερώνεται τελείως και το CO_2 που απελευθερώνεται απομακρύνεται μέσω του επανανθρακωτή. Ωστόσο, μια μικρή ποσότητα καυστικού οξέος προστίθεται για να ρυθμίσει το pH.
- Ισχυρή οξίνιση ώστε να επιτευχθεί τιμή pH 3,8-4,0
  Η έγχυση οξέος είναι μεγαλύτερη από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα και καυστική βάση προστίθεται για τη ρύθμιση του pH. Αυτή η μέθοδος εξαλείφει εντελώς τα συστατικά που σχηματίζουν τις καθαλατώσεις, αλλά δημιουργεί κίνδυνο σοβαρής διάβρωσης αν παρουσιάζονται δυσλειτουργίες στην έγχυσης της καυστικής βάσης.
- Ελαφριά οξίνιση ώστε να επιτευχθεί τιμή pH 5,0
  Η έγχυση οξέος είναι μικρότερη από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα, αφήνοντας κάποια αλκαλικότητα (15-20 ppm) στο νερό. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει κάποιο σχηματισμό καθαλατώσεων, αλλά η υπολειμματική αλκαλικότητα θεωρείται ως ρυθμιστικό έναντι της διάβρωσης και δεν είναι απαραίτητη η έγχυση καυστικής σόδας.

4.7.2.2 Μέθοδος ελέγχου του ρυθμού ροής

Σε αυτή τη μέθοδο, η προσθήκη οξέος βασίζεται στην αλκαλικότητα και στο ρυθμό ροής της τροφοδοσίας. Η αλκαλικότητα θεωρείται σταθερή και η δοσολογία οξέος ρυθμίζεται ανάλογα με τη ροή τροφοδοσίας έτσι ώστε να εξουδετερώνεται η ολική αλκαλικότητα. Ωστόσο, το pH μετριέται τακτικά για να διασφαλιστεί η σωστή δοσολογία οξέος. Η αλκαλικότητα πρέπει επίσης να μετριέται για να βεβαιωθεί ότι η έγχυση οξέος είναι σύμφωνα με τη στοιχειομετρία.

4.7.3 Επεξεργασία με πρόσθετα

Η χρήση αντικαθαλωτικών προσθέτων σε υψηλές θερμοκρασίες μαζί με τη χρήση συστήματος καθαρισμού με σφαιρίδια σε σχετικά υψηλή συχνότητα κύκλου εμποδίζει το φράξιμο των σωλήνων, επιτρέποντας τη μείωση της δοσολογίας χημικών. Ταυτόχρονα μειώνεται η κατανάλωση θερμότητας και η τάση διάβρωσης των σωλήνων. Επιπλέον, αν η πρόληψη με πρόσθετα είναι επιτυχής, αποφεύγεται η χρήση των μεθόδων αντιμετώπισης προβλημάτων λόγω καθαλατώσεων, όπως είναι ο καθαρισμός εκτός λειτουργίας, οδηγώντας σε πολύ υψηλή απόδοση της μονάδας.

Στην πραγματικότητα, χωρίς τη χρήση ενός συστήματος πρόληψης η απόδοση μειώνεται πολύ γρήγορα λόγω σχηματισμού καθαλατώσεων. Η ανάγκη για καθαρισμό με οξύ είναι απαραίτητη, μετά από πολύ σύντομες περιόδους λειτουργίας της εγκατάστασης θερμικής επεξεργασίας νερού (περίπου 4 μήνες), για να επανέλθει η απόδοση στα επιθυμητά επίπεδα.

Η συνεχής χρήση βελτιωμένων αντικαθαλωτικών σε συνδυασμό με τη χρήση συστήματος καθαρισμού σφαιριδίων επιτρέπει μια εκτεταμένη λειτουργία, διατηρώντας την απόδοση κοντά σε αυτόν της καθαρής εγκατάστασης.

Η επεξεργασία με πρόσθετα περιλαμβάνει την έγχυση πολύ μικρών ποσοτήτων στην τροφοδοσία. Ο τρόπος δράσης αυτών των ουσιών (αναστολέων) δεν έχει ακόμη εξηγηθεί πλήρως, αλλά φαίνεται να οφείλεται στην προσρόφηση του προσθέτου στους αναπτυσσόμενους κρυσταλλικούς πυρήνες που αναστέλλουν την ανάπτυξη στις θέσεις πυρήνωσης και οδηγούν στον σχηματισμό ακανόνιστων, παραμορφωμένων κρυστάλλων. Έχει παρατηρηθεί, ότι οι απαιτούμενες δοσολογίες αυτών των προσθέτων ποικίλουν από 5% έως και 10% κατά βάρος σε υδατικό διάλυμα για την ολική αναστολή καθίζησης. Έχουν μελετηθεί ευρέως οι επιδράσεις διαφόρων προσθέτων στην επιβράδυνση της αλκαλικής καθίζησης (π.χ. ανθρακικού ασβεστίου και υδροξειδίου του μαγνησίου) και της καθίζησης θειικού άλατος σε εγκαταστάσεις αφαλάτωσης. Στη βιομηχανία επεξεργασίας νερού, αυτά τα πρόσθετα έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τον έλεγχο των ανθρακικών καθώς και των θειικών καθαλατώσεων.

Μεταξύ των διαφόρων τύπων προσθέτων για την πρόληψη του σχηματισμού καθαλατώσεων σε θερμικές μονάδες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολυφωσφορικά για μονάδες αφαλάτωσης με μέγιστη θερμοκρασία άλμης περίπου 90 °C. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία αρχίζει η θερμική αποικοδόμηση των πολυφωσφορικών και το πρόσθετο θα καταστεί αναποτελεσματικό. Πρέπει να καθοριστεί η σωστή δοσολογία για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά, διαφορετικά μικρότερη δοσολογία θα αυξήσει το πρόβλημα της καθαλάτωσης ενώ μεγαλύτερη δοσολογία θα σχηματίσει ιλύ και θα μειώσει τη θερμική απόδοση των σωλήνων μεταφοράς θερμότητας στον εξατμιστήρας άλμης. Τα πολυφωσφορικά είναι ευαίσθητα στην υδρόλυση και ο ρυθμός υδρόλυσης αυτών αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

Τα πρόσθετα που δρουν σε υψηλότερες θερμοκρασίας είναι οργανικοί πολυηλεκτρολύτες σταθεροί σε θερμοκρασίες μεταξύ 90 °C και 112 °C. Αυτοί οι πολυηλεκτρολύτες βρέθηκαν να ξεπερνούν τα μειονεκτήματα των πολυφωσφορικών, έχοντας την ικανότητα να αντέχουν σε αυτές τις θερμοκρασίες και να αποτρέπουν το σχηματισμό αλκαλικών καθαλατώσεων. Χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή και αλκαλικά αντικαθαλωτικά, με βάση το φώσφορο αναπτύχθηκαν ως πρόσθετα για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει γίνει κοινή πεποίθηση ότι αυτές οι χημικές ουσίες διαστρεβλώνουν τη δομή πλέγματος και, όταν προσροφούνται σε ένα κρύσταλλο καθαλάτωσης, παρεμβάλλονται είτε με την πυρήνωση είτε με την διαδικασία ανάπτυξης κρυστάλλων.

Έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες για την ανάπτυξη των κρυστάλλων, όπου αξιολογείται η χρήση πολυμερών όπως του πολυακρυλικού οξέος (PAA) διαφορετικών μοριακών βαρών. Έχει παρατηρηθεί ότι το μοριακό βάρος των πολυμερών παίζει σημαντικό ρόλο στην αναστολή της αύξησης των καθαλατώσεων. Η βέλτιστη αποτελεσματικότητα, που καθορίστηκε από τον χρόνο διεπαφής, εμφανίστηκε σε ένα PAA μοριακού βάρους 2100. Σε άλλες μελέτες, παρατηρήθηκε ότι οι καθαλατώσεις που εμφανίζονται στον εναλλάκτη θερμότητας βρέθηκαν να είναι υψηλότερες στην περίπτωση πολυακρυλικών με μεγάλο μοριακό βάρος (240.000) σε σύγκριση με τις καθαλατώσεις που εμφανίζονται παρουσία των αντιστοίχων χαμηλού μοριακού βάρους.

Αν και τα συνθετικά πολυμερή και τα άλλα χημικά πρόληψης καθαλατώσεων (όπως τα πολυφωσφορικά) είναι αποτελεσματικά σε πολλές εφαρμογές, έχουν χαμηλή ανοχή σε

ασβέστιο, διότι αντιδρούν με το ιόν ασβεστίου σχηματίζοντας το αδιάλυτο άλας ασβεστίου-πολυμερούς.

4.7.4 Υβριδική επεξεργασία

Η πρόληψη των καθαλατώσεων μέσω υβριδικής επεξεργασίας αποτελείται από συνδυασμό της χρήσης οξέος και χημικών προσθέτων. Η διαδικασία είναι η προσθήκη χημικών με μικρότερη από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα οξέος για να εξουδετερωθεί ένα σημαντικό μέρος της ολικής αλκαλικότητας (π.χ. 80-90%) στην τροφοδοσία, ακολουθούμενη από τις κατάλληλες ποσότητες προσθέτων για να αποτραπεί ο σχηματισμός καθαλατώσεων που προκύπτει από την υπολειμματική αλκαλικότητα καθώς και από σουλφίδια, ανάλογα με τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας. Η υβριδική μέθοδος θεωρείται ότι παρέχει τα πλεονεκτήματα και των μεθόδων επεξεργασίας με οξύ και αυτών με επεξεργασία προσθέτων. Στην υβριδική μέθοδο, η μικρότερη από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα οξέος παρέχει ρυθμιστική δράση και προστατεύει από τη διάβρωση. Συνεπώς, η απειλή διαβρώσεων στους σωλήνες του εναλλάκτη θερμότητας και σε άλλα μεταλλικά μέρη μειώνεται λόγω της μεγαλύτερης από την στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας οξέος. Επιπλέον, αποφεύγεται στην περίπτωση της αποτυχίας της αντλίας έγχυσης προσθέτων, η πιθανή ύπαρξη σοβαρών προβλημάτων καθαλατώσεων. Η υβριδική μέθοδος μειώνει επίσης τη συχνότητα καθαρισμού με οξύ και αυξάνει τη διάρκεια ζωής των μονάδων.

Η εφαρμογή της μεθόδους σε θερμικές μονάδες επεξεργασίας νερού MED και MSF παρουσίασε ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Υπάρχουν παραδείγματα εγκαταστάσεων που λειτούργησαν μέχρι και 18 μήνες χωρίς διακοπή για καθαρισμό. Υπάρχουν παραδείγματα μονάδων όπου μόνο με χρήση προσθέτων λειτούργησαν μέχρι και 18 μέρες, ενώ στις ίδιες μονάδες με τη χρήση της υβριδικής μεθόδου σημειώθηκε επιτυχής λειτουργία μέχρι και 164 μέρες. Με το συνδυασμό των μεθόδων, επιτυγχάνεται εξουδετέρωση της αλκαλικότητας σε βαθμό 80-90% μειώνοντας τις απώλειες σιδήρου και χαλκού. Συνεπώς μειώνεται και το κόστος συντήρησης και αντικατάστασης μηχανολογικού εξοπλισμού. Αξιοσημείωτο είναι ότι η υβριδική μέθοδος έχει περίπου το μισό κόστος από την πρόληψη μόνο με πρόσθετα, πετυχαίνοντας ταυτόχρονα και υψηλότερη απόδοση της θερμικής διεργασίας.

4.8 Αντιμετώπιση προβλημάτων λόγω καθαλατώσεων

4.8.1 Τρόποι αντιμετώπισης καθαλατώσεων

Τα μέτρα για την αφαίρεσή των καθαλατώσεων και οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι οι ακόλουθοι:[38]

- Μηχανικός καθαρισμός (sponge system): αυτή η επιτόπου μέθοδος (on-line) αφαιρεί κάθε μαλακή εναπόθεση, ακόμη και σχηματισμένη υπό παρουσία προσθέτων, εναποτιθέμενη στην επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας.
- Χημικός καθαρισμός (καθαρισμός με οξύ): αυτή η μέθοδος (off-line) συνίσταται στην κυκλοφορία ενός διαλύματος οξέος μέσα στους σωλήνες του εναλλάκτη

θερμότητας. Η ροή διαλύματος επιλέγεται ώστε να διατηρείται μια σωστή ταχύτητα μέσα στους σωλήνες και η δόση του οξέος διατηρεί την κατάλληλη τιμή pH του διαλύματος. Η κατανάλωση οξέος εξαρτάται από την ποσότητα που απαιτείται για τη διάλυση των καθαλατώσεων και την εξουδετέρωση της αλκαλικότητας του θαλασσινού νερού.

4.8.2 Επεξεργασία με οξύ

Ο χημικός καθαρισμός είναι μία μέθοδος απομάκρυνσης των επικαθίσεων (άλατα, σκουριά) από τις μεταλλικές επιφάνειες μιας μονάδας. Η εφαρμογή του είναι συχνή σε διάφορες εγκαταστάσεις. Επειδή η χρήση της απαιτεί το σταμάτημα της μονάδας για ένα εύλογο χρονικό διάστημα, ώστε να απομακρυνθούν οι καθαλατώσεις, η εφαρμογή του είναι επιθυμητό να πραγματοποιείται όσο το δυνατόν σε αραιότερα χρονικά διαστήματα. Ο συχνός χημικός καθαρισμός μειώνει το χρόνο λειτουργίας των μονάδων και αυτό αποτελεί έναν επιπλέον λόγο, γιατί πρέπει να πραγματοποιείται μόνο όταν είναι απαραίτητος.

Το οξύ που τελικά θα επιλεγεί για το χημικό καθαρισμό χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με ένα σύστημα ανακυκλοφορίας του στη μονάδα. Αντλίες ανθεκτικές στη διάβρωση συνδέονται στην είσοδο και στην έξοδο τη μονάδας, ανακυκλοφορώντας αυτό το χημικό.

Η επιλογή του χημικού που θα χρησιμοποιηθεί είναι ένα σοβαρό ζήτημα. Υπάρχουν συγκεκριμένοι παράγοντες που θα οδηγήσουν στην επιλογή του κατάλληλου χημικού για τον καθαρισμό. Ορισμένους από αυτούς είναι η φύση των καθαλατώσεων, η δραστικότητα και η διαβρωτικότητα του χημικού, το κόστος και η τοξικότητα του. Η πληθώρα των χημικών που χρησιμοποιούνται είναι επικίνδυνα για την υγεία των εργαζομένων. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή, με βάση τη νομοθεσία χρήσης και μεταφοράς του. Αφού η όλη διαδικασία ενέχει κινδύνους, η συνεχής παρακολούθηση και επίβλεψη της διαδικασίας είναι απαραίτητη.

Το υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών από τις καθαλατώσεις. Η χρήση του πρέπει να γίνεται με προσοχή καθώς είναι επιβλαβές για την υγεία των εργαζομένων και υπάρχει η περίπτωση να διαβρώσει τα μεταλλικά μέρη της μονάδας. Σήμερα χρησιμοποιούνται οξέα σε διαλύματα με ρυθμιστικές ουσίες έναντι της διάβρωσης. Κατά μέσο όρο ένα κύκλος χρήσης οξέων για καθαρισμό από τις καθαλατώσεις διαρκεί από 8 έως 12 ώρες.

Η ρύπανση δεν είναι άμεσα μετρήσιμη μεταβλητή. Επομένως, για να εκτιμηθούν οι καθαλατώσεις των σωληνώσεων σε μία εγκατάσταση σε λειτουργία, είναι απαραίτητο να μελετηθούν τα λειτουργικά δεδομένα του πεδίου. Δεδομένου ότι οι μετρήσεις είναι συχνά αναξιόπιστες, πρέπει να επιλέξουμε μια σταθερή και έγκυρη παράμετρο αναφοράς που συνήθως είναι οι παράμετροι σχεδιασμού της μονάδας. Η απόδοση των εγκαταστάσεων, μπορεί εύκολα να εξαχθεί από την παραγωγή αποσταγμάτων, τη ροή συμπυκνωμάτων και τη θερμοκρασία. Από αυτή την άποψη, όλες οι επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας (θερμαντήρας άλμης, απόρριψη θερμότητας, ανάκτηση θερμότητας) εμπλέκονται καταρχήν, αλλά δεν μπορούν να σχετίζονται όλοι με την απόδοση της εγκατάστασης.

Καθώς αυξάνονται οι καθαλατώσεις στις σωληνώσεις, στον εναλλάκτη μειώνεται ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας, ο οποίος θα οδηγήσει, για να διατηρηθεί η επιθυμητή

απόδοση σε αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, καθώς τα στάδια της ρύπανσης στην ανάκτηση θερμότητας αυξάνονται, τα φαινόμενα ανταλλαγής σε αυτό το τμήμα θα επιδεινωθούν, οδηγώντας σε μια μειωμένη θερμοκρασία στην άλμη στην είσοδο του θερμαντήρα. Αυτό θα προκαλούσε γρήγορη πτώση της θερμοκρασίας (και κατά συνέπεια της απόσταξης). Για να διατηρηθεί η ίδια θερμοκρασία της άλμης (δεδομένου ότι πρόκειται για την ελεγχόμενη μεταβλητή που καθορίζεται από τη ζήτηση παραγωγής αποσταγμάτων), προκύπτει ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα ατμού, γεγονός που επηρεάζει άμεσα την απόδοση.

Από την ανασκόπηση των δεδομένων λειτουργίας διαφόρων εγκαταστάσεων, έχει δημιουργηθεί μια πλούσια βάση δεδομένων για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των εγκαταστάσεων καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας τους. Από τη βάση δεδομένων αυτή εξάγονται τα στοιχεία που είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό της απόδοσης των μονάδων αφαλάτωσης .

Τα αποτελέσματα για διάφορες μονάδες, είναι αρκετά διαφορετικά και εξαρτώνται από τη δυναμικότητα, τα υλικά, το σχεδιασμό της απόδοσης, τις συνθήκες περιβάλλοντος, κ.α. της μονάδας. Όμως εξάγεται το συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά ρύπανσης της ίδια μονάδας καθιερώνεται σε μια περίπου σταθερή τιμή μετά από σχετικά μικρό αριθμό ωρών λειτουργίας.

5 Οι διαβρώσεις στους εξατμιστήρες άλμης

5.1 Εισαγωγή

Η διάβρωση είναι ένα ηλεκτροχημικό φαινόμενο, κατά το οποίο πραγματοποιείται αλλοίωση των μεταλλικών επιφανειών και κραμάτων, που κατ' επέκταση οδηγεί σε μείωση της μάζας του εξεταζόμενου υλικού. Η διάβρωση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, όπου το περιβάλλον που έρχεται σε επαφή με το μέταλλο, του δεσμεύει ηλεκτρόνια.

Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο συχνά παρατηρούμενα φαινόμενα σε βιομηχανικές μονάδες και αποτελεί ένα πρόβλημα που επηρεάζει την παραγωγικότητα τους. Η αντιμετώπιση της, αυξάνει την απόδοση των μονάδων, μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος από τα σταματήματα της παραγωγικής διαδικασίας που μπορεί να προκύψουν και από την αντικατάσταση των μεταλλικών μερών. Όπως γίνεται φανερό, το φαινόμενο της διάβρωσης είναι σημαντικό, γι' αυτό και έχει μελετηθεί εκτενώς.

Υπάρχουν πολλά είδη διαβρώσεων όπως είναι η ολική διάβρωση, η διάβρωση με βελονισμούς (pitting), η βιολογική διάβρωση κλπ. Επιπλέον, τα αίτια που προκαλούν και εντείνουν το φαινόμενο όπως η τριβή των μεταλλικών μερών – κραμάτων με τα ρευστά (erosion), το φαινόμενο της σπηλαίωσης, η ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος, το pH, η θερμοκρασία ακόμη και η παρουσία φαινομένων που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ρωγμών και εν τέλει στην καταστροφή των μεταλλικών επιφανειών έχουν απασχολήσει μεγάλο πλήθος ερευνών. Επίσης, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σχετικά με την επίδραση του φαινομένου σε διαφορετικά μεταλλικά υλικά, καθώς και για το κατάλληλο υλικό που ενδείκνυται να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το φαινόμενο της διάβρωσης απασχόλησε για δύο κυρίως λόγους. Αφενός, το θαλασσινό νερό δημιουργεί ένα έντονο διαβρωτικό περιβάλλον, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του στα διαλυμένα άλατα και στους μικροοργανισμούς και αφετέρου συμβάλλει στις καθαλατώσεις μέσω της ρύπανσης (fouling). Αξιοσημείωτο είναι ότι η άλμη ως ρεύμα περιέχει υψηλότερη περιεκτικότητα στα διαλυμένα άλατα από το θαλασσινό νερό, οπότε το ρεύμα που μελετάται θα έχει εντονότερη διαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με αυτό . Όσο αφορά τις αποθέσεις η μάζα που αποκολλάται από τις μεταλλικές επιφάνειες λόγω της διάβρωσης παραμένει αδιάλυτη μέσα στο νερό και σχηματίζει αποθέσεις.

5.2 Διάβρωση σε μονάδες αφαλάτωσης

Μια εγκατάσταση αφαλάτωσης εκτίθεται σε διαφορετικά και διαφοροποιημένα περιβάλλοντα όπως θαλασσινό νερό, αλατούχου αέρα, διαβρωτικά αέρια, πολύ γρήγορα ή εξαιρετικά βραδέως κινούμενα υγρά, σωματίδια που περιέχονται σε υγρά υψηλής ταχύτητας ή υγρά που σχηματίζουν αποθέσεις. Όλα αυτά δημιουργούν μια σειρά από προβλήματα που σχετίζονται με τη διάβρωση.

Η διάβρωση στις μονάδες αφαλάτωσης μπορεί να προκαλέσει ποικίλες ανεπιθύμητες συνέπειες, συμπεριλαμβανομένης της απώλειας εξοπλισμού, απρόβλεπτων διακοπών, δαπανηρών επισκευών, διαρροών, μόλυνσης των προϊόντων, καθώς και σοβαρούς κινδύνους στους χειριστές των εγκαταστάσεων.

Η κατασκευή μιας μονάδας αφαλάτωσης απαιτεί ένα ευρύ φάσμα υλικών (μέταλλα, μη μέταλλα και σύνθετα υλικά) τα οποία δεν θα ικανοποιούν μόνο τις σχεδιαστικές και λειτουργικές απαιτήσεις του συγκεκριμένου μηχανήματος αλλά θα πρέπει επίσης να έχουν εύλογη αντοχή στο περιβάλλον που βρίσκεται η εγκατάσταση της αφαλάτωσης. Ένα από τα βασικά ζητήματα κατά την επιλογή των υλικών κατασκευής για μια συγκεκριμένη μονάδα ή μηχάνημα είναι τα χαρακτηριστικά τους σε σχέση με τη διάβρωση.

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού όπως οι μονάδες αφαλάτωσης, η διάβρωση είναι σημαντικότερη από τους άλλους παράγοντες κατά την επιλογή υλικών για την κατασκευή των εγκαταστάσεων. Επίσης, η επιλογή υλικών και ο έλεγχος της διάβρωσης είναι συνώνυμα με την ασφαλή λειτουργία και τη μέγιστη απόδοση των εγκαταστάσεων αφαλάτωσης νερού.[39]

5.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση στις μονάδες αφαλάτωσης

5.3.1 Περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μια μονάδα αφαλάτωσης εκτίθεται σε διαφορετικά είδη περιβάλλοντος που δημιουργούν ένα αριθμό προβλημάτων σε αυτή, σχετικά με τη διάβρωση.

Η ατμοσφαιρική διάβρωση στις μονάδες απόσταξης που εγκαθίστανται στις παράκτιες ζώνες προκαλείται από την επίδραση θαλάσσιων ρευμάτων αέρα που περιέχουν υγρά σωματίδια NaCl. Ενισχύεται από το σχηματισμό υμένων υγρασίας σε μεταλλικές επιφάνειες και από τη χημεία αυτών των υμένων. Επιπλέον, τα υγροσκοπικά άλατα απορροφούν την υγρασία και σχηματίζουν σωματίδια αλάτων που όταν προσπίπτουν στις μεταλλικές επιφάνειες μπορούν να επιταχύνουν σημαντικά τη διάβρωση.

5.3.2 Συνθήκες λειτουργίας

Οι μονάδες αφαλάτωσης υποφέρουν από έναν τεράστιο αριθμό προβλημάτων διάβρωσης εξαιτίας της λειτουργίας τους σε σχετικά επιθετικά περιβάλλοντα, πολύ γρήγορα ή βραδέως κινούμενα υγρά, σωματίδια που περιέχονται σε υγρά υψηλής ταχύτητας ή υγρά που σχηματίζουν αποθέσεις. Όλα αυτά δημιουργούν μια σειρά προβλημάτων που σχετίζονται με τη διάβρωση.

5.4 Στρατηγικές πρόληψης διαβρώσεων σε εγκαταστάσεις αφαλάτωσης

Οι στρατηγικές πρόληψης διαβρώσεων σχεδιάζονται λαμβάνοντας υπόψιν τις παρακάτω παραμέτρους:[40]

- Επιλογή υλικού
- Εφαρμογή επιχρισμάτων, χρωμάτων και επενδύσεων
- Καθοδική Προστασία
- Χημική επεξεργασία

5.5 Μέτρηση επιδόσεων αντικαθαλωτικών και αντιδιαβρωτικών (Scale and corrosion inhibitors)

Κατά την επιλογή μεταξύ πιθανών αναστολέων, οι απλούστερες δοκιμές θα πρέπει να γίνουν πρώτα για την ανίχνευση των ακατάλληλων. Η φιλοσοφία των αρχικών δοκιμασιών ελέγχου πρέπει να είναι ότι οι υποψήφιοι αναστολείς με κακή απόδοση αποκλείονται. Ένας αναστολέας που φαίνεται να έχει πτωχή δράση στις πρώιμες εξετάσεις ελέγχου, μπορεί πραγματικά να κάνει καλό στο πραγματικό σύστημα, αλλά ο χρήστης έχει σπάνια τους πόρους για να ελέγξει όλους τους πιθανούς αναστολείς. Ο χρήστης του αναστολέα πρέπει να χρησιμοποιεί διαδικασίες εξέτασης που αποκλείουν αυστηρά τους μη αποδοτικούς αναστολείς, παρόλο που αποκλείονται κάποιες φορές αναστολείς με καλή απόδοση.[41]

5.5.1 Τεχνικές μέτρησης επιδόσεων αντικαθαλωτικών και αντιδιαβρωτικών

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές μέτρησης των επιδόσεων των αντικαθαλωτικών και αντιδιαβρωτικών. Γενικά, οι τεχνικές αυτές χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Εργαστηριακές τεχνικές, οι οποίες περιλαμβάνουν φυσικοχημικές και ηλεκτροχημικές μετρήσεις.
- Τεχνικές μέτρησης στο πεδίο, οι οποίες εφαρμόζονται μόνιμα.
- Ευκαιριακές τεχνικές, οι οποίες εφαρμόζονται σε επιλεγμένο μηχάνημα για δεδομένο χρόνο.

5.6 Η ανάγκη παρακολούθησης της διάβρωσης

Ο ρυθμός διάβρωσης υπαγορεύει πόσο καιρό μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε μονάδα επεξεργασίας με ασφάλεια και αποδοτικότητα. Η μέτρηση της διάβρωσης και η δράση για την αποκατάσταση των υψηλών ρυθμών της, επιτρέπει την επίτευξη της αποδοτικότερης λειτουργίας της εγκατάστασης με ταυτόχρονη μείωση του κόστους κύκλου ζωής που συνδέεται με τη λειτουργία.

Οι τεχνικές παρακολούθησης της διάβρωσης μπορούν να βοηθήσουν με διάφορους τρόπους: [41]

1. Παρέχοντας έγκαιρη προειδοποίηση ότι υπάρχουν καταστροφικές συνθήκες κατά τη λειτουργία της διεργασίας που μπορεί να οδηγήσουν σε βλάβη λόγω της διάβρωσης.
2. Μελετώντας τη συσχέτιση των αλλαγών στις παραμέτρους λειτουργίας και την επίδρασή τους στη διάβρωση του συστήματος.
3. Διάγνωση ενός συγκεκριμένου προβλήματος διάβρωσης, προσδιορίζοντας την αιτία και τις παραμέτρους ελέγχου της, όπως πίεση, θερμοκρασία, pH, παροχή κλπ.
4. Με την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας μιας τεχνικής ελέγχου/πρόληψης της διάβρωσης όπως η χημική αναστολή και ο προσδιορισμός των βέλτιστων εφαρμογών.
5. Παρέχοντας πληροφορίες διαχείρισης σχετικά με τις απαιτήσεις συντήρησης και την τρέχουσα κατάσταση των εγκαταστάσεων.

5.7 Τεχνικές παρακολούθησης διάβρωσης

Η παρακολούθηση της διάβρωσης είναι η πιο σημαντική πρακτική αξιολόγησης του προγράμματος πρόληψης διάβρωσης. Οι σύγχρονες ηλεκτροχημικές, ηλεκτρονικές, μηχανικές, μη καταστροφικές και υπολογιστικές συσκευές εφαρμόζονται για την παρακολούθηση της διάβρωσης. Τα κουπόνια απώλειας βάρους, η ανίχνευση ηλεκτρικής αντίστασης (ER), η τεχνική αντοχής γραμμικής πόλωσης (LPR) είναι οι πιο συνηθισμένες τεχνικές για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης του υγρού.

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών παρακολούθησης διάβρωσης. Η παρακάτω λίστα περιγράφει μερικές από τις πιο συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανικές εφαρμογές:

- Κουπόνια διάβρωσης (μετρήσεις απώλειας βάρους, Corrosion Coupons)
- Ηλεκτρική αντίσταση (Electrical Resistance, ER)
- Αντίσταση γραμμικής πόλωσης (Linear Polarization Resistance, LPR)
- Γαλβανική (ZRA) / Δυναμικό (Galvanic, ZRA) / Potential)
- Χρήση διεισδυτικών υγρών (Liquid Penetration)

Άλλες τεχνικές υπάρχουν, αλλά σχεδόν όλες απαιτούν κάποια εξειδικευμένη λειτουργία αλλιώς δεν είναι επαρκώς ανθεκτικές ή προσαρμόσιμες στις εφαρμογές των μονάδων. Από τις τεχνικές που αναφέρονται παραπάνω, τα κουπόνια διάβρωσης, ER και LPR αποτελούν τον πυρήνα των συστημάτων βιομηχανικής παρακολούθησης διάβρωσης.

5.8 Τεχνικές επιθεώρησης

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές επιθεώρησης που εφαρμόζονται στη βιομηχανία. Ενδεικτικά αναφέρονται οι παρακάτω:

- Δοκιμές υπερήχων (Ultrasonic Testing)
- Ακτινογραφία (Radiography)
- Θερμογραφία (Thermography)

5.9 Παρατηρήσεις

Οι πρακτικές μέθοδοι που ελαχιστοποιούν ή μηδενίζουν τη διάβρωση περιλαμβάνουν την επιλογή κατάλληλων κραμάτων ανθεκτικών στη διάβρωση (Corrosion Resistant Alloys, CRA), την εφαρμογή επιστρώσεων, χρωμάτων και επενδύσεων σε χάλυβα και άνθρακα και εξοπλισμό γαλβανισμένου χάλυβα και καθοδική προστασία.

Η αντοχή στη διάβρωση είναι η κύρια ιδιότητα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή των υλικών για τον εξοπλισμό των μονάδων αφαλάτωσης, αλλά η τελική επιλογή πρέπει να αποτελεί συμβιβασμό μεταξύ τεχνολογικών και οικονομικών παραγόντων. Μερικές φορές είναι πιο οικονομικό να χρησιμοποιείτε υλικό με υψηλές τιμές που θα παρέχει μακρόχρονη και χωρίς προβλήματα εξυπηρέτηση από τη χρήση ενός υλικού χαμηλότερης τιμής που μπορεί να απαιτεί συχνή συντήρηση ή αντικατάσταση. Το επιλεγμένο υλικό θα πρέπει να είναι σε θέση να εκτελεί τη λειτουργία του με ασφάλεια για λογικό χρονικό διάστημα και με λογικό κόστος.

Η παρακολούθηση της διάβρωσης (Corrosion Monitoring, CM) είναι η πρακτική της μέτρησης της διάβρωσης με τη συνεχή έκθεση των αισθητήρων σε μια υδατική φάση ή μια εγκατάσταση απόσταξης λειτουργίας. Οι σύγχρονες ηλεκτροχημικές, ηλεκτρονικές, μηχανικές, μη καταστροφικές και υπολογιστικές συσκευές εφαρμόζονται στον τομέα της παρακολούθησης της διάβρωσης, όπως κουπόνια διάβρωσης, ανιχνευτές ηλεκτρικής αντίστασης, αισθητήρες LPR (Linear Polarization Resistance), απομακρυσμένα CM, εξειδικευμένα προγράμματα και τεχνητά νευρωνικά δίκτυα.

Οι τεχνικές CM παρέχουν καθημερινή προειδοποίηση για δαπανηρές βλάβες από τη διάβρωση και κρίσιμες πληροφορίες, όπου συμβαίνει το καταστροφικό συμβάν και για το βαθμό υποβάθμισης. Αυτές οι πληροφορίες είναι απαραίτητες για τη λήψη αποφάσεων σχετικά με τον τύπο, τον επείγοντα χαρακτήρα και το κόστος των προληπτικών και θεραπευτικών μέτρων που πρέπει να εφαρμοστούν στην εγκατάσταση χωρίς καθυστέρηση.

6 Διαχωρισμός ανθρακικών και θειικών αλάτων από την άλμη της R.O. Τήνου

6.1 Φυσικοχημικές παράμετροι νερού

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, θα περιγραφούν μερικές από τις φυσικοχημικές παραμέτρους του νερού για τις οποίες γίνεται αναφορά στη συνέχεια της διπλωματικής εργασίας. Οι κύριες παράμετροι που μελετήθηκαν είναι είτε φυσικοί είτε χημικοί:

- Φυσικές (θερμοκρασία, θολότητα, χρώμα, οσμή)
- Χημικές (pH, αγωγιμότητα, σκληρότητα, αλκαλικότητα, TDS)

6.1.1 Ενεργός οξύτητα (pH)

Το pH ισούται με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης κατιόντων υδρογόνου και αποτελεί ένδειξη όξινης ή αλκαλικής συμπεριφοράς του εξεταζόμενου διαλύματος. Ο προσδιορισμός του pH γίνεται συνήθως με ηλεκτρικές συσκευές. Το pH καθορίζεται από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις του διαλύματος με τα ιόντα του. Ισχυρά όξινα ή αλκαλικά υγρά είναι επιθυμητό να αποφεύγονται, γιατί ενδέχεται να δημιουργήσουν ανεπιθύμητα αποτελέσματα κατά την επεξεργασία ή διανομή τους.

6.1.2 Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα αποτελεί το μέτρο ενός υγρού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένων αλάτων σε ένα υδατικό διάλυμα, συνεπάγεται και αύξηση της αγωγιμότητας του. Συνεπώς, η αγωγιμότητα αποτελεί ένα έμμεσο προσδιορισμό των διαλυμένων αλάτων σε ένα υγρό. Ενδεικτικά, το θαλασσινό νερό έχει τιμές αγωγιμότητας από 10 – 60 mS/cm.

6.1.3 Σκληρότητα

Η σκληρότητα δημιουργείται από την παρουσία, κατά κύριο λόγο, των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Ο υπολογισμός της σκληρότητας ενός διαλύματος αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο για το χαρακτηρισμό ενός νερού. Η σκληρότητα μπορεί να χαρακτηρίσει ένα νερό ως κατάλληλο ή μη για διάφορες χρήσεις. Η σκληρότητα αποτελείται από την παροδική ή ανθρακική, τη μόνιμη ή μη ανθρακική και την ολική. Η ολική είναι το άθροισμα της παροδικής και μόνιμης σκληρότητας. Η παροδική σκληρότητα προέρχεται κατά κύριο λόγο από την παρουσία των όξινων ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου, ενώ η μόνιμη σκληρότητα λόγο της παρουσίας των θειικών, χλωριούχων και νιτρικών αλάτων του ασβεστίου και μαγνησίου.

Υπάρχουν διάφορες μονάδες μέτρησης για τη σκληρότητα όπως είναι ο γερμανικός (^oD), ο γαλλικός (^oF) και ο αγγλικός (^oE) βαθμός σκληρότητας με κύριο όμως την έκφραση της σκληρότητας σε mg/L $CaCO_3$. Ενδεικτικά στον Πίνακα 6.1.3 γίνεται μια ταξινόμηση των νερών με βάση τη σκληρότητα τους:

Πίνακας 6.1.3

Χαρακτηρισμός του νερού λόγω της σκληρότητας που παρουσιάζει

Σκληρότητα εκφρασμένη σε $CaCO_3$ (mg/L)	**Χαρακτηρισμός του νερού**
0-100	Μαλακό
101-200	Ημίσκληρο
201-300	Σκληρό
>301	Πολύ σκληρό

6.1.4 Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα είναι μέτρο της ικανότητας του νερού να εξουδετερώνει τα οξέα. Η αλκαλικότητα του νερού οφείλεται κυρίως στην παρουσία ιόντων υδροξυλίου [OH^-], ανθρακικής ρίζας [CO_3^{-2}] και όξινης ανθρακικής ρίζας [$HCO3^-$]. Η συγκέντρωση των όξινων ανθρακικών ριζών είναι η κύρια μορφή αλκαλικότητας στα νερά.[42]

Η αλκαλικότητα είναι σημαντική στις διεργασίες επεξεργασίας νερού και συνεπώς και της άλμης. Η τιμή της αλκαλικότητας είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό των χημικών για την αποσκλήρυνση της άλμης. Επιπλέον, η αλκαλικότητα είναι σημαντική για τον έλεγχο της διάβρωσης και καθαλάτωσης σε μία διεργασία.

Η αλκαλικότητα εκφράζεται ως αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης ή ολική αλκαλικότητα. Και οι δύο τύποι μπορούν να προσδιοριστούν με τιτλοδότηση με ένα πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος σε ένα τελικό σημείο pH, το οποίο για την αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης είναι το 8,3 και για την ολική αλκαλικότητα το pH 4,4.

6.1.5 Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)

Τα ολικά διαλυμένα στερεά είναι η συνολική ποσότητα των ιόντων, αλάτων και μετάλλων που είναι διαλυμένα στο νερό. Αυξημένες τιμές TDS δημιουργούν αυξημένα προβλήματα καθαλατώσεων στις θερμικές διεργασίες.

6.2 Χημική ανάλυση των ρευμάτων του εξατμιστήρα SOL-BRINE

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.2) αναγράφονται οι αναλύσεις των ρευμάτων άλμης εισόδου και εξόδου του εξατμιστήρα του συστήματος SOL-BRINE, όπως αυτά αναφέρονται στο παραδοτέο 4.2.

Πίνακας 6.2

SOL-BRINE: Technical report on the operation and optimization of the brine treatment process

Μετρήσεις	**Συγκεντρώσεις στο θαλασσινό νερό (ppm)**	**Συγκεντρώσεις στην άλμη από την αντίστροφη ώσμωση (ppm)**	**Συγκεντρώσεις στην συμπυκνωμένη άλμη από τον εξατμιστήρα (ppm)**	**(*)Θεωρητικά αναμενόμενες συγκεντρώσεις στην συμπυκνωμένη άλμη από τον εξατμιστήρα (ppm)**	**Παρατηρήσεις**
Ca^{2+}	549	908	693	3.093	Η συγκέντρωση είναι μικρότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη λόγω συμπύκνωσης
Mg^{2+}	1.385	2.486	10.220	9.099	
SO_4^{2-}	3.225	5.600	14.600	20.672	Η συγκέντρωση είναι μικρότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη λόγω συμπύκνωσης
TDS	42.508	74.100	275.370		
Βαρέα μέταλλα (Cr, Cu, Mn, Ni, Cd, Pb, Zn)					Οι συγκεντρώσεις είναι μικρότερες από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια

(*) Υπολογίζονται βάση του ισοζυγίου μάζας έτσι όπως αυτό προκύπτει από το διάγραμμα της Εικόνας 3.3

Συγκέντρωση Ca^{2+}

Θεωρητικά αναμένεται η συγκέντρωση του στην έξοδο του εξατμιστήρα να τριπλασιασθεί λόγω συμπύκνωσης. Αντίθετα ευρίσκεται σε συγκέντρωση μικρότερη και από αυτή της τροφοδοσίας του εξατμιστήρα.

Είναι προφανές ότι το ασβέστιο σχηματίζοντας άλατα $CaCO_3$ και $CaSO_4$ καθιζάνει εντός του εξατμιστήρα.

Συγκέντρωση Mg^{2+}

Η συγκέντρωση του στην έξοδο του εξατμιστήρα είναι λίγο μικρότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη. Αυτό σημαίνει ότι η καθίζηση των αλάτων του είναι μικρή. Σε αυτό συνεισφέρει και η θερμοκρασία κορυφής του πρώτου εξατμιστήρα ($< 90^0$ C).

Συγκέντρωση SO_4^{2-}

Η συγκέντρωση τους στην έξοδο του εξατμιστήρα είναι σημαντικά μικρότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη. Είναι προφανές ότι δεσμεύονται σαν θειικά άλατα του ασβεστίου και μαγνησίου τα οποία καθιζάνουν εντός του εξατμιστήρα.

TDS

Η τιμή τους στην άλμη παρέχει μία ένδειξη του πολύ υψηλού φορτίου των διαλυμένων αλάτων που οδηγούνται στον εξατμιστήρα.

Συγκέντρωση μετάλλων

Δυστυχώς δεν υπάρχουν αναλύσεις στο ρεύμα εισόδου του κρυσταλλωτήρα για να γίνει μια πρώτη εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης του εξοπλισμού.

6.3 Επιλογή τεχνοοικονομικά βέλτιστης διαθέσιμης τεχνικής

Τα κριτήρια επιλογής της βέλτιστης διαθέσιμης τεχνικής είναι τα ακόλουθα:

- Όπως αναφέρεται στην παράγραφο "2.3.11 Συνδυασμός μεθόδων για την επεξεργασία άλμης", στους περισσότερους συνδυασμούς τεχνικών επεξεργασίας της άλμης, προηγείται η χημική κατακρήμνιση με τη χρήση ασβέστη – σόδας (αποσκλήρυνση).
- Όπως αναφέρεται στην παράγραφο "8.3.2 Υπολογισμός ολικής σκληρότητας", η τιμή της σκληρότητας της άλμης που τροφοδοτεί τον εξατμιστήρα του συστήματος SOL-BRINE υπολογίστηκε 12.237 ppm $CaCO_3$. Η σκληρότητα αυτή θεωρείται υπερβολικά υψηλή (αν και αναμενόμενη) και αναμένεται να οδηγήσει σε υπερβολικές καθαλατώσεις μέσα στον εξατμιστήρα του συστήματος. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από τις μετρήσεις συγκέντρωσης ασβεστίου στο ρεύμα εισόδου του κρυσταλλωτήρα του συστήματος (βλέπε παράγραφο "6.2 Χημική ανάλυση των ρευμάτων εξατμιστήρα SOL-BRINE"), από τις οποίες αποδεικνύεται ότι σημαντική ποσότητα ασβεστίου παραμένει εντός του αποστακτήρα με τη μορφή ανθρακικών αλάτων.
- Ο εξατμιστήρας του συστήματος SOL-BRINE είναι τυπικά και ουσιαστικά μία θερμική διεργασία MED και οι επιπτώσεις σε αυτήν όσον αφορά ένα τόσο υπερβολικά σκληρό νερό όσο αυτό της τροφοδοσίας του, έχουν αναλυτικά περιγραφθεί στις παραγράφους "4.3 Η σχέση καθαλατώσεων – απόδοσης διεργασίας" και "4.4 Ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας για την επίδραση των καθαλατώσεων σε μονάδες MED".
- Η επιλογή της βέλτιστης διαθέσιμης τεχνικής θα πρέπει να έχει το ελάχιστο δυνατόν κόστος εγκατάστασης, δεδομένου ότι η επεξεργασία άλμης που προέρχεται από μονάδα αφαλάτωσης δεν παύει να είναι επεξεργασία ενός αποβλήτου, η οποία βέβαια προστατεύει το περιβάλλον άλλα επιβαρύνει οικονομικά την λειτουργία όλης της εγκατάστασης αφαλάτωσης.
- Η επιλογή της βέλτιστης διαθέσιμης τεχνικής πρέπει να έχει το ελάχιστο δυνατόν κόστος λειτουργίας και συντήρησης και αν έχει τις ελάχιστες δυνατόν απαιτήσεις κατανάλωσης ενέργειας, δεδομένου ότι το σύστημα SOL-BRINE ενεργειακά βασίζεται σε ΑΠΕ.

Με βάση τα παραπάνω κριτήρια προκρίθηκε η τεχνική αποσκλήρυνσης του νερού με ασβέστη και σόδα.

7 Διαχωρισμός ανθρακικών και θειικών αλάτων με τη μέθοδο ασβέστη - σόδας

7.1 Τεχνικές διαχωρισμού με ασβέστη – σόδα

7.1.1 Εισαγωγή

Οι μέθοδοι κατακρήμνισης των αλάτων χρησιμοποιούνται για τη μείωση της σκληρότητας του νερού, της αλκαλικότητας, του διοξειδίου του πυριτίου και άλλων συστατικών. Το νερό απαλλαγμένο από αυτά τα χαρακτηριστικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες διεργασίες ή συστήματα, ελαχιστοποιώντας την παρουσίαση προβλημάτων από τη χρήση του. Το νερό επεξεργάζεται με προσθήκη ασβέστη ή συνδυασμό ασβέστη και ανθρακικού νατρίου - σόδας (ανθρακικό ιόν). Αυτές οι χημικές ουσίες αντιδρούν με τη σκληρότητα και τη φυσική αλκαλικότητα στο νερό για να σχηματίσουν αδιάλυτες ενώσεις. Οι ενώσεις κατακρημνίζονται και απομακρύνονται από το νερό με καθίζηση και συνήθως, με διήθηση. Νερά με μέτρια έως υψηλή σκληρότητα και συγκεντρώσεις αλκαλικότητας συχνά αντιμετωπίζονται με αυτόν τον τρόπο.

Τα άλατα ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) απομακρύνονται με την προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$). Το υδροξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και τα επίσης διαλυμένα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου [$Ca(HCO_3)_2$] και του μαγνησίου [$Mg(HCO_3)_2$] που περιέχει το νερό. Το αποτέλεσμα των αντιδράσεων αυτών είναι η χημική κατακρήμνιση των αδιάλυτων αλάτων, όπως το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) και το ανθρακικό μαγνήσιο ($MgCO_3$), δηλαδή των αλάτων που είναι υπεύθυνα για τη σκληρότητα του νερού. Η κατακρήμνιση της μη ανθρακικής σκληρότητας απαιτεί προσθήκη σόδας (Na_2CO_3), δηλαδή ανθρακικού νατρίου και οδηγεί στη δημιουργία ιζήματος $Mg(OH)_2$. Η αποσκλήρυνση του νερού έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη παραγωγή ιλύος, ίση περίπου σε ξηρό βάρος με το διπλάσιο της σκληρότητας εκφρασμένη σε ppm $CaCO_3$ που απομακρύνεται.

7.1.2 Μέθοδος Cold lime softening

Η αποσκλήρυνση με κατακρήμνιση που επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος αναφέρεται ως cold lime softening. Όταν ασβέστης $Ca(OH)_2$, προστίθεται στο προς επεξεργασία νερό εμφανίζονται οι ακόλουθες αντιδράσεις:

$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_20$

$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2O$

Από τις αντιδράσεις είναι κατανοητό ότι μειώνεται η ανθρακική η παροδική σκληρότητα του νερού, λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου σε ιζήματα του ανθρακικού ασβεστίου και υδροξειδίου του μαγνησίου αντίστοιχα.

Η μη ανθρακική ή μόνιμη σκληρότητα, εάν υπάρχει, δεν επηρεάζεται από τη επεξεργασία με ασβέστιο μόνο.

Εάν η μη ανθρακική σκληρότητα μαγνησίου είναι παρούσα σε ποσότητα μεγαλύτερη από 70 ppm και διατηρείται περίσσεια αλκαλικότητας υδροξυλίου περίπου 5 ppm, το μαγνήσιο θα μειωθεί σε περίπου 70 ppm, αλλά το ασβέστιο θα αυξηθεί σε αναλογία προς τη μείωση του μαγνησίου. Για παράδειγμα, σε επεξεργασία με ψυχρό ασβέστιο ενός νερού που περιέχει 110 ppm ασβεστίου, 95 ppm μαγνησίου και τουλάχιστον 110 ppm αλκαλικότητας (όλα εκφρασμένα ως ανθρακικό ασβέστιο), το ασβέστιο θα μπορούσε θεωρητικά να μειωθεί στα 35 ppm και το μαγνήσιο περίπου 70 ppm. Εντούτοις, στο επεξεργασμένο νερό θα αναμένονταν επιπλέον 25 ppm ασβεστίου λόγω των ακόλουθων αντιδράσεων:[43]

$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4$

$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$

Για να βελτιωθεί η μείωση του μαγνησίου, η οποία επίσης βελτιώνει τη μείωση του πυριτίου στην αποσκλήρυνση της ψυχρής διαδικασίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αργιλικό νάτριο. Το αργιλικό νάτριο παρέχει ιόν υδροξυλίου (OH^-) που απαιτείται για βελτιωμένη μείωση μαγνησίου, χωρίς ταυτόχρονη αύξηση της σκληρότητας ασβεστίου στο επεξεργασμένο νερό. Επιπλέον, η υδρόλυση του αργιλικού νατρίου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό υδροξειδίου του αργιλίου, το οποίο βοηθά στον σχηματισμό νιφάδων, στην προετοιμασία της λάσπης και στην μείωση του πυριτίου. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες:[44]

$Na_2Al_2O_4 + 4H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 2NaOH$

$MgSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$

$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl$

Η σόδα (Na_2CO_3) χρησιμοποιείται για την περαιτέρω μείωση της σκληρότητας. Αντιδράει με την μη ανθρακική σκληρότητα του ασβεστίου με βάση τις εξής αντιδράσεις:

$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$

$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$

Παρά ταύτα η μείωση της μη ανθρακικής σκληρότητας μαγνησίου με τη μέθοδο στις χαμηλές θερμοκρασίες, απαιτεί την προσθήκη ασβέστη.

$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 + Na_2SO_4$

$MgCl_2 + Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 + 2NaCl$

Σε αυτές τις αντιδράσεις, τα διαλυμένα στερεά δεν μειώνονται επειδή σχηματίζεται ένα προϊόν αντίδρασης (θειικό νάτριο ή χλωριούχο νάτριο).

7.1.3 Μέθοδος Warm lime softening

Η διαδικασία προσθήκης ασβέστη λειτουργεί στην περιοχή θερμοκρασιών 49-60 °C. Οι διαλυτότητες του ασβεστίου, του μαγνησίου και του διοξειδίου του πυριτίου μειώνονται λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, απομακρύνονται αποτελεσματικότερα με την προσθήκη ασβέστη σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, παρά με την προσθήκη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη διαδικασία, ο έλεγχος της θερμοκρασίας είναι κρίσιμος επειδή οι μεταβολές της θερμοκρασίας, ακόμα και της τάξης των 2 °C/hr μπορούν να προκαλέσουν ακατάλληλη μεταφορά των συστατικών.[43]

7.1.4 Μέθοδος Hot process softening

Η συγκεκριμένη μέθοδος αποσκλήρυνσης εφαρμόζεται υπό πίεση σε θερμοκρασίες μεταξύ 108-116 °C. Στη θερμοκρασία λειτουργίας, οι αντιδράσεις οδηγούνται ουσιαστικά μέχρι την ολοκλήρωσή τους. Αυτή η μέθοδος επεξεργασίας περιλαμβάνει τις ίδιες αντιδράσεις που περιγράφθηκαν προηγουμένως, εκτός του ότι το CO_2 του μη επεξεργασμένου νερού, εξαερίζεται και δεν συμμετέχει στην αντίδραση. Η χρήση ασβέστη και ανθρακικού νατρίου επιτρέπει τη μείωση της σκληρότητας στα 0,63 gr/L, ή περίπου στα 8 ppm, εκφρασμένη ως ανθρακικό ασβέστιο. Το μαγνήσιο μειώνεται στα 2-5 ppm λόγω της μικρότερης διαλυτότητας του υδροξειδίου του μαγνησίου στις αυξημένες θερμοκρασίες.

7.1.5 Μείωση του πυριτίου

Το πυρίτιο ως παράμετρος του νερού έχει ιδιαίτερη σημασία, ειδικά αν το νερό που μελετάται προέρχεται από γεώτρηση. Η μέθοδος αποσκλήρυνσης στις υψηλές θερμοκρασίες μπορεί επίσης να προσφέρει πολύ καλή μείωση του πυριτίου. Η αναγωγή διοξειδίου του πυριτίου επιτυγχάνεται μέσω προσρόφησης του πυριτίου πάνω στο ίζημα υδροξειδίου του μαγνησίου. Αν υπάρχει ανεπαρκές μαγνήσιο στο ακατέργαστο νερό για να μειωθεί το διοξείδιο του πυριτίου στο επιθυμητό επίπεδο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενώσεις μαγνησίου (όπως οξείδιο μαγνησίου, θειικό μαγνήσιο ή ανθρακικό μαγνήσιο).

Το οξείδιο του μαγνησίου είναι το προτιμώμενο χημικό επειδή δεν αυξάνει τη συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών στο νερό. Μεγαλύτερη απομάκρυνση πυριτίου επιτυγχάνεται με επαφή του διαλύματος με τη λάσπη που παράγεται. Για να εξασφαλιστεί η βέλτιστη επαφή, η λάσπη συχνά επανακυκλοφορεί πίσω στην είσοδο της μονάδας. Οι μέθοδοι Cold process softening και Warm process softening δεν είναι το ίδιο αποδοτικές όπως η μέθοδος Hot process softening στην απομάκρυνση του πυριτίου. Η απόδοση μπορεί να βελτιωθεί με τη προσθήκη οξειδίου του μαγνησίου και με την καλή επαφή ιλύος και διαλύματος.

7.1.6 Μείωση άλλων παραμέτρων του νερού

Η επεξεργασία με προσθήκη ασβέστη μειώνει την αλκαλικότητα. Ωστόσο, εάν η αλκαλικότητα του ακατέργαστου νερού υπερβαίνει τη συνολική σκληρότητα, υπάρχει όξινη ανθρακική αλκαλικότητα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, είναι συνήθως απαραίτητο να μειωθεί η αλκαλικότητα του επεξεργασμένου νερού προκειμένου να μειωθούν τα προβλήματα διάβρωσης του συστήματος. Η κατεργασία με ασβέστη μετατρέπει το όξινο ανθρακικό νάτριο στο ακατέργαστο νερό σε ανθρακικό νάτριο ως εξής:

$2NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$

Για τη μείωση του ανθρακικού νατρίου μπορεί να προστεθεί θειικό ασβέστιο.

$Na_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$

Αυτή αποτελεί την ίδια αντίδραση που πραγματοποιείται στη μείωση της μη ανθρακικής σκληρότητας ασβεστίου, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Στον παρακάτω πίνακα της APHA παρουσιάζονται οι σχέσεις αλκαλικότητας που αναμένονται στο επεξεργασμένο νερό.

Πίνακας 7.1.6

Προσδιορισμός αλκαλικότητας

	Αλκαλικότητα υδροξειδίου	**Αλκαλικότητα ανθρακικών**	**Αλκαλικότητα διττανθρακικών**
P =O	0	0	M
P =M	P	0	0
2P=M	0	2P	0
2P<M	0	2P	M – 2P
2P>M	2P – M	2(M – P)	M – 2P

Η επεξεργασία με προσθήκη ασβέστη και διήθηση με τα τυπικά φίλτρα, θα μειώσουν το οξειδωμένο σίδηρο και το μαγγάνιο σε περίπου 0,05 και 0,01 ppm αντίστοιχα. Τα οργανικά άλατα ακατέργαστου νερού επίσης μειώνονται. Η θολερότητα που υπάρχει μειώνεται σε περίπου 1 NTU με διήθηση μετά από τη χημική επεξεργασία. Η θολερότητα ακατέργαστου νερού άνω των 100 NTU μπορεί να γίνει ανεκτή σε αυτά τα συστήματα. Εντούτοις, μπορεί να είναι αναγκαία η συσσωμάτωση των στερεών του ακατέργαστου προς επεξεργασία νερού με ένα κατιονικό πολυμερές, προτού το νερό εισέλθει στο δοχείο ανάμιξης για τον καλύτερο διαχωρισμό στερεών και υγρών.

7.1.7 Έλεγχος απόδοσης χημικής καταβύθισης

Ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας της μεθόδου με προσθήκη ασβέστη ή ασβέστη και σόδας, βασίζεται στον προσδιορισμό της αλκαλικότητας και της σκληρότητας του επεξεργασμένου νερού. Τα δείγματα ελέγχονται για να προσδιοριστεί η P αλκαλικότητα (αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης, pH 8,3) και M αλκαλικότητα (methyl orange or methyl purple, pH 4,3). Ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

P (εκφρασμένη σε ppm $CaCO_3$) = OH^- + ½ CO_3^{2-}

M (ppm $CaCO_3$) = OH^- + CO_3^{2-} + HCO_3^-

Κατά τη διαδικασία καθίζησης, συνιστάται να διασφαλιστεί ότι όλο το όξινο ανθρακικό έχει μετατραπεί σε ανθρακικό (η λιγότερο διαλυτή μορφή του ασβεστίου). Κατά συνέπεια, πρέπει να διατηρείται ελαφρά περίσσεια ιόντων υδροξυλίου στο επεξεργασμένο νερό. Όταν οι παραπάνω αντιδράσεις συνδυάζονται, μπορεί να αποδειχθεί ότι όταν το 2P-M είναι θετικό, υπάρχει ιόν υδροξυλίου. Αν χρησιμοποιείται και ασβέστης, ο έλεγχος πραγματοποιείται πάνω στην περίσσεια ανθρακικού ιόντος. Η περίσσεια ανθρακικού άλατος θα πιέσει το ασβέστιο στο επιθυμητό επίπεδο.

Πρέπει να ασκείται προσοχή στις προδιαγραφές των περιοχών ελέγχου του ανθρακικού νατρίου. Εάν το προς επεξεργασία νερό πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία λέβητα, η αφαίρεση της σκληρότητας με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου μπορεί να μην αξίζει το κόστος της επακόλουθης αύξησης της διάβρωσης του συστήματος συμπυκνωμάτων ατμού. Αυτή η διάβρωση προκαλείται από τα υψηλά επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα στον ατμό που προκύπτουν από την υψηλή ανθρακική αλκαλικότητα της τροφοδοσίας.

7.1.8 Συσσωματικά και κροκιδωτικά

Οργανικά πολυμερή κροκιδωτικά και συσσωματικά προτιμώνται έναντι ανόργανων αλάτων αλουμινίου ή σιδήρου. Τα πολυμερή προσθέτουν στο νερό ελάχιστα διαλυμένα στερεά, η χρήση τους όμως οδηγεί σε μείωση της ποσότητας ιλύος σε σύγκριση με τη χρήση ανόργανων κροκιδωτικών. Τα ανόργανα πηκτικά αντιδρούν με την αλκαλικότητα του ακατέργαστου νερού για να σχηματίσουν ίζημα μετάλλων, που βοηθά στη διαύγαση και την καθίζηση της ιλύος.

Τα ύδατα όπου παράγουν υψηλά ποσοστά καθίζησης ασβεστίου προς μαγνήσιο συνήθως χρειάζονται χημική τροφοδοσία ιλύος για σωστή λειτουργία. Ειδικά οργανικά πολυμερή είναι διαθέσιμα για την κατάλληλη προετοιμασία της κλίνης ιλύος χωρίς τη χρήση ανόργανων αλάτων.

7.1.9 Απαιτούμενος εξοπλισμός

7.1.9.1 Μέθοδος Cold process

Αρχικά, η μέθοδος ασβέστη – σόδας με τροφοδοτούμενο ρεύμα νερό, εφαρμόστηκε σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Μια περίσσεια χημικών επεξεργασίας αναμιγνυόταν με το νερό σε μια μεγάλη δεξαμενή. Μετά από διαμονή 4 περίπου ωρών, το επεξεργασμένο νερό εκχεόταν από τη δεξαμενή, αφήνοντας τα κατακρημνισμένα ιζήματα στη δεξαμενή. Σήμερα χρησιμοποιούνται δεξαμενές συνεχούς λειτουργίας απομάκρυνσης της λάσπης και του επεξεργασμένου νερού. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται μία σταθερή παροχή ροής με ποιότητα εκροής ανώτερη από εκείνη που επιτυγχάνεται με επεξεργασία κατά παρτίδες. Η

προσθήκη των χημικών είναι συνάρτηση του ρυθμού ροής και της ποιότητας του νερού στη ζώνη ταχείας ανάμιξης της μονάδας. Η λάσπη, που επανακυκλοφορεί εσωτερικά ή εξωτερικά στη μονάδα, μπορεί να επιστραφεί σε αυτή τη ζώνη ταχείας ανάμιξης ως αποσκληρυντικό, βελτιώνοντας την καθαρότητα του νερού και μειώνοντας την ποσότητα του πυριτίου.

Στη συνέχεια το νερό ρέει στη ζώνη αργής ανάμιξης. Εδώ, οι αντιδράσεις καθίζησης συνεχίζονται και τα σχηματισθέντα ιζήματα γίνονται αρκετά μεγάλα ώστε να αρχίσουν να καθιζάνουν. Στη μονάδα επαφής ιλύος, το νερό ρέει μέσω μιας κλίνης για πρόσθετη επαφή. Το επίπεδο της ιλύος διατηρείται από τον κατάλληλο συνδυασμό χημικών ουσιών για την προετοιμασία της ιλύος, την μηχανική ανάδευση, την υδραυλική ανάρτηση και την εκκένωση της ιλύος. Μια ευδιάκριτη γραμμή διαχωρισμού μεταξύ του διαυγασμένου νερού και της δεξαμενής ιλύος θα πρέπει να υπάρχει σε μια μονάδα που λειτουργεί ομαλά.

Ο ρυθμός ροής συνήθως περιορίζεται από το χρόνο καθίζησης. Απαιτείται χρόνος κατακράτησης 1 ώρας για να επιτρέψει τις αντιδράσεις αποσκλήρυνσης να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερες στην ολοκλήρωση. Επειδή οι αντιδράσεις κατά την αποσκλήρυνση της ψυχρής διαδικασίας δεν είναι πλήρεις, τα επίπεδα ρύπων του νερού που εξέρχονται από τη μονάδα είναι ασταθή. Με πρόσθετο χρόνο ή/και αυξημένη θερμοκρασία, θα σημειωθεί περαιτέρω καθίζηση μετά τη μονάδα. Συχνά προστίθεται διοξείδιο του άνθρακα για τη σταθεροποίηση του νερού. Το pH μειώνεται από περίπου 10,2 έως μεταξύ 8,0 και 9,0, το οποίο μετατρέπει το ανθρακικό στο περισσότερο διαλυτό όξινο ανθρακικό ιόν, ως εξής: $H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$

7.1.9.2 Μέθοδος Hot process

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές στο σχεδιασμό των μονάδων ψυχρής και θερμής επεξεργασίας, αλλά η αρχή λειτουργίας είναι αρκετά όμοια. Στη θερμή επεξεργασία εισάγεται νερό στην κορυφή του δοχείου, σχεδιασμένο να λειτουργεί σε πίεση κορεσμένου ατμού 5-15 psi (108-116 ° C). Μία βαλβίδα εισόδου χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ροής του νερού. Το νερό ψεκάζεται στο χώρο ατμού της μονάδας και θερμαίνεται στη θερμοκρασία κορεσμού του ατμού. Το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώνονται και εξαερίζονται στην ατμόσφαιρα με ελεγχόμενη απώλεια ατμού θέρμανσης. Αν και δεν είναι απαερωτές, οι θερμές μονάδες επεξεργασίας μειώνουν το οξυγόνο σε περίπου 0,3 ppm και το διοξείδιο του άνθρακα στο 0.

Το οξυγόνου στο νερό υψηλής θερμοκρασίας είναι ανεπιθύμητη και θα επηρεάσει τον κατάντη εξοπλισμό όπως τα φίλτρα και τις λοιπές μονάδες. Ως εκ τούτου, οι χρήστες θα πρέπει να εξετάσουν το ενδεχόμενο τροφοδοσίας ενός χημικού όπως είναι τα δεσμευτικά οξυγόνου, ώστε να περιορίζονται τα προβλήματα στις θερμές διεργασίες.

Τα χημικά επεξεργασίας εισάγονται στην κορυφή της δεξαμενής ως συνάρτηση της ροής και της ανάλυσης του ακατέργαστου νερού. Παρόλο που οι αντιδράσεις ουσιαστικά ολοκληρώνονται αρκετά γρήγορα, σχεδιάζεται τουλάχιστον μία ώρα συγκράτησης στη μονάδα.

7.1.10 Περιορισμοί του συστήματος

Υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν τόσο κατά το σχεδιασμό της μονάδας όσο και κατά τη λειτουργία της για την μέγιστη απόδοση της.

Η λειτουργία της μονάδας σε σταθερή ροή, εντός των ορίων σχεδιασμού, μεγιστοποιεί την απόδοση του συστήματος. Διακυμάνσεις στη ροή μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές διαταραχές στο σύστημα. Η αποθήκευση μιας ποσότητας επεξεργασμένου νερού θα πρέπει να ενσωματωθεί στο σχεδιασμό του συνολικού συστήματος ώστε οι πιθανές μεταβολές της ροής να μπορούν να αντιμετωπισθούν.

Επιπλέον, σημαντικός είναι ο χημικός έλεγχος του τροφοδοτούμενου ρεύματος. Κατά κύριο λόγο, η ποιότητα του τροφοδοτούμενο νερού είναι σταθερή, οπότε οι τυχόν μεταβολές στη τροφοδοσία των χημικών είναι συναρτήσει της ροής. Υπάρχει όμως η πιθανότητα για διάφορους λόγους η ποιότητα του τροφοδοτούμενου να μεταβάλλεται, οπότε είναι ανάγκη οι χειριστές της μονάδας να εκτελούν συχνούς χημικούς ελέγχους στο ακατέργαστο νερό καθώς και στη λάσπη για να προσαρμόζεται κατάλληλα η χημική τροφοδοσία.

7.2 Μέθοδος lime – soda softening

7.2.1 Επιλογή της μεθόδου Cold lime softening

Στο προηγούμενο κεφάλαιο περιγράφθηκαν οι τρεις μέθοδοι διαχωρισμού με ασβέστη – σόδα. Οι μέθοδοι warm και hot process softening με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε, ενδείκνυται να έχουν καλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου και κατ' επέκταση και στην ολική σκληρότητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος. Σε αυτές τις δύο μεθόδους πραγματοποιείται η απομάκρυνση του πυριτίου που δεν πραγματοποιείται επιτυχώς στη μέθοδο Cold lime softening. Το πυρίτιο, στην εξεταζόμενη περίπτωση (τροφοδοσία άλμης από θαλασσινό νερό), δεν αποτελεί συνθήκη σχεδιασμού, αφού το πυρίτιο αποτελεί χαρακτηριστικό στοιχείο του νερού από γεώτρηση όχι όμως θαλασσινού.

Όπως έχει αναφερθεί, το σύστημα SOL-BRINE ενεργειακά στηρίζεται στη χρήση ηλιακής ενέργειας. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για το διαχωρισμό με ασβέστη – σόδα, θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην επιβαρύνει το ενεργειακό ισοζύγιο του συστήματος. Για την επιθυμητή μη ενεργειακή επιβάρυνση του συστήματος και την μικρή παρουσία των πυριτίων στο θαλασσινό νερό, θα επιλεγεί η χρήση της μεθόδου Cold lime softening.

8 Πειραματικό μέρος

8.1 Πειραματικά πρωτόκολλα αναλύσεων

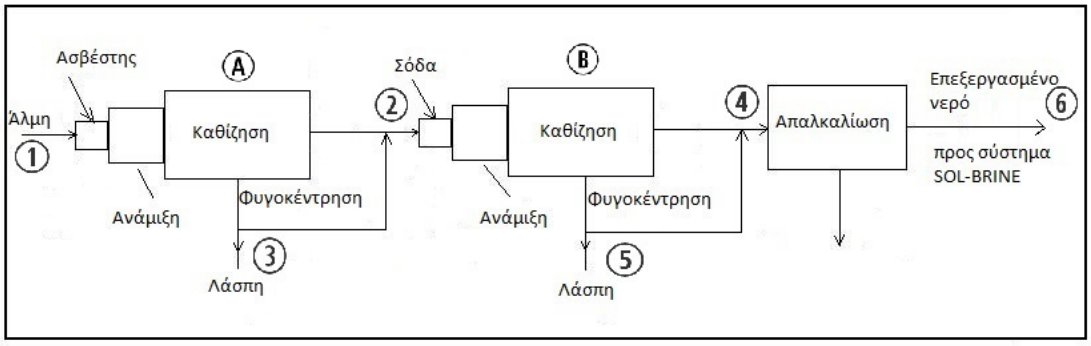
8.1.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις που διεξήχθησαν στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, της σχολής Χημικών Μηχανικών. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από την έξοδο της μονάδας αντιστρόφου ωσμώσεώς στην περιοχή του Αγίου Φωκά στο νησί της Τήνου.

Στόχος των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, ήταν η αξιολόγηση της μεθόδου χημικής κατακρημνίσεως με ασβέστη και σόδα. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τη σύσταση και το χαρακτηρισμό της άλμης, και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν Jar-Tests για την προσομοίωση της μεθόδου. Οι αναλύσεις που σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα, αναφέρονται παρακάτω.

Τα δείγματα αναλύθηκαν με κατάλληλο εργαστηριακό εξοπλισμό, έτσι ώστε να ελεγχθεί η συγκέντρωση των κρίσιμων παραμέτρων της άλμης όπως οι συγκεντρώσεις ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, το pH, τα TDS, οι σκληρότητες καθώς και άλλες χημικές και φυσικές παράμετροι. Το στερεό υπόλειμμά που θα προκύψει από τα Jar-Tests θα αναλυθεί με στόχο το προσδιορισμό της υγρασίας του.

8.1.2 Πλάνο εργαστηριακών αναλύσεων



Αποσκλήρυνση άλμης με τη μέθοδο ασβέστη και σόδας

Σημεία δειγματοληψίας:

1. Άλμη από τη μονάδα αντιστρόφου ωσμώσεως Αγίου Φωκά (Τήνου)
2. Νερό μετά τη καθίζηση με ασβέστη
3. Λάσπη μετά τη φυγοκέντρηση
4. Νερό μετά τη καθίζηση με χρήση σόδας
5. 2^{ο} στάδιο απόρριψης λάσπης
6. Επεξεργασμένο νερό προς το σύστημα SOL-BRINE

8.1.3 Λίστα των πειραματικών μετρήσεων

Στα σημεία δειγματοληψίας 1,2 και 4 πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, που συνοψίζονται στον Πίνακα 8.1.3:

Πίνακας 8.1.3

Πειραματικά πρωτόκολλα αναλύσεων

Ανάλυση	Πρότυπο	Συσκευή
Na^{2+}	Method D 3111 of the Standard Methods (APHA, 2005)	AAS
Mg^{2+}	Method D 3111 of the Standard Methods (APHA, 2005)	AAS
K^{+}	Method D 3111 of the Standard Methods (APHA, 2005)	AAS
Ca^{2+}	Method D 3111 of the Standard Methods (APHA, 2005)	AAS
Cl^{-}	Standard Methods APHA-AWWA-WEF (21st Edition) Method 4500-Cl- E EPA Methods 325.1	Φωτόμετρο
NO_3^{-}		Φωτόμετρο
SO_4^{2-}	Method D 3111 of the Standard Methods (APHA, 2005)	Φωτόμετρο
pH	Standard Methods APHA-AWWA-WEF (21st Edition) Method 4500-H+ EPA Methods 150.1	Ηλεκτρονικό pHμετρο
TDS	Standard Methods APHA-AWWA-WEF (21st Edition) Method 2540-C EPA Methods 160.1	Ζυγός ακριβείας, πυριατήριο, φίλτρανση υπό κενό, ξηραντήρας
Μ-Αλκαλικότητα	Titration method 2320 B	Τιτλοδότηση
Ρ-Αλκαλικότητα	Titration method 2320 B	Τιτλοδότηση
Αγωγιμότητα	Standard Methods APHA-AWWA-WEF (21st Edition) Method 2510 EPA Method 9050A Operation manual of the instrumentation used	Ηλεκτρονικό αγωγιμόμετρο
Ολική σκληρότητα		Υπολογίστηκε έμμεσα από τις σκληρότητες μαγνησίου - ασβεστίου

Ο υπολογισμός της σκληρότητας γίνεται έμμεσα από τον υπολογισμό της σκληρότητας ασβεστίου και μαγνησίου.

Στα σημεία δειγματοληψίας 3 και 5 μετρήθηκε η υγρασία της παραγόμενης λάσπης και το βάρος της, βάση του προτύπου Standard Methods,20th edition (part 2540).

Τέλος στο σημείο 6 είναι επιθυμητός ο προσδιορισμός της απαιτούμενης δόσης διοξειδίου του άνθρακα, που είναι απαραίτητος για την απαλκαλίωση του υγρού πριν εισέλθει στο σύστημα SOL-BRINE.

8.1.4 Διεργασίες ανάμιξης και καθίζησης

Για την αξιολόγηση της επιλεγμένης μεθόδου, πραγματοποιήθηκαν Jar-Tests, τα οποία σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να προσομοιάζουν τη λειτουργία των Clarifiers που χρησιμοποιούνται σε παρόμοιες βιομηχανικές μονάδες. Το αρχικό δείγμα σε κάθε Jar-Test, αναμειγνύονταν με τις κατάλληλες κάθε φορά δόσεις χημικών, σε γρήγορη ταχύτητα για δύο λεπτά και στη συνέχεια για 15 λεπτά σε αργή ταχύτητα. Οι χρόνοι επελέγησαν με βάση τους αποδεκτούς χρόνους λειτουργίας των clarifiers στη βιομηχανία, σε συνδυασμό με βιβλιογραφικά δεδομένα. Μετά την ανάμιξη, το δείγμα αφηνόταν να ηρεμήσει, καταγράφοντας κάθε φορά το χρόνο καθίζησης, τον όγκο του παραγόμενου νερού και της παραγόμενης λάσπης και παρατηρώντας την διαύγεια ή μη του υπερκείμενου, καθώς και το μέγεθος των φλόκων. Το υπερκείμενο υγρό σε κάθε μέτρηση αφού ογκομετρήθηκε, πάρθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες για τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν. Πραγματοποιήθηκαν Jar-Tests τόσο του ενός όσο και των δύο σταδίων.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν Jar-Tests στην άλμη μόνο με ασβέστη και μόνο με σόδα, για να διαπιστωθεί σε ποιες αναλογίες πραγματοποιείται η καλύτερη απομάκρυνση για κάθε χημικό. Η χρήση ενός μόνο χημικού, αφού η πλειοψηφία της σκληρότητας που παρουσίαζε η άλμη ήταν μη ανθρακική, εξετάστηκε όμως, δεν συνίσταται στη βιβλιογραφία και η αποσκλήρυνση μόνο με ένα από τα δύο αυτά χημικά δεν είναι αποτελεσματική.

Στη συνέχεια, με βάση τις καλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης για κάθε χημικό σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν Jar-Tests δύο σταδίων, με αρχικό πάντα στάδιο αυτό με τη χρήση ασβέστη.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν Jar-Tests με τη χρήση καυστικής σόδας και σόδας σε ορισμένες αναλογίες, που προέκυψε από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση σαν εναλλακτική μέθοδος αποσκλήρυνσης έναντι αυτή με ασβέστη και σόδα.

Οι παραγόμενες λάσπες μετρήθηκαν ως προς το βάρος τους πριν και μετά την ξήρανση που υπέστησαν.

Τα σημεία Α και Β αποτελούν τα σημεία προσθήκης, ανάμιξης και καθίζησης με ασβέστη και σόδα αντίστοιχα. Για κάθε Jar-Test που πραγματοποιήθηκε στα σημεία Α και Β, υπήρχαν παράμετροι του συστήματος όπως ο χρόνος ανάμιξης και καθίζησης ή ο όγκος παραγωγής υγρού σε κάθε στάδιο που καταγράφτηκαν και αποτελούν σημαντικούς παραμέτρους για την πραγματοποίηση των Jar-Tests.

Πίνακας 8.1.4

Μετρούμενοι παράμετροι των Jar-Tests

	Μ.Μ.	**Τιμή**
Ποσότητα άλμης	mL	100
Ποσότητα χημικού (ασβέστη ή σόδας)	gr	60, 80, 100, 120, 140 % θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας
Ταχύτητα ταχείας ανάμιξης	rpm	300
Χρόνος ταχείας ανάμιξης	min	2
Ταχύτητα αργής ανάμιξης	rpm	60
Χρόνος ανάμιξης	min	15
Χρόνος καθίζηση	min	Καταγράφεται
Όγκος νερού	mL	Πριν τη φυγοκέντρηση
Όγκος νερού μετά τη διήθηση	mL	Συνολικός όγκος νερού
Τ μετά τη διήθηση	^oC	Στο συνολικό όγκο νερού
pH μετά τη διήθηση		Στο συνολικό όγκο νερού
Όγκος λάσπης	mL	Καταγραφή της λάσπης πριν τη φυγοκέντρηση
Βάρος λάσπης	gr	Μετά τη φυγοκέντρηση
Βάρος αποξηραμένης λάσπης	gr	Για τον υπολογισμό τη υγρασίας στη λάσπη

8.1.5 Αναλυτική διαδικασία των Jar-Tests

Το εργαστήριο δεν διέθετε συσκευή πραγματοποίησης των συγκεκριμένων πειραμάτων, οπότε τα Jar-Tests προσομοιώθηκαν με τη χρήση μαγνητικών αναδευτήρων και με συνθήκες τέτοιες ώστε να αντιγράφουν τη λειτουργία των αντίστοιχων μονάδων, ανάμιξης και καθίζηση, των βιομηχανιών.

Η αναλυτική διαδικασία των Jar-Tests, δίδεται στη συνέχεια:

1. Λαμβάνονται 100 ml άλμης.
2. Ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα ασβέστη και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως. Για τη σόδα τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως ο επιθυμητός όγκος, από πρότυπο διάλυμα 1N, που έχει ήδη προετοιμαστεί.

3. Στο ποτήρι ζέσεως προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα άλμης και πραγματοποιείται γρήγορη ανάμιξη (300 rpm) για 2 λεπτά.
4. Μετά τη πάροδο των 2 λεπτών, μειώνεται η ταχύτητα ανάμιξης στα 60 rpm και αφήνεται το μείγμα να αναμιχθεί για 15 λεπτά.
5. Τερματίζεται η ανάμιξη και παρατηρείται προσεκτικά η καθίζηση που λαμβάνει χώρα, καταγράφοντας το τελικό χρόνο καθίζησης.
6. Εκτιμάται ο όγκος τόσο του υγρού όσο και της λάσπης.
7. Το διαυγές υγρό συλλέγεται, και η λάσπη οδηγείται στη φυγοκέντρηση.
8. Το υπερκείμενο υγρό από το προηγούμενο στάδιο, καθώς και το υγρό που λαμβάνεται μετά τη φυγοκέντρηση ενώνονται και το δείγμα οδηγείται για περαιτέρω αναλύσεις.
9. Η λάσπη ζυγίζεται και καταγράφεται και στη συνέχεια οδηγείται για ξήρανση στους 105 ^{o}C, όπου μετά από 24 ώρες ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος της αποξηραμένης λάσπης.
10. Το υγρό, αφού πρώτα ογκομετρηθεί, προσδιορίζεται το pH, η αγωγιμότητα, η θερμοκρασία και οι αλκαλικότητες του (M-ολική και P-φαινολοφθαλεΐνης).
11. Μέρος του υγρού δείγματος χρησιμοποιείται, αφού δημιουργηθούν οι κατάλληλες αραιώσεις, για μέτρηση των συγκεντρώσεων των στοιχείων του.
12. Τέλος, μέρος του υγρού διηθείται υπό κενό και ξηραίνεται, ώστε να προσδιοριστούν τα TDS και τα TSS.

8.2 Αναλύσεις άλμης

Στόχος των πειραμάτων που σχεδιάστηκαν, ήταν να βρεθεί αν είναι δυνατή η αποσκλήρυνση της άλμης με χημικά και σε ποιες αναλογίες, ώστε η επεξεργασμένη άλμη να αποτελεί μία τροφοδοσία που θα δημιουργεί μικρότερα προβλήματα στο σύστημα SOL-BRINE. Όπως έχει ήδη αναφερθεί πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις στην άλμη για το χαρακτηρισμό της. Προσδιορίστηκαν η σύσταση της, καθώς και παράμετροι όπως η αλκαλικότητα, τα TDS, το pH. Μέσω του προσδιορισμού της σύστασης της άλμης και της αλκαλικότητας υπολογίστηκε η σκληρότητα. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου, μαγνησίου και η σκληρότητα θα αποτελέσουν τις σημαντικότερες παραμέτρους για τα επόμενα πειραματικά στάδια, δηλαδή την αποσκλήρυνση της άλμης με χημικά.

Στον πίνακα (Πίνακας 8.2) που παρατίθεται, παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην άλμη:

Πίνακας 8.2

Χημικές αναλύσεις άλμης

Ανάλυση	*Τιμή*	*Τιμή από Project SOL-BRINE*	*M.M.*
Na^+	18124	19350	mg/L
Mg^{2+}	2419	2486	mg/L
K^+	970	849	mg/L
Ca^{2+}	929	908	mg/L
Cl^-	36000	43250	mg/L
NO_3^-	0,9	-	mg/L
HCO_3^-	0	-	mg/L
SO_4^{2-}	5500	5600	mg/L
pH	7,67	-	
TDS	67290	74100	mg/L
M-Αλκαλικότητα	225	-	mg/L as $CaCO_3$
P-Αλκαλικότητα	0	-	mg/L as $CaCO_3$
Ανθρακική σκληρότητα	225	-	mg/L as $CaCO_3$
Μη ανθρακική σκληρότητα	12012	-	mg/L as $CaCO_3$
Ολική σκληρότητα	12237	12462	mg/L as $CaCO_3$
Αγωγιμότητα	88,1	-	mS/cm

*Μέσος όρος τριών μετρήσεων

Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου είναι αρκετά υψηλές, με συνεπακόλουθο η τιμή της ολικής σκληρότητας να είναι εξίσου υψηλή. Αξίζει να τονισθεί ότι νερά με ολική σκληρότητα υψηλότερη των 300 ppm εκφρασμένα σε $CaCO_3$ χαρακτηρίζονται ως πολύ σκληρά νερά. Είναι αυτονόητο ότι η χρήση της άλμης ως τροφοδοσία, σε ένα ξηραντήρα είναι απαγορευτική χωρίς κάποια επεξεργασία.

8.3 Θεωρητικοί υπολογισμοί δοσολογίας ασβέστη – σόδας

Η σκληρότητα στο νερό προκαλείται από την παρουσία ορισμένων θετικά φορτισμένων ιόντων σε διάλυμα στο νερό. Τα πιο κοινά από αυτά τα ιόντα που προκαλούν σκληρότητα είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Εάν η συγκέντρωση αυτών των στοιχείων στο νερό είναι γνωστή, μπορεί να υπολογιστεί η συνολική σκληρότητα του νερού. Για να γίνει αυτός ο υπολογισμός, πρέπει να είναι γνωστά τα ατομικά βάρη του ασβεστίου, του μαγνησίου και του ανθρακικού ασβεστίου. Μαζί με τα ατομικά βάρη που δίνονται στον παρακάτω πίνακα, δίνεται και η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, όπως μετρήθηκαν με ατομική απορρόφηση στο εξεταζόμενο δείγμα άλμης (τα οποία παρατίθενται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο).

Πίνακας 8.3

Απαιτούμενα μεγέθη για τους θεωρητικούς υπολογισμούς

	Ατομικά και μοριακά βάρη	**Συγκέντρωση (ppm)**
Ασβέστιο (Ca)	40,08	929
Μαγνήσιο (Mg)	24,30	2419
Ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$)	100,08	

8.3.1 Υπολογισμός σκληρότητας ασβεστίου και μαγνησίου

Η σκληρότητα του ασβεστίου εκφρασμένη σε ppm $CaCO_3$ υπολογίζεται ως εξής:

Σκληρότητα ασβεστίου = (Συγκέντρωση ασβεστίου(ppm) · Μ.Β. $CaCO_3$)/Α.Β. Ca

Οπότε υπολογίζεται ότι η σκληρότητα ασβεστίου είναι ίση με 2273 ppm.

Η σκληρότητα του μαγνησίου υπολογίζεται με βάση τη σχέση:

Σκληρότητα μαγνησίου = (Συγκέντρωση μαγνησίου(ppm) · Μ.Β. $CaCO_3$)/Α.Β. Mg

Η σκληρότητα του μαγνησίου στην άλμη είναι ίση με 9964 ppm.

8.3.2 Υπολογισμός ολικής σκληρότητας

Η ολική σκληρότητα ισούται με το άθροισμα της σκληρότητας ασβεστίου και μαγνησίου (εκφρασμένες σε ppm $CaCO_3$). Οπότε η ολική σκληρότητα της άλμης αντίστροφης ώσμωσης που μελετάται ισούται με 12237 ppm. Η ολική σκληρότητα είναι αρκετά υψηλή και το εξεταζόμενο νερό (άλμη) υπερβολικά σκληρό. Νερά με ολική σκληρότητα υψηλότερη των 300 ppm $CaCO_3$, χαρακτηρίζονται ως πολύ σκληρά, και η χρήση τους για περαιτέρω επεξεργασία, χωρίς να μειωθεί η σκληρότητα τους, είναι απαγορευτική.

8.3.3 Υπολογισμός ανθρακικής και μη ανθρακικής σκληρότητας

Πέρα από την σκληρότητα ασβεστίου και μαγνησίου, χρησιμοποιούνται και άλλες μορφές έκφρασης της σκληρότητας. Υπάρχει επιπλέον η έκφραση της σκληρότητας ως ανθρακικής και μη ανθρακικής. Όταν η σκληρότητα είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα της αλκαλικότητας των διττανθρακικών και ανθρακικών, το ποσό της σκληρότητας που ισούται με την ολική αλκαλικότητα ισούται με την ανθρακική σκληρότητα, το υπόλοιπο της διαφοράς ισούται με την μη ανθρακική σκληρότητα. Όταν η σκληρότητα είναι ίση ή μικρότερη από την ολική αλκαλικότητα, όλη η σκληρότητα είναι ανθρακική σκληρότητα, και η μη ανθρακική αμελητέα.

Η αλκαλικότητα μέτρα την ικανότητα εξουδετέρωσης των οξέων ενός υγρού. Η αλκαλικότητα των επιφανειακών υδάτων οφείλεται κατά κύριο λόγο στα ανθρακικά, διττανθρακικά ή όξινα ανθρακικά και υδροξείδια και επηρεάζεται από την συγκέντρωση αυτών των συστατικών. Όσο υψηλότερη η αλκαλικότητα, τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα του νερού να εξουδετερώσει τα οξέα. Αντίθετα, όσο χαμηλότερη η αλκαλικότητα, τόσο μικρότερη ικανότητα εξουδετέρωσης έχει. Για να υπολογιστούν οι διάφοροι τύποι αλκαλικότητας, το νερό ελέγχεται για την αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης και τη συνολική αλκαλικότητα.

Η αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης ισούται με το γινόμενο της ποσότητας τιτλοδοτικού που χρησιμοποιήθηκε για να μειώσει το pH στο 8,3, της κανονικότητας του οξέος – τιτλοδοτικού και του συντελεστή μετατροπής από κανονικότητα σε μονάδες εκφρασμένες σε $CaCO_3$ διά τα ml του εξεταζόμενου δείγματος.

Αντίστοιχα η ολική αλκαλικότητα υπολογίζεται όπως αυτή της φαινολοφθαλεΐνης, όμως σε αυτή την περίπτωση στη σχέση μπαίνει η ποσότητα του τιτλοδοτικού που χρησιμοποιείται για να μειώσει το pH στο 4,4 αντί για το 8,3.

Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, ως τιτλοδοτικό χρησιμοποιήθηκε θειικό οξύ (H_2SO_4) κανονικότητα 0,1 N. Η εξεταζόμενη άλμη είχε pH=7,7, πράγμα που αποδεικνύει την ύπαρξη μόνο ολικής αλκαλικότητας και καθόλου αλκαλικότητας φαινολοφθαλεΐνης.

Η ολική αλκαλικότητα της άλμης υπολογίστηκε ίση με 225 ppm εκφρασμένης σε $CaCO_3$. Αφού η ολική αλκαλικότητα είναι μικρότερη της ολικής σκληρότητας, τότε η ολική αλκαλικότητα ισούται με την ανθρακική σκληρότητα (225 ppm $CaCO_3$) και το υπόλοιπο είναι η μη ανθρακική σκληρότητα (12012 ppm $CaCO_3$). Σημειώνεται ότι η ανθρακική σκληρότητα ονομάζεται και παροδική, ενώ η μη ανθρακική μόνιμη.

8.3.4 Υπολογισμός θεωρητικά απαιτούμενης δόση ασβέστη

Η διαδικασία αποσκλήρυνσης με ασβέστη – σόδα χρησιμοποιεί ασβέστη για την απομάκρυνση της ανθρακικής σκληρότητας (ανθρακικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου) και σόδα για καταβύθιση της μη ανθρακικής σκληρότητας (θειικό ή χλωριούχο ασβέστιο και μαγνήσιο). Τα μοριακά βάρη των διάφορων χημικών και ενώσεων που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δόσεων της μεθόδου δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.3.4

Μοριακά και ατομικά βάρη για τον υπολογισμό των απαιτούμενων θεωρητικών δόσεων

Χημικό στοιχείο ή ένωση	**Μοριακά ή Ατομικά Βάρη**
Ασβέστης ($Ca(OH)_2$)	74
Μαγνήσιο (Mg^{2+})	24,3
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	44
Υδροξείδιο του μαγνησίου ($Mg(OH)_2$)	58,3
Σόδα (Na_2CO_3)	106
Ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$)	100

Ο υπολογισμός την ποσότητας ασβέστη δίνεται από τον εξής αλγόριθμο:

Δόση ασβέστη (mg/L) = (A + B + C + D)/ Καθαρότητα ασβέστη %

Όπου A = Ποσότητα CO_2, όμως στο εξεταζόμενο δείγμα θεωρήθηκε ότι είναι αμελητέα

B = Διττανθρακική αλκαλικότητα που απομακρύνεται κατά την αποσκλήρυνση · M.B $Ca(OH)_2$/M.B. $CaCO_3$, όπου με βάση το πίνακα της APHA που παρατέθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η διττανθρακική αλκαλικότητα είναι ίση με την ανθρακική σκληρότητα

C = Αλκαλικότητα υδροξειδίου όπου είναι ίση με 0

D = $[Mg^{2+}]$ · M.B $Ca(OH)_2$/M.B. Mg^{2+}

Ο Ασβέστης που χρησιμοποιήθηκε είχε καθαρότητα 99,99%, οπότε η θεωρητικά απαιτούμενη ποσότητα ασβέστη για την απομάκρυνση της ανθρακικής σκληρότητας υπολογίστηκε ίση με 7,53 mg/mL.

8.3.5 Υπολογισμός θεωρητικά απαιτούμενης δόσης σόδας

Η σόδα θα χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της μη ανθρακικής σκληρότητας (όπου στην εξεταζόμενη άλμη είναι ίση με 12012 mg/L σε $CaCo_3$).

Η δόση σόδας θα ισούται με :

Δόση σόδας (mg/L) = Μη ανθρακική σκληρότητα (mg/L σε $CaCo_3$) · (M.B. Na_2CO_3/M.B. $CaCO_3$)

=12012·106/100=12,73 mg/mL η δόση σόδας για την απομάκρυνση της μη ανθρακικής σκληρότητας

8.3.6 Υπολογισμός δόση διοξειδίου του άνθρακα (επανανθράκωση)

Κατά την επεξεργασία με προσθήκη ασβέστη και σόδας, το pH αναμένεται να αυξηθεί και να έχει τιμή μεγαλύτερη από 10 και σε μερικές περιπτώσεις μεγαλύτερη και από 12. Αν το τελικό νερό, εισέλθει στο σύστημα για περαιτέρω επεξεργασία ή διανομή, το υψηλό του pH θα προκαλέσει διάβρωση των σωληνώσεων και μερών της μονάδας. Επιπλέον, η ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου που δεν έχει καθιζάνει, θα δημιουργήσει εναποθέσεις στο σύστημα. Επομένως, γίνεται αυτονόητο, ότι το νερό πρέπει να σταθεροποιηθεί και να επιτευχθεί μείωση του pH. Αναμένεται μείωση του pH σε τιμή μικρότερη του 8,4 και καταβύθιση της περίσσειας υδροξειδίου του μαγνησίου και ασβεστίου σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις:

$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaC0_3 + H_2O$ (1)

$CO_2 + Mg(OH)_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O$ (2)

Αυτή η μέθοδος ονομάζεται επανανθράκωση (Recarbonation) και περιλαμβάνει την επαναεισαγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, που απομακρύνθηκε κατά τη διαδικασία της χημικής κατακρήμνισης. Η διαδικασία δεν μπορεί να λάβει χώρα στο εργαστήριο, οπότε το φαινόμενο μελετάται θεωρητικά. Για τον υπολογισμό των δεικτών καθαλάτωσης και διάβρωσης που θα πραγματοποιηθεί στη συνέχεια, θα ληφθεί ότι η τελική τιμή του pH ισούται με 8,4 βάση βιβλιογραφικών δεδομένων. Αν υπήρχε η δυνατότητα για πραγματοποίηση της μεθόδου, η απαιτούμενη ποσότητα διοξειδίου για κάθε ρεύμα, θα μπορούσε να υπολογιστεί με βάση τη παρακάτω σχέση:

Δόση CO_2 (mg/L) = [Περίσσεια του $Ca(OH)_2$ · (M.B CO_2)/(M.B $Ca(OH)_2$) + [Mg^{2+}] · (M.B CO_2)/(M.B Mg^{2+})

όπου, η περίσσεια υδροξειδίου του ασβεστίου και η συγκέντρωση του μαγνησίου μετρούνται σε mg/L.

8.4 Αναλύσεις ρευμάτων Cold lime softening

8.4.1 Ανάμιξη ασβέστη στο πρώτο στάδιο καθίζησης

Στη παράγραφο ”8.3.4 Υπολογισμός θεωρητικά απαιτούμενης δόση ασβέστη”, υπολογίστηκε ότι η απαιτούμενη δόση ασβέστη για την απομάκρυνση της ανθρακικής σκληρότητας από την άλμη ήταν 7,53 mg/ml. Στα πειράματα ανάμιξης άλμης και ασβέστη που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα ασβεστίου σε δοσολογία που αντιστοιχεί στο 60%, 80%, 100%, 120% και 140% σε σχέση με την απαιτούμενη θεωρητικά δόση.

Τα αποτελέσματα των χημικών παραμέτρων μετά την διεξαγωγή των πειραμάτων παρατίθενται παρακάτω στον Πίνακα 8.4.1.Α.

Επιλέχθηκε ως άριστη δοσολογία ασβέστη, η δόση 120% της θεωρητικά απαιτούμενης, δεδομένου ότι:

- Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις μαγνησίου και οι ελάχιστες τιμές σκληρότητας παρατηρούνται στις δοσολογίες ασβεστίου μεταξύ 100% και 120% της θεωρητικά απαιτούμενης δοσολογίας, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 8.4.1.Α και το Διάγραμμα 8.4.1.Β.
- Οι μέγιστες ταχύτητες καθίζησης, οι διαυγέστεροι όγκοι υπερκείμενου υγρού και το μεγαλύτερο μέγεθος φλόκων κατά τις διαδικασίες των Jar-Tests παρατηρούνται στις δοσολογίες ασβεστίου μεταξύ 100% και 120% της θεωρητικά απαιτούμενης δοσολογίας, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 8.4.1.Γ και το Διάγραμμα 8.4.1.Δ.

Πίνακας 8.4.1.Α

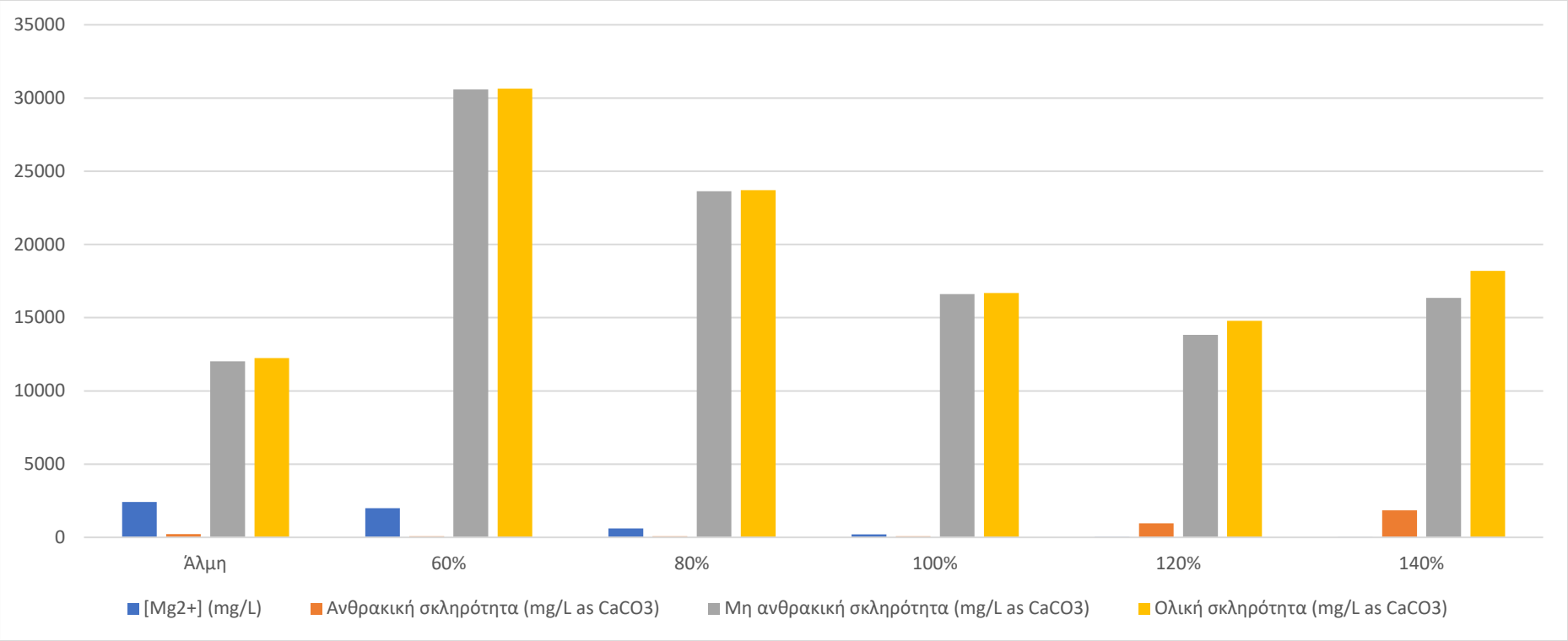
Τιμές χημικών παραμέτρων για διάφορες δόσεις ασβέστη

		Αρχική τιμή άλμης	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 4,52 mg/ml (60%)	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 6,03 mg/ml (80%)	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 7,53 mg/ml (100%)	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 9,04 mg/ml (120%)	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 10,55 mg/ml (140%)
Ανάλυση	Μ.Μ.	**Τιμή**					
Mg^{2+}	mg/L	**2.419**	1.992	616	197	41	21
Ποσοστό απομάκρυνσης Mg^{2+}	%	**-**	17,7	74,5	91,9	98,3	99,1
Ca^{2+}	mg/L	**929**	9.169	8.650	6.487	5.972	7.397
pH		**7,67**	9,68	9,96	10,37	12,14	12,43
Μ-Αλκαλικότητα	mg/L as $CaCO_3$	**225**	66,67	70	80	960	1.840
Ρ-Αλκαλικότητα	mg/L as $CaCO_3$	**0**	16,67	40	60	1.020	1.910
Ανθρακική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**225**	66.67	70	80	960	1.840
Μη ανθρακική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**12.012**	30.578	23.634	16.608	13.827	16.350
Ολική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**12.237**	30.644	23.704	16.688	14.787	18.190
Αγωγιμότητα	mS/cm	**88.1**	80,3	77,9	72,9	32	25,9

*Μέσος όρος τριών μετρήσεων

Διάγραμμα 8.4.1.Β

Τιμές χημικών παραμέτρων για διάφορες δόσεις ασβέστη



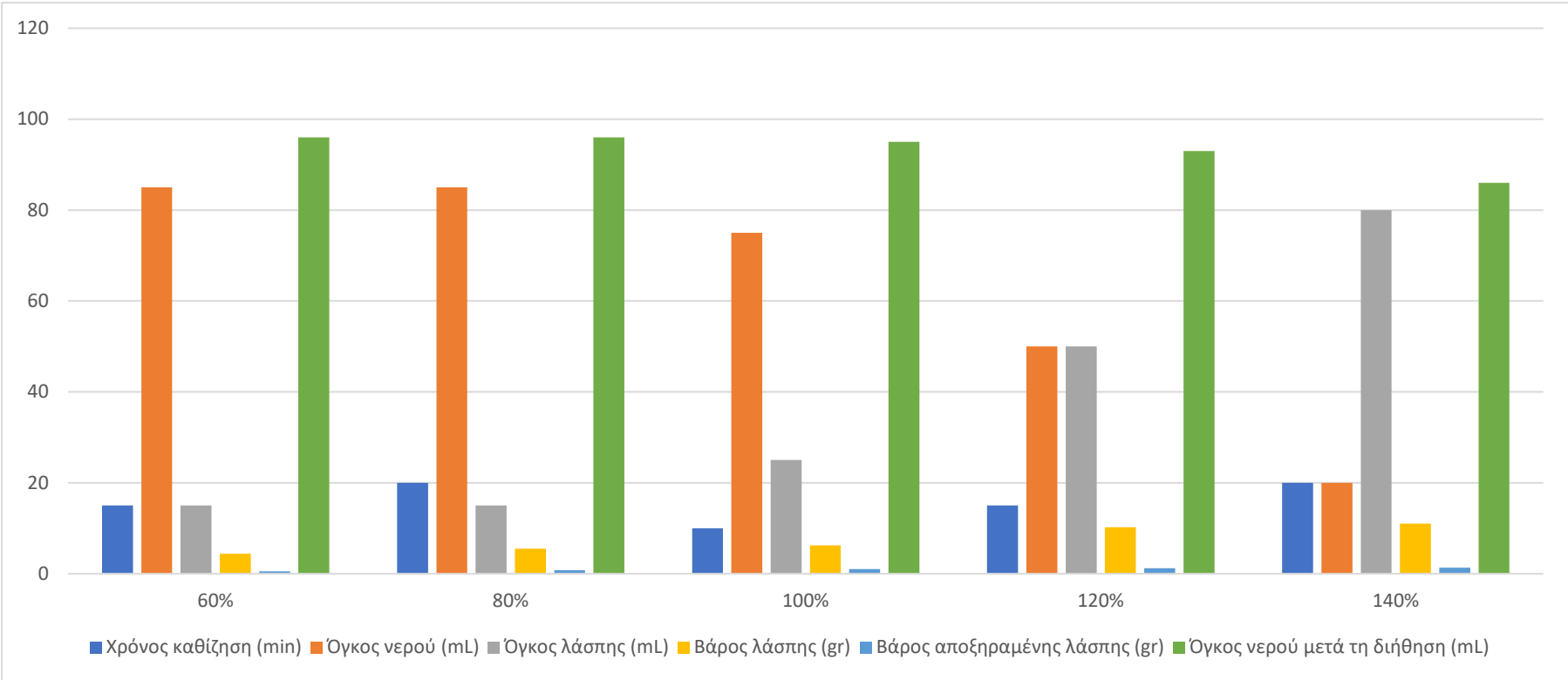
Πίνακας 8.4.1.Γ

Τιμές παραμέτρων Jar-Tests σε διάφορες δόσεις ασβέστη

	Μ.Μ.	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 4,52 mg/ml (60%)	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 6,03 mg/ml (80%)	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 7,53 mg/ml (100%)	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 9,04 mg/ml (120%)	Άλμη + $Ca(OH)_2$ 10,55 mg/ml (140%)
Ποσότητα άλμης	mL	100	100	100	100	100
Ποσότητα ασβέστη	gr	0,452	0,603	0,753	0,904	1,055
Ταχύτητα ταχείας ανάμιξης	rpm	300	300	300	300	300
Χρόνος ταχείας ανάμιξης	min	2	2	2	2	2
Ταχύτητα ανάμιξης	rpm	60	60	60	60	60
Χρόνος ανάμιξης	min	15	15	15	15	15
Χρόνος καθίζησης	min	15	20	10	15	20
Όγκος νερού	mL	85	85	75	50	20
Όγκος λάσπης	mL	15	15	25	50	80
Τ μετά τη διήθηση	^oC	19,1	20,5	21,3	21,4	21,9
Βάρος λάσπης	gr	4,42	5,50	6,26	10,24	11,06
Βάρος αποξηραμένης λάσπης	gr	0,53	0,78	1,02	1,24	1,36
Όγκος νερού μετά τη φυγοκέντρηση	mL	96	96	95	93	86

Διάγραμμα 8.4.1.Δ

Τιμές παραμέτρων Jar-Tests σε διάφορες δόσεις ασβέστη



8.4.2 Ανάμιξη σόδας στο δεύτερο στάδιο καθίζησης

Με βάση τις αναλύσεις στο πρώτο στάδιο της χημικής κατακρήμνισης με ασβέστη, επιλέχθηκε ως προς την καλύτερη απόδοση που παρουσιάζει, η δόση με 120% της θεωρητικά απαιτούμενης.

Στη παράγραφο ”8.3.5 Υπολογισμός θεωρητικά απαιτούμενης δόσης σόδας ”, υπολογίστηκε ότι η απαιτούμενη δόση σόδας για την απομάκρυνση της μη ανθρακικής σκληρότητας από την άλμη ήταν 12,73 mg/ml. Στα πειράματα ανάμιξης επεξεργασμένης με ασβέστη άλμης (ΕΑΑ) και σόδας που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα σόδας σε δοσολογία που αντιστοιχεί στο 60%, 80%, 100%, 120% και 140% σε σχέση με την απαιτούμενη θεωρητικά δόση.

Τα αποτελέσματα των χημικών παραμέτρων μετά την διεξαγωγή των πειραμάτων παρατίθενται παρακάτω στον Πίνακα 8.4.2.Α.

Επιλέχθηκε ως άριστη δοσολογία σόδας, η δόση 120% της θεωρητικά απαιτούμενης, δεδομένου ότι:

- Επιτυγχάνεται η ελάχιστη τιμή σκληρότητας των 251 ppm $CaCo_3$ από 12237 ppm $CaCo_3$ που είχε η άλμη αρχικά, δηλαδή το ποσοστό απομάκρυνσης της σκληρότητας φτάνει το 98%.
- Οι μέγιστες ταχύτητες καθίζησης, οι διαυγέστεροι όγκοι υπερκείμενου υγρού και το μεγαλύτερο μέγεθος φλόκων κατά τις διαδικασίες των Jar-Tests παρατηρούνται στις δοσολογίες σόδας 120% της θεωρητικά απαιτούμενης δοσολογίας, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 8.4.2.Γ και το Διάγραμμα 8.4.2.Δ.

Πίνακας 8.4.2.Α

Τιμές χημικών παραμέτρων για διάφορες δόσεις σόδας

		Αρχική τιμή άλμης	*ΕΑΑ + Na_2CO_3 7,6 mg/ml (60%)	*ΕΑΑ + Na_2CO_3 10,2 mg/ml (80%)	*ΕΑΑ + Na_2CO_3 12,7 mg/ml (100%)	*ΕΑΑ + Na_2CO_3 15,2 mg/ml (120%)	*ΕΑΑ + Na_2CO_3 17,8 mg/ml (140%)	*ΕΑΑ + Na_2CO_3 20,3 mg/ml (160%)
Ανάλυση	Μ.Μ.	**Τιμή**						
Mg^{2+}	mg/L	**2.419**	149	15	3	9	168	26
Ποσοστό απομάκρυνσης Mg^{2+}	%	**-**	94	99	100	100	93	99
Ca^{2+}	mg/L	**929**	1.873	540	136	88	177	145
Ποσοστό απομάκρυνσης Ca^{2+}	%	**-**	-	42	85	91	81	84
Na^{+}	mg/L	**18.124**	16.407	17.713	19.525	17.023	22.763	20.026
K^{+}	mg/L	**970**	792	760	785	699	778	684
pH		**7,67**	11,98	11,59	11,83	11,86	11,72	11,40
Μ-Αλκαλικότητα	mg/L as $CaCO_3$	**225**	400	383	1.167	2.817	4.350	4.350
Ρ-Αλκαλικότητα	mg/L as $CaCO_3$	**0**	217	167	633	1.667	2.200	1.775
Ανθρακική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**225**	400	383	346	251	1.127	462
Μη ανθρακική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**12.012**	4.797	1.002	0	0	0	0
Ολική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**12.237**	5.197	1.385	346	251	1.127	462
Απομάκρυνση σκληρότητας	%	**-**	58	89	97	98	91	96

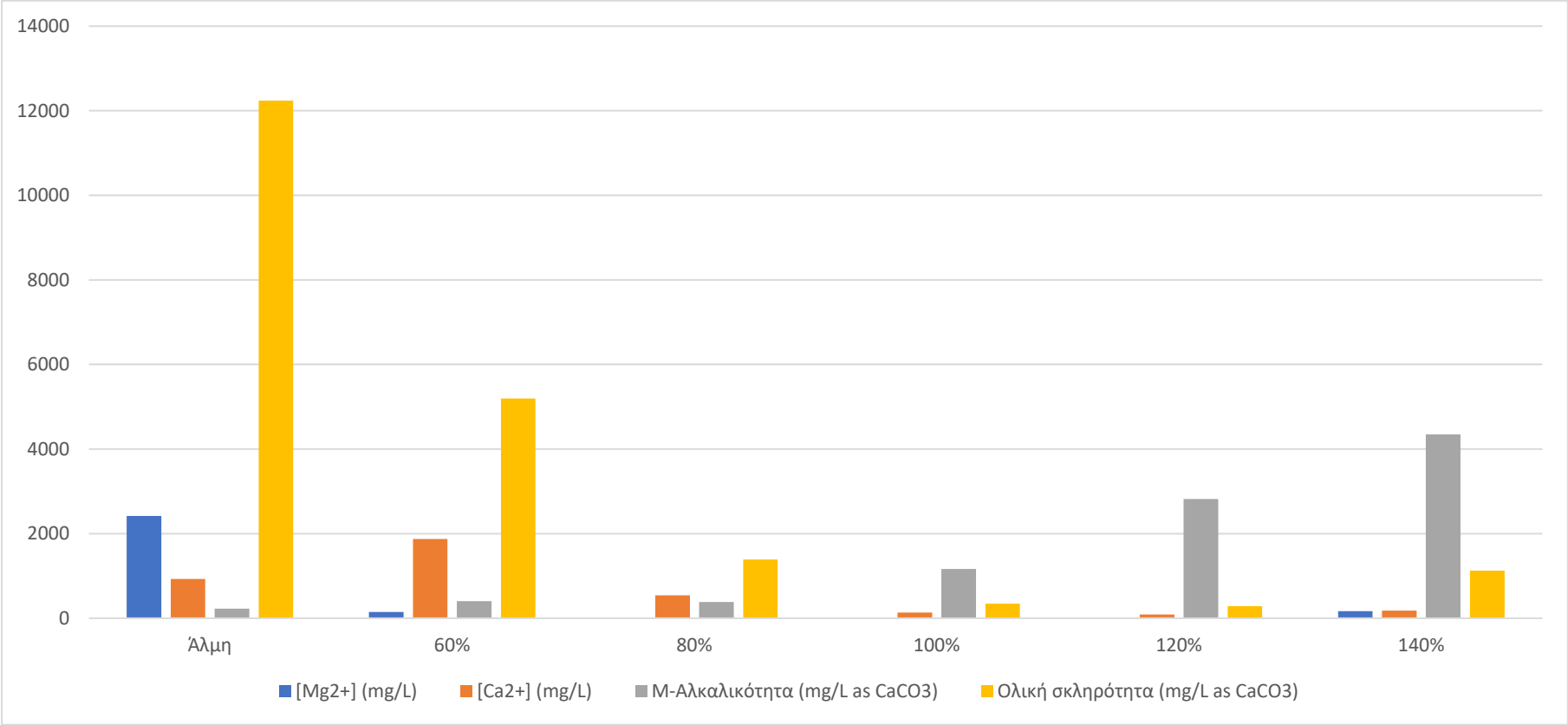
Αγωγιμότητα	mS/cm	**88,1**	66,1	82,3	84,8	85,6	77,8	76,6
TDS	mg/L	67.290	55.750	49.816	90.746	109.530	102.450	84.496
TSS	mg/L	7.137	692	430	866	880	550	870

*ΕΑΑ = Επεξεργασμένη άλμη με ασβέστη

**Μέσος όρος δύο μετρήσεων

Διάγραμμα 8.4.2.Β

Τιμές χημικών παραμέτρων για διάφορες δόσεις σόδας



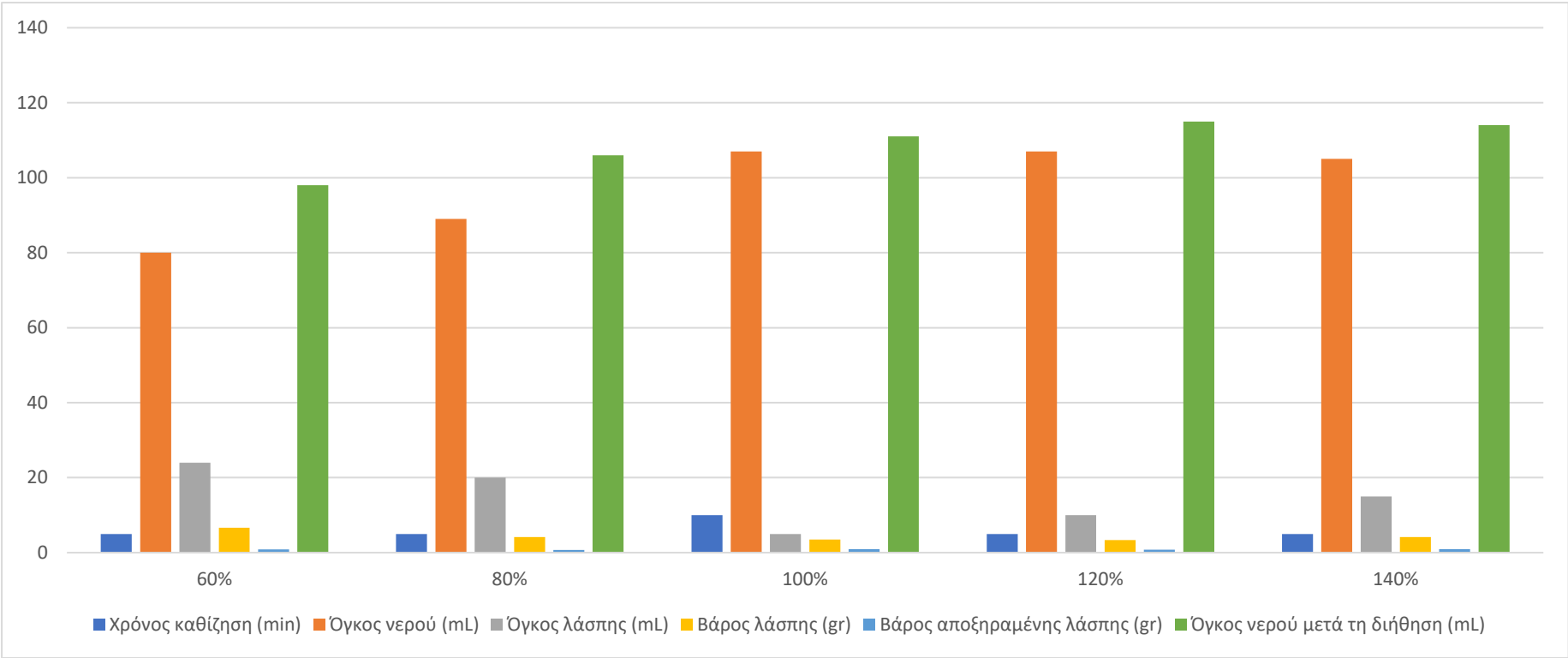
Πίνακας 8.4.2.Γ

Τιμές παραμέτρων Jar-Tests για αναλογίες 120% δόση ασβέστη με διάφορες δόσεις σόδας

	Μ.Μ.	Προσθήκη Na_2CO_3 7,6 mg/ml (60%)	Προσθήκη Na_2CO_3 10,2 mg/ml (80%)	Προσθήκη Na_2CO_3 12,7 mg/ml (100%)	Προσθήκη Na_2CO_3 15,2 mg/ml (120%)	Προσθήκη Na_2CO_3 17,8 mg/ml (140%)	Προσθήκη Na_2CO_3 20,3 mg/ml (160%)
Ποσότητα από 1ο στάδιο	mL	91	91	91	91	90	91
Ποσότητα σόδας	mL	13,1	17,5	21,9	26,2	30,2	34,9
Ταχύτητα ταχείας ανάμιξης	rpm	300	300	300	300	300	300
Χρόνος ταχείας ανάμιξης	min	2	2	2	2	2	2
Ταχύτητα ανάμιξης	rpm	60	60	60	60	60	60
Χρόνος ανάμιξης	min	15	15	15	15	15	15
Χρόνος καθίζησης	min	5	5	10	5	5	10
Όγκος νερού	mL	80	89	107	107	105	110
Όγκος λάσπης	mL	24	20	5	10	15	15
Τ μετά τη διήθηση	ºC	22,1	24,7	23,7	20,5	22,2	23,2
Βάρος λάσπης	gr	6,67	4,15	3,52	3,34	4,18	3,84
Βάρος αποξηραμένης λάσπης	gr	0,90	0,69	0,92	0,78	0,91	0,85
Όγκος νερού μετά τη φυγοκέντρηση	mL	98	106	111	115	114	124

Διάγραμμα 8.4.2.Δ

Τιμές παραμέτρων Jar-Tests σε διάφορες δόσεις σόδας



8.4.3 Χρήση σόδας και καυστικής σόδας

Σε αντικατάσταση των ασβέστη – σόδας για την αποσκλήρυνση της άλμης, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα καυστικής σόδας 1N και σόδας 1N σε αναλογία 2:1 και χρήση ποσότητας του παραπάνω διαλύματος ικανή να φτάσει το pH του μίγματος με 100 ml άλμης στην τιμή 12.

Τα παραπάνω ελήφθησαν μετά από έρευνα της σχετικής διεθνούς βιβλιογραφίας, σχετικά με τις βέλτιστες τεχνικές αποσκλήρυνσης νερού και προκειμένου να επαληθευτούν εργαστηριακά.

Αυτά τα εργαστηριακά αποτελέσματα παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες 8.4.3.Α και 8.4.3.Β.

Από τα εργαστηριακά αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι με την παραπάνω διαδικασία και με ένα στάδιο καθίζησης, προκύπτει επεξεργασμένη άλμη με σκληρότητα 371 ppm $CaCo_3$ από 12237 ppm $CaCo_3$ που είχε η άλμη αρχικά, δηλαδή το ποσοστό απομάκρυνσης της σκληρότητας φτάνει το 97%, ενώ ο χρόνος καθίζησης του ιζήματος στο σχετικό Jar-Test ήταν 20 λεπτά.

Πίνακας 8.4.3.Α

Τιμές χημικών παραμέτρων για δόση σε αναλογία 2NaOH:1Na_2CO_3

		Αρχική τιμή άλμης	Άλμη + 2NaOH:1Na_2CO_3 31,3 ml (pH=12)
Ανάλυση	Μ.Μ.	**Τιμή**	
Mg^{2+}	mg/L	**2.419**	32
Ποσοστό απομάκρυνσης Mg^{2+}	%	**-**	98,7
Ca^{2+}	mg/L	**929**	98,5
Ποσοστό απομάκρυνσης Ca^{2+}	%	**-**	89,4
pH		**7,67**	11,7
Μ-Αλκαλικότητα	mg/L as $CaCO_3$	**225**	3.190
Ρ-Αλκαλικότητα	mg/L as $CaCO_3$	**0**	1.780
Ανθρακική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**225**	371
Μη ανθρακική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**12.012**	0
Ολική σκληρότητα	mg/L as $CaCO_3$	**12.237**	371
Απομάκρυνση σκληρότητας	%	**-**	97
Αγωγιμότητα	mS/cm	**88,1**	83

*Μέσος όρος τριών μετρήσεων

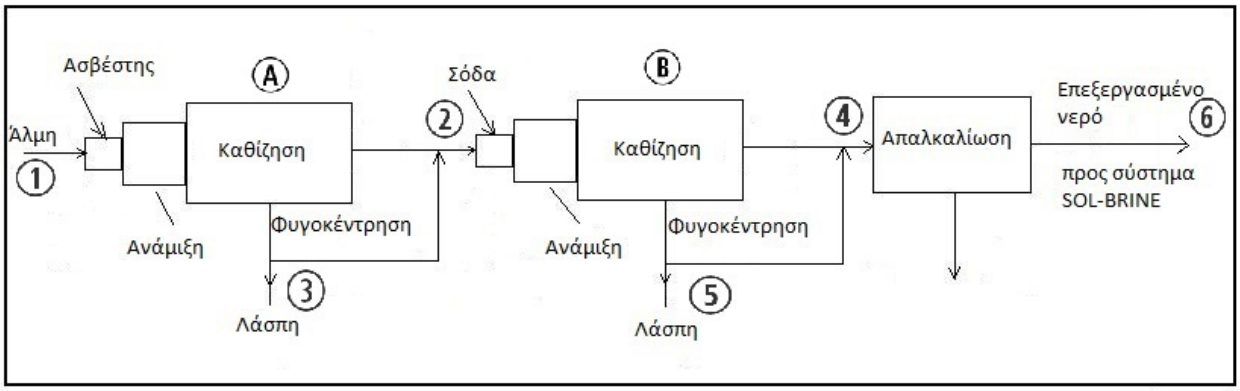
Πίνακας 8.4.3.Β

Τιμές παραμέτρων Jar-Tests για δόση σε αναλογία 2NaOH:1Na_2CO_3

	Μ.Μ.	Άλμη + 2NaOH:1Na_2CO_3 31,3 ml (pH=12)
Ποσότητα άλμης	mL	100
Ποσότητα 2NaOH:1Na_2CO_3	mL	31,3
Ταχύτητα ταχείας ανάμιξης	rpm	300
Χρόνος ταχείας ανάμιξης	min	2
Ταχύτητα ανάμιξης	rpm	60
Χρόνος ανάμιξης	min	15
Χρόνος καθίζησης	min	20
Όγκος νερού	mL	11,3
Όγκος λάσπης	mL	120
Τ μετά τη διήθηση	^oC	20
Βάρος λάσπης	gr	30,74
Βάρος αποξηραμένης λάσπης	gr	1,99
Όγκος νερού μετά τη φυγοκέντρηση	mL	110

8.5 Ισοζύγια μάζας για τις δύο μεθόδους

Θα υπολογιστούν τα ισοζύγια μάζας για τις δύο μεθόδους, ασβέστη-σόδας και καυστικής σόδας-σόδας. Για την πρώτη μέθοδο η δοσολογία για την οποία υπολογίζεται το ισοζύγιο είναι η βέλτιστη που υπολογίστηκε προηγουμένως (120% της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας ασβέστη και σόδας).



Αποσκλήρυνση άλμης με τη μέθοδο ασβέστη και σόδας

8.5.1 Μέθοδος με ασβέστη και σόδα

Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιείται μόνο ασβέστης σε ποσότητα 120% της θεωρητικά αναμενόμενης (9,04 mg/ml). Αφού η τροφοδοσία στο σύστημα είναι 500 kg/d, τότε υπολογίζεται ότι η συνολική ποσότητα ασβέστη θα ισούται με 4,52 kg ασβέστη ανά ημέρα. Η λάσπη που θα παράγεται σε αυτό το πρώτο στάδιο επεξεργασίας θα ισούται με 51,2 kg την ημέρα.

Στο δεύτερο στάδιο (σημείο B στο διάγραμμα) θα εισέρχονται 453,32 kg επεξεργασμένης άλμης με ασβέστη από το πρώτο στάδιο. Η συνολική ποσότητα σόδας που θα χρησιμοποιηθεί είναι ίση με 6,89 kg/d (με βάση τη θεωρητικά απαιτούμενη ποσότητα σόδας 15,2 mg/ml). Η λάσπη που θα παράγεται (σημείο 5) θα είναι ίση με 16,64 kg/d. Τελικά, παράγονται 443,57 kg/d που θα αποτελέσουν το ρεύμα τροφοδοσίας του συστήματος SOL-BRINE.

Πίνακας 8.5.1

Ποσότητες ρευμάτων με τη μέθοδο ασβέστη – σόδας

Σημείο αναφοράς στο διάγραμμα	**Ποσότητα σε kg/d**
1	500 άλμης + 4,52 ασβέστη
2	453,32 επεξεργασμένη άλμη + 6,89 σόδα
3	51,2 λάσπη
4	443,57 νερό για περαιτέρω επεξεργασία
5	16,64 δευτεροβάθμια λάσπη

8.5.2 Μέθοδος με καυστική σόδα και σόδα

Αυτή η μέθοδος πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο χρησιμοποιώντας τη χρήση καυστικής σόδας και σόδας σε αναλογία 2:1. Για τη περίπτωση που μελετήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν 31,1 ml του διαλύματος αυτών των δύο χημικών. Το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων 1M. Υπολογίζεται ότι για τροφοδοσία των 500 kg/d θα χρησιμοποιηθούν 4,15 kg καυστικής σόδας και 2,75 kg σόδας. Από τα αποτελέσματα των Jar-Tests υπολογίζεται ότι θα παράγεται λάσπη συνολικού βάρους 153,7 kg/d. Η τροφοδοσία του ρεύματος SOL-BRINE θα ισούται με 353,2 kg.

Για τη μέθοδο με καυστική σόδα και σόδα, αφού είναι ενός σταδίου, από το παραπάνω διάγραμμα θα απομονωθεί η διεργασία Α, όπου 2 το ρεύμα που οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία (δηλαδή δεν λαμβάνεται υπόψιν η διεργασία Β).

Πίνακας 8.5.2

Ποσότητες ρευμάτων με τη μέθοδο καυστικής σόδας – σόδας

Σημείο αναφοράς στο διάγραμμα	**Ποσότητα σε kg/d**
1	500 άλμης + 4,15 καυστικής σόδας + 2,75 σόδα
2	353,2 νερό για περαιτέρω επεξεργασία
3	153,7 λάσπη

8.5.3 Σύγκριση κόστους χρήσης πρώτων υλών για τις 2 μεθόδους

Η χρήση και των δύο μεθόδων για την αποσκλήρυνση της άλμης χαρακτηρίζεται επιτυχής και στις δύο περιπτώσεις επειδή επιτυγχάνεται πολύ μεγάλη απομάκρυνση της ολικής σκληρότητας (98% με τη χρήσης ασβέστη-σόδας, 97% με τη χρήση καυστικής σόδας-σόδας).

Η μέθοδος με τη καυστική σόδα και τη σόδα έχει το πλεονέκτημα ότι είναι ενός σταδίου και ότι χρησιμοποιεί μικρότερη ποσότητα χημικών. Όμως, με βάση τις τιμές των τριών χημικών (NaOH 5 Euro/kg, Na_2CO_3 1 Euro/kg και $Ca(OH)_2$ 2 Euro/kg) η δεύτερη μέθοδος με βάση τα χημικά που θα χρησιμοποιηθούν είναι ακριβέστερη (23,5 Euro/d) έναντι της πρώτης μεθόδου (15,9 Euro/d).

Επιπλέον, αξιοσημείωτο είναι ότι με την πρώτη μέθοδο παράγεται περισσότερο νερό που θα οδηγηθεί στο σύστημα για περαιτέρω επεξεργασία (443,6 kg έναντι 353,2 kg ανά ημέρα που παράγεται με τη δεύτερη μέθοδο) καθώς και λιγότερη λάσπη (67,84 kg ενώ με τη χρήση καυστικής σόδας και σόδας παράγεται λάσπη ίση με 153,7 kg/d).

9 Συμπεράσματα

Η άλμη αποτελεί το απόβλητο της διεργασίας της αφαλάτωσης. Η συγκέντρωση της, τόσο ως προς τα διάφορα άλατα, όσο και ως προς τις διάφορες χημικές ουσίες, είναι σχεδόν της διπλάσιας τάξης μεγέθους ή ακόμα και αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του νερού τροφοδοσίας. Επιπλέον, τα χημικά που χρησιμοποιούνται κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας του νερού τροφοδοσίας (όπως διάφορα χημικά που χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση του pH, την αποχλωρίωση του νερού, χημικά για τη συντήρηση των μονάδων της εγκατάστασης, κ.α.) επηρεάζουν τη σύσταση της παραγόμενης άλμης, οδηγώντας σε πιθανή υποβάθμιση του θαλάσσιου και υδροφόρου ορίζοντα, όπως αναφέρθηκε.

Υπάρχει πληθώρα μεθόδων επεξεργασίας της άλμης πριν την τελική της διάθεση (χημική αποσκλήρυνση, δευτερογενής αφαλάτωση, αντίστροφη ώσμωση, εξάτμιση, κρυστάλλωση κ.α.). Με την επεξεργασία επιτυγχάνεται αφενός η μείωση του φορτίου της, αφετέρου υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης υποπροϊόντων. Με επεξεργασία της άλμης, μπορεί να ανακτηθεί μεγάλο ποσοστό νερού που χωρίς αυτήν διατίθεται ανεκμετάλλευτο στον τελικό αποδέκτη.

Υπάρχουν συνδυασμένες μέθοδοι επεξεργασίας της οι οποίες θα πρέπει να αξιολογηθούν πριν από την τελική τους επιλογή, καθώς αυξάνουν αρκετά το κόστος συντήρησης και λειτουργίας της μονάδας αφαλάτωσης. Αξιοσημείωτο είναι ότι σχεδόν σε όλες τις εναλλακτικές μεθόδους το πρώτο στάδιο επεξεργασίας της άλμης είναι η χημική κατακρήμνιση, για την καθίζηση των αλάτων που δημιουργούν καθαλατώσεις. Αυτό επιβεβαιώνει ότι ο η άλμη έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο και χωρίς να παρθούν μέτρα για την αντιμετώπιση της τάσης σχηματισμού καθαλατώσεων, η επεξεργασία καθίσταται αδύνατη.

Οι βασικές καθαλατώσεις στους εξατμιστήρες προέρχονται από τα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχει η άλμη. Το αποτέλεσμα της συσσώρευσης των καθαλατώσεων στους εξατμιστήρες είναι η μείωση της θερμικής απόδοσης του συστήματος, απαιτώντας αυξημένες απαιτήσεις ενέργειας για τη διατήρηση του ίδιου ρυθμού παραγωγής αποσταγμάτων. Ο σχηματισμός καθαλατώσεων, αυξάνει το λειτουργικό κόστος και προκαλεί συχνό σταμάτημα της μονάδας για καθαρισμό. Επιπλέον, η ρύπανση (fouling) συμβάλλει στη διάβρωση επηρεάζοντας το κόστος συντήρησης και τη συνολική διάρκεια ζωής των μονάδων.

Προκειμένου να περιοριστούν ή και να ελαχιστοποιηθούν οι παραπάνω αρνητικές επιπτώσεις στους εξατμιστήρες, στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται οι παρακάτω εναλλακτικοί μέθοδοι διαχωρισμού των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχει η άλμη:

- Χημική επεξεργασία με ασβέστη και σόδα για την καθίζηση και το διαχωρισμό των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχονται στην άλμη (Cold lime softening).
- Εναλλακτικά και σε αντικατάσταση της προηγούμενης μεθόδου εξετάζεται η χημική επεξεργασία με διάλυμα καυστικής σόδας και σόδας σε αναλογία 2:1 και ποσότητας τόσης ώστε το pH του διαλύματος που προκύπτει μετά την ανάμιξη με άλμη να φτάσει το 12.

Η άλμη που επεξεργάστηκε προέρχεται από τη μονάδα αφαλάτωσης Τήνου. Η επεξεργασμένη άλμη διοχετεύεται για περαιτέρω επεξεργασία στο εγκατεστημένο στη

μονάδα αφαλάτωσης της Τήνου, πιλοτικό σύστημα SOL-BRINE, το οποίο συμπεριλαμβάνει τις τεχνικές διεργασίες εξάτμισης, κρυστάλλωσης και ξήρανσης προκειμένου να επιτευχθεί ο περαιτέρω διαχωρισμός αλάτων.

9.5 Συμπεράσματα από τη χημική επεξεργασία άλμης με ασβέστη και σόδα

Πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή προσομοίωση της μεθόδου Cold lime softening με χρήση δύο σταδίων καθίζησης (πρώτο στάδιο προσθήκης ασβέστη και δεύτερο στάδιο προσθήκης σόδας). Η προσομοίωση έγινε με χρήση των Jar-Tests.

Ο διαχωρισμός υγρής φάσης και ιλύος αλάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση φυγοκεντρικού διαχωριστήρα.

Μετρήθηκαν οι σημαντικότερες παράμετροι της διαυγασμένης άλμης που μπορούν να επηρεάσουν τις καθαλατώσεις στο επόμενο στάδιο επεξεργασίας που είναι ο εξατμιστήρας του συστήματος SOL-BRINE.

Διαπιστώθηκε εντυπωσιακή μείωση της σκληρότητας της άλμης κατά 98% (251 ppm $CaCO_3$). Η μείωση αυτή αναμένεται να επιφέρει εξίσου εντυπωσιακό περιορισμό του φαινομένου της δημιουργίας καθαλατώσεων στον εξατμιστήρα με ότι αυτό συνεπάγεται.

Διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση της αλκαλικότητας της άλμης. Τιμή pH τελικού διαλύματος περίπου 11,9 έναντι 7,7 του αρχικού. Η αύξηση αυτή ήταν θεωρητικά αναμενόμενη και για αυτό επιβάλλεται η επεξεργασμένη άλμη να υποστεί επανανθράκωση, προκειμένου το pH να επανέλθει σε φυσιολογικά επίπεδα.

Διαπιστώθηκε σημαντική παραγωγή ιλύος αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου, ως ήταν θεωρητικά αναμενόμενο. Η παραγόμενη λάσπη ισούται με το 13,57 % της τροφοδοσίας ή με 67,84 kg για την ημερήσια τροφοδοσία του συστήματος SOL-BRINE. Η παραγόμενη ιλύς θα μπορούσε να διατεθεί στον κρυσταλλωτήρα ή/και στο ξηραντήρα του συστήματος SOL-BRINE.

9.6 Συμπεράσματα από τη χημική επεξεργασία άλμης με καυστική σόδα και σόδα

Πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή προσομοίωση ενός σταδίου καθίζησης (προσθήκη διαλύματος καυστικής σόδας και σόδας σε αναλογία 2:1 και ποσότητας τόσης ώστε το pH του διαλύματος που προκύπτει μετά την ανάμιξη με άλμη να φτάσει το 12). Η προσομοίωση έγινε με χρήση των Jar-Tests.

Ο διαχωρισμός υγρής φάσης και ιλύος αλάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση φυγοκεντρικού διαχωριστήρα.

Μετρήθηκαν οι σημαντικότερες παράμετροι της διαυγασμένης άλμης που μπορούν να επηρεάσουν τις καθαλατώσεις στο επόμενο στάδιο επεξεργασίας που είναι ο εξατμιστήρας του συστήματος SOL-BRINE.

Διαπιστώθηκε εντυπωσιακή μείωση της σκληρότητας της άλμης κατά 97% (371 ppm $CaCO_3$).

Διαπιστώθηκε σημαντική παραγωγή ιλύος αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου, ως ήταν θεωρητικά αναμενόμενο. Η παραγόμενη λάσπη ισούται με το 30,74% της τροφοδοσίας ή με 153,7 kg για την ημερήσια τροφοδοσία του συστήματος SOL-BRINE. Η παραγόμενη ιλύς θα μπορούσε να διατεθεί στον κρυσταλλωτήρα ή/και στο ξηραντήρα του συστήματος SOL-BRINE.

Ισχύουν οι ίδιες διαπιστώσεις για την αύξηση του pH και τις αλκαλικότητας όπως αυτές διατυπώθηκαν στη χημική επεξεργασία άλμης με ασβέστη και σόδα.

10 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η μέθοδος αποσκλήρυνσης με τη τεχνολογία παραγωγής pellets, λόγω της παραγωγής υψηλής ποσότητας λάσπης κατά τη χημική αποσκλήρυνση που εξετάστηκε, θα μπορούσε να αποτελέσει μια ενδιαφέρουσα πρόταση για μελλοντική έρευνα. Η χρήση της τεχνολογίας Pellet Softening Treatment θα μπορούσε να εξεταστεί αν είναι αποδοτική ως προς την αποσκλήρυνση της άλμης. Κατά τη λειτουργία της παράγονται pellets, που είναι ευκολότερα διαχειρίσημα από τη λάσπη της χημικής αποσκλήρυνσης και αποτελούν προϊόντα προστιθέμενής αξίας με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης σε βιομηχανικές διεργασίες.

Αξίζει να εξετασθούν οικονομοτεχνικά και οι άλλες μέθοδοι που περιγράφθηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο “2.3 Μέθοδοι επεξεργασίας άλμης”, όπως η αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση, η φυσική ώσμωση, η δευτερογενής αντίστροφη ώσμωση και ο συνδυασμός αυτών με ή χωρίς χημική αποσκλήρυνση. Οι διάφορες μέθοδοι θα πρέπει να εξεταστούν για την τελική τους απόδοση, τα κόστη πρώτων υλών, λειτουργίας, συντήρησης και ενέργειας.

Επιπλέον, επιθυμητή θα ήταν σε μια μονάδα MED ή ακόμη καλύτερα στο SOL-BRINE, αφού λειτουργήσει, να παρθούν μετρήσεις σχετικά με τη τάση δημιουργίας καθαλατώσεων και διαβρώσεων.

Η λειτουργία του SOL-BRINE σε συνδυασμό μιας μονάδας χημικής αποσκλήρυνσης όπως αυτή προτείνεται πριν από το σύστημα, με ταυτόχρονη μέτρηση της τάσης δημιουργίας καθαλατώσεων και διαβρώσεων πριν και μετά την εγκατάσταση της μονάδας χημικής αποσκλήρυνσης, θα δώσει μία συνολική εικόνα για τη μείωση αυτών, καθώς και το χρόνο αύξησης λειτουργίας του συστήματος.

11 Βιβλιογραφία

[1] Δαγκαλίδης Α. (2009). Κλαδική μελέτη: Αφαλάτωση νερού. Τράπεζα Πειραιώς: Μονάδα οικονομικής ανάλυσης και αγορών.

[2] Μαθιουδάκης Β. (2011). Περιβαλλοντικές επιπτώσεις άλμης εργοστασίου αφαλάτωσης. Πολυτεχνείο Κρήτης: Διπλωματική εργασία.

[3] Ε.Μ.Π. (2011). Παραδοτέο 1.2: Αξιολόγηση συστημάτων αφαλάτωσης με χρήση ΑΠΕ: εστίαση στα συστήματα ηλιακής ενέργειας. Αθήνα: Δήμος Τήνου, Ε.Μ.Π., Culligan Hellas Α.Ε.Β.Ε.

[4] Καραχάλιου Π. (2010). Μεταπτυχιακή εργασία: Τεχνολογίες αφαλάτωσης και προοπτικές εφαρμογής στον ελληνικό χώρο. Αθήνα: Ε.Μ.Π.

[5] ED & EDR – Electrodialysis. https://www.snowpure.com/products/ed-electrodialysis/. (Τελευταία προβολή 08.2.2018).

[6] Καλλονιάτη Α. (2008). Διπλωματική εργασία: Εφαρμογή μονάδας αφαλάτωσης με χρήση αιολικής ενέργειας στο νησί της Πάτμου.

[7] Κάραλης Γ., & Εμμανουηλίδης Γ. (2011). Μονάδες αφαλάτωσης στα άνυδρα νησιά του Αιγαίου: Τεχνολογίες, Θεσμικό πλαίσιο, χρήση ΑΠΕ και Μελέτες περίπτωσης: Πάτμος, Λειψοί, Θηρασιά. Ίος: Ενεργειακό Γραφείο Ίου-Αιγαίου. Πολυτεχνείο Κρήτης: Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

[8] Συσκάκη Κ. (2013). Τεχνολογίες αφαλάτωσης νερού: Εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την εγκατάσταση και λειτουργία μονάδων αφαλάτωσης με αντίστροφη όσμωση. Τ.Ε.Ι. Κρήτης: Τμήμα Μηχανολογίας.

[9] Ε.Μ.Π. (2011). Παραδοτέο 1.1: Αξιολόγηση των υφιστάμενων μεθόδων επεξεργασίας και διάθεσης της άλμης. Αθήνα: Δήμος Τήνου, Ε.Μ.Π., Culligan Hellas Α.Ε.Β.Ε.

[10] Mushtaque Ahmed, Walid H. Skayya, David Hoey, Juma Al-Handaly. (2000). Brine disposal from osmosis desalination plants in Oman and the United Arab Emirates. Department of Soil and Water Sciences. Department of Bioresource and Agricultural Engineering Sultan Qaboos University. Muscat. Sultanate of Oman. Australia.

[11] Mohamed H. Sorour, Heba A. Hani, Hayam F. Shaalan, Ghada A. Al-Bazerdi. (2015). Schemes for salt recovery from seawater and RO brines using chemical precipitation. Chemical Engineering and Pilot Plant Department. National Research Center. Egypt.

[12] De Buren L. (2014). Inland Desalination: Concentrate Management and Brine Beneficial Application. California.

[13] U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation. (2009). Brine-Concentrate treatment and Disposal Options Report: Southern California Regional Brine-Concentrate Management Study – Phase I, Lower Colorado Region.

[14] Casas C., Aladjem C., Larrotcha E., Gibert O., Valderramaa C., Cortinaa J. (2013) Valorisation of Ca and Mg by-products from mining and seawater desalination brines for water treatment applications. Spain.

[15] U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation. (2006). Zero Discharge Seawater Desalination: Integrating the Production of Freshwater, Salt, Magnesium, and Bromine. University of South Carolina Research Foundation.

[16] Balasubramanian, P. (2013). A brief review on best available technologies for reject water (brine) management in industries. Trichy: National Institute of Technology Tiruchirappalli.

[17] Arun Subramani, Joseph G. Jacangelo. (2014). Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review. The Johns Hopkins University Bloomberg School of Public Health, Baltimore, USA.

[18] Juby G., Zacheis A., Shih W., Ravishanker P., Mortazavi B., Nusser M. (2008). Evaluation and Selection of Available Processes for a Zero-Liquid Discharge System for the Perris, California, Ground Water Basin. California.

[19] Morillo J., Usero J., Rosadoa D., El Bakouri H., Riaza A., Javier Bernaola F. (2013). Comparative study of brine management technologies for desalination plants. Spain.

[20] With ClearFlo MBC^{x} Oasys has innovated again, to dramatically expand the space in which membrane-based wastewater desalination, brine concentration, and reuse make sense. http://oasyswater.com/solutions/clearflo-mbc/. (Τελευταία προβολή 08.02.2018).

[21] Duclairoir I., Gray M., Zehra D., Shule L., Yang L., Rong T. (2015). Desalination Pilot Plant in Praia de Leste. Brazil.

[22] Mushtaque A., Arakelb A., Hoeyc D., Thumarukudyd M., Goosena M., Al-Haddabia M., Al-Belushia A. (2002). Feasibility of salt production from inland RO desalination plant reject brine: a case study. Oman.

[23] Masnoon S., Glucina K. (2011). Desalination: Brine and Residual Management. Global Water Research Coalition.

[24] Griffin S., Commission O., Schooley K., Solomon R. (2011). The Advantage of Mixed Salt Crystallizers in Zero Liquid Discharge (ZLD) Wastewater Treatment Systems. GE Power and Water.

[25] Zero Liquid Discharge Plants and Waste Water Recovery. http://www.waternext.it/solutions/. (Τελευταία προβολή 08.02.2018).

[26] Ξεύγενος Δ., Μιχαηλίδης Π., Δημόπουλος Κ., Λοϊζίδου Μ. (2013). Επεξεργασία παραγόμενου υγρού αποβλήτου από μονάδες αφαλάτωσης με χρήση συστήματος εξάτμισης υπό κενό - Ανάπτυξη πιλοτικού συστήματος τροφοδοτούμενο από ηλιακή ενέργεια. Αθήνα: Ε.Μ.Π.

[27] NTUA (2013). Deliverable 9.4: Development of End-of-Action Reports. Athens: Tinos, NTUA, Culligan S.A.

[28] Ghiazza E. (2001). The scaling of tubes in MSF evaporators: The history, the weapons against it and the new trends. Fisia Italimpianti. Italy

[29] Greffrath Rainer. (2002). Effect of Scaling on Design and Operation of Thermal Seawater Desalination Plants. Serch COMO GmbH. Germany.

[30] Glade H., Krömer K., Will S., Loisel K., Nied S., Detering J., Kempter A. (2013). Scale formation and mitigation of mixed salts in horizontal tube falling film evaporators for seawater desalination. University of Bremen. Germany.

[31] Malayeri M., Steinhagen H. (2007). An overview of fouling mechanisms, prediction and mitigation strategies for thermal desalination plants. University of Stuttgart. Germany.

[32] Merdhah A., Yassin A. (2008). Laboratory Study and Prediction of Calcium Sulphate at High-Salinity Formation Water. Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering. University of Malaysia. Malaysia.

[33] Τζαμτζής Δ. (2009). Διπλωματική εργασία: Μελέτη του κυκλώματος νερού στο εργοστάσιο ΑΓΕΤ Ηρακλής. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας: Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.

[34] Χούλης Κ. (2011). Διπλωματική εργασία: Διερεύνηση και ανάλυση των παραμέτρων σχεδιασμού και κατασκευής μονάδων αφαλάτωσης με αντίστροφη όσμωση. Ε.Μ.Π.: Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.

[35] Faizur R., Zahid A. (2009). Scale Formation and Control in Thermal Desalination Systems. Center for Refining and Petrochemicals, Research Institute of King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran. Saudi Arabia.

[36] Atallah Al-Shammiri A., Al-Shammiri S., Al-Rgeeb M. (2008). Scaling potential of a Doha beachwell at different operating temperatures. Water Technologies Department, Water Resourses Division, Kuwait Institute for Scientific Research. Kuwait.

[37] Fath H., (1999). Long term analysis and effect of acid cleaning tests on the performance of MSF desalination Units. Alexandria University. Egypt.

[38] Ghiazza E., Ferro A. (2001). The scaling of tubes in MSF evaporators: A critical review across 20 years of operational experience. Fisia Italimpianti. Italy.

[39] Shalaby H., Al-Hashem A., Lowther M., Al-Besharah J. (1996). Industrial corrosion and corrosion control technology. Kuwait Institute for Scientific Research. Kuwait.

[40] Ghenai C. (2001). Corrosion and Material Selection for Desalination Plant Heat Exchangers. Ocean and Mechanical Engineering Department. College of Engineering and Computer Science. Florida Atlantic University. USA.

[41] Schorr M., Valdez B., Ocampo J., Eliezer A. (2011). Corrosion Control in the Desalination Industry. InTech.

[42] Χαραλάμπους Α. (2007). Υδατικό περιβάλλον. Αθήνα: Ε.Μ.Π.

[43] Nalco Company. (2009). The Nalco Water Handbook 3rd Edition.

[44] Aton J. (1973). Masters Thesis: An Evaluation of Water Softening. University of Central Florida. USA.

[45] Spellman F. (2014). Mathematics Manual for Water and Wastewater Treatment Plant Operators, Second Edition: Water Treatment Operations: Math Concepts and Calculations. CRC Press.