



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΜΗ

ΡΑΦΑΗΛ ΚΟΝΑΤΖΙΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ-ΙΩΑΝΝΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

Αθήνα 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας (UEST), της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέδραμαν στην εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής εργασίας, την κα Αικατερίνη-Ιωάννα Χαραλάμπους για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, αναθέτοντας το θέμα αυτής της εργασίας. Θέλω να ευχαριστήσω επίσης την κα Jelica Novakovic για την πολύτιμη καθοδήγηση και υποστήριξη σε όλη την εργαστηριακή δραστηριότητα της διπλωματικής εργασίας, τον υποψήφιο διδάκτορα Αργύρη Παναγόπουλο για την αγαστή συνεργασία και τη βοήθεια που έχω λάβει, αλλά και κάθε μέλος της εργαστηριακής μονάδας που μου προσέφερε και την ελάχιστη βοήθεια προς την εκπόνηση και ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Περίληψη

Είναι κοινώς αποδεκτό πως η αφαλάτωση αποτελεί ολοένα και περισσότερο χρήσιμη επιλογή για την αντιμετώπιση της λειψυδρίας σε πολλές περιοχές του κόσμου. Είναι γεγονός ότι στην Ελλάδα μερικά υδατικά διαμερίσματα παρουσιάζουν ελλειμματικό υδατικό ισοζύγιο. Το πιο κρίσιμο πρόβλημα εντοπίζεται στο υδατικό διαμέρισμα των νησιών του Αιγαίου. Στα νησιά αυτά πολλές φορές είναι απαραίτητη η χρήση μεθόδων μεγάλου κόστους για την κάλυψη των αναγκών τους σε νερό, όπως η μεταφορά νερού με υδροφόρα πλοία. Για την πιο ασφαλή και οικονομική παραγωγή νερού, σήμερα χρησιμοποιούνται σε πολλά από τα νησιά αυτά μονάδες αφαλάτωσης. Παρ'όλα αυτά η αφαλάτωση, ως μία διεργασία που απομακρύνει άλατα από το θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό, αναπόφευκτα παράγει υγρά απόβλητα, τα οποία είναι σχεδόν διπλάσιας αλατότητας από το θαλασσινό νερό. Το απόβλητο αυτό λέγεται άλμη και η λανθασμένη διαχείριση και διάθεση του μπορεί να προκαλέσει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Οι τρόποι διαχείρισης της άλμης που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή περιλαμβάνουν τις ακόλουθες τεχνικές: Διάθεση σε επιφανειακά νερά (Surface Water Discharge), Διάθεση σε συστήματα αποχέτευσης (Sewer Discharge), Έγχυση σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς (Deep Well Injection), Λίμνες εξάτμισης (Evaporation Ponds), Άρδευση, αναφέρεται συχνά και ως διάθεση στο έδαφος (Land Application) και η τεχνική Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (Zero Liquid Discharge). Κάθε τεχνική από τις πιο πάνω όμως προκαλεί, σε διαφορετικό βαθμό, αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον.

Βασικός στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση της απορριπτόμενης άλμης από τη διεργασία της αφαλάτωσης και η διερεύνηση τεχνικών διαχωρισμού και επεξεργασίας προς την επίτευξη ανάκτησης του χλωριούχου νατρίου, ως βασικού προϊόντος, το οποίο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από ξένες προσμίξεις.

Βασικές μέθοδοι που θα εφαρμοστούν προς αυτό το σκοπό είναι:

- ❖ Χημική καταβύθιση με υδροξείδιο του ασβεστίου και ανθρακικό νάτριο (Cold lime softening)
- ❖ Χημική καταβύθιση με διάλυμα καυστικού νατρίου και ανθρακικό νάτριο

Οι τεχνικές αυτές σε συνδυασμό με κάποιες φυσικές διεργασίες, θα αναπτυχθούν και θα συγκριθούν σε εργαστηριακό επίπεδο και πιθανόν στο μέλλον να αποτελέσουν ακόμα μια λύση για την εξάλειψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με τη διάθεση της άλμης στο περιβάλλον και να επιβεβαιώσουν ακόμα μια φορά τη δυνατότητα αξιοποίησης της άλμης.

Abstract

It is widely accepted that desalination is an increasingly useful option for tackling the water scarcity in many areas of the World. In Greece, it is noted that some aqueous compartments exhibit a deficient water balance. The most critical problem lies in the water department of the Aegean islands. In these islands many times it is necessary to use very costly practices to meet water needs, such as the transport of water by seaships. For safer and more economical water production, units of desalination are used in many of these islands. However, desalination, as a process that removes salts from seawater or brackish water, inevitably produces liquid waste that is twice as salty as seawater. This waste is called brine and its improper management and disposal can cause significant environmental impacts.

Today, five practices are applied to manage this effluent: (a) Surface Water Discharge, (b) Sewer Discharge, (c) Deep Well Injection, (d) Evaporation Ponds and (e) Land application and the Zero Liquid Discharge process. Each technique from the above is causing, to a varying degree, negative environmental consequences.

The main goal of this thesis is the utilization of waste brine, which is produced by the desalination process and to investigate the separation and processing techniques to achieve recovery of sodium chloride as a basic product, which must be free of foreign impurities.

Basic methods that will be used for this purpose are:

- ❖ Chemical precipitation with calcium hydroxide and sodium carbonate (Cold lime softening)
- ❖ Chemical precipitation with sodium hydroxide and sodium carbonate

These techniques in combination with some natural processes will be developed and compared to laboratory level and possibly in the future can still be a solution to eliminate the environmental impacts associated with the disposal of brine into the environment even confirm once again the possibility of using the brine.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
1.1	Διαθεσιμότητα νερού.....	18
1.1.1	Πηγές νερού.....	19
1.1.2	Χρήσεις νερού.....	19
1.2	Το πρόβλημα της λειψυδρίας.....	21
2	Η περίπτωση της Ελλάδας.....	22
2.1	Διαθεσιμότητα νερού.....	22
2.2	Κατανάλωση νερού.....	23
2.3	Υδατικό ισοζύγιο.....	23
2.4	Η αφαλάτωση ως λύση στο πρόβλημα.....	25
3	Αφαλάτωση.....	27
3.1	Εισαγωγή.....	27
3.2	Ταξινόμηση μεθόδων αφαλάτωσης.....	29
3.2.1	Μέγεθος εγκατάστασης.....	29
3.2.2	Τεχνολογία αφαλάτωσης.....	30
3.2.3	Δύναμη ώθησης διαχωρισμού των αλάτων από το διάλυμα.....	32
3.3	Τεχνικές Αφαλάτωσης.....	33
3.3.1	Αφαλάτωση με μεμβράνες.....	33
3.3.2	Θερμική Αφαλάτωση.....	40
4	Άλμη : Χαρακτηριστικά και Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις.....	47
4.1	Κατηγορίες νερού.....	47
4.2	Ταξινόμηση άλμης.....	49
4.3	Άλμη από μονάδες αφαλάτωσης.....	50
4.4	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	50
5	Τεχνικές και συστήματα διαχείρισης της άλμης.....	54
5.1	Διάθεση σε επιφανειακά ύδατα.....	55
5.2	Διάθεση σε δίκτυο αποχέτευσης.....	56
5.3	Έγχυση άλμης σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς.....	56
5.4	Λίμνες Εξάτμισης.....	58
5.5	Άρδευση.....	60
5.6	Τεχνική Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων.....	61
6	Τεχνικές διαχωρισμού και ανάκτησης αλάτων.....	63
6.1	Φυσικοχημικές παράμετροι νερού.....	63
6.1.1	Ενεργός οξύτητα (pH).....	63
6.1.2	Αγωγιμότητα.....	63
6.1.3	Σκληρότητα.....	63

6.1.4 Αλκαλικότητα	64
6.1.5 Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)	64
6.2 Δείκτες εκτίμησης – πρόβλεψης καθαλατώσεων - διαβρώσεων	64
6.2.1 Δείκτης Κορεσμού του Langelier (Langelier Saturation Index - LSI)	65
6.2.2 Δείκτης Σταθερότητας του Ryznar (Ryznar Stability Index - RSI)	65
6.2.3 Δείκτης Καθαλατώσεων του Puckorius (Puckorius Scaling Index - PSI)	65
6.2.4 Δείκτης διάβρωσης των Larson–Skold (Larson–Skold corrosive index, LSCI)	66
6.3 Τεχνικές Χημικής Κατακρήμνισης.....	66
6.3.1 Διαχωρισμός αλάτων με τη μέθοδο ασβέστη - σόδας	66
6.4 Χημική αποσκλήρυνση και δευτερογενής αφαλάτωση	70
6.5 Ηλεκτροδιάλυση.....	71
6.6 Διεργασία SAL-PROC.....	71
6.7 Διεργασία Dow Chemical	72
6.8 Κρυσταλλωτήρες.....	72
6.9 Λίμνες εξάτμισης.....	73
6.10 Συνδυασμός τεχνολογιών.....	73
7 Πειραματικό μέρος.....	78
7.1 Πειραματικά πρωτόκολλα αναλύσεων	78
7.1.1 Εισαγωγή	78
7.1.2 Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των δειγμάτων	79
7.1.3 Πειραματική διαδικασία επεξεργασίας δειγμάτων	82
7.1.4 Παρασκευή εργαστηριακών δειγμάτων	84
7.2 Ανάλυση και χαρακτηρισμός των δειγμάτων	85
7.3 Επεξεργασία τεχνητής άλμης με σύσταση από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία	88
7.4 Επεξεργασία συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού	99
7.5 Επεξεργασία άλμης από τη μονάδα αντίστροφης όσμωσης.....	114
7.6 Επεξεργασία θαλασσινού νερού.....	123
7.7 Επεξεργασία τεχνητής άλμης με σύσταση από έξοδο εξατμιστήρα (ZERO BRINE) 134	
7.8 Καθαρότητα NaCl.....	136
8 Συμπεράσματα	138
8.1 Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων	138
8.2 Συμπεράσματα από τη χημική επεξεργασία άλμης με Ca(OH) ₂ και Na ₂ CO ₃	141
8.3 Συμπεράσματα από τη χημική επεξεργασία άλμης με NaOH και Na ₂ CO ₃	141
8.4 Συμπεράσματα από επιπρόσθετες δοκιμές.....	142
9 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	142
Βιβλιογραφία	144

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 3.1: Ουσίες και σωματίδια που κατακρατούνται ανά τεχνική αφαλάτωσης με μεμβράνες.....	34
Σχήμα 3.2: Φαινόμενο Όσμωσης και Αντίστροφης Όσμωσης.....	35
Σχήμα 3.3: Κελί ηλεκτροδιάλυσης.....	36
Σχήμα 3.4: Διάταξη μεμβράνης και μεταφορά ιόντων, μέθοδος ηλεκτροδιάλυσης μετάθεσης.....	37
Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας MED.....	42
Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου MSF.....	43
Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου MVC.....	44
Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής BC.....	46
Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλωτήρα εξαναγκασμένης ροής.....	46
Σχήμα 6.1 : Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλωτήρα άλμης.....	73
Σχήμα 6.2: Ολοκληρωμένες διεργασίες (a) ED-MSF-Κρυστάλλωση (b) UF-NF-MSF-Κρυστάλλωση and (c) UF-NF-RO-MSF-Κρυστάλλωση.....	74
Σχήμα 6.3: Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας ηλεκτροδιάλυσης μετάθεσης, εφαρμογή ZDD, Πανεπιστήμιο της Νότιας Καρολίνα.....	76
Σχήμα 6.4: Απεικόνιση διεργασίας ZDD.....	77
Σχήμα 6.5 : Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου SPARRO.....	78

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Προσφορά και ζήτηση νερού ανά υδατικό διαμέρισμα της Ελλάδας...	23
Πίνακας 3.1: Ταξινόμηση μεθόδων αφαλάτωσης.....	32
Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση άλμης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.....	50
Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας περιβαλλοντικών επιπτώσεων μονάδων αφαλάτωσης.....	53
Πίνακας 6.1: Χαρακτηρισμός του νερού λόγω της σκληρότητας.....	64
Πίνακας 6.2 : Προσδιορισμός αλκαλικότητας.....	69
Πίνακας 6.3: Ολοκληρωμένες διεργασίες ανάκτησης αλάτων.....	75
Πίνακας 7.1: Καθορισμένες ποσότητες μετάλλων για παρασκευή προτύπου διαλύματος	81
Πίνακας 7.2 : Υπολογισμοί παρασκευής τεχνητής άλμης (Πολωνία).....	84
Πίνακας 7.3: Υπολογισμοί παρασκευής τεχνητής άλμης (Zero Brine).....	84
Πίνακας 7.4: Συγκεντρώσεις κύριων ανιόντων στα υπό εξέταση δείγματα.....	85
Πίνακας 7.5: Συγκεντρώσεις κύριων κατιόντων στα υπό εξέταση δείγματα.....	86
Πίνακας 7.6: Αγωγιμότητα δειγμάτων.....	87
Πίνακας 7.7: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε 100 mL δείγματος.....	88
Πίνακας 7.8: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL	89
Πίνακας 7.9: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, $Mg(OH)_2$	90
Πίνακας 7.10: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου.....	91
Πίνακας 7.11: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL.....	91
Πίνακας 7.12: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, $CaCO_3$	92
Πίνακας 7.13: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Έλεγχος και ρύθμιση pH του τελικού προϊόντος.....	92
Πίνακας 7.14: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Τελικός όγκος συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένου διαλύματος.....	93
Πίνακας 7.15: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Συγκεντρώσεις K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} μετά από κάθε στάδιο καταβύθισης.....	94

Πίνακας 7.16: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Επιτυγχανόμενη απομάκρυνση (%) Ca^{2+} και Mg^{2+}	94
Πίνακας 7.17: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Απόδοση παραγωγής στερεών $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και CaCO_3	97
Πίνακας 7.18: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - πόδοση παραγωγής NaCl	98
Πίνακας 7.19: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε 100 mL δείγματος.....	99
Πίνακας 7.20: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL.....	100
Πίνακας 7.21 : Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, $\text{Mg}(\text{OH})_2$	101
Πίνακας 7.22: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης Na_2CO_3	102
Πίνακας 7.23: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL.....	102
Πίνακας 7.24: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού υπολείμματος CaCO_3	103
Πίνακας 7.25: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Έλεγχος και ρύθμιση pH του τελικού προϊόντος.....	103
Πίνακας 7.26: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Τελικός όγκος συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένου διαλύματος.....	104
Πίνακας 7.27: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Συγκεντρώσεις Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} μετά από κάθε στάδιο καταβύθισης.....	105
Πίνακας 7.28: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Επιτυγχανόμενη απομάκρυνση (%) Ca^{2+} και Mg^{2+}	105
Πίνακας 7.29: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Απόδοση παραγωγής στερεών, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και CaCO_3	108
Πίνακας 7.30: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Απόδοση παραγωγής NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	110
Πίνακας 7.31: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL.....	111
Πίνακας 7.32: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μέτρηση Ca^{2+} και Mg^{2+} μετά τη στάγδην προσθήκη NaOH	112
Πίνακας 7.33: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Επιτυγχανόμενη απομάκρυνση Mg^{2+}	112
Πίνακας 7.34: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μεταβολή pH μετά την προσθήκη CO_2	112

Πίνακας 7.35: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μεταβολή pH μετά την προσθήκη CO ₂	112
Πίνακας 7.36: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μεταβολή πίεσης του συστήματος μετά την προσθήκη CO ₂	112
Πίνακας 7.37: Συγκέντρωση Cl ⁻ μετά την προσθήκη αιθανόλης (mg/L).....	114
Πίνακας 7.38: Ποσοστό καταβύθισης Cl ⁻	114
Πίνακας 7.39: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε 100 mL δείγματος.....	115
Πίνακας 7.40: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL.....	115
Πίνακας 7.41: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, Mg(OH) ₂	116
Πίνακας 7.42: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης Na ₂ CO ₃	116
Πίνακας 7.43: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Έλεγχος και ρύθμιση pH του τελικού προϊόντος.....	117
Πίνακας 7.44: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Τελικός όγκος συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένου διαλύματος.....	118
Πίνακας 7.45: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Συγκεντρώσεις K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ μετά από κάθε στάδιο καταβύθισης και της συμπύκνωσης.....	119
Πίνακας 7.46: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Επιτυγχανόμενη απομάκρυνση (%) Ca ²⁺ και Mg ²⁺	119
Πίνακας 7.47: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Απόδοση παραγωγής στερεών, Mg(OH) ₂ και CaCO ₃	122
Πίνακας 7.48: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Απόδοση παραγωγής NaCl.....	123
Πίνακας 7.49: Θαλασσινό νερό - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε 100 mL δείγματος.....	124
Πίνακας 7.50: Θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL.....	124
Πίνακας 7.51: Θαλασσινό νερό - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, Mg(OH) ₂ ...	126
Πίνακας 7.52: Θαλασσινό νερό - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης Na ₂ CO ₃ ...	126
Πίνακας 7.53: Θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL.....	127
Πίνακας 7.54: Θαλασσινό νερό - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, CaCO ₃	127
Πίνακας 7.55: Θαλασσινό νερό - Έλεγχος και ρύθμιση pH του τελικού προϊόντος...	128

Πίνακας 7.56: Θαλασσινό νερό - Τελικός όγκος συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένου διαλύματος.....	128
Πίνακας 7.57: Θαλασσινό νερό - Συγκεντρώσεις Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} μετά από κάθε στάδιο καταβύθισης.....	129
Πίνακας 7.58: Θαλασσινό νερό - Επιτυγχανόμενη απομάκρυνση (%) Ca^{2+} και Mg^{2+}	129
Πίνακας 7.59: Θαλασσινό νερό - Απόδοση παραγωγής στερεών, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και CaCO_3	132
Πίνακας 7.60: Θαλασσινό νερό - Απόδοση παραγωγής NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας	133
Πίνακας 7.61: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Όγκοι συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένων διαλυμάτων	134
Πίνακας 7.62: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Υπολογισμός στερεού που έχει ληφθεί μετά το 1 ^ο στάδιο συμπύκνωσης.....	134
Πίνακας 7.63: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Παρασκευή διαλύματος με μερική ποσότητα του στερεού που λήφθηκε μετά την 1 ^η συμπύκνωση.....	135
Πίνακας 7.64: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Υπολογισμός στερεού που έχει ληφθεί μετά το 2 ^ο στάδιο συμπύκνωσης.....	135
Πίνακας 7.65: Καθαρότητα NaCl ανά δείγμα και περίπτωση διεργασίας.....	136
Πίνακας 7.66: Ποσοστό προσμίξεων ανά δείγμα και περίπτωση διεργασίας	137
Πίνακας 7.67: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων θαλασσινού νερού – συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού (1).....	139
Πίνακας 7.68: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων θαλασσινού νερού – συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού (2).....	139
Πίνακας 7.69: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων θαλασσινού νερού – συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού (3).....	140
Πίνακας 7.70: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων τεχνητής άλμης (Πολωνία).....	140
Πίνακας 7.71: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων άλμης αντίστροφης ώσμωσης.....	140

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Εκτίμηση διαθεσιμότητας γλυκού και αλμυρού νερού σε παγκόσμιο επίπεδο.....	18
Διάγραμμα 1.2: Χρήσεις νερού στην Ανατολική, Δυτική και Νότια Ευρώπη.....	20
Διάγραμμα 1.3: Υδατικό ισοζύγιο (μονάδα: δισεκ. m ³), EU-27 (2008).....	20
Διάγραμμα 1.4: Βαθμολόγηση πιθανότητας και μεγέθους επιπτώσεων από την πραγματοποίηση κινδύνων παγκοσμίως.....	22
Διάγραμμα 2.1: Χωρική κατανομή του δείκτη ξηρασίας για την περίοδο 1991-2000, βάσει στοιχείων από μετεωρολογικούς σταθμούς.....	25
Διάγραμμα 2.2: Ανανεώσιμο υδατικό δυναμικό ανά κάτοικο για τα διάφορα υδατικά διαμερίσματα στη Μεσόγειο (1995-2005).....	26
Διάγραμμα 2.3: Δείκτης λειψυδρίας και ανάπτυξη μονάδων αφαλάτωσης στη Μεσόγειο Θάλασσα.....	27
Διάγραμμα 3.1: Εξέλιξη εγκατεστημένης δυναμικότητας, πρόβλεψη μέχρι το 2050.....	29
Διάγραμμα 3.2: Εγκατεστημένη δυναμικότητα σε παγκόσμιο επίπεδο – Ανάλυση ανά μέγεθος μονάδων.....	30
Διάγραμμα 3.3: Ταξινόμηση Μεθόδων Αφαλάτωσης.....	31
Διάγραμμα 5.1: Καταγεγραμμένες τεχνικές διαχείρισης της άλμης σε δείγμα 234 δημοτικών μονάδων αφαλάτωσης στις ΗΠΑ.....	55
Διάγραμμα 7.1: Ιοντικά ισοζύγια στο δείγμα τεχνητής άλμης από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία.....	86
Διάγραμμα 7.2: Ιοντικά ισοζύγια στο δείγμα θαλασσινού νερού και συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού από παραλία Γλυφάδας.....	87
Διάγραμμα 7.3: Ιοντικά ισοζύγια στα δείγματα τροφοδοσίας, άλμης και προϊόντος της μονάδας αντίστροφης ώσμωσης της σχολής.....	87
Διάγραμμα 7.4: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Πορεία καταβύθισης Mg(OH) ₂ με προσθήκη α) Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος, β) Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος, γ) στερεού Ca(OH) ₂	89
Διάγραμμα 7.5: Τεχνητή άλμη (Πολωνία)- Πορεία καταβύθισης CaCO ₃ με προσθήκη α) διαλυμένου σε 10 mL NaOH - Na ₂ CO ₃ , β) στερεού NaOH - Na ₂ CO ₃ , γ) στερεού Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃	92
Διάγραμμα 7.6: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Απομάκρυνση Mg ²⁺	95
Διάγραμμα 7.7: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Απομάκρυνση Ca ²⁺	95

Διάγραμμα 7.8: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Παραγωγή $Mg(OH)_2$ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	96
Διάγραμμα 7.9: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Παραγωγή $CaCO_3$ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	96
Διάγραμμα 7.10: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Ανάλυση XRD των στερεών που λήφθηκαν μετά την απομάκρυνση Mg^{2+}	96
Διάγραμμα 7.11: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Ανάλυση XRD των στερεών που λήφθηκαν μετά την απομάκρυνση Ca^{2+}	97
Διάγραμμα 7.12: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Παραγωγή $NaCl$ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	98
Διάγραμμα 7.13: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Ανάλυση XRD του τελικού προϊόντος σε κάθε περίπτωση.....	98
Διάγραμμα 7.14: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Πορεία καταβύθισης $Mg(OH)_2$ με προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH$ σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου $NaOH$ σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$	100
Διάγραμμα 7.15: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Πορεία καταβύθισης $CaCO_3$ με προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH - Na_2CO_3$, β) στερεού $NaOH - Na_2CO_3$, γ) στερεού $Ca(OH)_2 - Na_2CO_3$	102
Διάγραμμα 7.16: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Απομάκρυνση Mg^{2+} στο δείγμα συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού από παραλία Γλυφάδας.....	106
Διάγραμμα 7.17: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Απομάκρυνση Ca^{2+} στο δείγμα συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού από παραλία Γλυφάδας.....	106
Διάγραμμα 7.18: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Παραγωγή $Mg(OH)_2$ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	107
Διάγραμμα 7.19: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Παραγωγή $CaCO_3$ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	107
Διάγραμμα 7.20: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Mg^{2+}	107
Διάγραμμα 7.21: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Ca^{2+}	108
Διάγραμμα 7.22: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Παραγωγή $NaCl$ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	109
Διάγραμμα 7.23: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD του τελικού προϊόντος σε κάθε περίπτωση.....	109
Διάγραμμα 7.24: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Πορεία καταβύθισης $CaCO_3$ με προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH - Na_2CO_3$, β) στερεού $NaOH - Na_2CO_3$, γ) στερεού $Ca(OH)_2 - Na_2CO_3$	111

Διάγραμμα 7.25: Συμπυκνωμένο θαλασσίνο νερό - Μεταβολή πίεσης μετά την προσθήκη CO ₂	113
Διάγραμμα 7.26: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Πορεία καταβύθισης Mg(OH) ₂ με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH) ₂	115
Διάγραμμα 7.27: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Απομάκρυνση Mg ²⁺	120
Διάγραμμα 7.28: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Απομάκρυνση Ca ²⁺	120
Διάγραμμα 7.29: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Παραγωγή CaCO ₃ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	121
Διάγραμμα 7.30: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Mg ²⁺	121
Διάγραμμα 7.31: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Παραγωγή NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	122
Διάγραμμα 7.32: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Ανάλυση XRD του τελικού προϊόντος σε κάθε περίπτωση.....	123
Διάγραμμα 7.33: Θαλασσίνο νερό - Πορεία καταβύθισης Mg(OH) ₂ με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH) ₂	125
Διάγραμμα 7.34: Θαλασσίνο νερό - Πορεία καταβύθισης CaCO ₃ με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH - Na ₂ CO ₃ , β) στερεού NaOH - Na ₂ CO ₃ , γ) στερεού Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃	127
Διάγραμμα 7.35: Θαλασσίνο νερό - Απομάκρυνση Mg ²⁺	130
Διάγραμμα 7.36: Θαλασσίνο νερό - Απομάκρυνση Ca ²⁺	130
Διάγραμμα 7.37: Θαλασσίνο νερό - Παραγωγή Mg(OH) ₂ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	131
Διάγραμμα 7.38: Θαλασσίνο νερό - Παραγωγή CaCO ₃ σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	131
Διάγραμμα 7.39: Θαλασσίνο νερό - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Mg ²⁺	131
Διάγραμμα 7.40: Θαλασσίνο νερό - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Ca ²⁺	132
Διάγραμμα 7.41: Θαλασσίνο νερό - Παραγωγή NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας.....	133
Διάγραμμα 7.42: Θαλασσίνο νερό - Ανάλυση XRD του τελικού προϊόντος σε κάθε περίπτωση.....	133
Διάγραμμα 7.43: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Ανάλυση XRD του στερεού που λήφθηκε μετά την 1 ^η συμπύκνωση.....	135

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 7.1: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) – Καταβύθιση $Mg(OH)_2$ μετά το πρώτο στάδιο προσθήκης (από δεξιά προς αριστερά: προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH$ σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου $NaOH$ σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$).....90

Εικόνα 7.2: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό – Τελική καταβύθιση $Mg(OH)_2$ με προσθήκη (από αριστερά προς δεξιά) α) διαλυμένου $NaOH$ σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου $NaOH$ σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$).....101

Εικόνα 7.3: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό – Τελική καταβύθιση $CaCO_3$ με προσθήκη (από αριστερά προς δεξιά) α) διαλυμένου $NaOH$ σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος - Na_2CO_3 , β) διαλυμένου $NaOH$ σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος - Na_2CO_3 , γ) στερεού $Ca(OH)_2$ - Na_2CO_3).....103

Εικόνα 7.4: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Ανοικτό σύστημα προσθήκης CO_2 ...113

Εικόνα 7.5 : Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Κλειστό σύστημα προσθήκης CO_2 ...113

Εικόνα 7.6: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης – Τελική καταβύθιση $Mg(OH)_2$ μετά το πρώτο στάδιο προσθήκης (από αριστερά προς δεξιά: προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH$ σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου $NaOH$ σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$).....117

Εικόνα 7.7: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης – Τελική καταβύθιση $CaCO_3$ μετά το δεύτερο στάδιο προσθήκης (μη σχηματισμός ιζήματος) (από αριστερά προς δεξιά: προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH$ σε 5% του όγκου δείγματος - Na_2CO_3 , β) διαλυμένου $NaOH$ σε 10% του όγκου δείγματος - Na_2CO_3 , γ) στερεού $Ca(OH)_2$ - Na_2CO_3).....117

Εικόνα 7.8: Θαλασσινό νερό – Καταβύθιση $Mg(OH)_2$ μετά το πρώτο στάδιο προσθήκης (από αριστερά προς δεξιά: προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH$ σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου $NaOH$ σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$).....125

Εικόνα 7.9 : Τεχνητή άλμη (Zero Brine) – Καταβύθιση στερεού μετά το πρώτο στάδιο συμπύκνωσης.....134

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 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με το πέρασμα των χρόνων η παγκόσμια ζήτηση για γλυκό νερό παρουσιάζει μία ανοδική πορεία. Γεγονός που έχει δημιουργήσει μια κρίσιμη υπάρχουσα κατάσταση, όπου οι υφιστάμενοι πόροι γλυκών υδάτων υπόκεινται σε μεγάλη πίεση και γίνεται δυσκολότερο και πιο κοστοβόρο να αναπτυχθούν νέοι πόροι γλυκού νερού. Ένας σημαντικός λόγος που οδηγεί σε αυτή την κατάσταση είναι ότι πολύ μεγάλο ποσοστό του παγκόσμιου πληθυσμού (περίπου 70%) κατοικεί σε παράκτιες ζώνες. Πολλές από τις παραθαλάσσιες περιοχές στηρίζονται σε υπόγειους υδροφορείς για την παροχή γλυκών υδάτων. Οι παράκτιοι αυτοί υδροφορείς είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στις ανθρωπογενείς διαταραχές. Επίσης η διαθεσιμότητα πόσιμου νερού αναμένεται πως θα επηρεαστεί αρνητικά τόσο από το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής, όσο και από την αύξηση του πληθυσμού.

Παρακάτω παρουσιάζεται σε πρώτη φάση το πρόβλημα της λειψυδρίας και έπειτα ο ρόλος της αφαλάτωσης ως η λύση σε αυτό το κρίσιμο πρόβλημα. Έτσι, γίνεται αναφορά στο υδατικό ισοζύγιο, παρέχοντας πληροφορίες για τη διαθεσιμότητα και τις χρήσεις του νερού τόσο για την Ελλάδα, αλλά και σε Ευρωπαϊκό επίπεδο. Μέσα από αυτή την ανάλυση εξάγεται ότι κάποια υδατικά διαμερίσματα της Ελλάδας έχουν να αντιμετωπίσουν ένα ελλειμματικό υδατικό ισοζύγιο. Το πλέον ελλειμματικό ισοζύγιο για την περίπτωση της Ελλάδας εντοπίζεται στο υδατικό διαμέρισμα των νησιών του Αιγαίου.

Η τεχνολογία της αφαλάτωσης των θαλασσινών και υφάλμυρων πηγών νερού είναι μια κοινή μέθοδος για την παροχή φρέσκου πόσιμου νερού σε όλο τον κόσμο. Αποτελεί μία υποσχόμενη λύση για την αντιμετώπιση αυτής της επερχόμενης πρόκλησης και διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για τις άνυδρες περιοχές. Ωστόσο, η διάθεση της συμπυκνωμένης άλμης που παράγεται κατά τη διεργασία της αφαλάτωσης προξενεί σημαντικά περιβαλλοντικά ζητήματα, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων του αποβλήτου σε μέταλλα και άλατα.

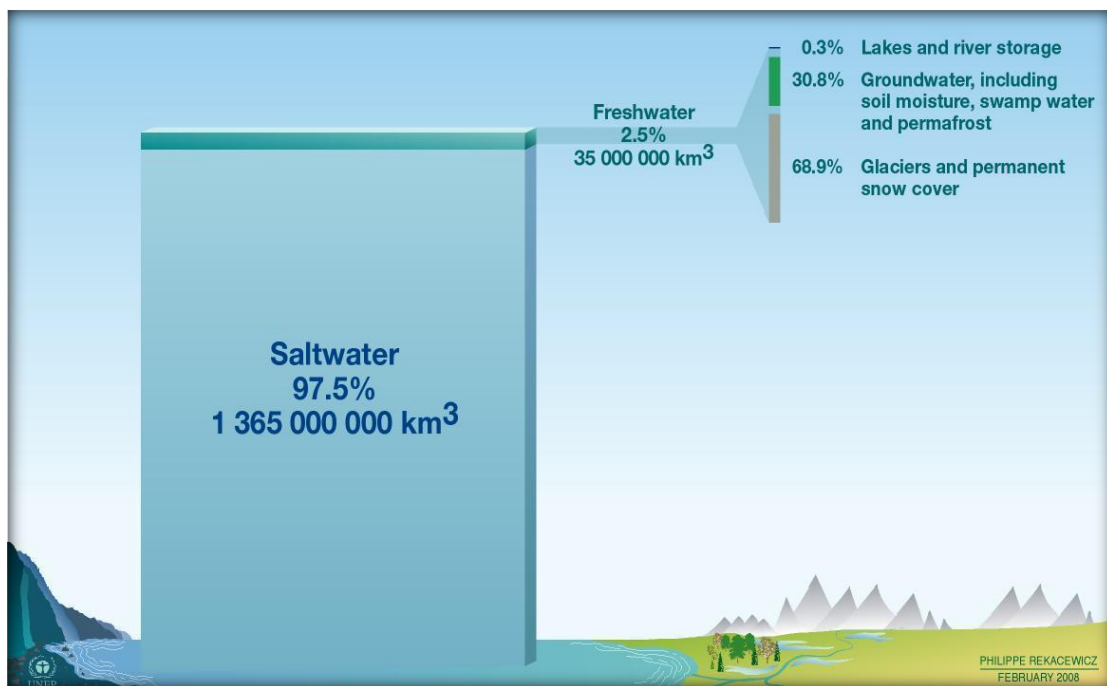
Η διπλωματική αυτή εργασία αναλύει και αντιμετωπίζει το περιβαλλοντικό πρόβλημα της διαχείρισης της άλμης που παράγεται ως παραπροϊόν από την λειτουργία των μονάδων αφαλάτωσης. Ένα μεγάλο στοίχημα για την παγκόσμια κοινότητα είναι η ανάκτηση επιλεγμένων στοιχείων και συγκεκριμένα του χλωριούχου νατρίου από την απορριπτόμενη άλμη. Η σωστή και ολοκληρωμένη διαχείριση της άλμης θα συνεισφέρει θετικά στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, αλλά θα προσφέρει και οικονομικής φύσεως οφέλη με την παραγωγή αλάτων και πολύτιμων μετάλλων.

Επομένως, θα μελετηθούν και θα εξεταστούν σε εργαστηριακό επίπεδο κάποιες τεχνικές επεξεργασίας της άλμης με απώτερο σκοπό την ανάκτηση χλωριούχου νατρίου υψηλής ποιότητας και καθαρότητας ελεύθερο από άλλες μεταλλικές προσμίξεις.

1.1 Διαθεσιμότητα νερού

Τα συνολικά αποθέματα νερού σε παγκόσμιο επίπεδο εκτιμώνται περίπου σε 1.4 δισ. km³ εκ των οποίων:

- ❖ το 97.5% είναι αλμυρό νερό, άρα και ακατάλληλο για τις περισσότερες ανθρώπινες δραστηριότητες και χρήσεις.
- ❖ το 2.5% (35 εκ. km³ σε ετήσια βάση) αποτελεί το γλυκό νερό και από αυτό το μεγαλύτερο μέρος του είναι πάγοι και παγετώνες. Τελικά, ποσοστό περίπου 0.65% βρίσκεται σε υγρή κατάσταση, ενώ από την ποσότητα αυτή ένα τμήμα χρησιμοποιείται από το ίδιο το περιβάλλον για την πραγματοποίηση οικολογικών διεργασιών και διαδικασιών. Ένα άλλο σημαντικό τμήμα είναι μη τεχνικώς αξιοποιήσιμο, καταλήγοντας σε μία ετήσια διαθέσιμη ποσότητα γλυκού νερού παγκοσμίως ίση μόλις προς 4,200 km³ που αντιστοιχεί στο ποσοστό 0.0003%. (Douglas, 2009).



Διάγραμμα 1.1: Εκτίμηση διαθεσιμότητας γλυκού και αλμυρού νερού σε παγκόσμιο επίπεδο

Η διαθεσιμότητα του νερού είναι διαφορετική από χώρα σε χώρα και πολλές φορές από περιοχή σε περιοχή. Το νερό ακολουθεί τον εξής υδρολογικό κύκλο: μετά την εξάτμισή του από το νερό της θάλασσας, των λιμνών ή ποταμών επιστρέφει μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων (βροχή, χιόνι) στην γη, ακολουθώντας μία κυκλική πορεία. Αν και σε αυτή την κυκλική διαδρομή δεν χάνεται, ούτε προστίθεται ποσότητα

νερού, η κατανομή του νερού γίνεται με μη κανονικό τρόπο, τόσο χωρικά όσο και χρονικά.

Έτσι, παρατηρείται το φαινόμενο της κατανομής του νερού κατά 72% στις χώρες της Ευρώπης (Ισπανία, Γαλλία, Ιταλία, Βοσνία, Κροατία, Σερβία, Σλοβενία, Σκόπια, Αλβανία και Ελλάδα), ενώ μόλις το 23% στις νοτιο-ανατολικές χώρες της λεκάνης της Μεσογείου (Τουρκία, Κύπρος, Λίβανος, Συρία, Αίγυπτος, Λιβύη, Τυνησία, Μαρόκο και Αλγερία) (Παρανυχιανάκης, Κοτσελίδου, Βαρδάκου, & Αγγελάκης, 2009).

1.1.1 Πηγές νερού

Οι πηγές του νερού μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες (Gikas & Angelakis, 2009):

- ❖ **Συμβατικές πηγές:** συγκαταλέγονται η χρήση του επιφανειακού γλυκού νερού (ποτάμια) και του υπόγειου νερού.
- ❖ **Μη συμβατικές πηγές:** περιλαμβάνονται η αφαλάτωση του νερού από το θαλασσινό νερό, η συλλογή των ομβρίων υδάτων, τα φράγματα καθώς και η επαναχρησιμοποίηση του νερού

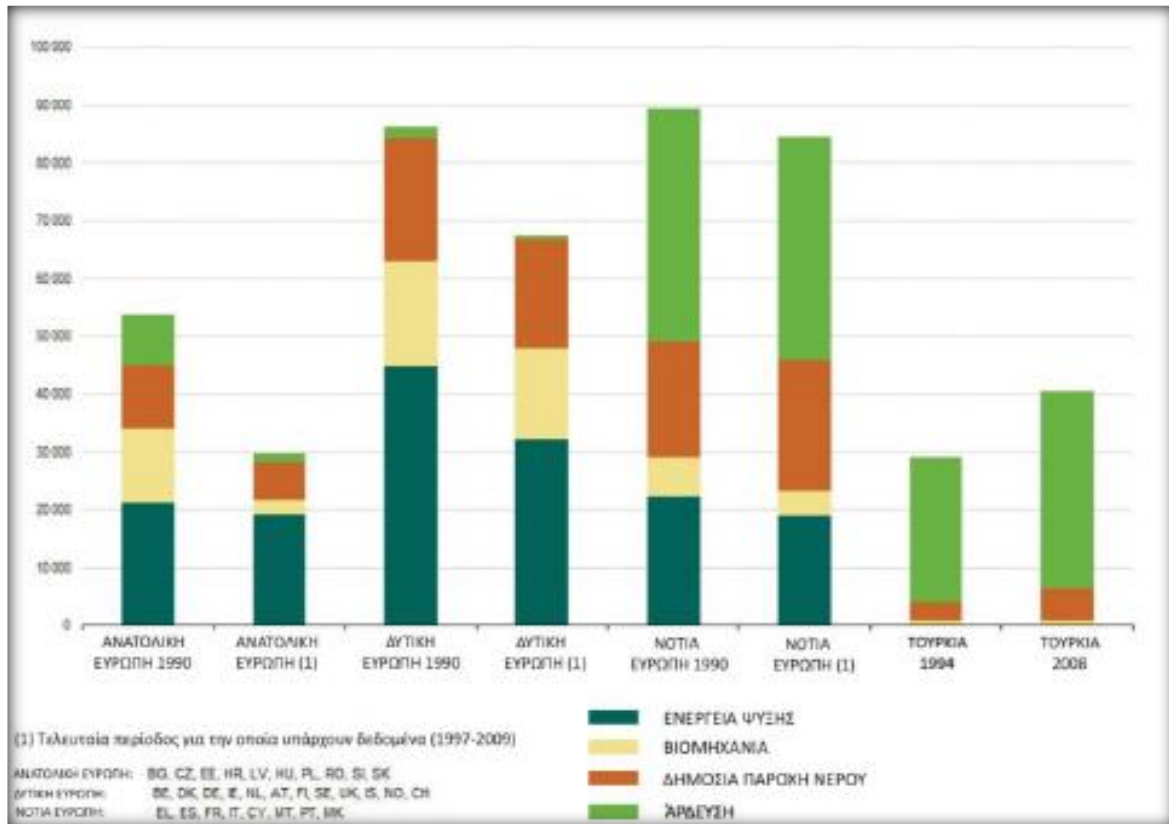
Αθροίζοντας τις δύο πηγές νερού έχουμε τη συνολική διαθεσιμότητα νερού προς χρήση. Η ποσότητα αυτή χρησιμοποιείται για τα υδατικά ισοζύγια. Σε ένα ολοκληρωμένο σχεδιασμό διαχείρισης των υδάτων, το υδατικό αυτό ισοζύγιο πρέπει να παρουσιάζει θετικό πρόσημο και έτσι να ισοσκελίζονται η πηγή με την κατανάλωση του νερού.

1.1.2 Χρήσεις νερού

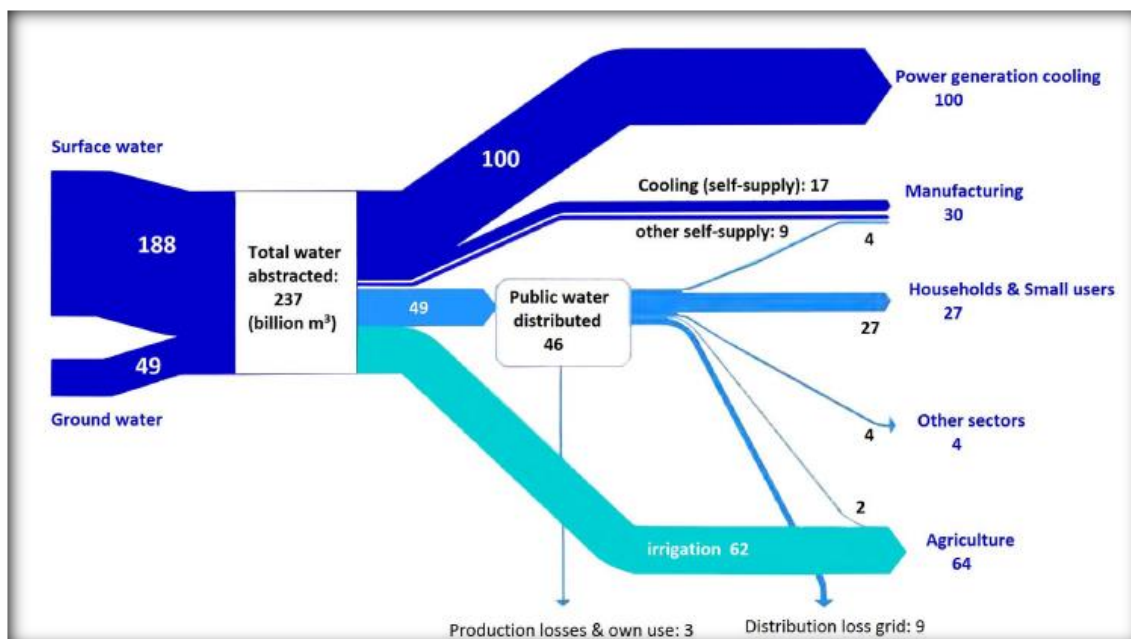
Στις ανεπτυγμένες χώρες η κατανάλωση νερού παρουσιάζει σταθερή και σημαντική αύξηση με το χρόνο, ενώ τα αποθέματα υδάτων της γης είναι αυστηρώς περιορισμένα. Οι χρήσεις του νερού διακρίνονται στις εξής βασικές κατηγορίες :

- ❖ Άρδευση
- ❖ Ύδρευση
- ❖ Βιομηχανία
- ❖ Λοιπές

Οι χρήσεις αυτές διαφέρουν σημαντικά ανά χώρα. Στο διάγραμμα 1.1 παρουσιάζονται οι χρήσεις νερού για τη Δυτική, Ανατολική και Νότια Ευρώπη, ενώ στο διάγραμμα 1.2 παρατίθεται το υδατικό ισοζύγιο για το σύνολο της Ευρώπης.



Διάγραμμα 1.2: Χρήσεις νερού στην Ανατολική, Δυτική και Νότια Ευρώπη



Διάγραμμα 1.3: Υδατικό ισοζύγιο (μονάδα: δισεκ. m³), EU-27 (2008) , Πηγή : Biermann (2014)

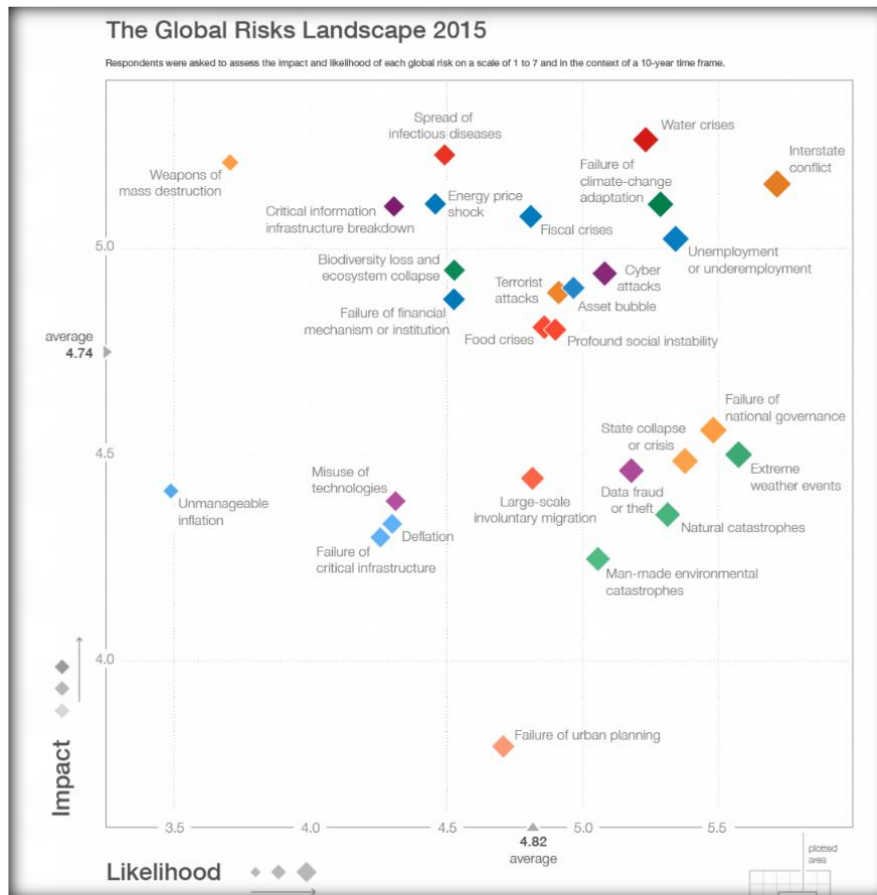
1.2 Το πρόβλημα της λειψυδρίας

Πρόσφατες μελέτες έχουν αποδείξει ότι η ισορροπία μεταξύ διαθεσιμότητας και ζήτησης βρίσκεται ήδη υπό πίεση και εκτιμάται ότι η κατανάλωση σύντομα θα υπερβεί κατά πολύ τα διαθέσιμα υδάτινα αποθέματα. Διάφορα μοντέλα πρόβλεψης έχουν αναπτυχθεί για την ποσοτικοποίηση του μεγέθους της επερχόμενης κρίσης του νερού. Χαρακτηριστικά, σύμφωνα με μελέτη του 2009 (FAO, 2009), αναμένεται πως η ετήσια παγκόσμια κατανάλωση θα αυξηθεί από 4,500 km³ στα 6,900 km³ το 2030, παρουσιάζοντας το χαρακτηριστικό ποσοστό αύξησης του 53.3% και δημιουργώντας αναπόφευκτα ένα έλλειμμα μεταξύ διαθεσιμότητας και ζήτησης ίσο προς 40%.

Το 2011 και 2012 μεγάλα τμήματα της Νότιας, Δυτικής ακόμη και της Βόρειας Ευρώπης υπέστησαν περιόδους ξηρασίας. Η ξηρασία του 2011 έχει χαρακτηριστεί ως η χειρότερη ξηρασία εδώ και έναν αιώνα, με το ύψος της βροχόπτωσης να είναι μειωμένο κατά 40% από τις φυσιολογικές τιμές. Στα δύο αυτά έτη, η διαθεσιμότητα του νερού μειώθηκε κατά τους μήνες της άνοιξης, ενώ πολλές χώρες αναγκάστηκαν να εφαρμόσουν μέτρα περιορισμού της χρήσης νερού. Κατά την περίοδο 1976 με 2006 τα φαινόμενα της ξηρασίας αυξήθηκαν δραματικά τόσο σε συχνότητα όσο και στο βαθμό των επιπτώσεων που προκαλούν. Μέσα σε αυτά τα 30 χρόνια ο αριθμός των περιοχών που πλήττονται από ξηρασία έχει αυξηθεί κατά 20%, ενώ η οικονομική ζημιά που προκαλείται από τις ξηρασίες εκτιμάται στα 100 δις € (European Commission, 2012). Το 2007, τουλάχιστον το 11% του πληθυσμού της Ευρώπης και το 17% των περιοχών της Ευρώπης αντιμετώπισαν φαινόμενα ξηρασίας. Η ανοδική αυτή τάση εμφάνισης φαινομένων ξηρασίας παραμένει σταθερή με μελέτες να προβλέπουν ότι οι υδατικές λεκάνες που θα αντιμετωπίζουν λειψυδρία θα αυξηθούν κατά 50% (European Commission, 2012).

Σύμφωνα με μελέτη της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (2012), τα κράτη μέλη αποδίδουν ως βασικά αίτια των φαινομένων λειψυδρίας, την ξηρασία (μείωση βροχόπτωσης, άνιση κατανομή) και την υπερεξάντληση των διαθέσιμων πόρων από τους διάφορους καταναλωτές. Το World Economic Forum εν έτει 2015 τοποθέτησε το πρόβλημα του νερού στην κορυφή της λίστας με τους παγκόσμιους κινδύνους που πρέπει να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα σε παγκόσμιο επίπεδο (World Economic Forum, 2015), παραμένοντας μέχρι σήμερα πολύ ψηλά στη λίστα πίσω από κρίσιμα ζητήματα, όπως η αποτυχία δράσης για το κλίμα και η απώλεια της βιοποικιλότητας (World Economic Forum, 2020).

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, καθίσταται σαφής η ανάγκη ανάπτυξης μιας συνολικής και ολοκληρωμένης πολιτικής προς αντιμετώπιση της επερχόμενης κρίσης στη διαθεσιμότητα πόσιμου νερού. Έχει γίνει πλέον αποδεκτό από την παγκόσμια κοινότητα ότι μία τέτοια προσέγγιση πρέπει να ακολουθεί πιστά τις αρχές της αειφορίας και ότι μπορεί να επιτευχθεί μόνο εάν χρησιμοποιηθούν μέτρα παραγωγής νερού με μη συμβατικούς τρόπους (Gikas & Angelakis, 2009). Τα μέτρα αυτά αφορούν κυρίως την αφαλάτωση νερού και έπειτα την επαναχρησιμοποίηση του νερού και τη συλλογή βρόχινου νερού.



Διάγραμμα 1.4: Βαθμολόγηση πιθανότητας και μεγέθους επιπτώσεων από την πραγματοποίηση κινδύνων παγκοσμίως, Πηγή: World Economic Forum, 2015

2 Η περίπτωση της Ελλάδας

Η Ελλάδα χωρίζεται σε 14 περιοχές υδατικών λεκανών απορροής ή αλλιώς υδατικά διαμερίσματα και χαρακτηρίζεται από έντονο ανάγλυφο, περιορισμένη ενδοχώρα και μεγάλο ανάπτυγμα ακτών.

2.1 Διαθεσιμότητα νερού

Για το σύνολο της χώρας τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα εκτιμώνται σε 116,330 hm³/έτος, ενώ το συνολικό υδατικό δυναμικό εκτιμάται κατά προσέγγιση σε 57,100 hm³/έτος, στα οποία περιλαμβάνονται τα νερά που εισρέουν από γειτονικές χώρες (ΥΠΕΧΩΔΕ, 2007). Παρατηρείται έντονη χωρική και εποχιακή ανισοκατανομή των κατακρημνισμάτων, με τις περισσότερες περιοχές στην ενδοχώρα να έχουν πλούσια αποθέματα νερού και με το νησιωτικό χώρο να είναι σε πολλές περιπτώσεις άνυδρος.

2.2 Κατανάλωση νερού

Η μέση ετήσια κατανάλωση νερού στην Ελλάδα ανέρχεται στα 8,242.8 εκατομμύρια m^3 (2010) για τις ακόλουθες χρήσεις:

- ❖ Άρδευση: 84.2% (~6,939 εκ. m^3 /έτος)
- ❖ Ύδρευση: 12.7% (~1,046 εκ. m^3 /έτος)
- ❖ Βιομηχανική χρήση: 1.9% (~158 εκ. m^3 /έτος)

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υδατικά διαμερίσματα της Ελλάδας, όπου κυριαρχεί η χρήση νερού για άρδευση, μεγάλη διαφοροποίηση παρατηρείται στην περιοχή της Αττικής, όπου η ύδρευση αποτελεί το μεγαλύτερο τελικό χρήστη νερού, Αναφορικά με τη βιομηχανική χρήση, το μεγαλύτερο ποσοστό του βιομηχανικού νερού καταναλώνεται στη Κεντρική Μακεδονία (50.6%), ακολουθούμενο από τη Δυτική Μακεδονία (19%) και την Αττική (11.1%).

2.3 Υδατικό ισοζύγιο

Η προσφορά και η ζήτηση νερού ανά υδατικό διαμέρισμα δίνεται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Προσφορά και ζήτηση νερού ανά υδατικό διαμέρισμα της Ελλάδας,
Πηγή : ΥΠΕΧΩΔΕ, 2007

Υδατικά Διαμερίσματα	Προσφορά (hm^3)	Ζήτηση (hm^3)	Υδατικό Ισοζύγιο
Δυτικής Πελοποννήσου	73	55	Πλεονασματικό
Βόρειας Πελοποννήσου	122	104	Πλεονασματικό
Ανατολικής Πελοποννήσου	56	67	Ελλειμματικό
Δυτικής Στερεάς Ελλάδας	415	82	Πλεονασματικό
Ηπείρου	193	33	Πλεονασματικό
Αττικής	56	54	Οριακά Πλεονασματικό
Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας	128	187	Ελλειμματικό
Θεσσαλίας	210	335	Ελλειμματικό
Δυτικής Μακεδονίας	159	136	Πλεονασματικό
Κεντρικής Μακεδονίας	137	130	Οριακά Πλεονασματικό
Ανατολικής Μακεδονίας	354	132	Πλεονασματικό

Θράκης	424	253	Πλεονασματικό
Κρήτης	130	133	Οριακά Ελλειμματικό
Νήσων Αιγαίου	7	25	Ελλειμματικό
Σύνολο χώρας	2464	1726	Πλεονασματικό

Όπως φαίνεται στον πιο πάνω πίνακα, το υδατικό ισοζύγιο είναι ελλειμματικό για τα ακόλουθα υδατικά διαμερίσματα:

- ❖ Ανατολικής Πελοποννήσου (-19.6%)
- ❖ Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας (-46.1%)
- ❖ Θεσσαλίας (-59.5%)
- ❖ Κρήτης (-2.3%)
- ❖ Νήσων Αιγαίου (-257%)

Τα νησιά του Αιγαίου παρουσιάζουν το μεγαλύτερο υδατικό έλλειμμα στο ισοζύγιό τους. Οι κύριοι λόγοι που οδηγούν σε αυτό το αρνητικό αποτέλεσμα είναι οι ακόλουθοι (Δανιλάκης, 2012):

Φυσικοί παράγοντες:

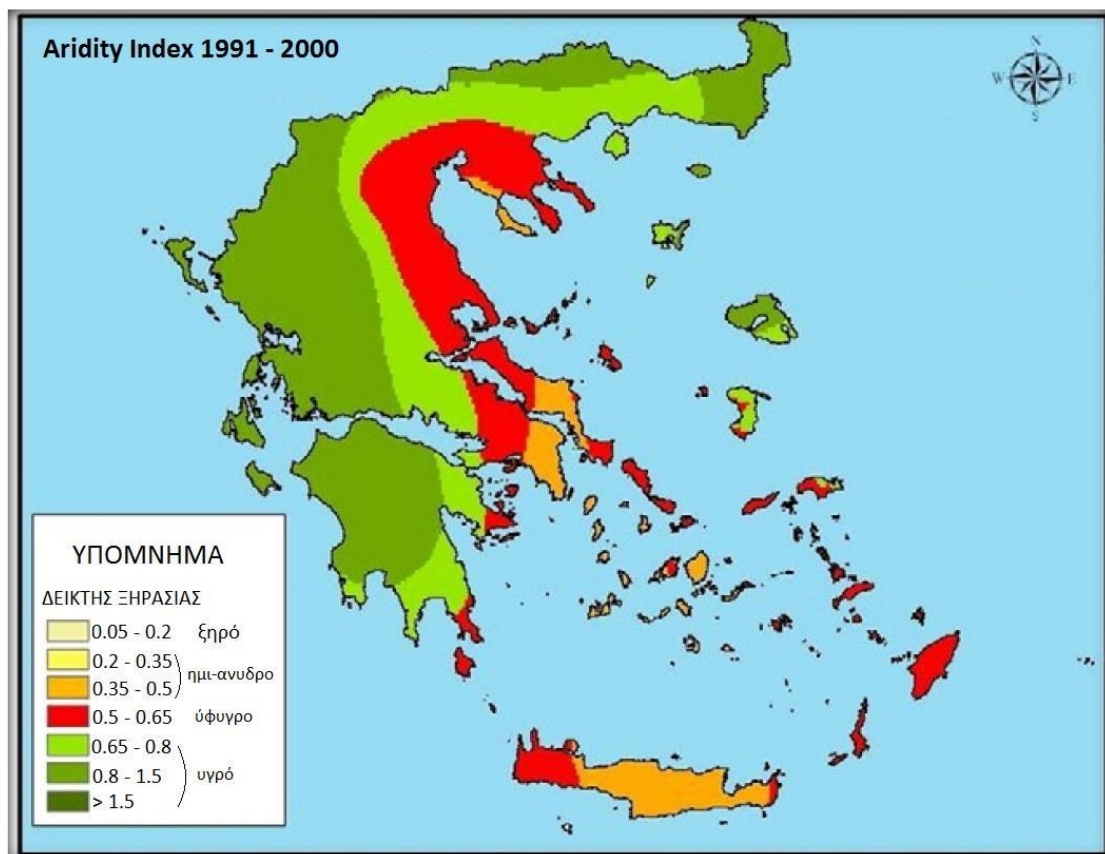
- ❖ Μειωμένος εμπλουτισμός υπόγειων υδροφορέων, λόγω της σχετικά μικρής έκτασης των νησιών σε συνδυασμό με το έντονο ανάγλυφο.
- ❖ Υψηλός ρυθμός εξάτμισης, λόγω υψηλής θερμοκρασίας, ηλιοφάνειας και παρουσία συχνών μελτεμιών.
- ❖ Φαινόμενα υφαλμύρισης, λόγω ολόπλευρης έκθεσης των νησιών στη θάλασσα σε συνδυασμό με τον ορεινό τους χαρακτήρα.
- ❖ Μικρά ετήσια ύψη βροχής.

Αν και η βροχόπτωση θεωρητικά θα μπορούσε να οδηγήσει σε κάλυψη των τοπικών αναγκών, η διείσδυση του νερού αυτού είναι της τάξης του 15%, η εξατμισοδιαπνοή και η απορροή στη θάλασσα είναι 60% και 26% αντίστοιχα. Τα ποσοστά αυτά εξηγούν τη μεγάλη διαφορά ανάμεσα στον όγκο βροχής και την τελική ποσότητα νερού που είναι διαθέσιμη προς χρήση.

Ανθρώπινοι παράγοντες:

- Μεγάλη τουριστική ανάπτυξη
- Αλόγιστη σπατάλη υπόγειων υδάτων

- Ανεξέλεγκτες (ιδιωτικές) γεωτρήσεις
- Περιορισμένα έργα υποδομής
- Απώλειες στα δίκτυα διανομής νερού. Για την περίπτωση της νησιωτικής Ελλάδας αξίζει να σημειωθεί ότι ποσοστό ίσο με 40-60% του νερού που διανέμεται εκτιμάται ότι χάνεται σε διαρροές είτε δεν καταγράφεται λόγω κακής κατάστασης των μετρητών (Mentis, 2011).



Διάγραμμα 2.1: Χωρική κατανομή του δείκτη ξηρασίας για την περίοδο 1991-2000, βάσει στοιχείων από μετεωρολογικούς σταθμούς, Πηγή: Nastos, Politi, & Karsomenakis, 2013

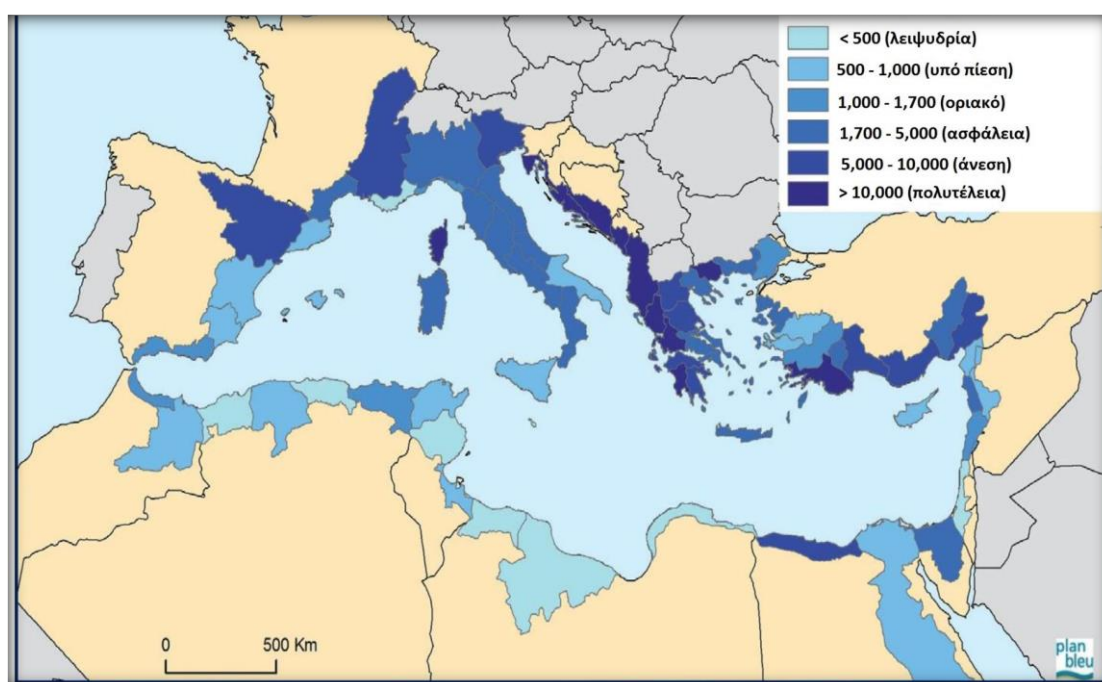
2.4 Η αφαλάτωση ως λύση στο πρόβλημα

Σύμφωνα με το Global Water Intelligence, η δυναμικότητα παραγωγής πόσιμου νερού από μονάδες αφαλάτωσης ανέρχεται το 2008 στα 52 εκ. m³/ημέρα και έχει διπλασιαστεί μέχρι το 2016, προσεγγίζοντας τα 107 εκ. m³/ημέρα.

Οι λόγοι που επέφεραν αύξηση χρήσης της τεχνικής της αφαλάτωσης είναι κυρίως η αστικοποίηση, η εξάντληση των υπόγειων υδάτων, οι συνεχώς αυξανόμενες

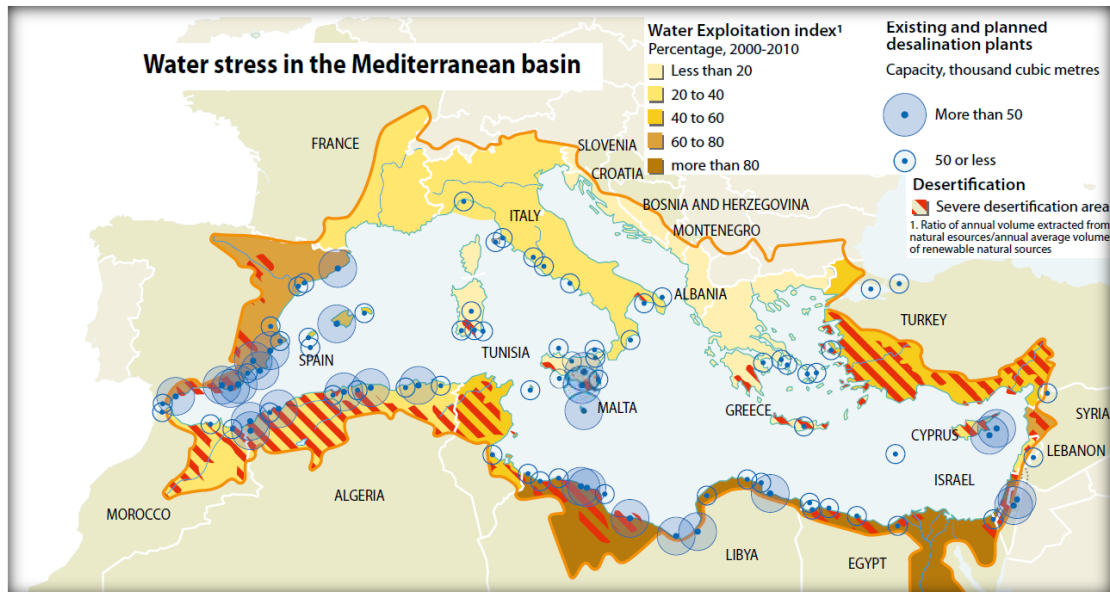
ανταγωνιστικές χρήσεις του νερού και η κλιματική αλλαγή. Σύμφωνα με μελέτη της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, οι επιπτώσεις από την κλιματική αλλαγή στη διαθεσιμότητα νερού θα είναι πιο έντονες στην περιοχή της Μεσογείου (European Commission, 2010).

Η συνολική εγκατεστημένη δυναμικότητα στις χώρες της Μεσογείου είναι 11,650,047 m³/ημέρα, η οποία αντικατοπτρίζει περίπου το 16% της συνολικής παγκόσμιας δυναμικότητας. Όπως παρατηρείται από τον πιο κάτω πίνακα, η Ισπανία, η Αλγερία, το Ισραήλ και η Λιβύη έχουν την υψηλότερη εγκατεστημένη δυναμικότητα. Χώρες όπως η Μάλτα και η Κύπρος που δεν βρίσκονται στις υψηλότερες θέσεις, ωστόσο, αποτελούν χώρες που στηρίζονται σχεδόν εξ'ολοκλήρου στην αφαλάτωση για την προμήθεια πόσιμου νερού.



Διάγραμμα 2.2: Ανανεώσιμο υδατικό δυναμικό ανά κάτοικο ετησίως για τα διάφορα υδατικά διαμερίσματα στη Μεσόγειο (1995-2005), Πηγή: Khordagui, 2016

Είναι αξιοσημείωτο ότι η Ευρώπη πλέον εξελίσσεται σε μία από τις πιο γρήγορα αναπτυσσόμενες αγορές στον τομέα της αφαλάτωσης. Η Ισπανία παρουσιάζει το μεγαλύτερο πλήθος εφαρμογών αφαλάτωσης στο δυτικό κόσμο, ενώ κατέχει την τέταρτη θέση σε παγκόσμιο επίπεδο μετά από τη Σαουδική Αραβία, τα Ενωμένα Εμιράτα και το Κουβέιτ (Parapetrou, Wiegghaus, & Biercamp, 2010). Η διεξόδυση της τεχνολογίας αφαλάτωσης αναμένεται ότι θα αυξηθεί όχι μόνο στην περιοχή της Μεσογείου και της Ευρώπης, αλλά και σε όλο τον κόσμο.



Διάγραμμα 2.3: Δείκτης λειψυδρίας και ανάπτυξη μονάδων αφαλάτωσης στη Μεσόγειο Θάλασσα, Πηγή : UNEP-MAP, 2012

3 Αφαλάτωση

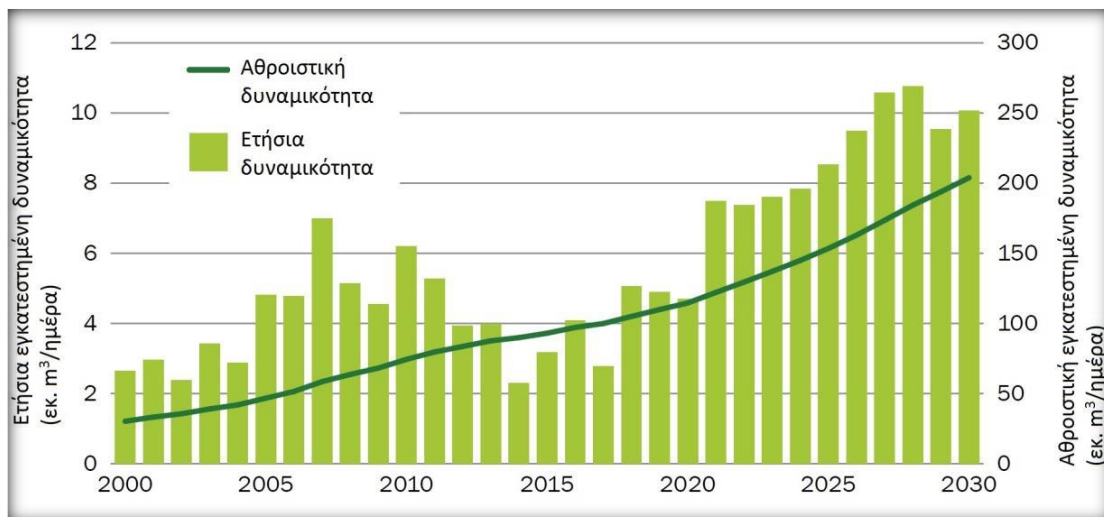
Όπως αναφέρουν δημοσιευμένα στοιχεία (2015) του International Desalination Association (IDA), μέχρι σήμερα είναι καταγεγραμμένες 18,426 μονάδες αφαλάτωσης σε περισσότερες από 150 χώρες ανά τον κόσμο. Οι μονάδες αυτές παράγουν 86.8 εκ. m^3 /ημέρα και εξυπηρετούν τις ανάγκες νερού για περισσότερα από 300 εκ. άτομα. Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται πληροφορίες σχετικά με τον τομέα της αφαλάτωσης γενικά, αλλά παρατίθενται και ειδικότερα θέματα όπως η ταξινόμηση των εφαρμογών αφαλάτωσης ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τεχνολογία, το μέγεθος των μονάδων, αλλά και τη δύναμη ώθησης διαχωρισμού των αλάτων από το διάλυμα. Επίσης αναλύονται επαρκώς οι βασικές τεχνολογίες αφαλάτωσης, αναφέροντας την αρχή λειτουργίας και βασικά χαρακτηριστικά της κάθε τεχνικής.

3.1 Εισαγωγή

Η ιστορία της αφαλάτωσης ξεκινά το 320 π.Χ. όταν ο Έλληνας φιλόσοφος Αριστοτέλης γράφει για την απόσταξη του θαλασσινού νερού. Η αφαλάτωση αποτελεί μία μη συμβατική πηγή παραγωγής νερού, η οποία τυγχάνει αυξανόμενης αναγνώρισης διεθνώς για τη σημασία της στην εξισορρόπηση ελλειμματικών υδατικών ισοζυγίων. Οι λόγοι για την αυξανόμενη ζήτηση της αφαλάτωσης είναι οι ακόλουθοι (Alvarado-Revilla, et al., 2015):

- ❖ **Αστικοποίηση:** Η συγκέντρωση του πληθυσμού σε αστικά κέντρα προκαλεί πίεση στους υδάτινους πόρους τοπικά. Δεδομένου ότι τα περισσότερα αστικά κέντρα είναι σε παράκτιες τοποθεσίες, η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο.
- ❖ **Ανταγωνιστικές χρήσεις νερού:** Η ζήτηση νερού για γεωργικές χρήσεις αυξάνει με την αύξηση του πληθυσμού και με την οικονομική ανάπτυξη. Η χρήση αυτή πιέζει για την εύρεση νέων τρόπων υδροδότησης για την κάλυψη της ζήτησης.
- ❖ **Κλιματική αλλαγή:** Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη οδηγεί στην αύξηση της συχνότητας και της έντασης των φαινομένων ξηρασίας. Αυτό κάνει ολοένα και περισσότερο φανερό πως η ανάγκη για αφαλάτωση δεν περιορίζεται πλέον μόνο στις άνυδρες περιοχές. Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (International Panel on Climate Change) παρατηρεί ότι πολλές άνυδρες περιοχές, όπως η Μεσόγειος Θάλασσας, είναι ιδιαίτερα ευάλωτες στις επιπτώσεις των κλιματικών αλλαγών και θα γνωρίσουν μείωση στη διαθεσιμότητα των υδάτινων πόρων, κάτι που αναμένεται να επιδεινώσει την ήδη οξυμένη πίεση που παρατηρείται στην περιοχή (Xevgenos, Vidalis, Moustakas, Malamis, & Loizidou, 2015).
- ❖ **Εξάντληση υπόγειων υδάτων:** Οδηγεί σταδιακά στην υφαλμύριση των υπόγειων υδάτων και στην αυξημένη ζήτηση για αφαλάτωση υφάλμυρου νερού. Στην Ελλάδα παρατηρείται υφαλμύριση σε περιοχές τόσο στον ηπειρωτικό, όσο και στον νησιωτικό χώρο.

Η συνολική εγκατεστημένη δυναμικότητα έχει υπερδιπλασιαστεί μέσα σε μία δεκαετία (2001-2011). Στο Διάγραμμα 3.1 παρουσιάζεται η εγκατεστημένη δυναμικότητα τόσο ετησίως όσο και αθροιστικά που έχει λάβει χώρα μέχρι σήμερα. Όπως φαίνεται από το σχήμα, παρά την γενικότερη τάση αύξησης της εγκατεστημένης δυναμικότητας, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία πτώση, η οποία αποδίδεται από πολλούς μελετητές στην οικονομική κρίση. Σύμφωνα με το Global Water Intelligence (2015), η αθροιστική δυναμικότητα των μονάδων αφαλάτωσης θα φτάσει τα 200 εκ. m³/ημέρα μέχρι το 2030 (Alvarado-Revilla, et al., 2015). Το 2015, η συνολική εγκατεστημένη δυναμικότητα μονάδων αφαλάτωσης ανέρχεται στα 74.7 εκ. m³/ημέρα.



Διάγραμμα 3.1: Εξέλιξη εγκατεστημένης δυναμικότητας, πρόβλεψη μέχρι το 2030, Πηγή: Alvarado-Revilla, et al., 2015

Η περιοχή της Μέσης Ανατολής και της Βόρειας Αφρικής (Middle-East and North Africa, *MENA*) κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς (46.7%), ακολουθεί η Αμερική (17.6%), η ανατολική Ασία με ποσοστό 17.5% και η Δυτική Ευρώπη (11.2%) (Alvarado-Revilla, et al., 2015). Σε επίπεδο χώρας, η Σαουδική Αραβία (10.6 εκ. m³/ημέρα), τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα (8.3 εκ. m³/ημέρα) και η Ισπανία (5.4 εκ. m³/ημέρα) αποτελούν τους 3 μεγαλύτερους χρήστες της αφαλάτωσης.

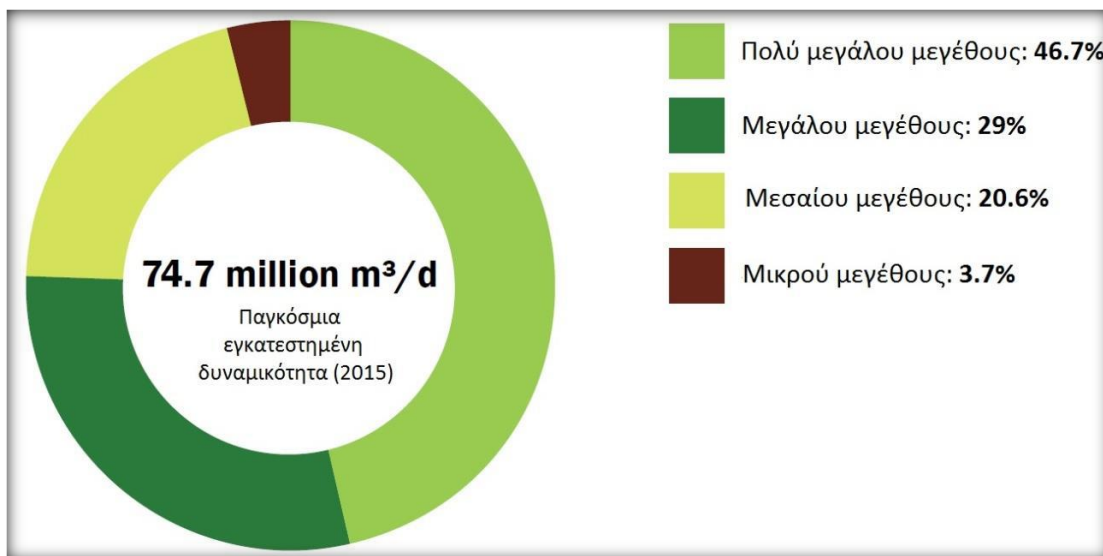
3.2 Ταξινόμηση μεθόδων αφαλάτωσης

3.2.1 Μέγεθος εγκατάστασης

Σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση που προτείνει το Global Water Intelligence, οι μονάδες αφαλάτωσης μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το μέγεθός τους, δηλαδή τη δυναμικότητα τους όπως φαίνεται παρακάτω (Alvarado-Revilla, et al., 2015) (Latteman, 2010):

- ❖ Μικρού μεγέθους: < 1,000m³/ημέρα
- ❖ Μεσαίου μεγέθους: 1,000 – 10,000 m³/ημέρα
- ❖ Μεγάλου μεγέθους: 10,000 – 50,000 m³/ημέρα
- ❖ Πολύ μεγάλου μεγέθους: > 50,000 m³/ημέρα

Στο ακόλουθο διάγραμμα αποτυπώνεται η σύνθεση των μονάδων αφαλάτωσης που έχουν εγκατασταθεί παγκοσμίως σύμφωνα με το μέγεθός τους.



Διάγραμμα 3.2: Εγκατεστημένη δυναμικότητα σε παγκόσμιο επίπεδο – Ανάλυση ανά μέγεθος μονάδων, Πηγή: Alvarado-Revilla, et al., 2015

Στην Ελλάδα, πρέπει να σημειωθεί πως παρατηρούνται μόνο μικρού και μεσαίου μεγέθους μονάδες αφαλάτωσης, με τις μεσαίου μεγέθους να αφορούν σχεδόν αποκλειστικά δημοτικές μονάδες για την παραγωγή πόσιμου νερού. Σε αντίθεση, στα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, το 78.5% των μονάδων είναι πολύ μεγάλου μεγέθους, με τις μικρές μονάδες να αποτελούν μόλις το 0.6% (Alvarado-Revilla, et al., 2015).

3.2.2 Τεχνολογία αφαλάτωσης

Για την αφαλάτωση του νερού έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές. Οι τεχνικές αφαλάτωσης που εφαρμόζονται σε εμπορική κλίμακα μπορούν να διακριθούν ανάλογα με την απαίτηση αλλαγής φάσης του διαλύτη. Έτσι, διακρίνουμε τις ακόλουθες δύο κατηγορίες (Kalogirou, 2005):

- ❖ Τεχνικές αλλαγής φάσης ή θερμικές τεχνικές
- ❖ Τεχνικές μίας φάσης ή τεχνικές μεμβρανών

Οι τεχνολογίες αυτές περιλαμβάνουν τις ακόλουθες τεχνικές :

Τεχνολογίες με μεμβράνες:

- ❖ Αντίστροφη όσμωση (RO)
- ❖ Ηλεκτροδιάλυση (ED)

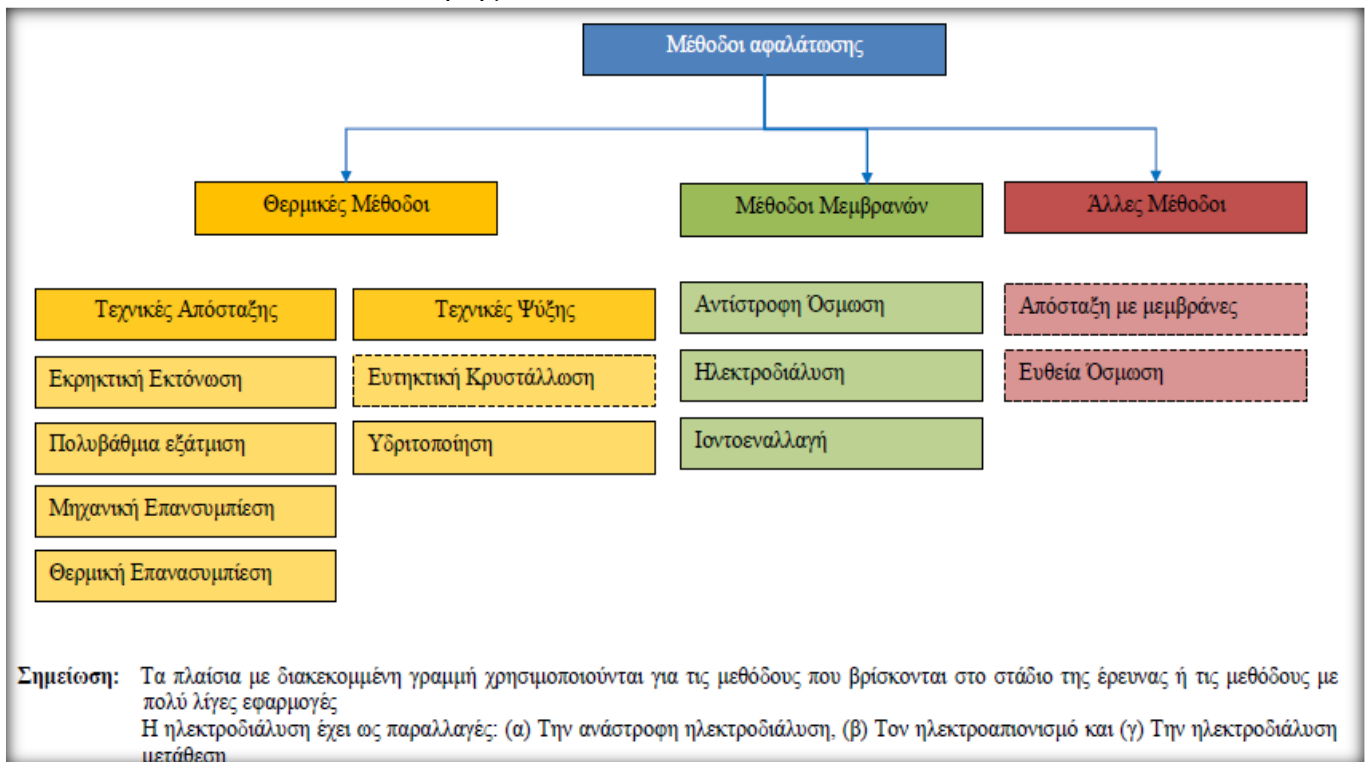
- ❖ Ιοντοεναλλαγή (IX, Ion Exchange)
- ❖ Αναδύμενες τεχνικές μεμβρανών

Θερμικές τεχνικές:

- ❖ Απόσταξη με πολλαπλές βαθμίδες (MED)
- ❖ Απόσταξη με εκτόνωση (MSF)
- ❖ Επανασυμπίεση ατμών (TVC, MVC)
- ❖ Αναδύμενες τεχνικές

Αναδύμενες τεχνικές: στην κατηγορία με τις αναδύμενες τεχνικές περιλαμβάνονται οι ακόλουθες τεχνολογίες:

- ❖ Ευθεία όσμωση (Forward Osmosis, FO)
- ❖ Απόσταξη με μεμβράνες (Membrane Distillation, MD)
- ❖ Αφαλάτωση με ύγρανση – αφύγρανση (Humidification-dehumidification)
- ❖ Τεχνολογική πρόοδος με την αντίστροφη όσμωση
- ❖ Αφαλάτωση με ψύξη (Freeze desalination)
- ❖ Χωρητικός απιονισμός (Capacitive Deionisation, CapDI)/ Χωρητικός απιονισμός με μεμβράνες (Membrane Capacitive Deionisation, MCDI)
- ❖ Άλλες τεχνικές: Dynamic Vapour Recovery (DyVaR), Hittite low-temperature evaporator, Fluidised bed evaporator, Fractional Electrodeionisation (FEDI), Ακτινικός απιονισμός (Radial Deionisation, RDI), Ανάκτηση μετάλλων



Διάγραμμα 3.3: Ταξινόμηση Μεθόδων Αφαλάτωσης

3.2.3 Δύναμη ώθησης διαχωρισμού των αλάτων από το διάλυμα

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης είναι η δύναμη, η οποία ωθεί το φαινόμενο του διαχωρισμού των αλάτων από το νερό (ή αντίστροφα του νερού από τα άλατα) και με τη χρήση της ενέργειας. Μία τέτοια ταξινόμηση δίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3.1: Ταξινόμηση μεθόδων αφαλάτωσης, Πηγή : AQUA-CSP, 2007

Διαχωρισμός	Χρήση Ενέργειας	Διεργασία	Μέθοδος Αφαλάτωσης
Νερού από το διάλυμα	Θερμική	Εξάτμιση	MSF
			MED
			TVC
			SD
		Κρυστάλλωση	Ψύξη
			Gas Hydrate
	Διήθηση/ Εξάτμιση	MD	
Μηχανική	Εξάτμιση	MVC	
	Διήθηση	RO	
Αλάτων από το διάλυμα	Ηλεκτρική	Επιλέκτική διήθηση	ED
	Χημική	Εναλλαγή ιόντων	IX
Διαχωρισμός	Χρήση Ενέργειας	Διεργασία	Μέθοδος Αφαλάτωσης
Νερού από το διάλυμα	Θερμική	Εξάτμιση	MSF
			MED
			TVC
			SD
		Κρυστάλλωση	Ψύξη
			Gas Hydrate
	Διήθηση/ Εξάτμιση	MD	
Μηχανική	Εξάτμιση	MVC	
	Διήθηση	RO	
Αλάτων από το διάλυμα	Ηλεκτρική	Επιλέκτική διήθηση	ED
	Χημική	Εναλλαγή ιόντων	IX

3.3 Τεχνικές Αφαλάτωσης

Ανά τον κόσμο, οι τεχνικές μεμβρανών κυριαρχούν στην αγορά αφαλάτωσης, με τη μέθοδο της RO να έχει ποσοστό 60.0%, η MSF 26.8%, η MED 8.0% και η ED 3.6% (Tree, 2013).

Παρατηρείται ξεκάθαρα ότι η σύνθεση της εγκατεστημένης δυναμικότητας διαφέρει σημαντικά ανά περιοχή. Αυτό φαίνεται μέσα από το παράδειγμα των Ηνωμένων Πολιτειών, όπου το 2003 ήταν καταγεγραμμένες 431 δημοτικές μονάδες αφαλάτωσης με μεμβράνες δυναμικότητας μεγαλύτερης από 100 m³/ημέρα. Οι μονάδες αυτές περιλαμβάνουν 234 μονάδες αφαλάτωσης (RO, NF και ED/EDR) και 197 μονάδες χαμηλής πίεσης (UF και MF) (Mickley M. , 2004). Από την άλλη στην περιοχή της Μέσης Ανατολής και της Νοτίου Αφρικής είναι εγκατεστημένη δυναμικότητα 24.3 εκ. m³/ημέρα.

Συνολικά, η μέθοδος της αντίστροφης ώσμωσης αποτελεί την κυρίαρχη τεχνική αφαλάτωσης για την Αυστραλία (97.5%), τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (85.4%) και τη Μεσόγειο Θάλασσα (82.4%), ενώ στα Εμιράτα χρησιμοποιείται σημαντικά λιγότερο (19.4%). Το αντίθετο συμβαίνει για τη μέθοδο της πολυβάθμιας εκρηκτικής εκτόνωσης (MSF), η οποία κυριαρχεί στα Εμιράτα (68.2%) και χρησιμοποιείται σημαντικά λιγότερο στη Μεσόγειο Θάλασσα (5.7%). Στις ΗΠΑ και στην Αυστραλία, τα ποσοστά αυτά, σύμφωνα με το Global Water Intelligence, είναι μηδενικά (Alvarado-Revilla, et al., 2015).

Ανεξάρτητα από τις ιδιαιτερότητες και τα χαρακτηριστικά κάθε τεχνικής, όλες απαιτούν μία χημική προ-επεξεργασία του νερού τροφοδοσίας. Έτσι, χρησιμοποιούνται χημικά προκειμένου να αποφευχθούν τα ακόλουθα φαινόμενα: (α) επικαθίσεις, (β) αφρισμός, (γ) διάβρωση, (δ) βιολογική ανάπτυξη και (ε) αστοχία (Kalogirou, 2005).

3.3.1 Αφαλάτωση με μεμβράνες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν δύο ομάδες τεχνικών:

- ❖ Τεχνικές για την απομάκρυνση νερού από το διάλυμα/ υγρό απόβλητο
- ❖ Τεχνικές για την απομάκρυνση αλάτων από το διάλυμα/ υγρό απόβλητο

Τεχνικές για την απομάκρυνση νερού

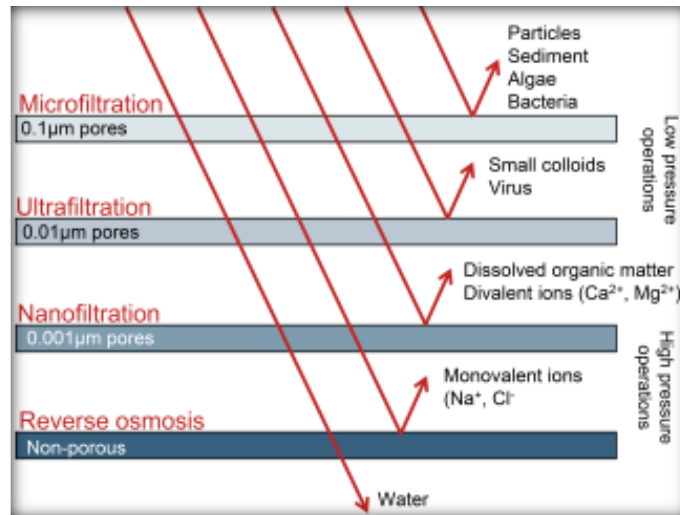
Ανάλογα με το είδος των μεμβρανών, το μέγεθος των πόρων, την ασκούμενη πίεση και το είδος των σωματιδίων που κατακρατούν υπάρχουν και οι αντίστοιχες τεχνικές διήθησης:

- ❖ Μικροδιήθηση (Microfiltration, MF)
- ❖ Υπερδιήθηση (Ultrafiltration, UF),
- ❖ Νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF), και
- ❖ Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis, RO)

Τεχνικές για την απομάκρυνση αλάτων

Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν οι ακόλουθες τεχνικές:

- ❖ Ηλεκτροδιάλυση
- ❖ Ιοντοεναλλαγή



Σχήμα 3.1: Ουσίες και σωματίδια που κατακρατούνται ανά τεχνική αφαλάτωσης με μεμβράνες, Προσαρμοσμένο από National Research Council, 2008

3.3.1.1 Αντίστροφη Ωσμωση (Reverse Osmosis, RO)

Περιγραφή

Ο πρώτος σαφής ορισμός του φαινομένου της ώσμωσης (διέλευση διαλύτη διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης από διάλυμα χαμηλής σε διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης) και του φαινομένου της διάλυσης (διέλευση διαλύτη διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης από διάλυμα υψηλής σε διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης) δόθηκε για πρώτη φορά το 1823 από τον Dutrochet (El-Dessouky & Ettouney, 2002).

Ωστόσο, η ιστορία ανάπτυξης της τεχνολογίας της Αντίστροφης Ωσμωσης (Reverse Osmosis, RO) άρχισε πολύ αργότερα, όταν οι Reid και Breton ανέπτυξαν το 1959, στο Πανεπιστήμιο της Φλόριντα, την πρώτη μεμβράνη από οξική κυτταρίνη (Cellulose Acetate, CA) (Υπουργείο Γεωργίας, Αγροτικής Ανάπτυξης και Περιβάλλοντος Κύπρου, 2007). Τέσσερα χρόνια αργότερα (1963), οι Loieb και Sourirajan, ανέπτυξαν τις πρώτες ασύμμετρες μεμβράνες με απόρριψη ρεύματος υψηλότερης αλατότητας και παραγωγή νερού. Έκτοτε, ακολούθησε εντατική έρευνα στο πεδίο των μεμβρανών με την εγκατάσταση (6,000 gallons/ημέρα ή ~23 m³/ημέρα) στην Coalinga της California το 1965, να αποτελεί την πρώτη εμπορική της εφαρμογή. Σήμερα η Αντίστροφη Ωσμωση (RO) αποτελεί την κυρίαρχη μέθοδο αφαλάτωσης, κατέχοντας 73.7% της δυναμικότητας μονάδων αφαλάτωσης που εγκαταστάθηκε (50εκ. m³/ημέρα) μεταξύ 2004-2014 (Alvarado-Revilla, et al., 2015).

Αρχή Λειτουργίας

Η Αντίστροφη Ώσμωση είναι μία διεργασία κατά την οποία ανακτάται καθαρό νερό από ένα αλατούχο διάλυμα, στο οποίο αυξάνεται η πίεση σε τιμές μεγαλύτερης της οσμωτικής πίεσης. Ειδικότερα, φίλτρα διήθησης κατακρατούν τα ιόντα που εμπεριέχονται στο αλατούχο διάλυμα, επιτρέποντας τη διέλευση μόνο των μορίων του νερού (AQUA-CSP, 2007).

Ωσμωτική πίεση: Η οσμωτική πίεση ενός διαλύματος μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά με τη μέτρηση της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων ως εξής:

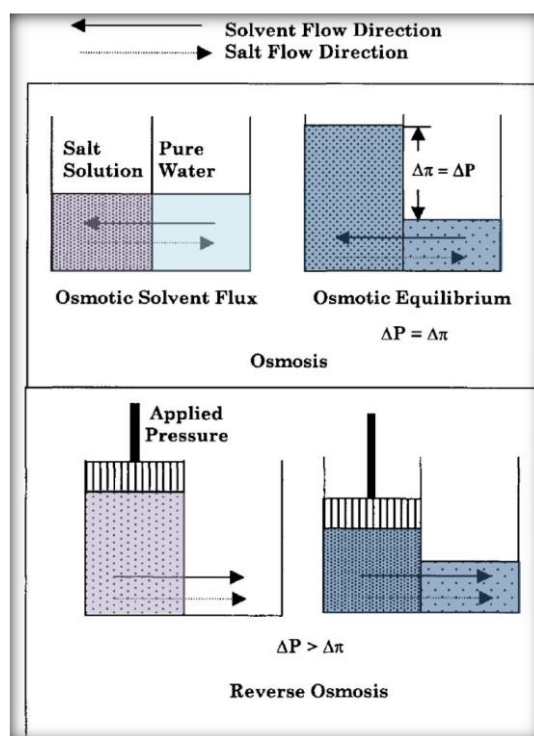
$\Delta\pi = 1.19 \cdot (T + 273) \cdot \Sigma mi$ (1), όπου:

$\Delta\pi$: Ωσμωτική πίεση

T: θερμοκρασία, °C

Σmi : άθροισμα των συγκεντρώσεων των διαλυμένων στερεών

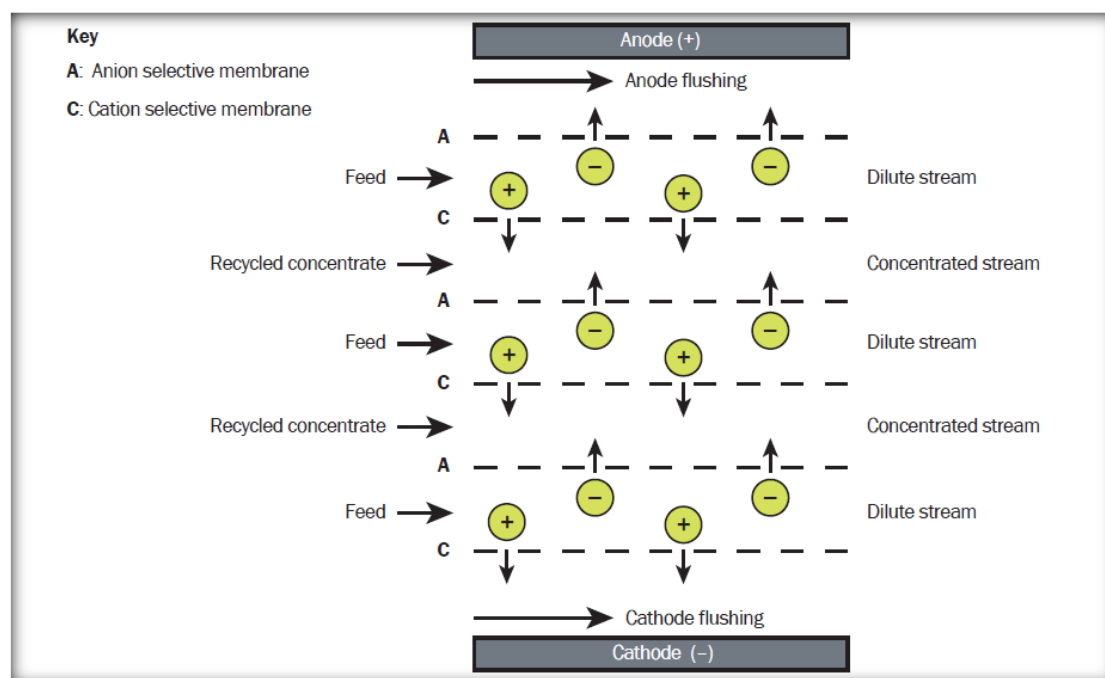
Προσεγγιστικά, για την εκτίμηση της οσμωτικής πίεσης, ως προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο κανόνας ότι 1,000 ppm TDS αντιστοιχούν περίπου σε 0.76 bar οσμωτικής πίεσης. Το ακόλουθο σχήμα αναπαριστά τη διεργασία της Αντίστροφης Ώσμωσης.



Σχήμα 3.2: Φαινόμενο Ώσμωσης και Αντίστροφης Ώσμωσης, Πηγή: El-Dessouky & Ettouney, 2002

3.3.1.2 Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

Η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED) αποτελεί μία μέθοδο αφαλάτωσης, η λειτουργία της οποίας βασίζεται στη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό κυττάρων, τα οποία περιέχονται σε ανιονικές και κατιονικές μεμβράνες. Οι μεμβράνες αυτές χωροθετούνται μεταξύ μία ανόδου και μίας καθόδου. Υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, τα ιόντα που περιέχονται στο νερό επεξεργασίας, μετακινούνται ανάλογα με το φορτίο τους είτε προς την άνοδο (αν είναι αρνητικά φορτισμένα, ανιόντα) είτε προς την κάθοδο (αν είναι θετικά φορτισμένα, κατιόντα) (Kim, 2011). Οι μεμβράνες αυτές δεν επιτρέπουν τη διέλευση των μορίων του νερού. Έτσι, η απομάκρυνση των αλάτων πραγματοποιείται από την κίνηση των ιόντων, χωρίς την κίνηση των μορίων του νερού, διαμέσου των μεμβρανών (Subramani & Jacangelo, 2014). Δεδομένου ότι οι μεμβράνες είναι διαπερατές μόνο από κατιόντα ή ανιόντα, το νερό στα κύτταρα μεταξύ των μεμβρανών εμπλουτίζεται είτε με ανιόντα είτε με κατιόντα. Οι κατιονικές μεμβράνες επιτρέπουν τη διέλευση μόνο των κατιόντων, ενώ αντίστοιχα οι ανιονικές μόνο των ανιόντων (Kim, 2011).



Σχήμα 3.3: Κελί ηλεκτροδιάλυσης, Πηγή: Allen, 2015

Μία σημαντική διαφοροποίηση με την μέθοδο RO, είναι ότι η ED έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί νερό με υψηλότερο ποσοστό αιωρούμενων σωματιδίων. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη μέθοδο ED δεν διέρχεται το νερό διαμέσου των μεμβρανών (SOL-BRINE, 2012).

Η ηλεκτροδιάλυση διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες τεχνικών:

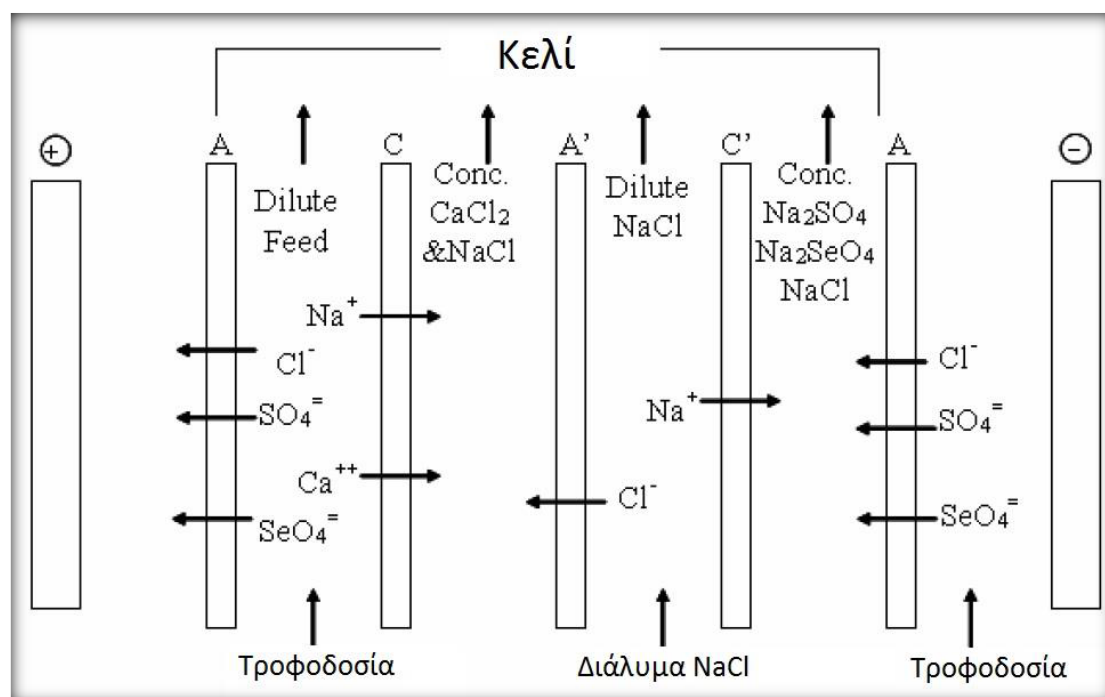
- ❖ Ανάστροφη Ηλεκτροδιάλυση
- ❖ Ηλεκτροδιάλυση Μετάθεση
- ❖ Ηλεκτροαπιονισμός

3.3.1.3 Ανάστροφη Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis Reversal, EDR)

Μία εναλλακτική μέθοδος αναπτύχθηκε για την αντιμετώπιση του προβλήματος αστοχίας. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται Ανάστροφη Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis Reversal, EDR). Κατά τη μέθοδο αυτή, η πολικότητα των μεμβρανών αντιστρέφεται 3-4 φορές την ώρα (Subramani & Jacangelo, 2014). Έτσι, τα κανάλια που περιέχουν καθαρό νερό και συμπυκνωμένη άλμη αντιστρέφονται, ενώ οι επικαθίσεις στις ανιονικές και κατιονικές μεμβράνες σπάζουν και απομακρύνονται (SOL-BRINE, 2012).

3.3.1.4 Ηλεκτροδιάλυση Μετάθεση (Electrodialysis Metathesis, EDM)

Αποτελεί μία αναδύομενη, αναπτυσσόμενη τεχνική, η οποία αποτελεί παραλλαγή της Ηλεκτροδιάλυσης. Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιούνται πέντε μεμβράνες στην ακόλουθη σειρά: A, C, A', C', A, όταν η άνοδος είναι στα αριστερά.



Σχήμα 3.4: Διάταξη μεμβράνης και μεταφορά ιόντων, μέθοδος ηλεκτροδιάλυσης μετάθεσης, Πηγή: Davis & Rayman, 2008

Οι μεμβράνες A' και C' είναι ειδικές, επιλεκτικές μεμβράνες οι οποίες επιτρέπουν τη διέλευση μονοσθενών ιόντων (αντί δισθενών όπως στις συμβατικές μονάδες ED). Συγκεκριμένα, τα κύρια μονοσθενή ιόντα και η αντίστοιχη διαπερατότητα (relative transport) έχουν ως εξής (Davis & Rayman, 2008):

- ❖ Na^+ : 1
- ❖ K^+ : 0.8
- ❖ Cl^- : 1

- ❖ Br⁻: 3.8
- ❖ HCO₃⁻: 0.5

Τα κύρια δισθενή ιόντα και η αντίστοιχη διαπερατότητα (relative transport) έχουν ως εξής (Davis & Rayman, 2008):

- ❖ Mg²⁺: 0.05
- ❖ Ca²⁺: 0.11
- ❖ SO₄²⁻: 0.03

Λόγω της ισχυρής απόρριψης των δισθενών ιόντων, το ρεύμα εξόδου από τη στήλη ηλεκτροδιάλυσης με ολικά διαλυμένα στερεά στα επίπεδα του 20%, έχει πολύ υψηλότερη καθαρότητα σε NaCl σε σύγκριση από την άλμη εξόδου από την μονάδα αντίστροφης ώσμωσης.

3.3.1.5 Ηλεκτροαπιονισμός (Electrodeionization, EDI)

Ο Ηλεκτροαπιονισμός (Electrodeionization, EDI) είναι μία ηλεκτροχημική διεργασία απομάκρυνσης ιόντων. Αποτελεί μία παραλλαγή της ED και εφαρμόζει ρητίνες ιοντοεναλλαγής ενσωματωμένες σε στήλες μεμβρανών. Καλείται επίσης και (α) Συνεχής Ηλεκτροαπιονισμός (Continuous Electrodeionization, CEDI), για να διαχωριστεί από τον χωρητικό απιονισμό (Capacitive Deionization) που είναι μία παρεμφερής διακοπτόμενη διεργασία, και (β) Ηλεκτροδιάλυση πληρωμένης κυψέλης (Filled-cell Electrodialysis), τονίζοντας την ομοιότητα του με τη μέθοδο της ηλεκτροδιάλυσης καθώς επίσης και την υπεροχή του αναφορικά με το μειονέκτημα της ED λόγω του φαινομένου της πόλωσης συγκέντρωσης.

Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, ιονίζει κάποια από τα μόρια του νερού σε κατιόντα υδρογόνου (H⁺) και σε υδροξύλια (OH⁻), τα οποία χρησιμοποιούνται για την αναγέννηση των ρητινών ιοντοεναλλαγής, εξαλείφοντας την ανάγκη χρήσης χημικών πρόσθετων και κατ'επέκταση το κόστος για τη διάθεσή τους. Επίσης, το ηλεκτρικό δυναμικό βοηθάει στην εξάλειψη και πρόληψη αστοχίας λόγω μικροβιακής ανάπτυξης. Για παράδειγμα, στη φαρμακευτική βιομηχανία, η EDI παράγει υπερκάθαρο νερό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως νερό τροφοδοσίας στις μονάδες απόσταξης και στην παραγωγή ενέσιμου νερού (water for injection, WFI). Χρησιμοποιείται συνήθως και ως μετ-επεξεργασία, όπως μετά από δεύτερο πέρασμα RO, με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του νερού. Η μέθοδος αυτή κερδίζει συνεχώς έδαφος ως εναλλακτική της ιοντοεναλλαγής για την παραγωγή υψηλής ποιότητας βιομηχανικού νερού και για την μετ-επεξεργασία του συμπυκνώματος (Alvarado-Revilla, et al., 2015).

Η ED χρησιμοποιείται για την αφαλάτωση επιφανειακού και υφάλμυρου νερού από τη δεκαετία του '50. Σε αντιστοιχία με την Αντίστροφη Ώσμωση, η ενέργεια που

απαιτείται για το διαχωρισμό των ιόντων από το νερό τροφοδοσίας αυξάνει με την αύξησή της συγκέντρωσης σε Ολικά Διαλυμένα Στερεά.

3.3.1.6 Ιοντοεναλλαγή (Ion eXchange, IX)

Η ιοντοεναλλαγή (Ion eXchange, IX) αποτελεί μία διεργασία που βασίζεται σε μεταθετικές χημικές αντιδράσεις ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου στη ρευστή φάση και ενός αδιάλυτου ηλεκτρολύτη που βρίσκεται σε στερεά φάση. Η στερεά φάση μπορεί να είναι συνθετική ρητίνη (resin) ή φυσικό προϊόν όπως ο ζεόλιθος (Ιγγλεζάκης, 2002). Έτσι, είναι δυνατόν να γίνει ανταλλαγή ιόντων που περιέχονται στη στερεά φάση (ρητίνη) με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση, εν προκειμένω τα διαλυμένα ανόργανα άλατα που εμπεριέχονται στο ακατέργαστο νερό. Για παράδειγμα, τα κατιόντα Na^+ του ακατέργαστου νερού μπορούν να αντικατασταθούν με κατιόντα H^+ , ενώ ανιόντα Cl^- μπορούν να αντικατασταθούν με OH^- , οδηγώντας σε πλήρη απιονισμό ενός διαλύματος NaCl .

Οι ρητίνες, ανάλογα με το φορτίο των συστατικών που απομακρύνουν, μπορούν να ταξινομηθούν σε ανιονικές ρητίνες, οι οποίες απομακρύνουν αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ανιόντα), και κατιονικές ρητίνες, οι οποίες απομακρύνουν θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα). Η IX μπορεί να πραγματοποιείται είτε σε χωριστές ιοντοεναλλακτικές στήλες, οι οποίες περιέχουν διαδοχικά ανιονικές και κατιονικές ρητίνες τοποθετημένες σε σειρά, είτε με μεικτή ιοντοεναλλακτική ρητίνη (Mixed-bed resin, MB) (η ανιονική και κατιονική ρητίνη περιέχονται στο ίδιο δοχείο).

Κατά τη λειτουργία, όλο και περισσότερες ουσίες παγιδεύονται στις ρητίνες, με αποτέλεσμα αυτές να χάνουν σταδιακά την αποτελεσματικότητά τους. Όταν επέλθει κορεσμός (exhaustion) η ρητίνη μπορεί να αναγεννηθεί με την προσθήκη κατάλληλων χημικών. Κατά την αναγέννηση, αντιστρέφεται η διαδικασία δέσμευσης απομακρύνοντας τα ιόντα που είχε δεσμεύσει η ρητίνη. Οι απαιτήσεις αναγέννησης της ρητίνης (συχρότητα) εξαρτώνται κυρίως από την ποιότητα του νερού τροφοδοσίας. Έπειτα από έναν ορισμένο αριθμό κύκλων αναγέννησης, η ρητίνη χάνει την ικανότητα ιοντοεναλλαγής και απαιτείται η κατάλληλη διάθεση της ως απόβλητο.

Εφαρμογές

Η μέθοδος IX χρησιμοποιείται στις ακόλουθες εφαρμογές (Allen, et al, 2015):

- ❖ **Αποσκλήρυνση** (softening): Χρησιμοποιούνται όξινες κατιονικές ρητίνες. Ιόντα που προκαλούν σκληρότητα, όπως το ασβέστιο και το μαγνήσιο, αντικαθίστανται από κατιόντα νατρίου.
- ❖ **Απιονισμός** (demineralisation ή deionisation): Απομακρύνονται όλα τα ανεπιθύμητα διαλυμένα ανόργανα στοιχεία (για παράδειγμα μαγνήσιο, νάτριο κ.λπ.). Οι ανεπιθύμητες διαλυμένες ανόργανες ουσίες προσκολλώνται στην ρητίνη, ενώ κατιόντα υδρογόνου και υδροξυλίοντα ελευθερώνονται στο νερό. Το παραγόμενο νερό είναι συγκρίσιμο με το αποσταγμένο νερό. Βασική

εφαρμογή της ιοντοεναλλαγής και γενικότερα των μεθόδων που παράγουν υψηλής ποιότητας νερό (αγωγιμότητας $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$) είναι η τροφοδότηση εγκαταστάσεων παραγωγής ατμού υψηλής πίεσης (Υφαντής, 2011).

- ❖ **Απαλκαλίωση:** Απομακρύνονται διαλυμένα στερεά υψηλής αλκαλικότητας όπως δισανθρακικά, ανθρακικά και θειικά ιόντα, τα οποία αντικαθίστανται με ιόντα χλωρίου.
- ❖ **Επιλεκτική απομάκρυνση ιόντων:** Υπάρχουν ειδικές επιλεκτικές ρητίνες για την στοχευμένη απομάκρυνση ιόντων όπως βορίου και σεληνίου.

3.3.2 Θερμική Αφαλάτωση

Στη θερμική αφαλάτωση, ο διαχωρισμός των αλάτων από το θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό πραγματοποιείται μέσω απόσταξης. Κατά τη διεργασία αυτή, το νερό ατμοποιείται και έτσι απομακρύνεται από το αλατούχο διάλυμα. Έπειτα ανακτάται ως καθαρό (κατά κανόνα απιονισμένο) νερό με τη συμπύκνωση του σε επόμενο στάδιο. Η θερμική αφαλάτωση χρησιμοποιείται κυρίως στις χώρες του Περσικού Κόλπου (GCC), όπως επίσης και στα νησιά της Καραϊβικής. Οι διεργασίες αυτές λειτουργούν σύμφωνα με την αρχή μείωσης της πίεσης εντός της εγκατάστασης προκειμένου να επιτευχθεί ατμοποίηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, χωρίς την πρόσδοση επιπλέον θερμότητας (Kim, 2011).

Η ομάδα των θερμικών αφαλατώσεων περιλαμβάνει τις ακόλουθες μεθόδους:

(α) Απόσταξη με πολλαπλές βαθμίδες (Multiple Effect Distillation, MED)

(β) Απόσταξη με εκτόνωση (Multi-stage Flash Distillation, MSF)

(γ) Επανασυμπίεση Ατμών

- ❖ Μηχανική Επανασυμπίεση Ατμών (Mechanical Vapor Compression, MVC)
- ❖ Θερμική Επανασυμπίεση Ατμών (Multiple Effect Distillation-Thermal Vapor Compression, MED-TVC)

(δ) Συμπυκνωτής άλμης (Brine Concentrator, BC)

(ε) Αναδύμενες τεχνικές: Αυτές περιλαμβάνουν τις ακόλουθες:

- ❖ Ευτηκτική κρυστάλλωση
- ❖ Άλλες: Dynamic Vapour Recovery (DyVaR), Hittite low-temperature evaporator, Fluidised bed evaporator, Fractional Electrodeionisation (FEDI), Radial Deionisation (RDI), Ανάκτηση Μετάλλων

3.3.2.1 Απόσταξη με πολλαπλές βαθμίδες (Multiple-Effect Distillation, MED)

Η απόσταξη με πολλαπλές βαθμίδες ή πολυβάθμια απόσταξη (Multiple-Effect Distillation, MED) αποτελεί την πρώτη μονάδα αφαλάτωσης σε παγκόσμια κλίμακα.

Η μονάδα αυτή εγκαταστάθηκε στο Curaçao των Ολλανδικών Αντιλλών το 1928 με δυναμικότητα 60 m³ /ημέρα (Ophir & Manor, 1987). Περαιτέρω εμπορική αξιοποίηση της θερμικής αφαλάτωσης πραγματοποιήθηκε αρκετά αργότερα, γύρω στο 1950, αξιοποιώντας την πρόοδο των βιομηχανικών αποστακτήρων (όπως για παράδειγμα στη βιομηχανία ζάχαρης) και για την αφαλάτωση νερού στα πλοία που κατασκευάστηκαν κατά τον Παγκόσμιο Πόλεμο.

Αρχή Λειτουργίας

Αποτελείται από έναν αριθμό πανομοιότυπων μονάδων που καλούνται βαθμίδες (effects). Το νερό τροφοδοσίας διανέμεται στην επιφάνεια των εναλλακτών των βαθμίδων, σε μορφή λεπτού φιλμ με στόχο τη βελτίωση των συνθηκών ατμοποίησης. Η θερμότητα για τον εναλλάκτη της πρώτης βαθμίδας προσφέρεται από εξωτερική πηγή (π.χ. από ατμοπαραγωγό). Η θερμότητα κάθε επόμενου εναλλάκτη (σε επόμενη βαθμίδα) προσφέρεται από την λανθάνουσα θερμότητας κατά τη συμπύκνωση του ατμού που παράγεται στην προηγούμενη βαθμίδα της μονάδας MED. Για το λόγο αυτό, επιβάλλεται κάθε βαθμίδα να έχει χαμηλότερη πίεση λειτουργίας απ'ότι η προηγούμενη. Η διεργασία επαναλαμβάνεται μέχρι το πολύ 16 βαθμίδες. Ο ατμός που παράγεται στην τελευταία βαθμίδα συμπυκνώνεται σε χωριστό εναλλάκτη, ο οποίος ονομάζεται τελικός συμπυκνωτής. Ο συμπυκνωτής αυτός χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του νερού τροφοδοσίας (AQUA-CSP, 2007). Στο Σχήμα 3.5 δίνεται μία σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας MED με τρεις βαθμίδες.

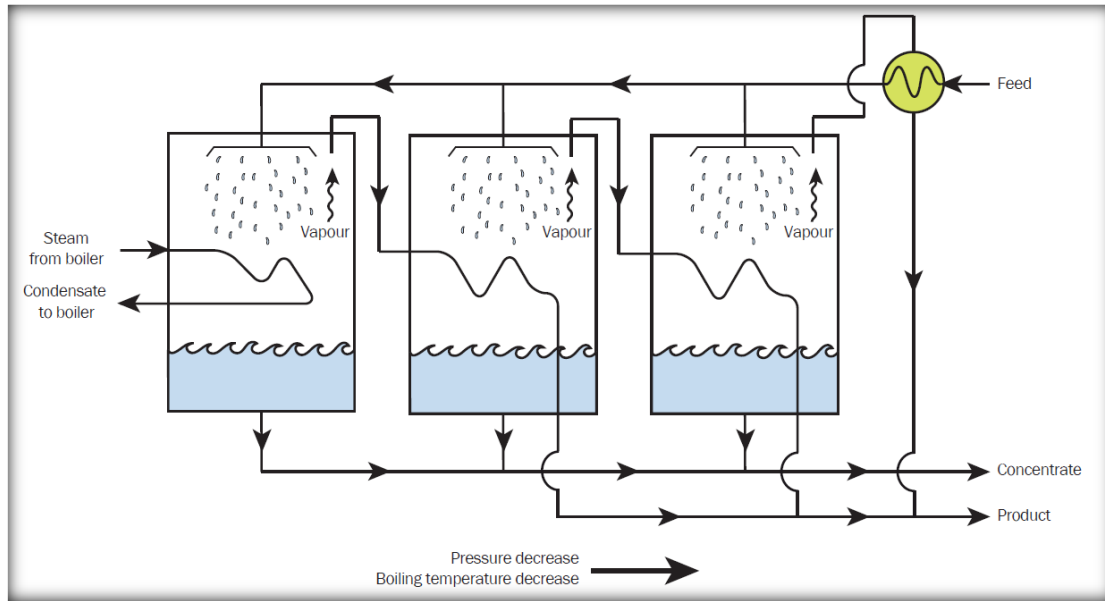
Η MED ταξινομείται ανάλογα με τη σχετική φορά του ρεύματος άλμης και του ρεύματος του ατμού, στις ακόλουθες κατηγορίες (Druetta, Aguirre, & Mussati, 2013):

- ❖ εμπρόσθια τροφοδοσία (forward feed)
- ❖ παράλληλη τροφοδοσία (parallel feed)
- ❖ αναμεμειγμένη τροφοδοσία (mixed feed)
- ❖ οπίσθια τροφοδοσία (backward feed)

Επίσης, ανάλογα με την διάταξη των σωλήνων ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες, (AQUA-CSP, 2007):

- ❖ Εξατμιστήρες μακρών σωλήνων (Long-Tube-Vertical Evaporators, LTV)
- ❖ Εξατμιστήρες κατακόρυφων σωλήνων με αναρριχόμενο υμένα (Vertical Tube-climbing film Evaporator, VTE)
- ❖ Εξατμιστήρες κατακόρυφων σωλήνων με κατερχόμενο υμένα (Vertical Tube-falling film Evaporator, VTE)
- ❖ Εξατμιστήρες με βυθισμένους σωλήνες (Submerged-Tube falling film Evaporator, STE)
- ❖ Εξατμιστήρες με οριζόντιους σωλήνες (Horizontal Tube Evaporator, HTME)

❖ Εξατμιστήρες πολλαπλών βαθμίδων χαμηλής θερμοκρασίας (Multiple Effect Evaporators, ME)



Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας MED, Πηγή: Alvarado-Revilla, et al., 2015

3.3.2.2 Πολυβάθμια απόσταξη με εκτόνωση (Multi-Stage Flash Distillation, MSF)

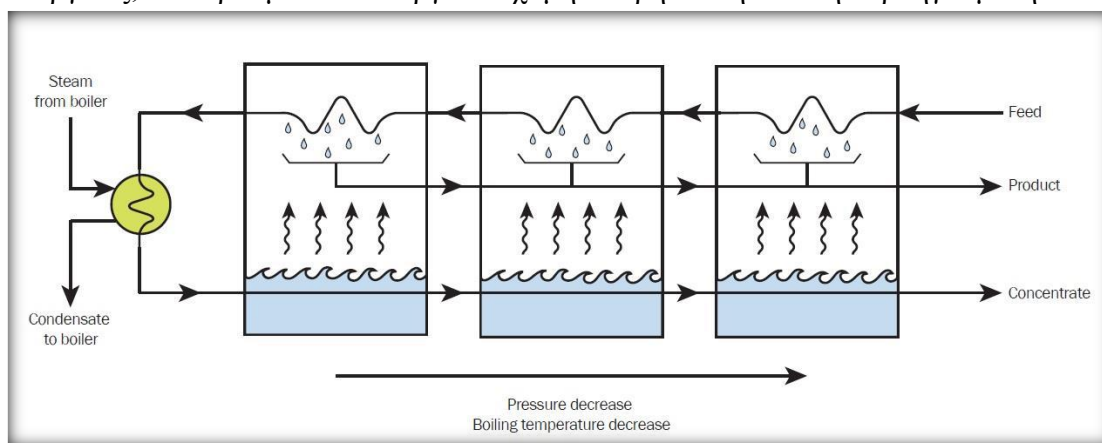
Η πρώτη μονάδα MSF κατασκευάστηκε το 1960 και εγκαταστάθηκε στο Kuwait (Curcio, 2006). Η Απόσταξη με Εκτόνωση (Multi-Stage Flash Distillation, MSF) μαζί με την Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis, RO) αποτελούν τις πιο εμπορικές μεθόδους αφαλάτωσης, με τη μέθοδο RO να κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς. Η εικόνα της αγοράς παρουσιάζει βέβαια ανομοιομορφία γεωγραφικά, καθώς για παράδειγμα στα Ηνωμένα Εμιράτα, η μέθοδος MSF κατέχει κυρίαρχη θέση στην αγορά αφαλάτωσης (SOL-BRINE, 2012).

Η μέθοδος MSF αποτελεί μία αξιόπιστη και ώριμη τεχνολογία. Η σχετικά απλή λειτουργία έχει επιδειχθεί σε εγκαταστάσεις με ολοένα και μεγαλύτερη δυναμικότητα, κυρίως στην περιοχή του Αραβικού Κόλπου. Οι βελτιώσεις στα υλικά για την αντιμετώπιση της διάβρωσης, καθώς και οι ανάγκες για αυξημένα μεγέθη δυναμικότητας, διατηρούν την παρουσία της τεχνολογίας αυτής σε συγκεκριμένα τμήματα της αγοράς αφαλάτωσης (Alvarado-Revilla, et al., 2015).

Αρχή Λειτουργίας

Στο λεγόμενο θερμαντήρα άλμης, το εισερχόμενο ρεύμα νερού θερμαίνεται ως την υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (top brine temperature) με ανάκτηση θερμότητας από τη συμπύκνωση του ατμού. Αυτός ο ατμός μπορεί να προέρχεται από απομάστευση αμοστροβίλου ή από άλλη πηγή.

Το προθερμασμένο νερό εισέρχεται στην πρώτη βαθμίδα (stage) όπου η πίεση είναι χαμηλότερη. Η ιδιαιτερότητα στη λειτουργία της μεθόδου έγκειται στον τρόπο με τον οποίο ατμοποιείται το νερό, με το λεγόμενο φαινόμενο "flashing". Κατά το φαινόμενο αυτό, το νερό υψηλής θερμοκρασίας εισάγεται "βίαια" σε δοχείο χαμηλότερης πίεσης, με αποτέλεσμα να βράζει απότομα και σχεδόν να "εκρήγνυται" σε μορφή ατμού. Μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας του νερού μετατρέπεται σε ατμό, ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης του δοχείου. Έτσι, εξατμίζεται τόση ποσότητα νερού, ώστε ψύχεται η μάζα του νερού στο σημείο ισορροπίας του σημείου βρασμού (AQUA-CSP, 2007). Ο ατμός που παράγεται με flashing, συμπυκνώνεται στον εναλλάκτη της επόμενης βαθμίδας. Οι εναλλάκτες τοποθετούνται στο επάνω μέρος της βαθμίδας και δίνουν τη θερμότητά τους, προθερμαίνοντας το νερό (εξωτερικός εναλλάκτης) που κατευθύνεται προς το θερμαντήρα άλμης. Η διεργασία αυτή επαναλαμβάνεται από 4 έως και 40 βαθμίδες (Curcio, 2006), με τη συνήθη διάταξη να φτάνει έως τις 20 βαθμίδες (AQUA-CSP, 2007). Προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η ανάκτηση νερού και ενέργειας, κάθε βαθμίδα λειτουργεί σε χαμηλότερη πίεση από την προηγούμενη.



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου MSF, Πηγή: (Alvarado-Revilla, et al., 2015)

Οι βιομηχανικές μονάδες MSF περιλαμβάνουν δύο είδη διατάξεων:

- ❖ Τη διάταξη απλής ροής (Multi-Stage Flash – Once Through, **MSF-OT**),
- ❖ Τη διάταξη επανακυκλοφορίας της άλμης (Multi-Stage Flash – Brine Recirculation, **MSF-BR**),

Σήμερα, οι περισσότερες εν λειτουργία μονάδες MSF χρησιμοποιούν επανακυκλοφορία της άλμης. Η μέθοδος MSF-BR οδηγεί σε υψηλότερο λόγο ανάκτησης, σε χαμηλότερη χρήση χημικών και σε καλύτερο έλεγχο της διεργασίας. Ωστόσο, η MSF-BR έχει μεγαλύτερες ανάγκες άντλησης, άρα και υψηλή ηλεκτρική κατανάλωση.

Οι μονάδες ταξινομούνται επίσης ανάλογα με τη διάταξη του εναλλάκτη ως ακολούθως (El-Dessouky & Ettouney, 2002):

- ❖ Διάταξη επιμηκούς σωλήνα (Long Tube Configuration)
- ❖ Διάταξη διασταυρωμένου σωλήνα (Cross Tube Configuration)

3.3.2.3 Επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC)

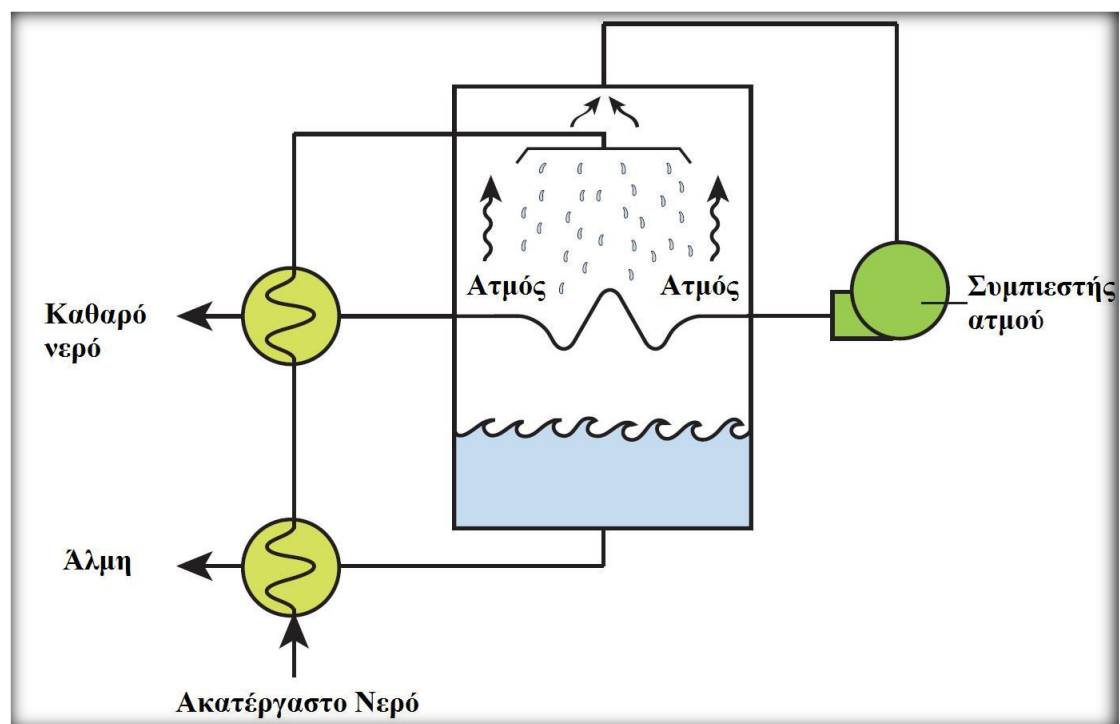
Η επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC) διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- ❖ Μηχανική Επανασυμπίεση Ατμών (Mechanical Vapor Compression, MVC)
- ❖ Θερμική Επανασυμπίεση Ατμών (Thermal Vapor Compression, TVC)

Μηχανική Επανασυμπίεση Ατμών (Mechanical Vapor Compression, MVC)

Η μονοβάθμια αφαλάτωση με μηχανική επανασυμπίεση των ατμών είναι η πιο συνήθης μέθοδος θερμικής αφαλάτωσης με μία βαθμίδα. Ο αρχικός σχεδιασμός συστημάτων MVC δεν επέτρεπε δυναμικότητα μεγαλύτερη των 500m³/ημέρα. Οι βελτιώσεις στο σχεδιασμό των συμπιεστών αύξησαν το όριο της δυναμικότητας σε 1,000m³/ημέρα και σήμερα το όριο αυτό έχει φθάσει τα 5,000m³/ημέρα.

Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα εφαρμόσιμη για εγκαταστάσεις μικρού έως και μεσαίου μεγέθους. Τα συστήματα αυτά μπορεί να είναι έως και τριών βαθμίδων, αν και η συνήθης περίπτωση είναι να έχουν μόνο μία βαθμίδα (AQUA-CSP, 2007).



Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου MVC, Πηγή: Alvarado-Revilla, et al., 2015

Θερμική Επανασυμπίεση Ατμών (Thermal Vapor Compression, TVC)

Η TVC αποτελείται από έναν θερμικό συμπιεστή, ο οποίος προστίθεται στην τελευταία βαθμίδα συστήματος MED έτσι ώστε να αυξήσει την συνολική απόδοση. Ο ατμός που παράγεται στην τελευταία βαθμίδα, επανασυμπιέζεται σε θερμικό συμπιεστή και χρησιμοποιείται για πρόσδοση θερμότητας στην 1η βαθμίδα. Ο θερμικός συμπιεστής

απαιτεί τη χρήση ατμού υψηλότερων θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών (motive steam), ο οποίος απομαστεύεται από κύκλο Rankine, ή από ατμό που χρησιμοποιείται στην παραγωγική γραμμή βιομηχανίας.

3.3.2.4 Συμπυκνωτής άλμης (Brine Concentrator, BC)

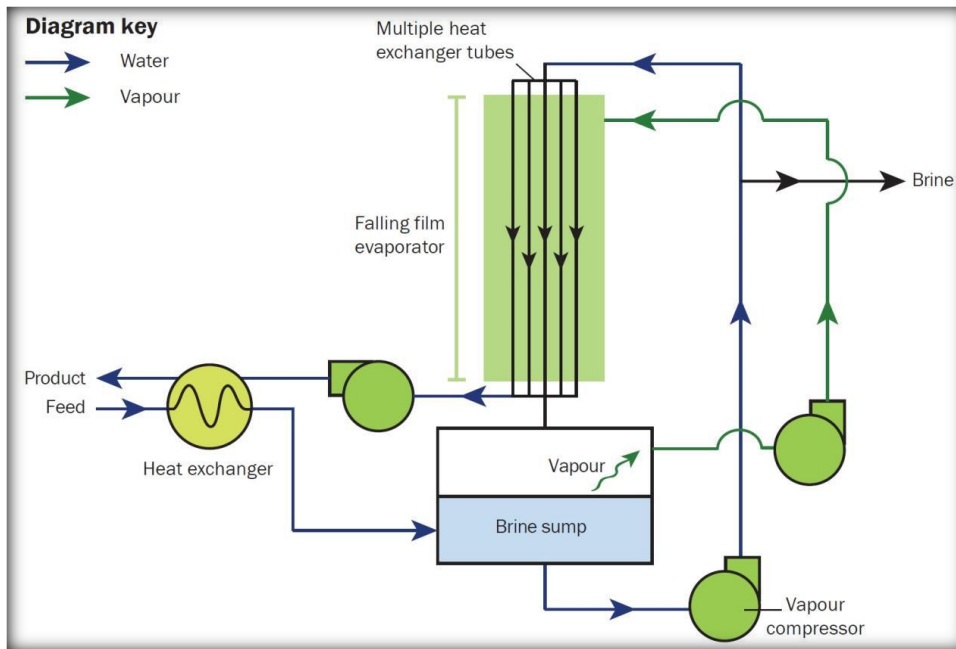
Η τεχνική της συμπύκνωσης άλμης μπορεί να ταξινομηθεί στις ακόλουθες δύο ευρείες κατηγορίες:

- ❖ Εξατμιστήρες κατακόρυφων σωλήνων με ροή υγρού υμένα (Vertical Tube-falling film Evaporator, VTFF)

- ❖ Εξατμιστήρες εξαναγκασμένης κυκλοφορίας

Αρχή Λειτουργίας

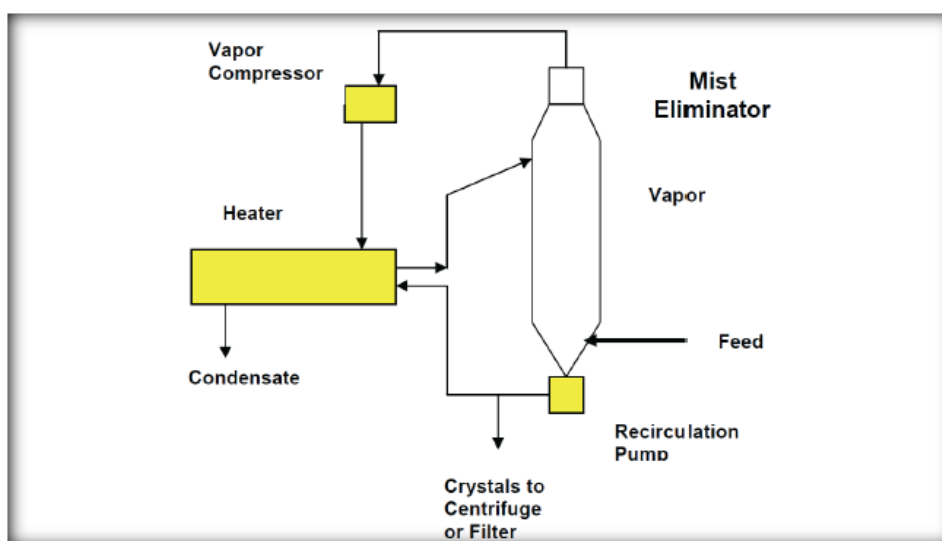
Στην τεχνική VTFF, η άλμη αντλείται στην κορυφή ενός εναλλάκτη κατακόρυφων σωλήνων και ρέει κατακόρυφα εσωτερικά των σωλήνων, σε ροή υμένα (φιλμ). Η άλμη απορροφά θερμότητα από τον ατμό που συμπυκνώνεται στο εξωτερικό των σωλήνων. Τμήμα από την μάζα της άλμης μετατρέπεται σε ατμό και η υπολειπόμενη άλμη συμπυκνώνεται περαιτέρω. Ο ατμός και η άλμη διαχωρίζονται κατόπιν σε έναν ειδικό θάλαμο διαχωρισμού. Ο ατμός επανασυμπιέζεται με τη χρήση ενός μηχανικού συμπιεστή και επαναχρησιμοποιείται. Για την αποφυγή καθαλατώσεων, συχνά χρησιμοποιείται η τεχνική εμβολιασμού με κρυστάλλους (seeding), κατά την οποία διατηρείται σταθερή η παρουσία κρυστάλλων θειικού ασβεστίου στο ρεύμα επανακυκλοφορίας. Οι κρύσταλλοι αυτοί λειτουργούν ως επιλεκτικό σημείο πυρηνογένεσης, έτσι ώστε να μη σχηματίζονται καθαλατώσεις στην επιφάνεια του εναλλάκτη. Κατά τη λειτουργία του εξατμιστήρα και καθώς η συγκέντρωση των στερεών αυξάνει, ένα μικρό υπολειμματικό ρεύμα (blowdown) απομακρύνεται τακτικά για περαιτέρω συγκέντρωση ή τελική διάθεση.



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής BC, Πηγή : Mickley M.C., 2001

Στην τεχνική εξαναγκασμένης κυκλοφορίας, η προθερμασμένη άλμη οδηγείται μέσω αντλίας σε δοχείο χαμηλότερης πίεσης, με αποτέλεσμα να βράζει απότομα και σχεδόν να "εκρήγνυται" σε μορφή ατμού. Η παροχή ανακυκλοφορίας είναι μεγάλη έτσι ώστε να αποφευχθεί κρυστάλλωση εντός του εξατμιστήρα.

Οι BC απαιτούν σημαντικά ποσά ενέργειας και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές όπου δεν επιτρέπεται η διάθεση της άλμης και έτσι απαιτείται εφαρμογή συστημάτων ZLD (Zero Liquid Discharge). Με τα συστήματα αυτά, ανακτάται νερό υψηλών προδιαγραφών, αλλά δημιουργείται και ένα στερεό υπόλειμμα το οποίο χρήζει διάθεσης ως απόβλητο.



Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλωτήρα εξαναγκασμένης ροής, Πηγή : Mickley M.C., 2001

3.3.2.5 Ευτηκτική κρυστάλλωση (Eutectic Freeze Crystallization, EFC)

Η Ευτηκτική Κρυστάλλωση (Eutectic Freeze Crystallization, EFC) είναι μία διεργασία γνωστή από το 1973 (CRYSTALLEXtm) (Stepakoff, Siegelman, Johnson, & Gibson, 1974). Παρόλο αυτά, το επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας είναι ιδιαίτερα χαμηλό και οι εμπορικές εφαρμογές της τεχνολογίας είναι ελάχιστες, λόγω των σημαντικών λειτουργικών κυρίως προβλημάτων.

Αρχή Λειτουργίας

Το υγρό απόβλητο που τροφοδοτείται στον ευτηκτικό κρυσταλλωτήρα ψύχεται μέχρι την ευτηκτική θερμοκρασία του διαλύματος. Στη θερμοκρασία αυτή το νερό και το αλάτι κρυσταλλώνουν ταυτόχρονα. Για το διαχωρισμό των δύο στερεών συνήθως εφαρμόζονται τεχνικές διαφοράς πυκνότητας (π.χ. βαρύτητα) ή μηχανικός διαχωρισμός (π.χ. φυγοκεντρισμός).

Επίσης χαρακτηρίζεται από:

- ❖ Χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις: Η ενέργεια που απαιτείται για την τήξη του πάγου είναι 6.01 kJ/mol, δηλαδή περίπου 6 φορές λιγότερη σε σύγκριση με την εξάτμιση του νερού που είναι 40.65 kJ/mol.
- ❖ Ανάκτηση προϊόντων με υψηλή καθαρότητα: οι Randall, Nathoo, & Lewis (2011) αναφέρουν ότι με τη χρήση της τεχνικής EFC επετεύχθει 99.9% ανάκτηση νερού και ανάκτηση θεικού ασβέστιου (98% καθαρότητα) και θεικό νάτριο (96.4% καθαρότητα)
- ❖ Η τεχνολογία έχει επιδειχθεί σε μικρή κλίμακα και έχει ως εκ τούτου χαμηλό επίπεδο τεχνολογικής ωριμότητας
- ❖ Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής περιορίζεται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με απλή χημική σύνθεση
- ❖ Το κόστος της τεχνολογίας είναι υψηλό και σχεδόν διπλάσιο από έναν εξατμιστήρα ίδιας δυναμικότητας

4 Άλμη : Χαρακτηριστικά και Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις

4.1 Κατηγορίες νερού

Τα φυσικά νερά, ανάλογα με την προέλευση τους περιέχουν διαφορετικές ποσότητες και είδη διαλυμένων αλάτων. Ένας τρόπος ταξινόμησης των φυσικών νερών είναι ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ολικά διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids, TDS) ως ακολούθως (Alvarado-Revilla, et al., 2015):

- ❖ Πόσιμο νερό (δίκτυο ύδρευσης): <500 ppm
- ❖ Επιφανειακό νερό: 500 ppm – 3,000 ppm
- ❖ Υφάλμυρο: 1,000 – 5,000 ppm

- ❖ Έντονα υφάλμυρο: 5,000 -15,000 ppm
- ❖ Υφάλμυρο νερό υψηλής αλατότητας: 15,000 – 30,000 ppm
- ❖ Θαλασσινό νερό: 30,000 – 40,000 ppm
- ❖ Άλμη: 40,000 – 300,000 ppm

Για τη μέτρηση των TDS πρέπει να εφαρμόζονται μέθοδοι που ακολουθούν διεθνώς αποδεκτά πρότυπα όπως ISO, DIN, MIL, ASTM. Είναι σημαντικό να τονιστεί πως η μέτρηση των TDS δεν είναι ικανή από μόνη της να χαρακτηρίσει ένα νερό ως πόσιμο ή κατάλληλο για συγκεκριμένη χρήση. Κάθε χρήση απαιτεί συγκεκριμένες προδιαγραφές και παραμέτρους ποιότητας. Επισημαίνεται πως όλες οι μέθοδοι αφαλατώσεις απαιτούν τη χρήση χημικών για την επίτευξη των απαιτούμενων προδιαγραφών του τελικού προϊόντος (Kalogirou, 2005).

Πόσιμο νερό: Το νερό αυτό αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία και ως νερό του δικτύου ύδρευσης. Η χρήση για πόσιμο νερό είναι μία από τις χρήσεις που περιγράφεται εκτενώς και στη βιβλιογραφία αλλά και στη νομοθεσία, δεδομένου ότι συνδέεται με την ανθρώπινη υγεία. Σε Ευρωπαϊκό Επίπεδο η κείμενη νομοθεσία είναι η Οδηγία για το Πόσιμο Νερό (Οδηγία 2000/60 EC) και στην Ελλάδα η Υπουργική Απόφαση Α5/288/23-1-1986 (ΦΕΚ892/τ.β./11-7-01).

Επιφανειακό νερό: Στην κατηγορία αυτή εμπίπτει και το ελαφρά υφάλμυρο νερό, το οποίο μπορεί να είναι πόσιμο σύμφωνα με τις σχετικές οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (80/778/15-7-80 και 98/93/EC/3-11-98) και την σχετική ελληνική νομοθεσία (Υπ. Απ. Α5/288/23-1-1986 και ΦΕΚ892/τ.β./11-7-01), με αγωγιμότητα < 2.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στους 20 °C.

Υφάλμυρο: Μη πόσιμο και συνήθως ακατάλληλο για καλλιέργειες ακόμα και για βιομηχανική χρήση.

Έντονα υφάλμυρο: Απαιτείται αφαλάτωση του νερού αυτού για την μετέπειτα χρήση του.

Θαλασσινό νερό: Το θαλασσινό νερό είναι ένα πολύπλοκο διάλυμα που περιέχει, έστω και σε ίχνη, όλα τα στοιχεία που συναντώνται στη γη (Geertman, 2000). Το διάλυμα μπορεί να περιγραφεί ωστόσο ικανοποιητικά από έξι στοιχεία, καθώς αυτά συνιστούν το 99% όλων των διαλυμένων ουσιών. Τα στοιχεία αυτά είναι το χλώριο (Cl^-), το νάτριο (Na^+), τα θειικά (SO_4^{2-}), το μαγνήσιο (Mg^{2+}), το ασβέστιο (Ca^{2+}) και το κάλιο (K^+).

Στο υπόλοιπο 1% περιλαμβάνονται τα δισανθρακικά, τα βρωμίδια, το βορικό οξύ, το στρόντιο, το φθόριο και άλλα χημικά στοιχεία.

Ο William Dittmar, το 1876, διατύπωσε τον κανόνα των σταθερών αναλογιών, σύμφωνα με τον οποίο η χημική σύσταση του θαλασσινού νερού παραμένει ίδια,

ανεξάρτητα από τη συνολική ποσότητα των αλάτων που είναι διαλυμένη στο θαλασσίνο νερό. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υψηλή παγκόσμια ωκεάνια κυκλοφορία που προωθεί το φαινόμενο της ανάμειξης, ώστε η ταχύτητα ανάμειξης να υπερβαίνει κατά πολύ την ταχύτητα με την οποία προστίθενται ή απομακρύνονται τοπικά τα κυριότερα στοιχεία από το θαλασσίνο νερό.

Τα ιόντα στο θαλασσίνο νερό προέρχονται από :

- ❖ τους ποταμούς: το νερό των ποταμών περιέχει διαλυμένα στοιχεία από τη χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων, και
- ❖ την ηφαιστειακή δραστηριότητα (υποθαλάσσια και επιφανειακή)

Άλμη: Η άλμη αποτελεί το απόβλητο της διεργασίας της αφαλάτωσης του θαλασσινού νερού ή μιας βιομηχανικής δραστηριότητας. Η συγκέντρωσή της, τόσο ως προς τα διάφορα άλατα (40,000 – 300,000 ppm), 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.

4.2 Ταξινόμηση άλμης

Η άλμη μπορεί να ταξινομηθεί ως ακολούθως (WssTP, 2012):

- ❖ Παρουσία ενός αλάτος: χλωριούχα, θειικά, νιτρώδη, φθοριούχα, αμμονιούχα, φωσφορικά διαλύματα
- ❖ Παρουσία περισσότερων αλάτων: χλωριούχο ασβέστιο/χλωριούχο νάτριο, θειικό νάτριο, φωσφορικό νάτριο
- ❖ Παρουσία των ανωτέρω καθώς επίσης και οργανικό ρυπαντικό φορτίο (Χημικός Απαιτούμενο Οξυγόνο, *BOD*)
- ❖ Παρουσία των ανωτέρω καθώς επίσης και βαρέων μετάλλων

Η άλμη μπορεί να περιέχει επίσης καθαλατώσεις, ρυπαντές (τόσο οργανικούς όσο και ανόργανους, οι οποίοι ενδέχεται να είναι και τοξικοί όπως π.χ. διοξίνες), οργανικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα, μη βιοδιασπώμενη οργανική ύλη και αντικαθαλατωτικά.

4.3 Άλμη από μονάδες αφαλάτωσης

Η παραγωγή πόσιμου νερού από υφάλμυρο ή θαλασσινό νερό δεν είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο. Ωστόσο, σε κάποιες χώρες, κυρίως στη Μεσόγειο είναι μία ταχέως αναπτυσσόμενη αγορά. Η κύρια τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η Αντίστροφη Ώσμωση. Η παραγωγή του νερού κυρίως πραγματοποιείται σε παράκτιες περιοχές και η άλμη διατίθεται στη θάλασσα. Η τυπική σύσταση του υπολείμματος που προκύπτει από τις μονάδες παραγωγής πόσιμου νερού δίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4.1 : Χημική σύσταση άλμης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία

Παράμετρος	Συγκέντρωση		
	Macedonio et al., 2013	Ibanez et al., 2013	Ahmed et al., 2000
Ανιόντα			
Cl ⁻	45,500	38,886.5	31,905
SO ₄ ²⁻	6,507	5,315.9	4,800
HCO ₃ ⁻	306	173.4	149.5
CO ₃ ²⁻	-	154.8	-
Κατιόντα			
Na ⁺	25,505	21,921.9	18,293
Mg ²⁺	3,101	2,479.2	2,096
Ca ²⁺	1,000	790.78	631
K ⁺	-	742.9	-
Sr ²⁺	26	-	-

Το υπόλειμμα αυτό αποτελεί μεγάλη πρόκληση ως προς τη διαχείρισή του τόσο λόγω του υδραυλικού του φορτίου, όσο και λόγω της πολυπλοκότητάς του. Αναφορικά με το υδραυλικό φορτίο, η ποσότητα του υγρού υπολείμματος (άλμη) που παράγεται εξαρτάται κυρίως από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της μονάδας αφαλάτωσης (λόγος ανάκτησης) και την ποιότητα του νερού τροφοδοσίας. Οι δύο αυτές παράμετροι αλληλοσυνδέονται, αφού η ποιότητα του νερού τροφοδοσίας επηρεάζει το λόγο ανάκτησης νερού και κατ'επέκταση την απόρριψη της άλμης. Πιο συγκεκριμένα, όσο περισσότερο αλμυρό είναι το νερό τροφοδοσίας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα της παραγόμενης άλμης. Για παράδειγμα, αν για νερό τροφοδοσίας χρησιμοποιείται θαλασσινό νερό, η ποσότητα της παραγόμενης άλμης είναι περίπου διπλάσια της ποσότητας του παραγόμενου νερού.

4.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μονάδων αφαλάτωσης εντοπίζονται σε όλα τα στάδια της διεργασίας της αφαλάτωσης (Latteman, 2010) (Darwish, Hassabou, & Shomar, 2013):

- ❖ Τροφοδοσία
- ❖ Προ-επεξεργασία
- ❖ Αφαλάτωση
- ❖ Διάθεση άλμης
- ❖ Καθαρισμός μεμβρανών (αντίστροφη ώσμωση)

Τροφοδοσία

Οι αντλίες αναρρόφησης διοχετεύουν μεγάλους όγκους θαλασσινού νερού. Η πρόσκρουση (impingement) ορίζεται ως η παγίδευση ψαριών στις σχάρες του συστήματος αναρρόφησης, με αποτέλεσμα τον τραυματισμό ή ακόμα και το θάνατό τους. Η συμπαράσυρση (entrainment) αφορά σε μικρότερους οργανισμούς συμπεριλαμβάνοντας το πλακτόν, τα αυγά ψαριών και άλλα.

Προ-επεξεργασία

Η άλμη μεταφέρει διάφορα χημικά (αντικαθαλατωτικά, θειικό οξύ για διόρθωση του pH), τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως κατά την προ-επεξεργασία του νερού τροφοδοσίας (Tzen E. , 2009). Τα χημικά αυτά αν και βρίσκονται σε μικρές ποσότητες, μπορούν δυνητικά να επιδράσουν αρνητικά κατά την απόρριψή τους σε ευαίσθητα οικοσυστήματα.

Διάθεση της άλμης

Αν και η αφαλάτωση είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται εμπορικά εδώ και περίπου έναν αιώνα, υπάρχει έλλειψη δεδομένων, καθώς και μίας μεθοδολογίας για την αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Lattemann & Hörner, 2008). Η πρώτη μελέτη που αναφέρει την πιθανότητα πρόκλησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την άλμη δημοσιεύτηκε το 1979 (Bleninger & Jirka, 2010). Οι Zhou, Chang, & Fane (2013) επισημαίνουν την ανάγκη αποτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων με χρήση κατάλληλων εργαλείων όπως το LCA.

Για την καλύτερη εκτίμηση των επιπτώσεων της άλμης είναι σημαντικό να γίνει κατανοητή η αύξηση της αλατότητας που προκύπτει από τη λειτουργία των μονάδων αφαλάτωσης. Αν υποθέσουμε ένα τυπικό συντελεστή ανάκτησης νερού στο εύρος 30% - 50%, τότε ο λόγος συγκέντρωσης προκύπτει ίσος με 1.43 – 2. Αυτό σημαίνει ότι η αλατότητα έχει αυξηθεί κατά 43% ή ακόμα και διπλασιαστεί. Η αύξηση της αλατότητας είναι πολύ σημαντική από βιολογικής πλευράς, δεδομένου ότι επηρεάζει σημαντικά τους οργανισμούς που ζουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Οι σημαντικές επιπτώσεις παρατηρούνται στους βενθικούς οργανισμούς, ενώ ασήμαντες ως

μηδαμινές είναι οι επιπτώσεις για τους πελαγικούς (πλαγκτικούς) οργανισμούς (Roberts, Johnston, & Knott, 2010).

Οι Riera, Tuya, Ramos, Rodríguez, & Monterroso (2012) μελέτησαν τις επιπτώσεις μονάδας αφαλάτωσης στην περιοχή Las Burras της Ισπανίας και κατέληξαν ότι παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στα χαρακτηριστικά του μακροβένθους αναφορικά με το πλήθος και την ποικιλία. Ωστόσο, επισημαίνουν ότι οι επιπτώσεις αυτές έχουν τοπικό χαρακτήρα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το μέγεθος των επιπτώσεων εξαρτάται σημαντικά από διάφορες παραμέτρους όπως (García, Invers, Manzanera, Ballesteros, & Romero, 2007):

- ❖ ο τύπος του οικοσυστήματος
- ❖ το γενικό υδροδυναμικό πεδίο που χαρακτηρίζει την περιοχή απόρριψης (ύπαρξη ρευμάτων),
- ❖ το βάθος, στο οποίο γίνεται η απόρριψη
- ❖ το υδραυλικό φορτίο της απόρριψης

Ο Münk (2008) επισημαίνει ότι αρκετές μελέτες καταλήγουν ότι έκθεση σε ρεύμα άλμης σταθερά πάνω από 45 g/l επιδρούν αρνητικά στη βενθική κοινότητα και μειώνουν σημαντικά τη βιοποικιλότητα, ενώ οι Ahmad & Baddour (2014) καταλήγουν πως είναι απαραίτητη η ανάπτυξη ρυθμιστικού πλαισίου για την προστασία του περιβάλλοντος από τη διάθεση της άλμης σε επιφανειακά ύδατα. Ωστόσο ορισμένοι υποστηρίζουν ότι με σωστό σχεδιασμό, η διάθεση της άλμης σε επιφανειακά ύδατα αποτελεί μία περιβαλλοντικά ασφαλή πρακτική (Water Reuse Association, 2010).

Σύμφωνα με την διευθύντρια του Μεσογειακού Προγράμματος Δράσης των Ηνωμένων Εθνών (UNEP-MAP), κα Mejias, η απόρριψη της άλμης που παράγεται από μονάδες αφαλάτωσης, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες απειλές για τη Μεσόγειο Θάλασσα (Xevgenos, Moustakas, Malamis, & Loizidou, 2016). Η Μεσόγειος Θάλασσα και γενικά αποδέκτες που έχουν χαρακτηριστικά κλειστού κόλπου (Αραβικός κόλπος) εγείρουν μεγαλύτερη ανησυχία στην επιστημονική κοινότητα λόγω του κινδύνου καταστροφής σημαντικών οικοτόπων. Ο Οικότοπος 1120 «Λιβιάδια Ποσειδωνίας» είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για τη Μεσόγειο Θάλασσα. Η Ποσειδωνία (*Posidonia oceanica*) είναι ένα θαλάσσιο φυτό με το σπάνιο χαρακτηριστικό να δημιουργεί υποθαλάσσια λιβάδια και αναγνωρίζεται ως ένα από τα πιο σημαντικά είδη του μεσογειακού παράκτιου περιβάλλοντος. Τα θαλάσσια λιβάδια της Ποσειδωνίας αποτελούν καταφύγιο και περιοχή ανάπτυξης για περισσότερα από 1200 θαλάσσια είδη και είναι ένας φυσικός σύμμαχος ενάντια στις κλιματικές αλλαγές, αφού παράγουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα, προστατεύουν τις ακτές από τη διάβρωση και προσφέρουν ενέργεια στην τροφική αλυσίδα. Για τους παραπάνω λόγους, η Ευρωπαϊκή Οδηγία για τους Οικοτόπους (92/43) χαρακτηρίζει την Ποσειδωνία ως οικοτόπο προτεραιότητας και επιβάλλει την προστασία της. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Κοινότητα, η Ποσειδωνία είναι ιδιαίτερα ευάλωτη στην αύξηση της αλατότητας. Συγκεντρώσεις πάνω από 39 psu μπορούν να προκαλέσουν θάνατο στον οικοτόπο με αρκετά γρήγορο ρυθμό. Σημειώνουμε πως τα επίπεδα αλατότητας της άλμης βρίσκονται εντός του εύρους 40-80psu (Almela & Duarte, 2008). Τα λιβάδια αυτά αποτελούν ίσως το σημαντικότερο παράγοντα ζωής για τη

θάλασσα της Μεσογείου και ήδη έχει παρατηρηθεί σημαντική απώλεια του οικοτόπου λόγω της απορριπτόμενης άλμης από αφαλατώσεις (Λεμεσός, Κύπρος) (UNEP-MAP/MEDPOL, 2003). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι πρέπει να αποφεύγεται η απόρριψη της άλμης σε περιοχές με Ποσειδωνία, αλλά στις περιπτώσεις που αυτό δεν είναι εφικτό πρέπει να γίνονται συχνές μετρήσεις της αλατότητας και να εξασφαλίζεται ότι η τιμή της αλατότητας δεν θα υπερβαίνει τα 38.5 psu για περισσότερο από το 25% του χρόνου (Latorre, 2005).

Πίνακας 4.2 : Συγκεντρωτικός πίνακας περιβαλλοντικών επιπτώσεων μονάδων αφαλάτωσης

Παράμετρος	Επίπτωση στο περιβάλλον	Αναγνωρισμένοι Κίνδυνοι
Υψηλή αλατότητα	Μείωση βιοποικιλότητας της θάλασσας	Υψηλό ρίσκο για τον οικοτόπο 1120: αγγειόσπερμο << Posidonia Oceanica>> και για τα κοράλλια. Και οι δύο οργανισμοί παρουσιάζουν ελάχιστη ανοχή σε μεταβολές της φυσικής αλατότητας.
Θόρυβος	Υψηλά επίπεδα θορύβου	
Χλωρίνη	<ol style="list-style-type: none"> 1. Θανατώνει ψάρια και φυτά 2. Δυσκολεύει τη φωτοσύνθεση 3. Επίδραση σε ψάρια 	Αντίδραση με οργανικές ενώσεις παράγει προϊόντα τοξικά για τα ψάρια ακόμη και από συγκεντρώσεις 20μg/L ΤΗΜ : καρκινογόνος ουσία για τα ψάρια
Αντικαθαλατωτικά	Συσσώρευση, χρόνιες παθήσεις, άγνωστες συνέπειες	
Κροκιδωτικά	<ol style="list-style-type: none"> 1. Υψηλή τύρβη κατά τη διαδικασία της αντίστροφης πλύσης των φίλτρων 2. Δυσκολεύουν τη φωτοσύνθεση 	
Μέταλλα (Fe, Cr, Ni, Mb)	Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Κυρίως σε θερμικές τεχνικές αφαλάτωσης	

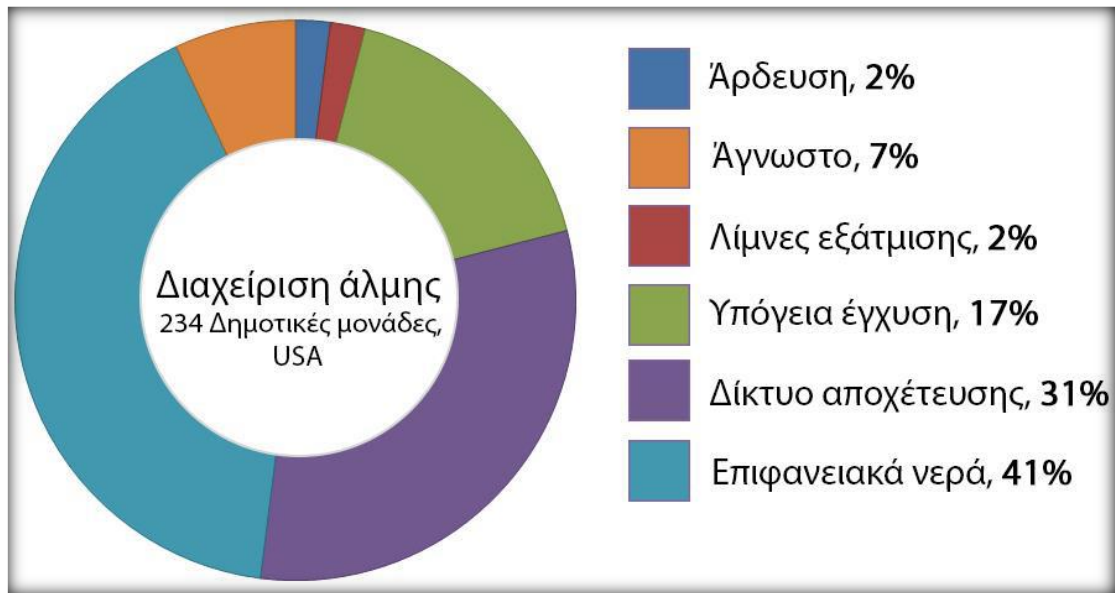
5 Τεχνικές και συστήματα διαχείρισης της άλμης

Η διαχείριση της άλμης έχει μελετηθεί τόσο από ερευνητές σε επίπεδο βιβλιογραφικής ανασκόπησης (Pérez-González, Urtiaga, Ibáñez, & Ortiz, 2012) (Morillo, Rosado, El Bakouri, Ríaza, & Bernaola, 2014) (Kim, 2011) (Subramani & Jacangelo, 2014), όσο και από οργανισμούς όπως το WateReuse Foundation (Jordahl, 2006) (Mickley M. , Survey of high recovery and Zero Liquid Discharge Technologies for water utilities, 2008) και το Υπουργείο Εσωτερικών των Η.Π.Α. (Davis, 2006) (Mickley M. C., 2001). Μέσα από αυτή την ενότητα εξετάζονται οι διάφορες τεχνικές που εφαρμόζονται σήμερα για τη διαχείριση της άλμης. Οι περισσότερες από αυτές τις τεχνικές διαθέτουν την άλμη ανεπεξέργαστη στο φυσικό περιβάλλον και συνεπώς δεν εφαρμόζεται μία ολοκληρωμένη προσέγγιση που να επιτρέπει ασφαλή και περιβαλλοντικά φιλική διαχείριση της άλμης. Σε ιδιαίτερες περιπτώσεις, όπου απαγορεύεται η διάθεση της άλμης είναι απαραίτητο να εφαρμοστούν τεχνικές Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (Brandhuber, Cerone, Kwan, Moore, & Vieira, 2008).

Οι τεχνικές διάθεσης της παραγόμενης άλμης που εφαρμόζονται σήμερα είναι οι ακόλουθες:

- ❖ Διάθεση σε επιφανειακά νερά (*Surface Water Discharge*)
- ❖ Διάθεση σε συστήματα αποχέτευσης (*Sewer Discharge*)
- ❖ Έγχυση σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς (*Deep Well Injection*)
- ❖ Λίμνες Εξάτμισης (*Evaporation Ponds*)
- ❖ Άρδευση ή διάθεση στο έδαφος (*Land Application*)
- ❖ Συνδυασμένη απόρριψη με άλλα υγρά απόβλητα
- ❖ Μηδενικά Υγρά Απόβλητα (*Zero Liquid Discharge*)

Στο Διάγραμμα 4.1 αποτυπώνονται τα ποσοστά χρήσης των παραπάνω τεχνικών διαχείρισης της άλμης που παράγεται από 234 Δημοτικές μονάδες αφαλάτωσης στις ΗΠΑ. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, οι περισσότερες μονάδες απορρίπτουν την άλμη σε επιφανειακά ύδατα (106 μονάδες), στο δίκτυο αποχέτευσης (63 μονάδες) ή το εγχύουν σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς (31 μονάδες). Πολύ μικρή εφαρμογή βρίσκουν οι τεχνικές των λιμνών εξάτμισης (10 μονάδες) και της διάθεσης στο έδαφος (19 μονάδες). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι δεν εφαρμόζεται καθόλου η τεχνική ZLD, δεδομένου ότι αναπτύχθηκε στην περιοχή των ΗΠΑ και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη. Όπως αναφέρεται, η τεχνική ZLD έχει εφαρμοστεί κυρίως για την επεξεργασία βιομηχανικής άλμης και όχι για την άλμη από μονάδες αφαλάτωσης.



Διάγραμμα 5.1: Καταγεγραμμένες τεχνικές διαχείρισης της άλμης σε δείγμα 234 δημοτικών μονάδων αφαλάτωσης στις ΗΠΑ, Πηγή: National Research Council, 2008

5.1 Διάθεση σε επιφανειακά ύδατα

Η διάθεση σε επιφανειακά ύδατα είναι η απλούστερη και συνεπώς η πιο συχνά εφαρμόσιμη τεχνική διάθεσης της άλμης. Η άλμη διατίθεται σε υδάτινο αποδέκτη όπως τα ποτάμια, οι λίμνες και η θάλασσα.

Εφαρμοσιμότητα

Αν και αποτελεί μία απλή μέθοδο ως προς την εφαρμογή της, σε συγκεκριμένες περιπτώσεις η εφαρμογή της μπορεί να περιοριστεί λόγω περιβαλλοντικών θεμάτων. Σημειώνεται πως το Μεσογειακό Πρόγραμμα Δράσης των Ενωμένων Εθνών (UNEP-MAP) έχει εκφράσει έντονες ανησυχίες σχετικά με την εφαρμογή αυτής της τεχνικής και συγκεκριμένα έχει διατυπώσει τη θέση πως αποτελεί μία από τις σημαντικότερες απειλές της Μεσογείου Θάλασσας.

Για τη διάθεση της άλμης χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες τεχνικές (Jordahl, 2006):

- ❖ Άμεση διάθεση σε ωκεανό (direct ocean outfall): η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως στη Μέση Ανατολή
- ❖ Διάθεση στην ακτή (shore discharge): χρησιμοποιείται κυρίως για μικρές μονάδες αφαλάτωσης, όπως για παράδειγμα στα Ελληνικά νησιά
- ❖ Εκροή μονάδας ηλεκτροπαραγωγής (power plant outfall): η άλμη αναμειγνύεται με την εκροή από μονάδα ηλεκτροπαραγωγής, επιτυγχάνοντας αραίωσή της.

- ❖ Διάθεση σε ποταμούς και κανάλια (discharge to rivers and canals): εφαρμόζεται κυρίως σε μονάδες που είναι εγκατεστημένες στην ενδοχώρα.

Στην Ελλάδα, η τεχνική της διάθεσης σε επιφανειακά ύδατα και κυρίως στη θάλασσα εφαρμόζεται σχεδόν κατ'αποκλειστικότητα.

Κόστος

Τα βασικά κόστη που σχετίζονται με την τεχνική αυτή είναι τα ακόλουθα (Jordahl, 2006):

- ❖ Κόστη μελέτης που σχετίζονται με την απόκτηση και ανανέωση της απαιτούμενης άδειας
- ❖ Κόστη σχεδιασμού και κατασκευής συστήματος απόρριψης της άλμης
- ❖ Κόστη για τη συνεχή παρακολούθηση της ποιότητας της εκροής

5.2 Διάθεση σε δίκτυο αποχέτευσης

Γενικά, η τεχνική αυτή αποτελεί μία φτηνή και εύκολα αδειοδοτήσιμη λύση διάθεσης της άλμης. Ωστόσο, εφαρμόζεται κυρίως για ρεύματα χαμηλής αλατότητας και μικρού υδραυλικού φορτίου.

Εφαρμοσιμότητα

Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής περιορίζεται κυρίως από ενδεχόμενα προβλήματα που μπορεί να προκύπτουν στα συστήματα επεξεργασίας των αστικών λυμάτων λόγω της αύξησης της αλατότητας. Τα όρια των Ολικών Διαλυμένων Στερεών μπορεί να κυμαίνονται μεταξύ 3,000 ppm και 7,000 ppm.

Κόστος

Το κεφαλαιουχικό κόστος αποτελείται κυρίως από το κόστος σύνδεσης στο δίκτυο συλλογής. Το λειτουργικό κόστος αφορά κυρίως στη συνδρομή (fee) που πρέπει να πληρώνεται στο τοπικό σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

5.3 Έγχυση άλμης σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς

Με την τεχνική έγχυσης άλμης (Deep Well Injection, DWI), η άλμη διοχετεύεται σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς. Για την αποφυγή τυχόν επιμόλυνσης, η άλμη συνήθως εγχέεται σε βάθος μεγαλύτερο από τους υπόγειους υδροφορείς.

Εφαρμοσιμότητα

Για την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, οι ακόλουθες παράμετροι πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η καταλληλότητα τοποθεσίας, η ταξινόμηση διάταξης έγχυσης, η συμβατότητα της άλμης και η κοινωνική αποδοχή.

Καταλληλότητα τοποθεσίας: Τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των υπόγειων πετρωμάτων πρέπει να είναι τέτοια που να επιτρέπουν την εφαρμογή της τεχνικής DWI. Αρχικά, η ζώνη έγχυσης πρέπει να είναι πορώδης και να φέρει τη δυνατότητα απορρόφησης της άλμης που αναμένεται πως θα παραχθεί κατά τη διάρκεια ζωής της μονάδας αφαλάτωσης. Επίσης, θα πρέπει να περικλείεται από αδιαπέρατα πετρώματα, τα οποία θα αποκλείουν την επιμόλυνση γειτονικών υπόγειων υδροφορέων. Άλλα χαρακτηριστικά της περιοχής, όπως η σεισμογενής δραστηριότητα ή ενδεχόμενη δυνατότητα εξόρυξης ορυκτών πόρων μπορεί να αποκλείουν τη δυνατότητα χρήσης της μεθόδου.

Ταξινόμηση διάταξης έγχυσης: Η διάταξη έγχυσης ταξινομείται ανάλογα με το υλικό που εγχύεται υπογείως και με τα φυσικά χαρακτηριστικά του (π.χ. αγωγιμότητα). Η τυπική διάταξη έγχυσης άλμης αποτελείται από ομόκεντρους αγωγούς μεγάλου μήκους, που τοποθετούνται κάθετα σε βάθος εκατοντάδων έως και χιλιάδων μέτρων. Ο εξωτερικός αγωγός πρέπει να φθάνει σε υπόγειο βάθος τέτοιο ώστε να εξασφαλίζεται ότι δεν υπάρχει σε μεγαλύτερο βάθος υπόγειος υδροφορέας με πόσιμο νερό. Ο αγωγός αυτός κατασκευάζεται από τσιμέντο. Απαιτούνται υλικά τα οποία είναι ανθεκτικά στη διάβρωση, καθώς και να εξασφαλίζεται ότι η άλμη είναι χημικά ουδέτερη πριν και μετά την έγχυση της στο υπέδαφος (Rynders, 2011). Ένας δεύτερος ομόκεντρος αγωγός από τσιμέντο εκτείνεται σε μεγαλύτερο βάθος μέχρι τη ζώνη έγχυσης. Από τον αγωγό αυτό μέχρι τον αγωγό έγχυσης της άλμης, μεσολαβεί ένας δακτύλιος, ο οποίος πληρείται με ένα αδρανές ρευστό. Το κάτω μέρος του δακτυλίου, στο σύνορο με τη ζώνη έγχυσης, τοποθετείται ένα πληρωτικό υλικό, το οποίο αποτρέπει πιθανή διείσδυση της άλμης προς τα πάνω, στο δακτύλιο. Το αδρανές ρευστό διατηρείται σε μεγαλύτερη πίεση από την πίεση έγχυσης της άλμης, έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή διαρροή. Η παρακολούθηση της πίεσης του αδρανούς ρευστού, άλλωστε, χρησιμοποιείται και ως εργαλείο ανίχνευσης πιθανής διαρροής άλμης.

Συμβατότητα άλμης: Η άλμη θα πρέπει να είναι συμβατή τόσο με τα μηχανικά μέρη της διάταξης έγχυσης όσο και με τους γειτονικούς υδροφορείς και τους γεωλογικούς σχηματισμούς. Κάποιες από τις χημικές παραμέτρους στις οποίες πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή είναι οι ακόλουθες: (α) Αιωρούμενα στερεά: υψηλές τιμές (τυπικά μεγαλύτερες των 2 ppm) μπορούν να οδηγήσουν σε έμφραξη του αγωγού έγχυσης, (β) Οργανικός άνθρακας: μπορεί να οδηγήσει σε καλλιέργεια βακτηρίων και έτσι σε αστοχία των υλικών, (γ) Υψηλή αγωγιμότητα: ρεύματα άλμης τα οποία περιέχουν συστατικά πάνω από το σημείο κορεσμού (π.χ. πυρίτιο) μπορεί να οδηγήσουν σε δυσλειτουργίες. Οι παράμετροι αυτοί πρέπει να εξετάζονται με προσοχή και σε

ορισμένες περιπτώσεις, στις οποίες διαπιστώνεται υψηλή πιθανότητα ασυμβατότητας/δυσλειτουργίας, μπορεί να απαιτείται προεπεξεργασία της άλμης, πριν την έγχυσή της στους υπόγειους σχηματισμούς.

Κοινωνική αποδοχή: Σε πολλές περιπτώσεις περιβαλλοντικές ομάδες ματαιώνουν την εφαρμογή τέτοιων εγχειρημάτων, λόγω ενδεχόμενου υψηλού κινδύνου μόλυνσης του υπεδάφους και των υπόγειων υδροφορέων.

Κόστος Μεθόδου

Το κόστος εξαρτάται από τις παρακάτω παραμέτρους: (α) Αδειόδοτηση, (β) Τοποθεσία, (γ) Διαπερατότητα γεωλογικών σχηματισμών, (δ) Βάθος ζώνης έγχυσης, (ε) Ανάγκη προεπεξεργασίας, (στ) Ταξινόμηση διάταξης έγχυσης.

Η μέθοδος της έγχυσης άλμης θεωρείται μία από τις πιο ακριβές μεθόδους διαχείρισης της άλμης. Το μεγαλύτερο μερίδιο του κεφαλαιουχικού κόστους σχετίζεται με εργατικά (γεώτρηση, εξομάλυνση, θεμελίωση κ.λπ.) και όχι με τα ίδια τα υλικά. Ωστόσο, σημαντική μείωση παρατηρείται με την καθιέρωση οικονομικών κλίμακας.

Η τοποθεσία όπου θα εγκατασταθεί το σύστημα έγχυσης της άλμης επηρεάζει το κόστος επένδυσης, ανάλογα με την απόσταση από το σύστημα αφαλάτωσης. Ανάλογα με την περίπτωση, το σύστημα αφαλάτωσης μπορεί να απέχει σημαντικά από το σημείο έγχυσης, δεδομένου ότι η μονάδα αφαλάτωσης συχνά απαιτείται να είναι κοντά στις παράκτιες περιοχές ή σε κάποια πηγή υφάλμυρου νερού, ενώ τα χαρακτηριστικά των περιοχών αυτών ίσως να μην επιτρέπουν την εγκατάσταση έγχυσης άλμης σε υπόγειους σχηματισμούς. (Rynders, 2011) (Jordahl, 2006)

5.4 Λίμνες Εξάτμισης

Οι λίμνες εξάτμισης βασίζονται στη ηλιακή ενέργεια για την εξάτμιση της άλμης. Κατά τη σταδιακή απομάκρυνση του νερού, καθιζάνουν τα άλατα, τα οποία οδηγούνται κατά κανόνα για υγειονομική ταφή (Jordahl, 2006).

Πλεονεκτήματα

- ❖ Απλότητα κατασκευής
- ❖ Τα μηχανολογικά εξαρτήματα της εφαρμογής περιορίζονται μόνο στη χρήση αντλιών για την μεταφορά της άλμης στη λίμνη εξάτμισης
- ❖ Χαμηλές ανάγκες συντήρησης

- ❖ Τυπικά, αποτελεί την πιο φθηνή επιλογή διαχείρισης της άλμης (προϋποθέτοντας μικρά υδραυλικά φορτία, διαθεσιμότητα φθηνής γης και υψηλούς ρυθμούς εξάτμισης)

Μειονεκτήματα

- ❖ Μεγάλη έκταση γης για χαμηλό ρυθμό εξάτμισης
- ❖ Απαιτήση για ακριβή επένδυση (lining)

- ❖ Υψηλό ρίσκο διαρροής και επιμόλυνσης υπόγειων υδροφορέων. Οι Mohamed, Maraqa, & Al Handhaly (2005) εξέτασαν 25 μονάδες αφαλάτωσης υφάλμυρου νερού στην ενδοχώρα των Εμιράτων του Abu Dhabi και συμπέραναν ότι η διάθεση της άλμης στην έρημο μπορεί να έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις τόσο στο νερό τροφοδοσίας (υφάλμυρο) όσο και στους υπόγειους υδροφορείς. Η ίδια μελέτη προβάλλει τη σπουδαιότητα ανάπτυξης συστημάτων ZLD στην περιοχή για την επίλυση του προβλήματος.

- ❖ Μειωμένη δυνατότητα αξιοποίησης οικονομίας κλίμακας

Εφαρμοσιμότητα

Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής έχει τις ακόλουθες προϋποθέσεις :

- ❖ Μικρά υδραυλικά φορτία
- ❖ Διαθεσιμότητα γης
- ❖ Κατάλληλες καιρικές συνθήκες (ηλιοφάνεια, ξηρό κλίμα)

Σημειώνεται πως ο ρυθμός εξάτμισης (evaporation rate) που χρησιμοποιείται κατά το σχεδιασμό τέτοιων συστημάτων είναι μικρότερος, δεδομένου ότι επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη αυξημένης συγκέντρωσης αλάτων. Ως γενική οδηγία, προτείνεται να εφαρμόζεται ένας συντελεστής 0.7, έτσι ώστε να υπολογίζεται ο πραγματικός ρυθμός εξάτμισης.

Στην Ελλάδα, τα κλιματικά δεδομένα είναι κατάλληλα για την εφαρμογή αυτής της τεχνικής. Ωστόσο, απαιτείται η χρήση φθηνής γης και μεγάλων εκτάσεων, κάτι το οποίο κατά κανόνα δεν είναι εφαρμόσιμο γενικά στην Ελλάδα και κυρίως στις περιοχές που υπάρχουν μονάδες αφαλάτωσης (κυρίως νησιωτικές περιοχές). Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί πως στη χώρα μας υπάρχει εκτενής γνώση στο πεδίο αυτό, δεδομένου ότι υπάρχει σχετική τεχνογνωσία από την παραγωγή αλατιού μέσω των αλυκών.

Κόστος τεχνολογίας

Το κόστος της πιο πάνω τεχνικής εξαρτάται σημαντικά από τη συγκεκριμένη εφαρμογή που μελετάται. Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν το κόστος είναι οι ακόλουθες: (α) τοπικές κλιματολογικές συνθήκες, (β) υδραυλικό φορτίο και αλατότητα άλμης, (γ) κόστος γης και (δ) κόστος επένδυσης για προστασία έναντι διαρροών. Αναφορικά με το κεφαλαιουχικό κόστος (CAPEX), το μεγαλύτερο μερίδιο αφορά την επένδυση για την προστασία έναντι διαρροής. Λαμβάνοντας υπόψη ότι μπορεί να χρειαστεί διπλή επένδυση, το σύστημα ανίχνευσης τυχόν διαρροών και το σύστημα αποστράγγισης, το συνολικό κόστος μπορεί να φτάνει μέχρι και το 60-70% του CAPEX. Για παράδειγμα, το μοναδιαίο κόστος μπορεί να είναι της τάξης μεγέθους 45,550 \$/acre⁶ (Jordahl, 2006). Αναφορικά με το λειτουργικό κόστος (OPEX), σημαντικό είναι το κόστος για την διάθεση της λάσπης (αλάτων) σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής (Χ.Υ.Τ.Α.).

Προκειμένου να μειωθούν τα συνολικά κόστη, οι λίμνες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για άλλους σκοπούς όπως υδατοκαλλιέργειες καθώς επίσης και παραγωγή θερμικής ή/και ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των λεγόμενων ηλιακών λιμνών (solar ponds) (Brandhuber, Cerone, Kwan, Moore, & Vieira, 2008) (Jordahl, 2006).

5.5 Άρδευση

Ακόμα, η χρήση της άλμης για άρδευση μπορεί να αποτελέσει μία εφαρμόσιμη πρακτική, κυρίως για μικρότερες μονάδες αφαλάτωσης που βρίσκονται κοντά σε αγροτικές περιοχές με καλλιέργειες που είναι κατάλληλες για νερό υψηλής αλατότητας. Μία προσέγγιση είναι η διάθεση της άλμης σε κανάλι το οποίο προορίζεται για άρδευση. Έτσι, αναμειγνύεται η άλμη με πόσιμο νερό και επιτυγχάνεται αραίωση της.

Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μείωση του όγκου της άλμης μέσω του φαινομένου της εξατμισοδιαπνόης, και η αξιοποίηση της. Για την εφαρμογή της μεθόδου είναι απαραίτητο να εξασφαλίζεται η συλλογή των στραγγισμάτων από το σύστημα άρδευσης, προκειμένου να αποφευχθεί τυχόν επιμόλυνση του υπόγειου υδροφορέα. Τα στραγγίσματα αυτά απαιτούν ειδική επεξεργασία όπως λίμνη εξάτμισης ή χρήση εξατμιστήρα.

Εφαρμοσιμότητα

Η τεχνική αυτή μπορεί να ταξινομηθεί στις ακόλουθες τρεις (3) κατηγορίες:

- ❖ Άρδευση τοπίου (landscape irrigation), όπως θάμνους, γρασίδι, δέντρα κ.α.
- ❖ Άρδευση γεωργικών καλλιεργειών (agricultural irrigation) (περιορισμένη εφαρμογή)

- ❖ Άρδευση αλοφυτικών ειδών (halophyte irrigation), όπως για παράδειγμα το είδος blue panic (Bushnak, 2012) και το basilicum (Qurie, et al., 2013). Τα αλοφυτικά είναι είδη που αντέχουν υψηλά ποσοστά αλατότητας.

Η βιωσιμότητα της τεχνικής αυτής δεν έχει αποδειχθεί σε μεγάλη κλίμακα. Διάφορες μελέτες έχουν εκπονηθεί για τη διερεύνηση των επιπέδων αλατότητας που αντέχουν διάφορα είδη καλλιεργειών. Οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες αφορούν τη χρήση υφάλμυρων νερών και όχι τη χρήση άλμης από μονάδες αφαλάτωσης. Στην περιοχή της Βραζιλίας έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές με τη χρήση άλμης για την άρδευση με τη μέθοδο της υδροπονίας (Sánchez, Nogueira, & Kalid, 2015). Η μελέτη αυτή δείχνει ότι τα μόνα είδη που ήταν κατάλληλα για άρδευση με άλμη είναι τα αλοφυτικά και όχι άλλα εμπορικά είδη καλλιεργειών που δοκιμάστηκαν.

Κόστος

Κρίσιμη παράμετρος κόστους που πρέπει να ληφθεί υπόψη για την εφαρμογή αυτής της τεχνικής αφορά τον εξοπλισμό για την άρδευση (sprinklers, συστήματα drip κ.λπ.).

5.6 Τεχνική Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων

Η τεχνική Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (Zero Liquid Discharge, ZLD) αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70 στις Ηνωμένες Πολιτείες (Seigworth, Ludlum, & Reahl, 1995). Η παρατήρηση αυξημένης αλατότητας στον ποταμό Colorado λόγω απόρριψης υγρών αποβλήτων από παρακαίμενη βιομηχανία ηλεκτροπαραγωγής δημιούργησε τις κατάλληλες συνθήκες, ώστε ο νομοθέτης να θεσπίσει σχετική νομοθεσία προστασίας του περιβάλλοντος. Κατά την περίοδο αυτή, καινούριες βιομηχανικές μονάδες που ζητούσαν άδεια απόρριψης των υγρών αποβλήτων από την αρμόδια αρχή χρειάζονταν περίπου 5 χρόνια μέχρι την τελική έκδοσή της. Αντίθετα, οι μονάδες που εγκαθιστούσαν συστήματα ZLD μπορούσαν να πάρουν αδειοδότηση σε λιγότερο από 12 μήνες (Sajid Hussain, 2014).

Οι πρώτες εφαρμογές της αφορούν στη βιομηχανία ηλεκτροπαραγωγής και της εξόρυξης άνθρακα, ενώ τέτοιες μονάδες συναντώνται κυρίως στην Αμερική. Στη Γερμανία, τα πρώτα συστήματα ZLD εφαρμόστηκαν στη βιομηχανία ηλεκτροπαραγωγής με καύσιμο τον άνθρακα γύρω στο 1980, όταν η νομοθεσία έγινε πιο αυστηρή σχετικά με αυτό τον τύπο υγρών αποβλήτων. Στην Κίνα έχει βρει εφαρμογή σε χημικές βιομηχανίες με πρώτη ύλη τον άνθρακα (coal-to-chemicals plant). Η τεχνική ZLD αναφέρεται σε οποιαδήποτε διάταξη με τεχνολογίες, η οποία αφαιρεί όλη την ποσότητα του νερού από την άλμη.

Πλεονεκτήματα

- ❖ Μικρές απαιτήσεις αδειοδότησης

- ❖ Ανάκτηση νερού και επακόλουθη μείωση υδατικού αποτυπώματος (water footprint),
- ❖ Ενθάρρυνση πρακτικών παρακολούθησης της κατανάλωσης νερού, με επακόλουθη αποφυγή διαρροών και άσκοπης χρήσης νερού,
- ❖ Συμμόρφωση με κανονισμούς και κείμενη νομοθεσία,
- ❖ Ανάπτυξη σύμφωνα με τις αρχές της αειφορίας
- ❖ Μειωμένη χρήση αποθεμάτων φρέσκου νερού, επιτρέποντας την κατανάλωση από άλλους χρήστες όπως γεωργία και αστική χρήση.

Μειονεκτήματα

- ❖ Υψηλή ενεργειακή κατανάλωση: Η ενεργειακή κατανάλωση ενός συμπτυκωτή άλμης είναι της τάξης 18-26 kWh/m³ και για τους κρυσταλλωτήρες 52-66 kWh/m³. Ο Turek (2004) αναφέρει από εφαρμογή συστήματος ZLD για επεξεργασία στραγγίσματος ανθρακωρυχείου στην Πολωνία ότι η κατανάλωση του συμπτυκωτή άλμης είναι 30.4 kWh/m³ παραγόμενου νερού, ενώ η συνολική κατανάλωση ενέργειας (συμπτυκωτής άλμης + κρυσταλλωτήρας) είναι 45 kWh/m³ επεξεργαζόμενης άλμης. Σημειώνει ότι σημαντικό πρόβλημα του συστήματος είναι η απαίτηση κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας (δεν υπάρχει δυνατότητα αξιοποίησης θερμικής ενέργειας) και η παραγωγή ενός προβληματικού υπολείμματος.
- ❖ Υψηλό κόστος εξοπλισμού: Σύμφωνα με το Global Water Intelligence, για ένα σύστημα επεξεργασίας νερού αξίας 20 εκ. \$ που επιτυγχάνει ανάκτηση νερού 80%, το κόστος θα διπλασιαστεί προκειμένου να εγκατασταθεί σύστημα ZLD που θα δύναται να επεξεργαστεί (και να ανακτήσει) το υπόλοιπο 20% (Global Water Intelligence, 2009).
- ❖ Παραγωγή παραπροϊόντος προβληματικής διαχείρισης: Το στερεό υπόλειμμα κατά κανόνα οδηγείται για ταφή. Το κόστος για την ταφή κυμαίνεται μεταξύ \$30 και \$60 ανά τόνο.
- ❖ Λειτουργία από εξειδικευμένους χειριστές: Τα συστήματα ZLD έχουν συνήθως μεγάλο μέγεθος και είναι περίπλοκα στη λειτουργία τους. Για παράδειγμα ένα σύστημα με δυναμικότητα 5,000 m³/ημέρα έχει ύψος περίπου 30m και καταλαμβάνει επιφάνεια 10,000 m² (100m x 100m).

6 Τεχνικές διαχωρισμού και ανάκτησης αλάτων

Με βάση βιβλιογραφική έρευνα, οι όροι που χρησιμοποιούνται περισσότερο για τον χαρακτηρισμό του διαχωρισμού των αλάτων είναι "κλασματική κρυστάλλωση" και "κλασματική καθίζηση" ("fractional crystallization" και "fractional precipitation" αντίστοιχα).

Η κλασματική κρυστάλλωση αναφέρεται κυρίως στο φαινόμενο, όπου η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα με αλλαγή της συγκέντρωσης του διαλύματος μέσω εξάτμισης ή με αλλαγή της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η κλασματική καθίζηση συνήθως αναφέρεται στο φαινόμενο καθίζησης με τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων.

6.1 Φυσικοχημικές παράμετροι νερού

Σε αυτό το 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:

- ❖ 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 λόγω της παρουσίας των θεικών, χλωριούχων και νιτρικών αλάτων του ασβεστίου και μαγνησίου.

Υπάρχουν διάφορες μονάδες μέτρησης για τη σκληρότητα όπως είναι ο γερμανικός (°D), ο γαλλικός (°F) και ο αγγλικός (°E) βαθμός σκληρότητας με κύριο όμως την έκφραση της σκληρότητας σε mg/L CaCO₃. Ενδεικτικά στον Πίνακα 6.1.3 γίνεται μια ταξινόμηση των νερών με βάση τη σκληρότητα τους.

Πίνακας 6.1: Χαρακτηρισμός του νερού λόγω της σκληρότητας

Σκληρότητα εκφρασμένη σε CaCO ₃ (mg/L)	Χαρακτηρισμός του νερού
0-100	Μαλακό
101-200	Ημισκληρό
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 [CO₃⁻²] και όξινης ανθρακικής ρίζας [HCO₃⁻]. Η συγκέντρωση των όξινων ανθρακικών ριζών είναι η κύρια μορφή αλκαλικότητας στα νερά. (Χαραλάμπους Α., 2007)

Η αλκαλικότητα είναι σημαντική στις διεργασίες επεξεργασίας νερού, 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 θεικού 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 Δείκτες εκτίμησης – πρόβλεψης καθαλατώσεων - διαβρώσεων

Κατά την επιλογή μιας μεθόδου επεξεργασίας νερού και για την αντιμετώπιση των καθαλατώσεων θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η τάση του νερού για καθαλατώσεις και διαβρώσεις. Η πρόβλεψη αποτελεί σαφώς ένα απαραίτητο κομμάτι ενός

προγράμματος επεξεργασίας. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι δείκτες πρόβλεψης με τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο να είναι ο δείκτης 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. (Τζαμτζής Δ., 2009, Χούλης Κ. , 2011)

6.2.1 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 και ισούται με τη διαφορά μεταξύ της τιμής του μετρούμενου pH και του pHs. Η τιμή του pHs είναι η αντίστοιχη τιμή pH του διαλύματος σε κατάσταση κορεσμού του ανθρακικού ασβεστίου.

Ισχύει : **LSI = pH - pHs και pHs = 9,3+A+B-(C+D) (2)**

Όπου:

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

B = $-13,22 \cdot \log T + 34,55$ με T την θερμοκρασία του νερού σε Kelvin,

C = \log (Σκληρότητα ασβεστίου) σε ppm εκφρασμένη ως CaCO₃ και

D = \log (Αλκαλικότητα) και αυτή εκφρασμένη σε ppm εκφρασμένη ως CaCO₃

- ❖ 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 η τιμή του δείκτη είναι θετική, τότε το νερό ενδείκνυται να παρουσιάζει καθαλατώσεις ανθρακικού ασβεστίου.

6.2.2 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, σε αντίθεση με αυτό του Langelier που είναι μόνο ποιοτικός. Ο τύπος του είναι:

RSI = 2·pHs – pH (3)

- ❖ 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.

6.2.3 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.

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

$$\text{PSI} = 2 \cdot \text{pHs} - \text{pHeq} \quad (4)$$

6.2.4 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 χλώριο ή τα θειικά, αυξάνουν τη διαβρωτική ικανότητα του νερού.

$$\text{LSCI} = ([\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}]) / [\text{HCO}_3^-] \quad (5)$$

- ❖ 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 meq/L.

6.3 Τεχνικές Χημικής Κατακρήμνισης

Οι μέθοδοι κατακρήμνισης των αλάτων εφαρμόζονται 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. Επίσης, στην ειδική περίπτωση που μελετούμε οι μέθοδοι εφαρμόζονται για την καταβύθιση και ανάκτηση αλάτων από την απορριπτόμενη άλμη της μονάδας αφαλάτωσης.

6.3.1 Διαχωρισμός αλάτων με τη μέθοδο ασβέστη - σόδας

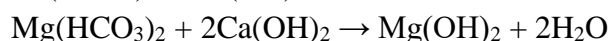
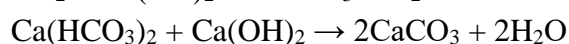
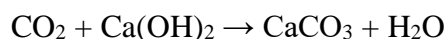
Το νερό επεξεργάζεται με προσθήκη ασβέστη ή συνδυασμό ασβέστη και ανθρακικού νατρίου - σόδας (ανθρακικό ιόν). Αυτές οι χημικές ουσίες αντιδρούν με τη σκληρότητα και τη φυσική αλκαλικότητα στο νερό για να σχηματίσουν αδιάλυτες ενώσεις. Οι ενώσεις κατακρημνίζονται και απομακρύνονται από το νερό με καθίζηση 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 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Το υδροξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και τα επίσης διαλυμένα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$] και του μαγνησίου [$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$] 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Η αποσκλήρυνση του νερού έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη παραγωγή ιλύος, ίση

περίπου σε ξηρό βάρος με το διπλάσιο της σκληρότητας εκφρασμένη σε ppm CaCO₃ που απομακρύνεται.

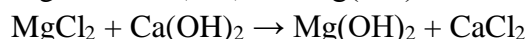
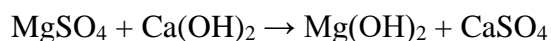
6.3.1.1 Μέθοδος Cold lime softening

Η αποσκλήρυνση με κατακρήμνιση που επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος αναφέρεται ως cold lime softening. Όταν προστίθεται ασβέστης Ca(OH)₂ στο προς επεξεργασία νερό εμφανίζονται οι ακόλουθες αντιδράσεις:

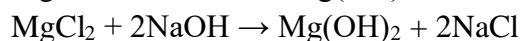
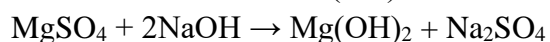
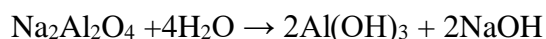


Από τις αντιδράσεις είναι κατανοητό ότι μειώνεται η ανθρακική ή παροδική σκληρότητα του νερού, λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου σε ιζήματα του ανθρακικού ασβεστίου και υδροξειδίου του μαγνησίου αντίστοιχα. Η μη ανθρακική ή μόνιμη σκληρότητα, εάν υπάρχει, δεν επηρεάζεται από την επεξεργασία με ασβέστη.

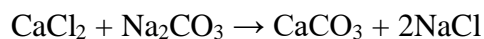
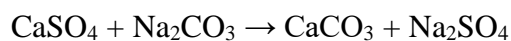
Εάν η μη ανθρακική σκληρότητα μαγνησίου είναι παρούσα σε ποσότητα μεγαλύτερη από 70 ppm και διατηρείται περίσσεια αλκαλικότητας υδροξυλίου περίπου 5 ppm, το μαγνήσιο θα μειωθεί σε περίπου 70 ppm, αλλά του ασβεστίου θα αυξηθεί σε αναλογία προς τη μείωση του μαγνησίου. Για παράδειγμα, σε επεξεργασία με ψυχρό ασβέστη 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: (Nalco Company, 2009)



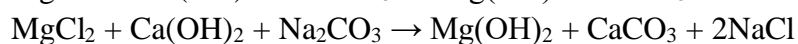
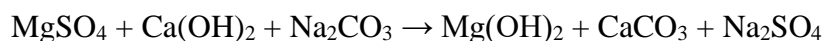
Για να βελτιωθεί η μείωση του μαγνησίου, η οποία επίσης βελτιώνει τη μείωση του πυριτίου στην αποσκλήρυνση της ψυχρής διαδικασίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αργιλικό νάτριο. Το αργιλικό νάτριο παρέχει ιόν υδροξυλίου (OH⁻) που απαιτείται για βελτιωμένη μείωση μαγνησίου, χωρίς ταυτόχρονη αύξηση της σκληρότητας 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: (Aton J., 1973)



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:



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



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

6.3.1.2 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. (Nalco Company, 2009)

6.3.1.3 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 περιγράφηκαν 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.

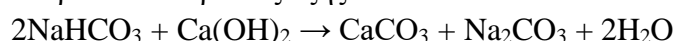
6.3.1.4 Μείωση του πυριτίου

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).

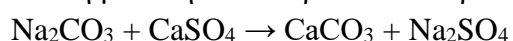
Το οξείδιο του μαγνησίου είναι το προτιμώμενο χημικό επειδή δεν αυξάνει τη συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών στο νερό. Μεγαλύτερη απομάκρυνση πυριτίου επιτυγχάνεται με επαφή του διαλύματος με τη λάσπη που παράγεται. Για να εξασφαλιστεί η βέλτιστη επαφή, η λάσπη συχνά επανακυκλοφορεί πίσω στην είσοδο 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 ύλους και διαλύματος.

6.3.1.5 Μείωση άλλων παραμέτρων του νερού

Η επεξεργασία με προσθήκη ασβέστη επιτυγχάνει τη μείωση της αλκαλικότητας. 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:



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



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 6.2: 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 θολρότητα που υπάρχει μειώνεται σε περίπου 1 NTU με διήθηση μετά από τη χημική επεξεργασία. Η θολρότητα 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.

6.3.1.6 Έλεγχος απόδοσης χημικής καταβύθισης

Ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας της μεθόδου με προσθήκη ασβέστη ή ασβέστη και σόδα, 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 η M αλκαλικότητα (methyl orange or methyl purple, pH 4,3). Ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$P \text{ (ppm CaCO}_3\text{)} = \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-} \quad (6)$$

$$M \text{ (ppm CaCO}_3\text{)} = \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- \quad (7)$$

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.

6.3.1.7 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 που 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.

6.4 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.

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 επιλεγθεί 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 αποσκληρωμένο νερό μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις καθυαλάτωσης 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.

6.5 Ηλεκτροδιάλυση

Η χρήση της άλμης που παράγεται από μονάδες αφαλάτωσης, ως πρώτη ύλη, για την παραγωγή άλατος, μελετήθηκε από το Κρατικό Ινστιτούτο Έρευνας της Χημικής Βιομηχανίας της Ιαπωνίας (Government Chemical Industrial Research Institute of Japan) στη δεκαετία του '70 (Reig, et al., 2014). Στην Ιαπωνία εφαρμόζεται η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης (ED) από τη δεκαετία του '70 για την παραγωγή αλατιού από θαλασσινό νερό (Kobuchi, Terada, & Tani, 1983). Οι Tanaka et al. (2003) αναφέρουν ότι η Ηλεκτροδιάλυση μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάκτηση NaCl από την άλμη και μάλιστα με εξοικονόμηση ενέργειας κατά 20% συγκριτικά με την ανάκτηση από θαλασσινό νερό (Tanaka, Ehara, Itoi, & Goto, 2003). Άλλες χώρες που χρησιμοποιούν την ηλεκτροδιάλυση για την παραγωγή άλατος είναι η Κορέα, η Ιαπωνία και η Ταϊβάν.

6.6 Διεργασία SAL-PROC

Η τεχνική αυτή είναι πνευματική ιδιοκτησία της Geo-Processors (U.S. Patent No. 2006196836 A1) και βασίζεται στη χρήση χημικών προσθέτων για την ανάκτηση καθαρών προϊόντων. 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 κατακρήμιση 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.

Σε μελέτη πιθανής εφαρμογής της SAL-PROC για την παραγωγή αλάτων από άλμη (M. Ahmed et al, 2003), χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές επιλογές επεξεργασίας. Για παράδειγμα, μια επιλογή περιλαμβάνει ηλιακή εξάτμιση, λίμνη κρυστάλλωσης και δοχείο αντίδρασης για χημική ανάμιξη. Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη ήταν ασβέστης και ανθρακικό νάτριο. Διάφοροι τύποι αλάτων που συμπεριλαμβάνουν , χλωριούχο νάτριο, υδροξείδιο μαγνησίου, χλωριούχο ασβέστιο, ανθρακικό ασβέστιο και θειικό νάτριο μπορούν να παραχθούν από 450 ML / έτος απορριπτόμενης άλμης με κατά προσέγγιση αξία 895.000 \$ / έτος.

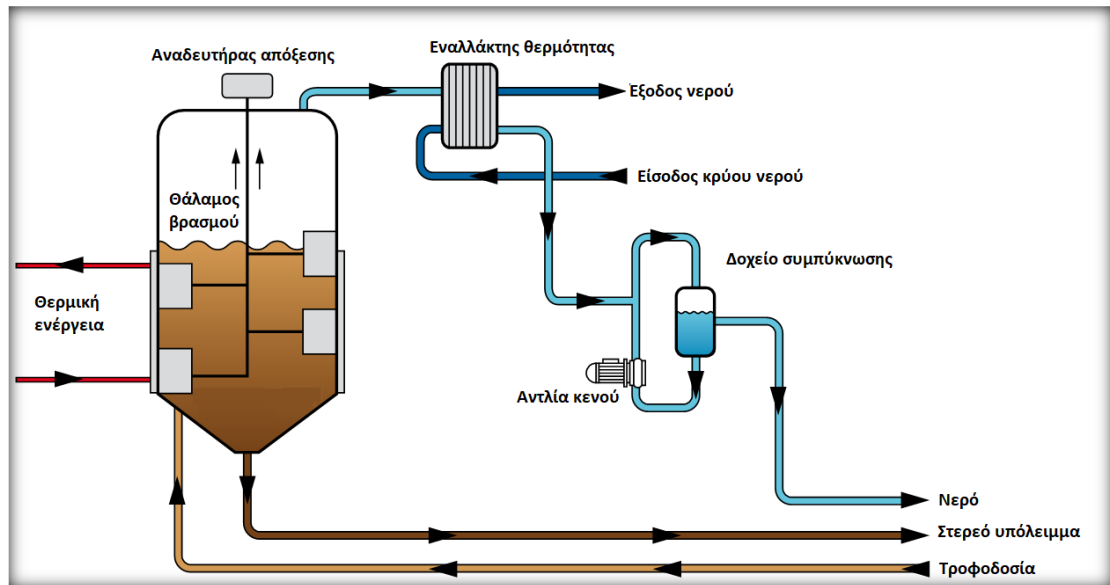
Η εταιρεία Geo-processors ισχυρίζεται πως έχει επιτύχει το διαχωρισμό των αλάτων με δυνατότητα εμπορικής αξιοποίησής τους. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως γενικά ο ισχυρισμός αυτός δεν έχει τεκμηριωθεί επαρκώς μέχρι σήμερα από άλλες πηγές, ενώ η τεχνολογία δεν έχει δοκιμαστεί έως τώρα σε βιομηχανική κλίμακα (Morillo, Rosado, El Bakouri, Riaza, & Bernaola, 2014)

6.7 Διεργασία Dow Chemical

Η διαδικασία Dow Chemical είναι ένας άλλος τύπος χημικής διαδικασίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου από άλμη. Διερεύνηση σχετικά με τη χρήση αυτής της μεθόδου για την παραγωγή μαγνησίου από άλμη αφαλάτωσης του αραβικού κόλπου έχει διεξαχθεί από τους I. S. Al Mutaz and K. M. Wagialia, (1990). Στη διαδικασία Dow Chemical περιλαμβάνονται αντιδράσεις κατακρήμισης και υδροχλωρίωσης. Περίπου 9 Mton άλμης / έτος απαιτούνται για την παραγωγή 2000 τόνων μαγνησίου συνολικά με κόστος 2357 \$ / τόνο παραγόμενου μαγνησίου.

6.8 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.



Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλωτήρα άλμης

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.

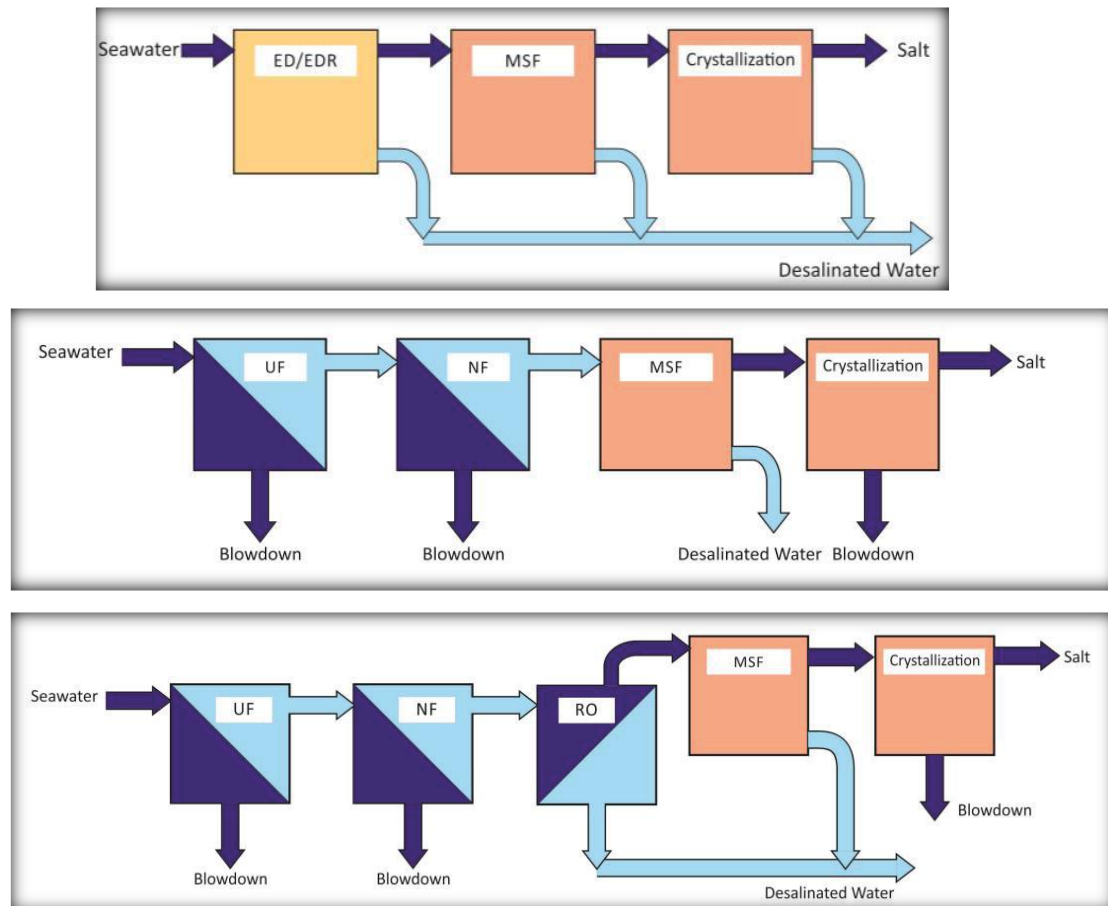
6.9 Λίμνες εξάτμισης

Όπως αναφέρθηκε λεπτομερώς παραπάνω, 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, για την οποία 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.

6.10 Συνδυασμός τεχνολογιών

Σε μια μελέτη του, ο Turek (2003) προτείνει την ακόλουθη διάταξη αποτελούμενη από συνδυασμό των παρακάτω τεχνολογιών: UF – NF – RO – MSF – κρυστάλλωση. Το βήμα της νανοδιήθησης χρησιμεύει για το διαχωρισμό των ιόντων, αφού τα μονοσθενή διαχωρίζονται από τα δισθενή. Σε επόμενη δημοσίευσή του (Turek, Dydo, & Klimek, 2008), αναφέρει τους συντελεστές απόρριψης με χρήση νανοδιήθησης: (α) Ca^{2+} : 68.8%,

(β) Mg^{2+} : 71.6%, (γ) SO_4^{2-} : 98.0%, (δ) Cl^- : 11.9%. Έτσι, το διήθημα έχει την ακόλουθη χημική σύσταση: (α) Ca^{2+} : 242mg/l, (β) Mg^{2+} : 188 mg/l, (γ) SO_4^{2-} : 64 mg/l, (δ) Cl^- : 32,200 mg/l. Σύμφωνα με τους παραπάνω συντελεστές απόρριψης, μπορούμε να αναμένουμε ότι το διήθημα της νανοδιήθησης θα είναι εμπλουτισμένο με NaCl και πολύ μικρή (~10%) από την συνολική ποσότητα από τα δισθενή: Ca^{2+} , Mg^{2+} και SO_4^{2-} . Επίσης έχουν διερευνηθεί ολοκληρωμένες διεργασίες επεξεργασίας που συνδυάζουν τεχνικές μεμβρανών και θερμική επεξεργασία από τον Turek και τους συνεργάτες του. Κάποιες περιπτώσεις παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 6.2: Ολοκληρωμένες διεργασίες (a) ED-MSF-Κρυστάλλωση (b) UF-NF-MSF-Κρυστάλλωση and (c) UF-NF-RO-MSF-Κρυστάλλωση, Πηγή : I. Gede Wenten et al, 2017

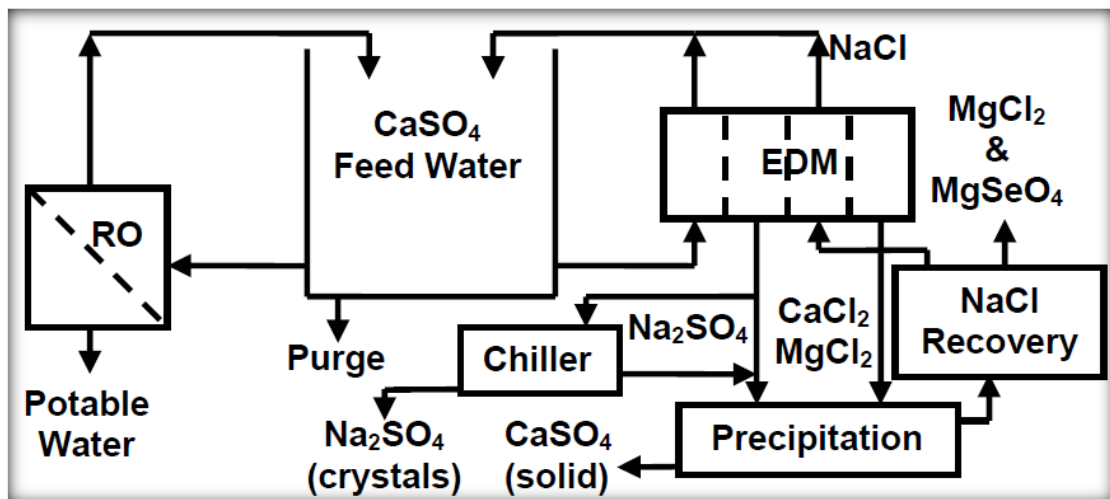
Μία συνοπτική εικόνα διαφόρων διεργασιών για την ανάκτηση αλάτων παρουσιάζεται στον πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 6.3: Ολοκληρωμένες διεργασίες ανάκτησης αλάτων, Πηγή : I. Gede Wenten et al, 2017

Διεργασία	Ανακτημένα Άλατα	Παρατηρήσεις
SAL – PROC	Γύψος, Mg(OH) ₂ , NaCl, Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂ , CaCl ₂	Πώληση άλατος : 2.21\$/m ³ άλμης
Dow Chemical	Magnesium metal	Συνολικό κόστος παραγωγής : 2357\$/τόνο Mg
ED-MSF-Κρυστάλλωση	NaCl	Συνολικό κόστος αφαλάτωσης: 1.274\$/m ³ Πώληση άλατος : 0.710\$/m ³ αφαλατωμένου νερού Ανάκτηση νερού : 66,4 %
UF-NF-MSF-Κρυστάλλωση	NaCl	Συνολικό κόστος αφαλάτωσης: 0.946\$/m ³ Πώληση άλατος : 0.51\$/m ³ αφαλατωμένου νερού
UF-NF-RO-MSF-Κρυστάλλωση	NaCl	Συνολικό κόστος αφαλάτωσης: 0.883\$/m ³ Πώληση άλατος : 0.596\$/m ³ αφαλατωμένου νερού Ανάκτηση νερού : 77,2%
MF-NF/MCr-RO/MCr	CaCO ₃ , NaCl, MgSO ₄ .7H ₂ O	Συνολικό κόστος αφαλάτωσης: 0.73\$/m ³ Πώληση άλατος : 0.86\$/m ³ αφαλατωμένου νερού Ανάκτηση νερού : 93%
MF-NF/MCr-RO/MD	CaCO ₃ , NaCl, MgSO ₄ .7H ₂ O	Συνολικό κόστος αφαλάτωσης: 0.74\$/m ³ Πώληση άλατος : 1.23\$/m ³ αφαλατωμένου νερού Ανάκτηση νερού : 87%
Precipitator-MF-NF-RO-ED-MED-Evaporator/Crystallizer	CaCO ₃ , NaCl, MgSO ₄ .7H ₂ O, Mg(OH) ₂ , MgCl ₂	Συνολικό κόστος αφαλάτωσης: 2.48\$/m ³ Πώληση άλατος : 3.46\$/m ³

Precipitator-RO-Evaporation pond	CaCO ₃ , MgCO ₃ , Mg ₃ (PO ₄) ₂ , NaCl, Struvit	-
RO-precipitator-ion exchange-evaporation pond	CaCO ₃ , MgCO ₃ , Mg ₃ (PO ₄) ₂ , NaCl, Struvit	-
RO-ED-evaporation-electrolysis	Βρώσιμο άλας (Cl ₂ , H ₂ , NaOH από την ηλεκτρόλυση)	-

ZERO DISCHARGE DESALINATION: η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε το 2006 από το πανεπιστήμιο της Νότιας Καρολίνα. Τα δικαιώματα της πατέντας (Patent PCT/US2005/032419) εκχωρήθηκαν στη VEOLIA, η οποία αρχικά διατήρησε τα δικαιώματα της πατέντας και έπειτα αποφάσισε να παύσει τη χρήση της πατέντας, λόγω περιορισμένης εφαρμογής της τεχνικής. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη τεχνολογία της Ηλεκτροδιάλυσης Μετάθεσης (EDM).

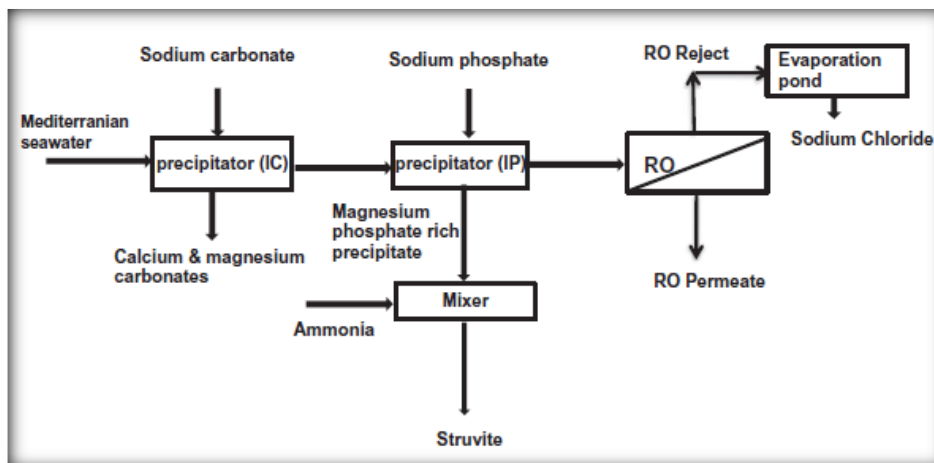


Σχήμα 6.3: Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας ηλεκτροδιάλυσης μετάθεσης, εφαρμογή ZDD, Πανεπιστήμιο της Νότιας Καρολίνα, Πηγή: Davis & Rayman, 2008

Από τα αποτελέσματα των μελετών και περιορισμένων δημοσιευμένων εργαστηριακών ερευνών του Πανεπιστημίου της Νότιας Καρολίνας, φαίνεται ότι η χρήση της ηλεκτροδιάλυσης για την ανάκτηση στερεού άλατος από την άλμη είναι εφικτή. Επίσης, μειώνει πιθανές επιζήμιες συνέπειες από την απόρριψη της άλμης στο θαλάσσιο περιβάλλον.

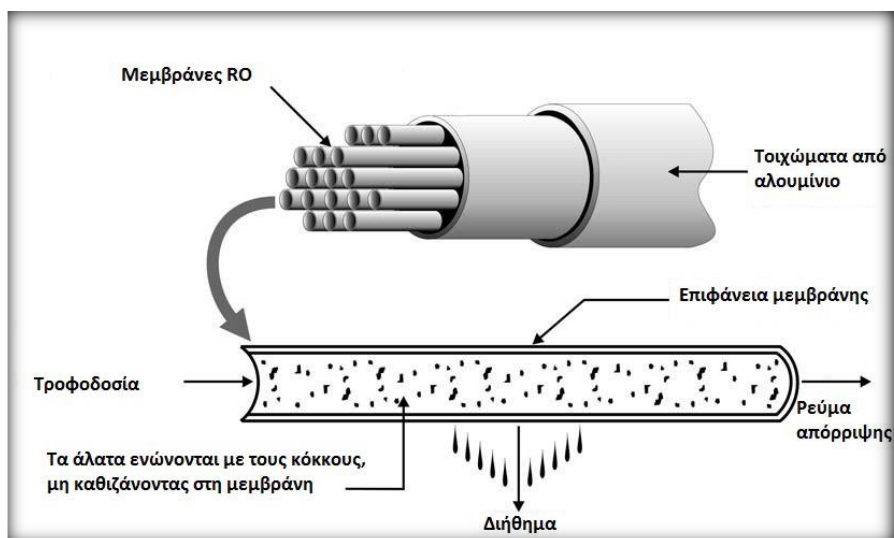
Ο Sorour et al διεξήγαγαν μια προκαταρκτική τεχνοοικονομική αξιολόγηση της ολοκληρωμένης διαδικασίας που ονομάζεται αφαλάτωση μηδενικής απόρριψης (ZDD) με χωρητικότητα 20.000 m³ / ημέρα. Η εγκατάσταση ZDD βασίζεται σε τεχνικές μεμβρανών και θερμικές τεχνικές. Η εγκατάσταση ZDD περιλαμβάνει χημική κατακρήμνιση, μικροδιήθηση (MF), νανοδιήθηση (NF), αντίστροφη ώσμωση (RO),

ηλεκτροδιάλυση (ED), ξήρανση, MED και η κρυσταλλοποίηση εξάτμισης. Το ρεύμα θαλάσσιου ύδατος υποβάλλεται σε χημική κατακρήμνιση χρησιμοποιώντας ανθρακικό νάτριο σε pH 9,2 για να καθιζάνουν ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου. Επίσης γίνεται προσθήκη και άλλων χημικών αντιδραστηρίων για την ανάκτηση άλλων μολυσματικών στοιχείων όπως βαρίου, στροντίου, πυριτίου, κλπ.



Σχήμα 6.4: Απεικόνιση διεργασίας ZDD, Πηγή : Mohamed H. Sorour (2014)

Υβριδική μέθοδος SPARRO: Η συγκεκριμένη μέθοδος (Slurry Precipitation and Recycling Reverse Osmosis) συνδυάζει την χημική κατακρήμνιση με ασβέστη με τη διαδικασία διαχωρισμού με βάση τις μεμβράνες. Η μέθοδος στηρίζεται στην ανακυκλοφορία της λάσπης στο σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης, προάγοντας την ομοιογενοποίηση 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. Καθώς το νερό συμπυκνώνεται κατά μήκος των μεμβρανών, τα διαλυμένα άλατα του θειικού ασβεστίου (CaSO_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 (Subramani, 2014).



Σχήμα 6.5 : Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου SPARRO, Πηγή : Subramani (2014)

7 Πειραματικό μέρος

7.1 Πειραματικά πρωτόκολλα αναλύσεων

7.1.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις που διεξήχθησαν στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, της σχολής Χημικών Μηχανικών. Τα δείγματα προς ανάλυση και επεξεργασία συλλέχθηκαν από την μονάδα αντίστροφης ώσμωσης της σχολής, την παραλία Γλυφάδας και κάποια παρασκευάστηκαν εντός του εργαστηρίου με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στόχος των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, ήταν η σύγκριση και αξιολόγηση διαφόρων μεθόδων χημικής κατακρήμνισης με στόχο την ανάκτηση χλωριούχου νατρίου από την απορριπτόμενη άλμη της αφαλάτωσης, αλλά και από άλλα σχετικά υγρά απόβλητα. Βασικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν είναι οι εξής:

- ❖ Χημική επεξεργασία με υδροξείδιο του ασβεστίου και ανθρακικό νάτριο (cold lime softening)

- ❖ Χημική επεξεργασία με διάλυμα καυστικού νατρίου και ανθρακικό νάτριο

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για την ανάλυση και το χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές διαφορετικών συνθηκών και μέσων, επιδιώκοντας τη βέλτιστη διαδικασία επεξεργασίας.

Όλες οι μέθοδοι ανάλυσης προς υπολογισμό κρίσιμων παραμέτρων, φυσικών και χημικών, αλλά και οι διαδικασίες επεξεργασίας που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα, παρουσιάζονται παρακάτω.

7.1.2 Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού των δειγμάτων

Δείγματα προς ανάλυση - χαρακτηρισμό:

1. Τεχνητή άλμη με σύσταση αποβλήτου από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία
2. Θαλασσινό νερό από παραλία Γλυφάδας
3. Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό από παραλία Γλυφάδας
4. Άλμη από τη μονάδα αντίστροφης ώσμωσης της σχολής
5. Τροφοδοσία μονάδας αντίστροφης ώσμωσης
6. Προϊόν μονάδας αντίστροφης ώσμωσης
7. Τεχνητή άλμη με σύσταση από έξοδο εξατμιστήρα (Zero Brine)

Μέθοδοι προσδιορισμού των κύριων ανιόντων

1. Μέτρηση χλωριόντων Cl^- με Spectroquant Chloride Test kit της Merck

Αρχή μεθόδου

Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των χλωριόντων με θειοκυανιούχο υδράργυρο ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$) για το σχηματισμό χλωριούχου υδράργυρου. Τα θειοκυανιούχα ιόντα αντιδρούν με τα ιόντα σιδήρου (III) για το σχηματισμό κόκκινου θειοκυανιούχου σιδήρου (III) ο οποίος προσδιορίζεται φωτομετρικά.

Διαδικασία

Χρησιμοποιείται το Chloride Test kit της Merck με κωδικό 1.14897.0001. Τα θολά δείγματα διηθούνται με φίλτρα μεμβράνης 0.45 μm . Το pH του δείγματος πρέπει να είναι μεταξύ 1-12. Εάν το δείγμα δεν είναι στο επιθυμητό pH τότε γίνεται ρύθμισή με σταγόνες HNO_3 ή NH_4OH . Πραγματοποιείται κατάλληλη αραιώση ώστε η τελική συγκέντρωση των χλωριόντων του δείγματος να είναι μέσα στα επιθυμητά όρια.

Για τη μέτρηση στην περιοχή 2.5 – 25.0 mg/L Cl^- :

Σε ένα φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος:

1. Μεταγγίζονται τα 5 mL του προετοιμαζόμενου δείγματος.
2. Προστίθενται 2.5 mL αντιδραστήριου C1-1 και αναμιγνύουμε.
3. Προστίθεται 0.5 mL αντιδραστήριου C1-2 και αναμιγνύουμε.
4. Αναμένεται 1 λεπτό και φωτομετρείται στην κυψελίδα των 10 mm

Για τη μέτρηση στην περιοχή 10 – 250 mg/L Cl^- :

Σε ένα φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος:

1. Μεταγγίζονται τα 1 mL του προετοιμαζόμενου δείγματος.
2. Προστίθενται 2.5 mL αντιδραστήριου C1-1 και αναμιγνύουμε.
3. Προστίθεται 0.5 mL αντιδραστήριου C1-2 και αναμιγνύουμε.
4. Αναμένεται 1 λεπτό και φωτομετρείται στην κυψελίδα των 10 mm.

2. Μέτρηση θεικών ιόντων SO_4^{2-} με Spectroquant Sulfate Test kit της Merck

Αρχή μεθόδου

Τα θειικά ιόντα αντιδρούν με τα ιόντα βάριου να σχηματίζουν το ελαφρώς διαλυτό θειϊκό βάριο. Η προκύπτουσα θολότητα μετριέται στο φωτόμετρο (θολοσιμετρική μέθοδος).

Διαδικασία

Πρώτα ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος η οποία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 2-10. Η διόρθωση του pH γίνεται με το υδροχλωρικό οξύ ή διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Τα θολά δείγματα διηθούνται από μεμβράνη 0.45 μm . Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται), ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα το εύρος των τιμών της μεθόδου. Η περιοχή μέτρησης του Sulfate Cell Test με κωδικό 1.02537.0001 είναι 5-250 mg/L.

Ακολουθούνται τα πιο κάτω βήματα:

1. Στα έτοιμα φιαλίδια ανάπτυξης χρώματος προστίθενται 5 mL διηθημένου δείγματος κατάλληλα αραιωμένου.
2. Προστίθεται ένα κουταλάκι αντιδραστηρίου $\text{SO}_4\text{-1K}$ και αναμειγνύεται το διάλυμα.
3. Ο χρόνος αναμονής, για την μέτρηση αμέσως μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου $\text{SO}_4\text{-1K}$ πρέπει να είναι ακριβώς 2 min.

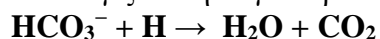
3. Μέτρηση διτανθρακικών ιόντων HCO_3^-

Η αλκαλικότητα ενός δείγματος νερού είναι η ικανότητά του να εξουδετερώνει τα οξέα. Αποτελεί μέτρο της συνολικής ιδιότητας του νερού. Επειδή η αλκαλικότητα πολλών επιφανειακών υδάτων είναι κατά κύριο λόγο συνάρτηση της περιεκτικότητας σε ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα, η αλκαλικότητα λαμβάνεται ως ένδειξη της συγκέντρωσης αυτών των συστατικών.

Διαδικασία

Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση σε προεπιλεγμένο pH

Προετοιμάζεται το δείγμα και η διάταξη της τιτλοδότησης. Τιτλοδοτούνται σε θερμοκρασία δωματίου 100 ml δείγματος με κατάλληλα βαθμονομημένο πεχάμετρο, χρησιμοποιώντας προχοΐδα και διάλυμα H_2SO_4 0.05M. Η τιτλοδότηση τερματίζεται σε pH που κυμαίνεται από 4,3 έως 4,7, καταγράφοντας τον όγκο και το ακριβές pH. Υπολογίζεται η συγκέντρωση του HCO_3^- σύμφωνα με την εξίσωση:



$\text{HCO}_3^-, \text{mg/L} = (\text{C} \times \text{A}) / \text{V}_{\text{sample}} * \text{M}(\text{HCO}_3^-) * 1000$, όπου:

C = Συγκέντρωση του οξέος που χρησιμοποιείται

A = mL τυπικού οξέος που χρησιμοποιείται

V_{sample} = mL δείγματος που χρησιμοποιείται

$\text{M}(\text{HCO}_3^-)$ = Μοριακό βάρος του HCO_3^-

Μέθοδος προσδιορισμού των κύριων κατιόντων

Αρχή μεθόδου

Ο προσδιορισμός των μετάλλων σε υγρά δείγματα πραγματοποιείται με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS).

Η ατομική απορρόφηση βασίζεται στη μέτρηση της ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος που απορροφούν οι ατομοποιημένες μορφές μετάλλων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η απορρόφηση υπακούει στο νόμο των Beer-Lambert, που διατυπώνεται ως εξής:

$$A = \log_{10}(I/I_0) = -\epsilon \cdot C \cdot d, \text{ όπου:}$$

A = απορρόφηση

I = η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά στο νέφος

I₀ = η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος

ε = μοριακός συντελεστής απορρόφησης

d = οπτική διαδρομή

C = συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

Στη σχέση αυτή βασίζεται ο ποσοτικός προσδιορισμός με τη FAAS, χωρίς άμεσο υπολογισμό της συγκέντρωσης, αλλά με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς, που κατασκευάζεται με μέτρηση της απορρόφησης διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων για κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Για την παρασκευή προτύπων βαθμονόμησης χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα, τα οποία είναι εμπορικά διαθέσιμα και έχουν συγκέντρωση 1000 mg/L.

Στοιχείο	Πρότυπο (ppm)	μL/100mL
Na	0.1	10
	0.2	20
	0.4	40
K	0.2	20
	0.4	40
	0.8	80
Mg	0.1	10
	0.2	20
	0.4	40
Ca	0.25	25
	0.5	50
	1	100

Πίνακας 7.1: Καθορισμένες ποσότητες μετάλλων για παρασκευή προτύπου διαλύματος

Με χρήση πιπέτας μεταφέρονται σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL συγκεκριμένες ποσότητες από το πρότυπο εμπορίου (1000 mg/L) του κάθε μετάλλου που θέλουμε να μετρήσουμε και γίνεται αραιώση στη χαραγή με προσθήκη 1.5 mL νιτρικού οξέος 65%.

Ανάλυση FAAS

1. Αρχικά, ενεργοποιείται η μονάδα FAAS. Αυτό επιτρέπει στο σύστημα να ζεσταθεί ενώ προετοιμάζονται τα πρότυπα βαθμονόμησης και οι αραιώσεις δειγμάτων.
2. Αραιώνονται τα δείγματα 1: 500, 1: 250, 1: 100 και 1: 1 και αναλύεται το κάθε δείγμα από χαμηλή σε υψηλή συγκέντρωση έως ότου προσδιοριστεί ποιες αραιώσεις είναι κατάλληλες για ανάλυση. Κάθε δείγμα αναλύεται δύο φορές.

Υπολογισμοί-παρουσίαση αποτελεσμάτων

Σε περίπτωση αραίωσης υγρού δείγματος ακολουθούνται οι παρακάτω υπολογισμοί για την εύρεση της περιεκτικότητας του δείγματος σε μέταλλο:

Μεταλ.=CAAS·Χαράιωσης, όπου

C = συγκέντρωση μετάλλου στο δείγμα (σε ppm)

CAAS = συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα αραίωσης (σε ppm)

X = συντελεστής αραίωσης

7.1.3 Πειραματική διαδικασία επεξεργασίας δειγμάτων

Δείγματα προς επεξεργασία:

1. Τεχνητή άλμη με σύσταση αποβλήτου από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία
2. Θαλασσινό νερό από παραλία Γλυφάδας
3. Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό από παραλία Γλυφάδας
4. Άλμη από τη μονάδα αντίστροφης όσμωσης της σχολής
5. Τεχνητή άλμη με σύσταση από έξοδο εξατμιστήρα (ZERO BRINE)

Χημική καταβύθιση και απόρριψη των Mg^{2+}

Θα εξεταστούν ταυτόχρονα 3 ξεχωριστές περιπτώσεις, οι οποίες είναι :

1. Η προσθήκη διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος
2. Η προσθήκη διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος
3. Η προσθήκη στερεού $Ca(OH)_2$

Θα γίνει στοιχειομετρική προσθήκη του χημικού αντιδραστηρίου σε περίσσεια 10% και θα εφαρμοστεί σε δείγμα όγκου 100 mL. Μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου, ακολουθεί ανάδευση 30 λεπτών και το τελικό διάλυμα τοποθετείται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL. Ακολούθως, παρατηρείται η καταβύθιση του κάθε ιζήματος και καταγράφεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα η στάθμη του.

Έπειτα, λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό και το ίζημα κάθε περίπτωσης για περαιτέρω επεξεργασία. Το στερεό υπόλειμμα τοποθετείται σε προζυγισμένες κάψες και μετά στο φούρνο σε θερμοκρασία 102°C μέχρι πλήρους εξάτμισης της υγρασίας. Τέλος, υπολογίζεται η ποσότητα του παραγόμενου στερεού.

Χημική καταβύθιση και απόρριψη των Ca^{2+}

Το χημικό αντιδραστήριο που θα χρησιμοποιηθεί προς αυτό το σκοπό είναι το Na_2CO_3 και θα γίνει στοιχειομετρική προσθήκη του χημικού αντιδραστηρίου σε περίσσεια 10%. Μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου στο υπερκείμενο διάλυμα που έχουμε λάβει από την καταβύθιση Mg^{2+} , ακολουθεί ανάδευση 30 λεπτών και το τελικό διάλυμα τοποθετείται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL. Ακολούθως, παρατηρείται η καταβύθιση του κάθε ιζήματος και καταγράφεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα η στάθμη του.

Έπειτα, λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό και το ίζημα κάθε περίπτωσης για περαιτέρω επεξεργασία. Το στερεό υπόλειμμα τοποθετείται σε προζυγισμένες κάψες και μετά στο φούρνο σε θερμοκρασία 102°C μέχρι πλήρους εξάτμισης της υγρασίας. Πιο κάτω δίνεται ο υπολογισμός του στερεού υπόλειμματος.

Μέτρηση και ρύθμιση του pH

Το υπερκείμενο υγρό της κάθε περίπτωσης λαμβάνεται σε ποτήρι ζέσεως, ώστε να γίνει έλεγχος και ρύθμιση του pH. Επιθυμητή τιμή pH για κάθε διάλυμα είναι το 7, αλλά λόγω της παρουσίας υπολειμμάτων ανθρακικών ιόντων τα διαλύματα κινούνται σε τιμές μεγαλύτερες του 7, έχοντας βασικό χαρακτήρα. Με προσθήκη διαλύματος HCl 2M επιτυγχάνεται προσέγγιση της επιθυμητής τιμής.

Συμπύκνωση δειγμάτων

Έχοντας γνώση των συγκεντρώσεων Cl⁻ για την κάθε περίπτωση διαλύματος και τη διαλυτότητα του NaCl στο νερό (360 g/L), υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος που θα επιτευχθεί μέσω συμπύκνωσης, ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα και καταβύθιση του NaCl. Ακολουθεί τοποθέτηση των διαλυμάτων στο φούρνο μέχρι ολικής απομάκρυνσης της υγρασίας και υπολογισμός του επιθυμητού προϊόντος.

Υπολογισμός απομάκρυνσης Mg²⁺ και Ca²⁺

Αρχικά, γίνεται ανάλυση FAAS των δειγμάτων που λήφθηκαν μετά από κάθε στάδιο απομάκρυνσης. Με βάση τον τύπο $\frac{\text{Αρχική } C - \text{Τελική } C}{\text{Αρχική } C} * 100$, υπολογίζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση Ca²⁺ και Mg²⁺. Τέλος, γνωρίζοντας την απομάκρυνση που επιτεύχθηκε και την λαμβανόμενη ποσότητα παραγόμενου στερεού υπολογίζεται το ποσοστό απόδοσης που συσχετίζει τις δύο ποσότητες σε κάθε χημική επεξεργασία που εφαρμόστηκε σε κάθε περίπτωση.

Υπολογισμός παραγωγής NaCl

Έχοντας γνώση της συγκέντρωσης Cl⁻ του κάθε διαλύματος, υπολογίζεται στοιχειομετρικά η αναμενόμενη παραγόμενη ποσότητα NaCl, η οποία συγκρίνεται με την πραγματική ποσότητα που λήφθηκε και μέσω αυτών υπολογίζεται η απόδοση της κάθε διαδικασίας που εφαρμόστηκε σε κάθε περίπτωση.

Απομάκρυνση HCO₃⁻ (τεχνητή άλμη από Zero Brine)

Με βάση τις διαλυτότητες των NaHCO₃ (96 g/L) και NaCl (360 g/L) και τις ποσότητες που περιέχονται στο δείγμα υπολογίζεται ο όγκος συμπύκνωσης προς την επίτευξη κορεσμένου διαλύματος για την κάθε ένωση. Σε συγκεκριμένο όγκο δείγματος, τελικός όγκος συμπύκνωσης για την καταβύθιση του NaHCO₃ είναι το 11,4% του αρχικού όγκου, ενώ για την καταβύθιση του NaCl είναι το 6,5% του αρχικού όγκου. Μετά το πρώτο στάδιο συμπύκνωσης, ακολουθεί φυγοκέντριση και λαμβάνεται το ίζημα που σχηματίζεται και τοποθετείται στο φούρνο σε θερμοκρασία 50°C. Έπειτα, ακολουθεί το δεύτερο στάδιο συμπύκνωσης και το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο μέχρι τελικής ξήρανσης. Διεξάγεται ποιοτικός και ποσοτικός έλεγχος των δύο στερεών που έχουν ληφθεί.

7.1.4 Παρασκευή εργαστηριακών δειγμάτων

Τεχνητή άλμη με σύσταση αποβλήτου από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία

Με βάση πειραματικά δεδομένα του εργαστηρίου παρασκευάζονται 2 λίτρα τεχνητής άλμης όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Τα στοιχεία λήφθηκαν από απορριπτόμενη άλμη σε ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία. Δεν γίνεται άμεσος υπολογισμός προσθήκης χλωριόντων, καθώς αυτή επιτυγχάνεται με την προσθήκη των χλωριούχων ενώσεων των κύριων κατιόντων. Το διάλυμα παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 2L.

Πίνακας 7.2 : Υπολογισμοί παρασκευής τεχνητής άλμης

Κύρια Συστατικά	Ar	Πειραματικά δεδομένα (mg/L)	mol/L	Χημική ένωση προσθήκης	Mr	g σε 2L διαλύματος
Na ⁺	23	28365,06	1,23	NaCl	58,5	144,35
K ⁺	39	433,99	0,011	KCl	74,5	1,65
Mg ²⁺	24	1980,99	0,081	MgCl ₂	203	33,08
Ca ²⁺	40	1747,5	0,044	CaCl ₂	111	9,68
Cl ⁻	35,5	50775,04	1,43			
TIC	60	195,00	0,0033	NaHCO ₃	83	0,54
Br ⁻	80	160,99	0,0020	KBr	119	0,48
NO ₃ ⁻	62	50,003	0,0008	KNO ₃	101	0,16
SO ₄ ²⁻	96	2762,49	0,029	Na ₂ SO ₄	142	8,17

Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό

Μερική ποσότητα (3,2 L) του θαλασσινού νερού που συλλέχθηκε από την παραλία Γλυφάδας τοποθετείται σε θερμαινόμενη ανάδευση μέχρι μείωσης του όγκου του διαλύματος στο ½.

Τεχνητή άλμη με σύσταση από έξοδο εξατμιστήρα (Zero Brine)

Με βάση πειραματικά δεδομένα του εργαστηρίου παρασκευάζονται 1L τεχνητής άλμης όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Τα στοιχεία λήφθηκαν από την άλμη που λαμβάνεται στην έξοδο του εξατμιστήρα και οδηγείται προς τον κρυσταλλωτήρα . Δεν γίνεται άμεσος υπολογισμός προσθήκης Na⁺, καθώς αυτή επιτυγχάνεται με την προσθήκη των υπόλοιπων ενώσεων. Το διάλυμα παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη του 1L.

Πίνακας 7.3: Υπολογισμοί παρασκευής τεχνητής άλμης (Zero Brine)

Κύρια Συστατικά	Ar	Πειραματικά δεδομένα (mg/L)	mol/L	Χημική ένωση προσθήκης	Mr	g σε 1L διαλύματος
Na ⁺	23	12598	0,55		58,5	
K ⁺	39	153	0,0039	KNO ₃	74,5	1,66
HCO ₃ ⁻	61	7939	0,13	NaHCO ₃	84	10,93
Cl ⁻	35,5	14235	0,40	NaCl	58,5	23,46
NO ₃ ⁻	62	577	0,0093		101	
SO ₄ ²⁻	96	403	0,0042	Na ₂ SO ₄	142	0,60

7.2 Ανάλυση και χαρακτηρισμός των δειγμάτων

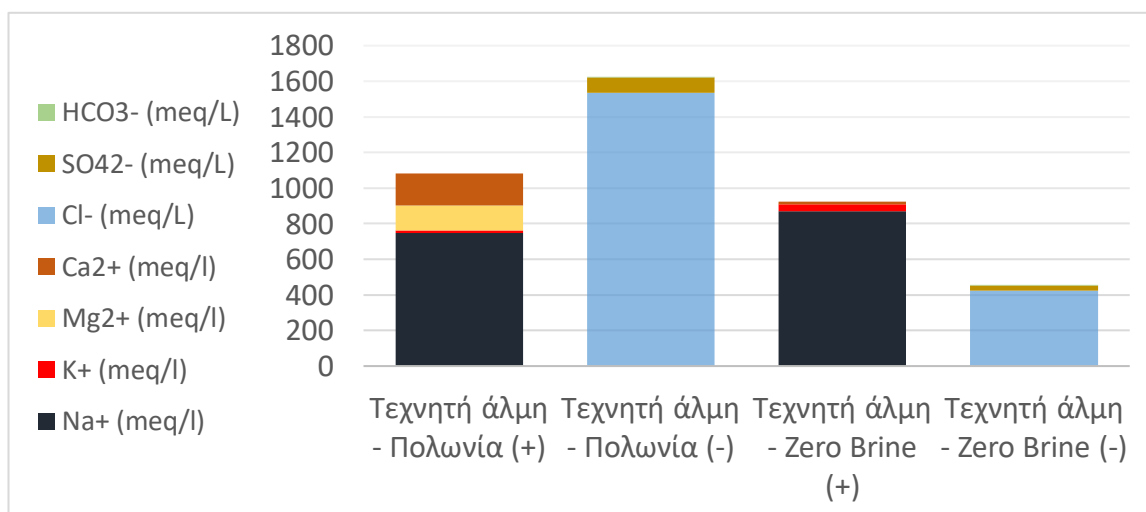
Πιο κάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις που έγιναν στα κύρια ιόντα, αλλά και περαιτέρω υπολογισμοί, οι οποίοι οδήγησαν στην εξαγωγή των ιοντικών ισοζυγίων των δειγμάτων που θα τύχουν επεξεργασίας και κάποιων δειγμάτων που αξίζει να συγκριθούν με τα υπόλοιπα. Αυτοί οι υπολογισμοί είναι κρίσιμης σημασίας, αφού αποτελούν τη βάση, πάνω στην οποία θα στηρικτούν βασικά βήματα των διεργασιών που θα εφαρμοστούν, όπως είναι οι στοιχειομετρικές ποσότητες προσθήκης και ο τελικός όγκος συμπύκνωσης προς τη δημιουργία κορεσμένων διαλυμάτων. Επίσης, με αυτά τα δεδομένα θα συγκρίνεται και θα αξιολογείται κάθε αποτέλεσμα που θα προκύπτει στην πορεία της επεξεργασίας, υπολογίζοντας τις επιτυγχανόμενες απομακρύνσεις Mg^{2+} και Ca^{2+} , τις αποδόσεις παραγωγής των στερεών που λαμβάνονται ($Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $NaHCO_3$, $NaCl$), αλλά και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος ως προς το $NaCl$. Προκειμένου να θεωρηθούν έγκυρες και αξιόπιστες οι παρακάτω μετρήσεις πρέπει να υπάρχει απόκλιση μεταξύ κατιόντων – ανιόντων, η οποία να μην υπερβαίνει το 10%. Αντίστοιχα για κάθε δείγμα έχουν προκύψει τα ακόλουθα σφάλματα: Θαλασσινό νερό: 16.12%, Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό: 17.33%, Τεχνητή άλμη – Πολωνία: 19,90%, Τεχνητή άλμη – Zero Brine: 34,28%, Τροφοδοσία αντίστροφης ώσμωσης: 4.77%, Άλμη αντίστροφης ώσμωσης: 3,36%, Προϊόν αντίστροφης ώσμωσης: 0,14%. Μεγαλύτερο σφάλμα του επιθυμητού υποδηλώνει την ανάγκη μέτρησης και άλλων ιόντων, είτε κάποιο σφάλμα στη διαδικασία χαρακτηρισμού των δειγμάτων, το οποίο πιθανόν να οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα, αλλά και στην ακρίβεια του οργάνου.

Πίνακας 7.4: Συγκεντρώσεις κύριων ανιόντων στα υπό εξέταση δείγματα

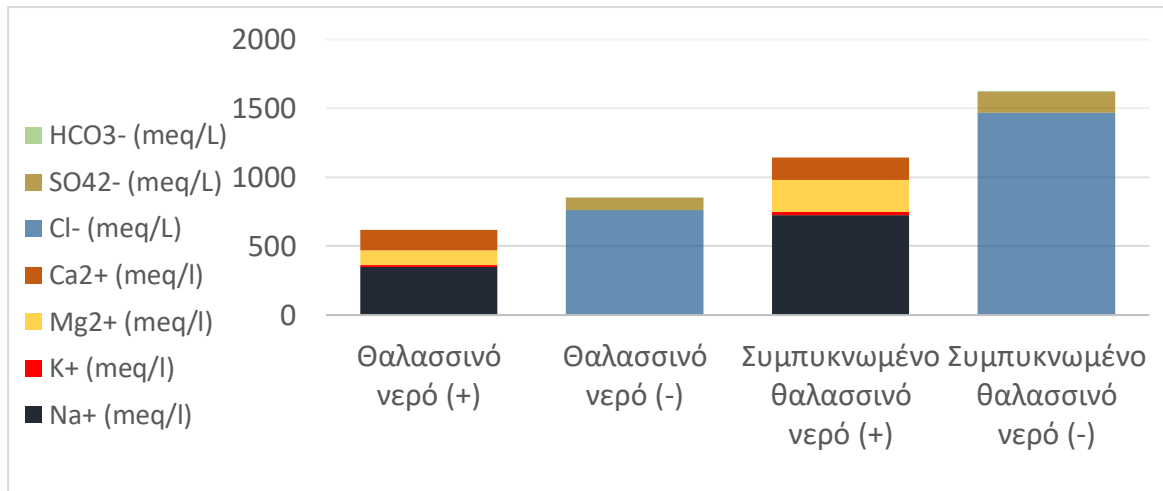
	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	Cl^- (meq/L)	SO_4^{2-} (meq/L)	HCO_3^- (meq/L)
Θαλασσινό νερό	27000	4400	88,45	760,56	91,67	1,45
Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό	52100	7400	134,71	1467,61	154,17	2,21
Τεχνητή άλμη - Πολωνία	54500	4100	97,6	1535,21	85,42	1,6
Τεχνητή άλμη - Zero Brine	15000	1400	45,75	422,54	29,17	0,75
Τροφοδοσία αντίστροφης ώσμωσης	102,3	28	423,29	2,88	0,58	6,94
Άλμη αντίστροφης ώσμωσης	285	99	484,75	8,03	2,06	7,95
Προϊόν αντίστροφης ώσμωσης	5	0	0	0,14	0	0

Πίνακας 7.5: Συγκεντρώσεις κύριων κατιόντων στα υπό εξέταση δείγματα

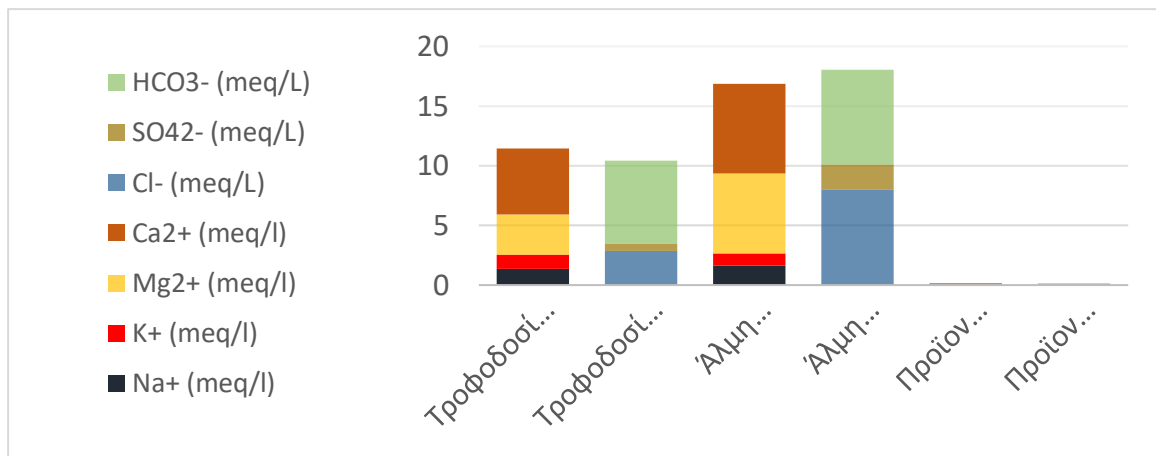
	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺ (meq/l)	K ⁺ (meq/l)	Mg ²⁺ (meq/l)	Ca ²⁺ (meq/l)
Θαλασσινό νερό	8026	480,4	1313,6	2917,5	348,96	12,32	109,47	145,88
Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό	16649	955,8	2773,4	3295	723,87	24,51	231,12	164,75
Τεχνητή άλμη - Πολωνία	17168,5	645,9	1687,5	3601	746,46	16,56	140,63	180,05
Τεχνητή άλμη - Zero Brine	20000	1534,5	6,6	301	869,57	39,35	0,55	15,05
Τροφοδοσία αντίστροφης ώσμωσης	30,9	46,9	40,5	110,5	1,34	1,20	3,38	5,53
Άλμη αντίστροφης ώσμωσης	37,26	39,3	80,5	150,6	1,62	1,00	6,71	7,53
Προϊόν αντίστροφης ώσμωσης	1,18	0,12	0,35	1,136	0,051	0,003	0,029	0,057



Διάγραμμα 7.1: Ιοντικά ισοζύγια στο δείγμα τεχνητής άλμης από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία



Διάγραμμα 7.2: Ιοντικά ισοζύγια στο δείγμα θαλασσινου νερού και συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού από παραλία Γλυφάδας



Διάγραμμα 7.3: Ιοντικά ισοζύγια στα δείγματα τροφοδοσίας, άλμης και προϊόντος της μονάδας αντίστροφης ώσμωσης της σχολής

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται η αγωγιμότητα κάθε δείγματος. Έχοντας υπόψη ότι η αγωγιμότητα αποτελεί έναν έμμεσο προσδιορισμό των διαλυμένων αλάτων σε ένα υγρό και πως το θαλασσινό νερό έχει εύρος τιμών από 10 – 60 mS/cm, δικαιολογούνται απόλυτα τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πίνακας 7.6: Αγωγιμότητα δειγμάτων

	Αγωγιμότητα (mS/cm)
Θαλασσινό νερό	31,8
Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό	58,5
Τεχνητή άλμη - Πολωνία	60,7
Τεχνητή άλμη – Zero Brine	43,3
Τροφοδοσία αντίστροφης ώσμωσης	0,439
Άλμη αντίστροφης ώσμωσης	0,755
Προϊόν αντίστροφης ώσμωσης	0,024

7.3 Επεξεργασία τεχνητής άλμης με σύσταση από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία

Χημική καταβύθιση και απόρριψη των Mg^{2+}

Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειομετρική αναλογία σε κάθε περίπτωση διεργασίας, από την οποία προκύπτει η απαιτούμενη ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε περίσσεια 10% προς ολική απομάκρυνση των Mg^{2+} . Η επιλογή διάλυσης του καυστικού νατρίου σε νερό όγκου 5% και 10% του όγκου δείγματος είχε ως σκοπό την ελάχιστη αλλοίωση του αρχικού όγκου του δείγματος και την λήψη όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων. Μελετώντας την καθίζηση του παραγόμενου στερεού σε κάθε περίπτωση, κατά την προσθήκη $Ca(OH)_2$ παρατηρήθηκε η ταχύτερη καταβύθιση, δηλώνοντας τον πιο γρήγορο ρυθμό σχηματισμού του ιζήματος $Mg(OH)_2$ και πιθανόν το σχηματισμό πιο ευκίνητων, μικρότερων κρυστάλλων. Συγκρίνοντας τις άλλες δύο περιπτώσεις, κατά την προσθήκη του $NaOH$ παρατηρήθηκε παρόμοια και βραδύτερη πορεία καταβύθισης, με την περίπτωση του 5% να εμφανίζει ελάχιστα πιο σύντομη καθίζηση, η οποία πιθανό να οφείλεται στο λογικό ενδεχόμενο του μικρότερου όγκου, άρα και στην χαμηλότερη αρχική στάθμη του διαλύματος.

Στοιχειομετρικές χημικές εξισώσεις



0,0815mol 0,1630mol



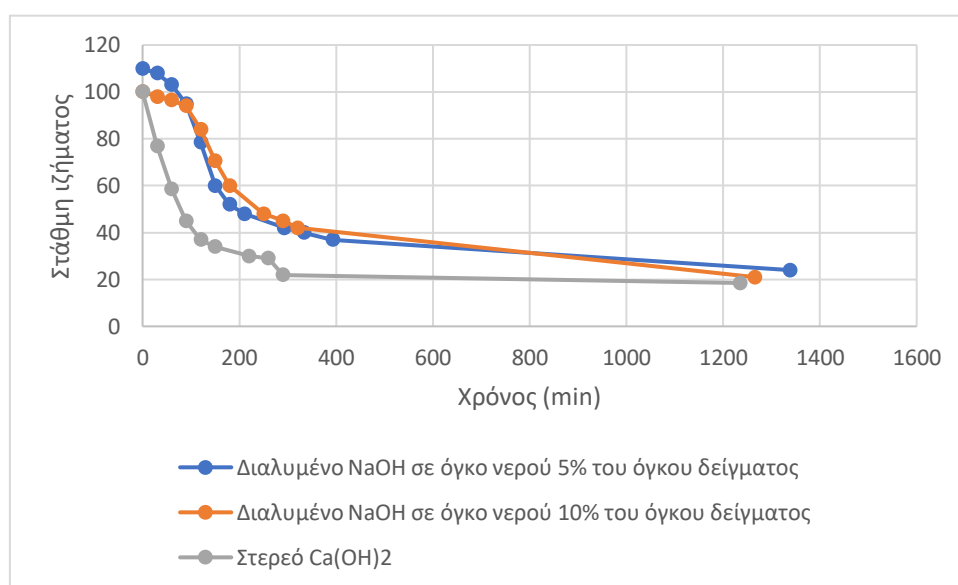
0,0815mol 0,0815mol

Πίνακας 7.7: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε 100 mL δείγματος

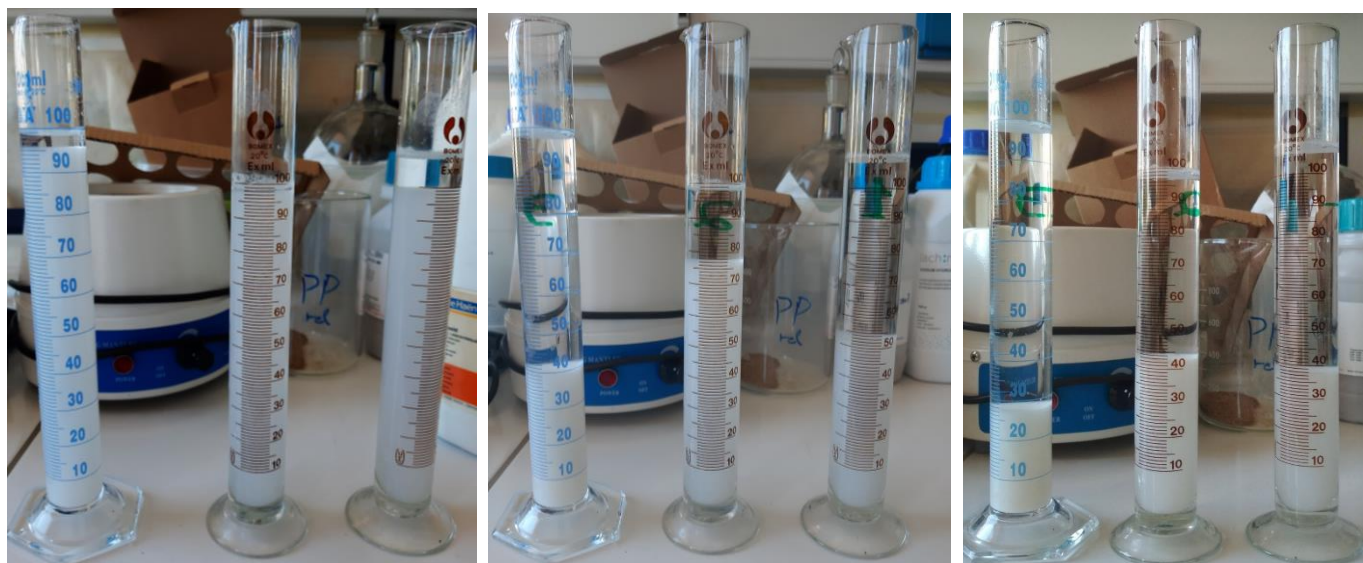
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό $Ca(OH)_2$
NaOH	0,7172 g	0,7172 g	-
$Ca(OH)_2$	-	-	0,6634 g

Πίνακας 7.8: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL

Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος		Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος		Στερεό Ca(OH) ₂	
0 min	110 mL	0 min	100 mL	0 min	100 mL
30 min	108 mL	30 min	98 mL	30 min	77 mL
60 min	103 mL	60 min	96,5 mL	60 min	58,5 mL
90 min	95 mL	90 min	94 mL	90 min	45 mL
120 min	78,5 mL	120 min	84 mL	120 min	37 mL
150 min	60 mL	150 min	70,5 mL	150 min	34 mL
180 min	52 mL	180 min	60 mL	220 min	30 mL
210 min	48 mL	250 min	48 mL	260 min	29 mL
293 min	42 mL	290 min	45 mL	290 min	22 mL
333 min	40 mL	320 min	42 mL	1235 min	18,5 mL
393 min	37 mL	1265 min	21 mL		
1338 min	24 mL				



Διάγραμμα 7.4: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Πορεία καταβύθισης Mg(OH)₂ με προσθήκη α) Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος, β) Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂



Εικόνα 7.1: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) – Καταβύθιση $Mg(OH)_2$ μετά το πρώτο στάδιο προσθήκης (από δεξιά προς αριστερά: προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH$ σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου $NaOH$ σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$)

Πίνακας 7.9: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, $Mg(OH)_2$

	Διαλυμένο $NaOH$ σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο $NaOH$ σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό $Ca(OH)_2$
Απόβαρο	42,3407 g	32,4480 g	43,3884 g
Μετά το φούρνο	43,2544 g	33,4342 g	44,3350 g
Στερεό υπόλειμμα	0,9137 g	0,9862 g	0,9466 g

Χημική καταβύθιση και απόρριψη των Ca^{2+}

Η επεξεργασία του δείγματος οδηγείται στο δεύτερο στάδιο προσθήκης. Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειομετρική αναλογία σε κάθε περίπτωση διεργασίας, από την οποία προκύπτει η απαιτούμενη ποσότητα προσθήκης Na_2CO_3 σε περίσσεια 10% προς ολική απομάκρυνση των Ca^{2+} . Στην περίπτωση με προσθήκη $Ca(OH)_2$ σε 1^η φάση, υπολογίζεται επιπρόσθετη στοιχειομετρική ποσότητα Na_2CO_3 για να καλύψει την αύξηση των Ca^{2+} στο δείγμα. Μελετώντας την καθίζηση του παραγόμενου στερεού, παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις πολύ πιο σύντομη καταβύθιση σε σχέση με το 1^ο στάδιο προσθήκης, αλλά και παρόμοιος ρυθμός καταβύθισης.

Στοιχειομετρική χημική εξίσωση



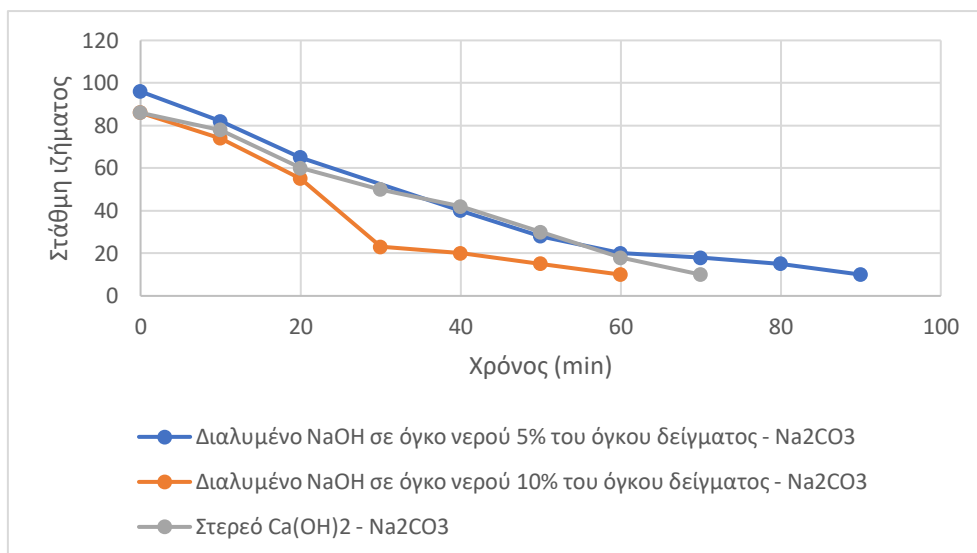
0,0436mol 0,0436mol

Πίνακας 7.10: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό Ca(OH) ₂
Na ₂ CO ₃	0,5084 g	0,5084 g	1,4584 g

Πίνακας 7.11: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL

Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃		Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na ₂ CO ₃		Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃	
0 min	96 mL	0 min	86 mL	0 min	86 mL
10 min	82 mL	10 min	74 mL	10 min	78 mL
20 min	65 mL	20 min	55 mL	20 min	60 mL
40 min	40 mL	30 min	23 mL	30 min	50 mL
50 min	28 mL	40 min	20 mL	40 min	42 mL
60 min	20 mL	50 min	15 mL	50 min	30 mL
70 min	18 mL	60 min	10 mL	60 min	18 mL
80 min	15 mL			70 min	10 mL
90 min	10 mL				



Διάγραμμα 7.5: Τεχνητή άλμη (Πολωνία)- Πορεία καταβύθισης CaCO₃ με προσθήκη α) διαλυμένου σε 10 mL NaOH - Na₂CO₃, β) στερεού NaOH - Na₂CO₃, γ) στερεού Ca(OH)₂ - Na₂CO₃

Πίνακας 7.12: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, CaCO₃

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃
Απόβαρο	30,3406 g	19,0073 g	22,8128 g
Μετά το φούρνο	30,5916 g	19,2501 g	24,0082 g
Στερεό υπόλειμμα	0,251 g	0,2428 g	1,1954 g

Μέτρηση και ρύθμιση του pH

Το τελικό υγρό που προκύπτει σε κάθε περίπτωση οδηγείται σε μέτρηση και ρύθμιση του pH. Επιθυμητή τιμή pH για κάθε διάλυμα είναι το 7, αλλά λόγω της παρουσίας υπολειμμάτων ανθρακικών ιόντων τα διαλύματα κινούνται σε τιμές μεγαλύτερες του 7, έχοντας βασικό χαρακτήρα. Με προσθήκη διαλύματος HCl 2M επιτυγχάνεται προσέγγιση της επιθυμητής τιμής.

Πίνακας 7.13: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Έλεγχος και ρύθμιση pH του τελικού προϊόντος

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃
Αρχικό pH	12,03	12,21	11,69
Τελικό pH	7,63	7,61	7,52

Συμπύκνωση δειγμάτων

Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση Cl⁻ του δείγματος (54500 mg/L) και τη διαλυτότητα του NaCl στο νερό (360 g/L), υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος που θα επιτευχθεί μέσω συμπύκνωσης, ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα και καταβύθιση του NaCl. Στον πιο κάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών.

Πίνακας 7.14: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Τελικός όγκος συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένου διαλύματος

	Αρχικός όγκος	Τελικός όγκος συμπύκνωσης
Διαλυμένο NaOH σε 5% του όγκου του δείγματος	0,069 L	0,017 L
Διαλυμένο NaOH σε 10% του όγκου του δείγματος	0,060 L	0,015 L
Στερεό Ca(OH) ₂	0,057 L	0,014 L

Υπολογισμός απομάκρυνσης Mg²⁺, Ca²⁺

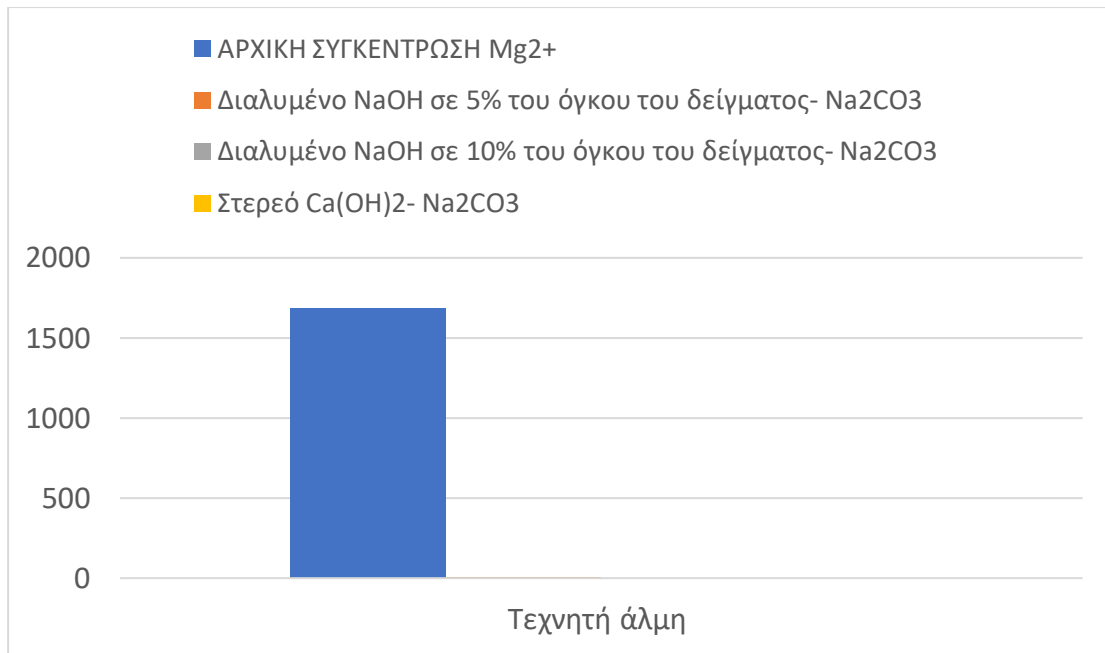
Παρακάτω παρουσιάζεται ο υπολογισμός του ποσοστού απομάκρυνσης των Mg²⁺ και Ca²⁺ και η απόδοση παραγωγής των παραγόμενων στερεών, έχοντας ως αρχικές ποσότητες τις μετρήσεις χαρακτηρισμού του δείγματος. Κατά τη διεργασία Ca(OH)₂ – Na₂CO₃ υπολογίστηκε πλήρης απομάκρυνση Mg²⁺ και απομάκρυνση Ca²⁺ ίση με 93,58%. Στις άλλες δύο περιπτώσεις, NaOH (διαλυμένο σε 5% και 10%) - Na₂CO₃ υπολογίστηκε απομάκρυνση Mg²⁺ ίση με 99,75% και 100% αντίστοιχα και απομάκρυνση Ca²⁺ ίση με 99,39% και 100% αντίστοιχα. Απομακρύνσεις που ικανοποιούν απόλυτα το σκοπό κάθε προσθήκης, άλλα και κάποια αποτελέσματα που οφείλονται πιθανόν λόγω σφάλματος στην αρχική - τελική μετρούμενη ποσότητα ιόντων ή λόγω της μη καταβύθισης όλων των ιόντων και μπορούν να βελτιωθούν με χρήση μεγαλύτερης περίσσειας χημικού αντιδραστηρίου. Επίσης, γνωρίζοντας την ποσότητα του παραγόμενου στερεού σε κάθε στάδιο, υπολογίζεται η απόδοση παραγωγής Mg(OH)₂ και CaCO₃. Παρατηρείται το φαινόμενο οι αποδόσεις σε κάποιες περιπτώσεις να ξεπερνούν το 100%, διαπιστώνοντας μέσω της ανάλυσης XRD ότι κατά το πρώτο στάδιο προσθήκης διαξάγεται ταυτόχρονη καταβύθιση Mg(OH)₂, CaCO₃ και NaCl, όσο και άλλων παραγόμενων στερεών, όπως MgCO₃. Ένώ κατά την δεύτερη προσθήκη, εκτός από CaCO₃, εντοπίζεται και NaCl.

Πίνακας 7.15: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Συγκεντρώσεις K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} μετά από κάθε στάδιο καταβύθισης

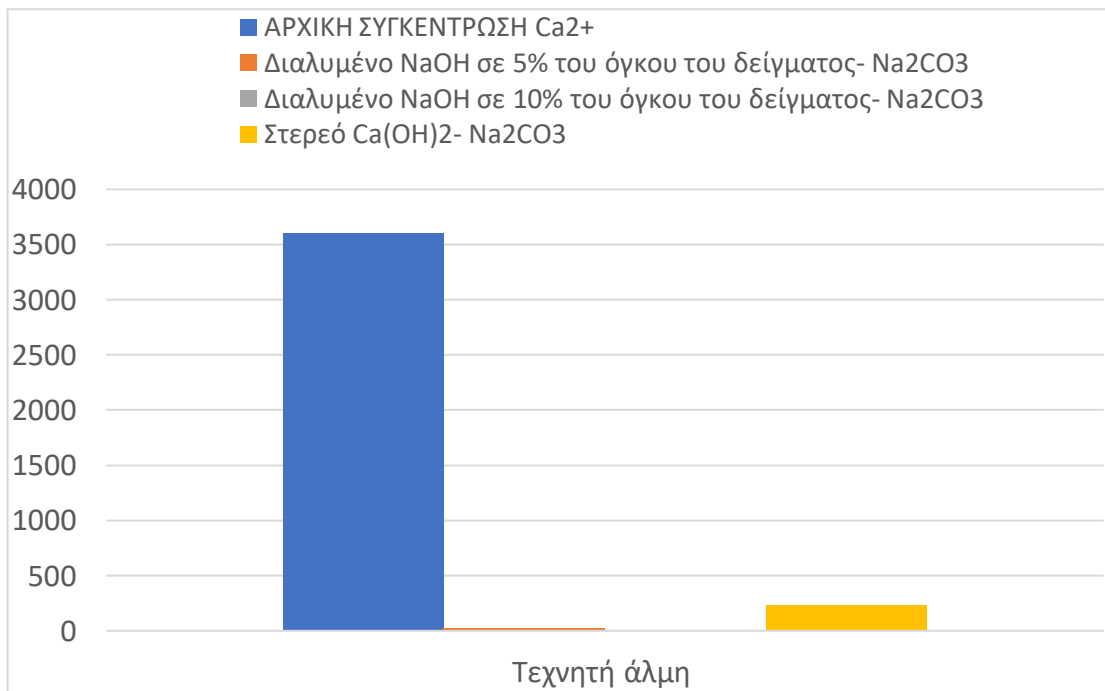
	K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
Διαλυμένο NaOH σε 5% του όγκου του δείγματος	684,5	760	7,9
Διαλυμένο NaOH σε 10% του όγκου του δείγματος	648,8	679,5	0
Στερεό $Ca(OH)_2$	624,9	3978,5	0
Διαλυμένο NaOH σε 5% του όγκου του δείγματος- Na_2CO_3	2651,6	22	4,2
Διαλυμένο NaOH σε 10% του όγκου του δείγματος- Na_2CO_3	2395,3	0	0
Στερεό $Ca(OH)_2$ - Na_2CO_3	2934,3	231,1	0

Πίνακας 7.16: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Επιτυγχανόμενη απομάκρυνση (%) Ca^{2+} και Mg^{2+}

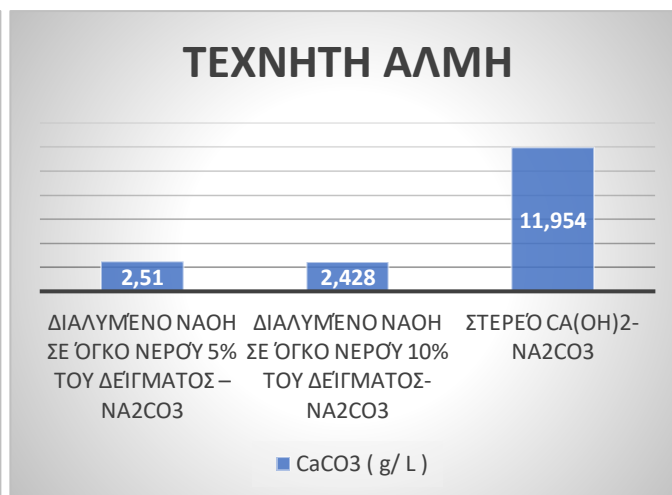
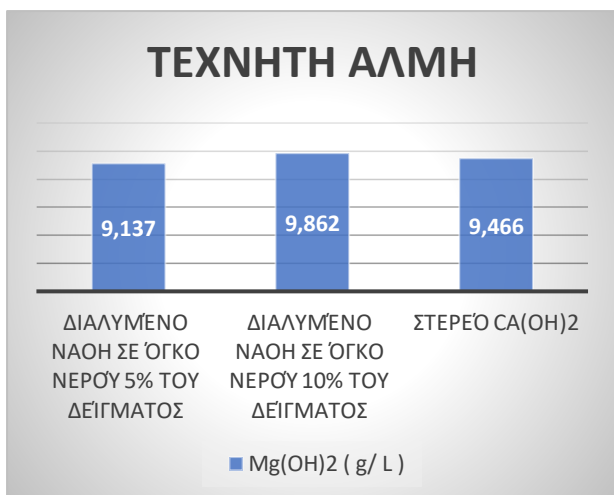
	Απομάκρυνση Ca^{2+} (%)	Απομάκρυνση Mg^{2+} (%)
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος		99,53
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος		100
Στερεό $Ca(OH)_2$		100
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na_2CO_3 - Συμπύκνωση	99,39	99,75
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na_2CO_3 - Συμπύκνωση	100	100
Στερεό $Ca(OH)_2$ - Na_2CO_3 - Συμπύκνωση	93,58	100



Διάγραμμα 7.6: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Απομάκρυνση Mg²⁺ στο δείγμα τεχνητής άλμης από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία

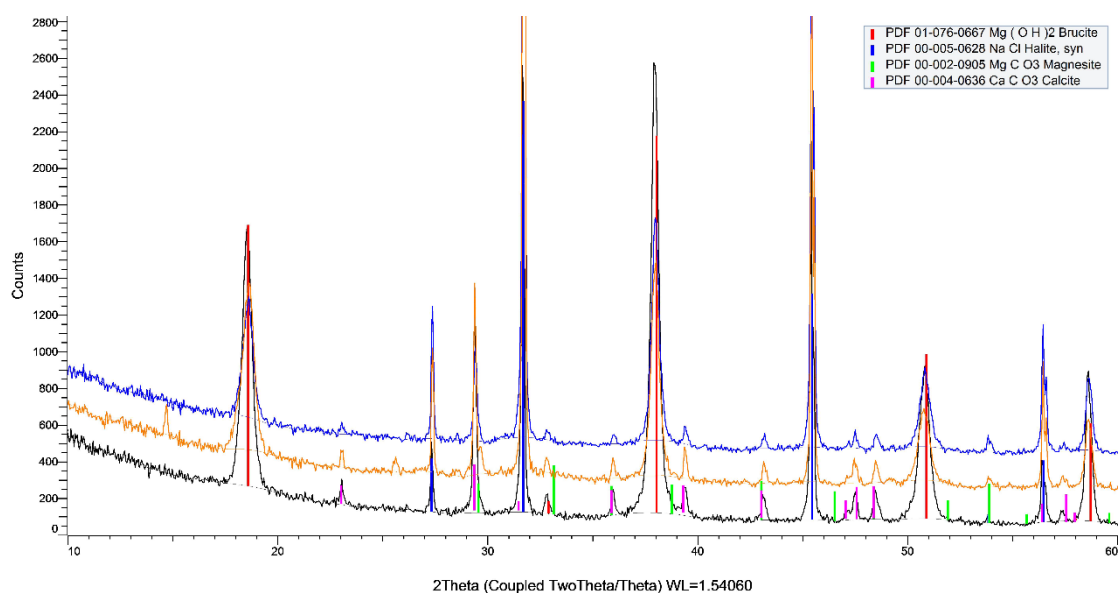


Διάγραμμα 7.7: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Απομάκρυνση Ca²⁺ στο δείγμα τεχνητής άλμης από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία

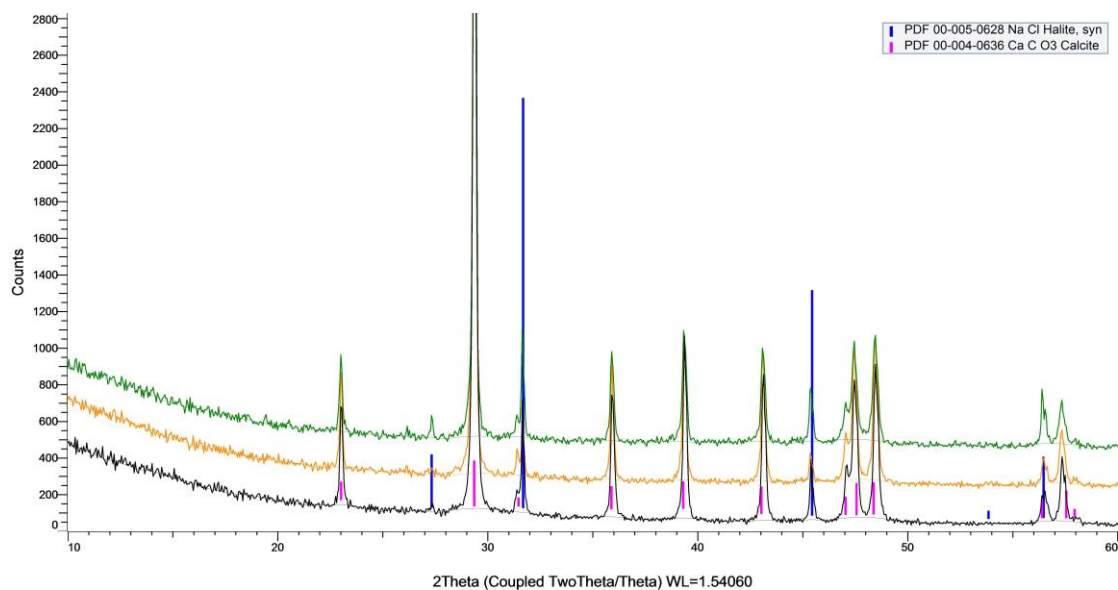


Διάγραμμα 7.8: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Παραγωγή Mg(OH)₂ σε κάθε περίπτωση διεργασίας

Διάγραμμα 7.9: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Παραγωγή CaCO₃ σε κάθε περίπτωση διεργασίας



Διάγραμμα 7.10: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Mg²⁺ (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂



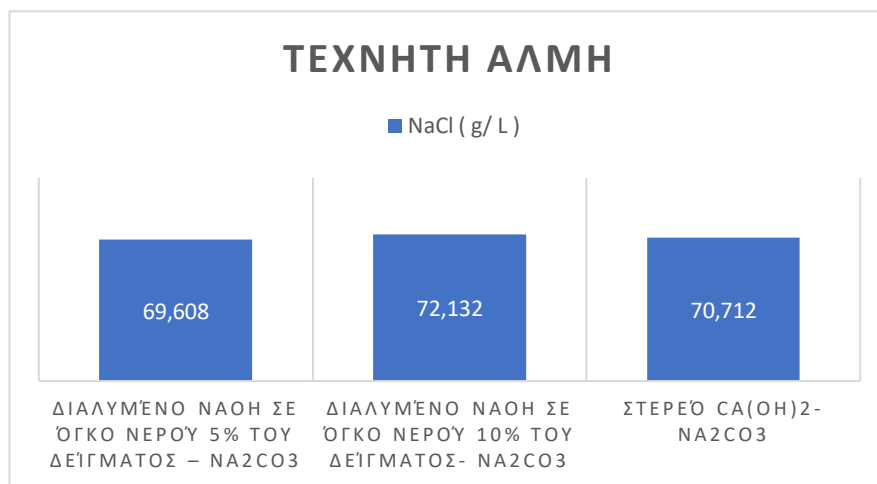
Διάγραμμα 7.11: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Ca^{2+} (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Πίνακας 7.17: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Απόδοση παραγωγής στερεών $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και CaCO_3

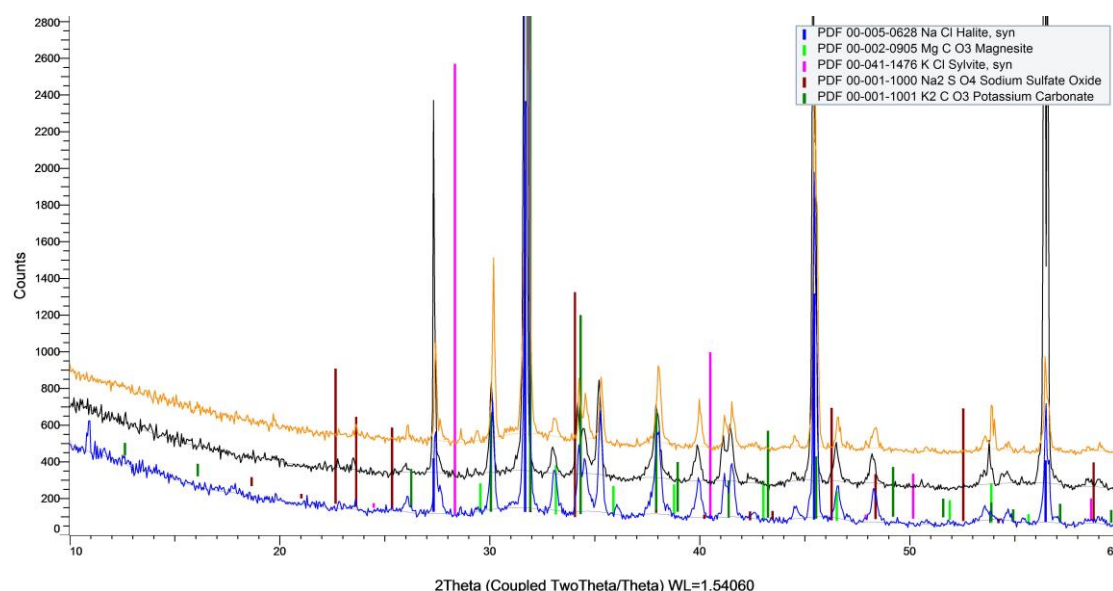
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na_2CO_3	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na_2CO_3	Στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	224,61	241,83	232,12
CaCO_3	28,05	26,97	141,89

Υπολογισμός παραγωγής NaCl

Γνωρίζοντας τη μάζα του τελικού προϊόντος, υπολογίστηκε η παραγωγή NaCl ανά λίτρο δείγματος, αλλά και η απόδοση παραγωγής NaCl. Οι αποδόσεις κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και στις τρεις περιπτώσεις, επιβεβαιώνοντας ξανά την απώλεια NaCl στα δύο στάδια προσθήκης. Το τελικό προϊόν κάθε περίπτωσης υποβλήθηκε σε ανάλυση XRD, η οποία έδειξε πως κάποιες πιθανές ενώσεις που συνυπάρχουν σε πολύ μικρότερες ποσότητες είναι κυρίως KCl, Na_2SO_4 και K_2CO_3 .



Διάγραμμα 7.12: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Παραγωγή NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας



Διάγραμμα 7.13: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Ανάλυση XRD του τελικού προϊόντος σε κάθε περίπτωση (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂)

Πίνακας 7.18: Τεχνητή άλμη (Πολωνία) - Απόδοση παραγωγής NaCl

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃
Απόδοση(%)	74,76	77,47	75,95

7.4 Επεξεργασία συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού

Καταβύθιση και απόρριψη των Mg^{2+}

Παρουσιάζεται πιο κάτω η στοιχειομετρική αναλογία σε κάθε περίπτωση διεργασίας, από την οποία προκύπτει η απαιτούμενη ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε περίσσεια 10% προς ολική απομάκρυνση των Mg^{2+} . Η επιλογή διάλυσης του καυστικού νατρίου σε νερό όγκου 5% και 10% του όγκου δείγματος είχε ως σκοπό την ελάχιστη αλλοίωση του αρχικού όγκου του δείγματος και την λήψη όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων. Μελετώντας την καθίζηση του παραγόμενου στερεού σε κάθε περίπτωση, κατά την προσθήκη $Ca(OH)_2$ παρατηρήθηκε ξεκάθαρα η ταχύτερη καταβύθιση, δηλώνοντας τον πιο γρήγορο ρυθμό σχηματισμού του ιζήματος $Mg(OH)_2$ και πιθανόν το σχηματισμό πιο ευκίνητων, μικρότερων κρυστάλλων. Συγκρίνοντας τις άλλες δύο περιπτώσεις, κατά την προσθήκη του $NaOH$ παρατηρήθηκε παρόμοια και βραδύτερη πορεία καταβύθισης, με την περίπτωση του 10% να εμφανίζει σε αρχικό στάδιο πιο σύντομη καθίζηση.

Στοιχειομετρικές χημικές εξισώσεις



$$0,1156\text{mol} \quad 0,2312\text{mol}$$



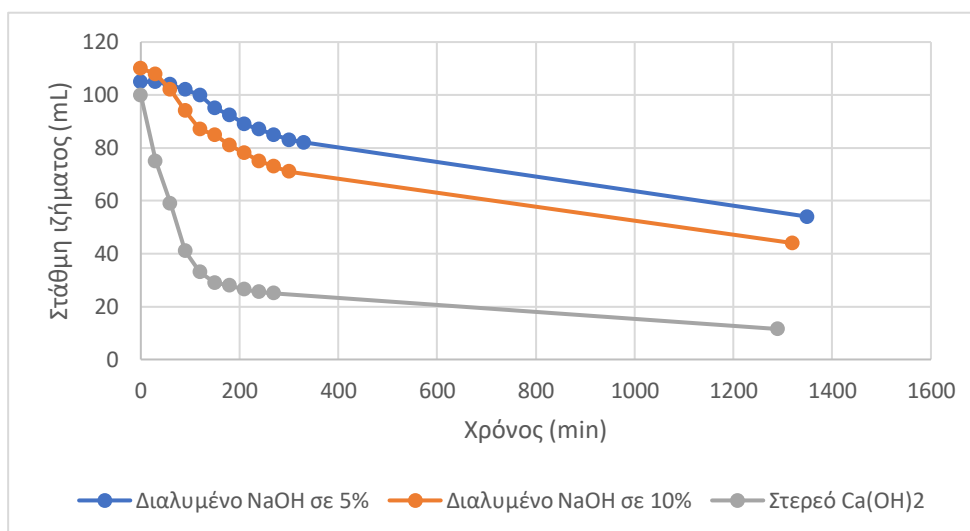
$$0,1156\text{mol} \quad 0,1156\text{mol}$$

Πίνακας 7.19: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε 100 mL δείγματος

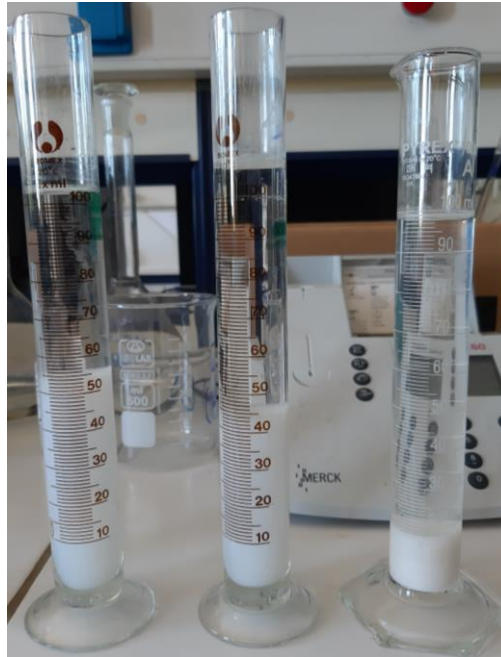
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό $Ca(OH)_2$
NaOH	1,0173 g	1,0173 g	-
$Ca(OH)_2$	-	-	0,9410 g

Πίνακας 7.20: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL

Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος		Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος		Στερεό Ca(OH) ₂	
0 min	105 mL	0 min	110 mL	0 min	100 mL
30 min	105 mL	30 min	108 mL	30 min	75 mL
60 min	104 mL	60 min	102 mL	60 min	59 mL
90 min	102 mL	90 min	94 mL	90 min	41 mL
120 min	100 mL	120 min	87 mL	120 min	33 mL
150 min	95 mL	150 min	85 mL	150 min	29 mL
180 min	92,5 mL	180 min	81 mL	180 min	28 mL
210 min	89 mL	210 min	78 mL	210 min	26,5 mL
240 min	87 mL	240 min	75 mL	240 min	25,5 mL
270 min	85 mL	270 min	73 mL	270 min	25 mL
300 min	83 mL	300 min	71 mL	1290 min	11,5 mL
330 min	82 mL	1320 min	44 mL		
1350 min	54 mL				



Διάγραμμα 7.14: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Πορεία καταβύθισης Mg(OH)₂ με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂



Εικόνα 7.2: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό – Τελική καταβύθιση $Mg(OH)_2$ με προσθήκη (από αριστερά προς δεξιά) α) διαλυμένου $NaOH$ σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου $NaOH$ σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$

Πίνακας 7.21 : Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, $Mg(OH)_2$

	Διαλυμένο $NaOH$ σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο $NaOH$ σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό $Ca(OH)_2$
Απόβαρο	42,3415 g	32,4375 g	43,3882 g
Μετά το φούρνο	44,0453 g	33,9986 g	45,3028 g
Στερεό υπόλειμμα	1,7038 g	1,5611 g	1,9146 g

Χημική καταβύθιση και απόρριψη των Ca^{2+}

Η επεξεργασία του δείγματος οδηγείται στο δεύτερο στάδιο προσθήκης. Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειομετρική αναλογία σε κάθε περίπτωση διεργασίας, από την οποία προκύπτει η απαιτούμενη ποσότητα προσθήκης Na_2CO_3 σε περίσσεια 10% προς ολική απομάκρυνση των Ca^{2+} . Στην περίπτωση με προσθήκη $Ca(OH)_2$ σε 1^η φάση, υπολογίζεται επιπρόσθετη στοιχειομετρική ποσότητα Na_2CO_3 για να καλύψει την αύξηση των Ca^{2+} στο δείγμα. Μελετώντας την καθίζηση του παραγόμενου στερεού, παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις πολύ πιο σύντομη καταβύθιση σε σχέση με το 1^ο στάδιο προσθήκης, αλλά και παρόμοιος ρυθμός καταβύθισης. Χαρακτηριστικά, η μεγαλύτερη ποσότητα στερεού καθιζάνει άμεσα και αναμένεται απλά η διαύγαση του υπερκείμενου υγρού.

Στοιχειομετρικές χημικές εξισώσεις



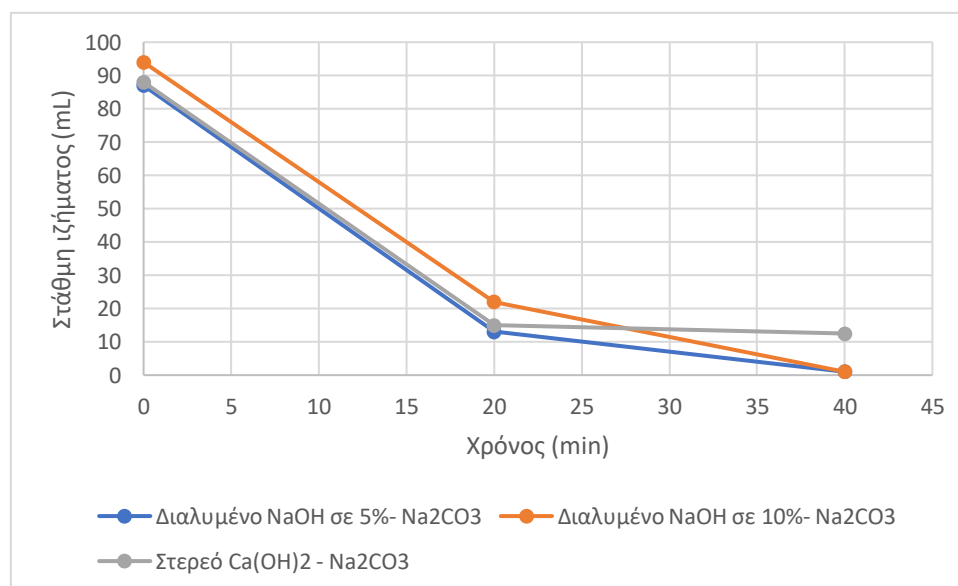
0,0824mol 0,0824mol

Πίνακας 7.22: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης Na_2CO_3

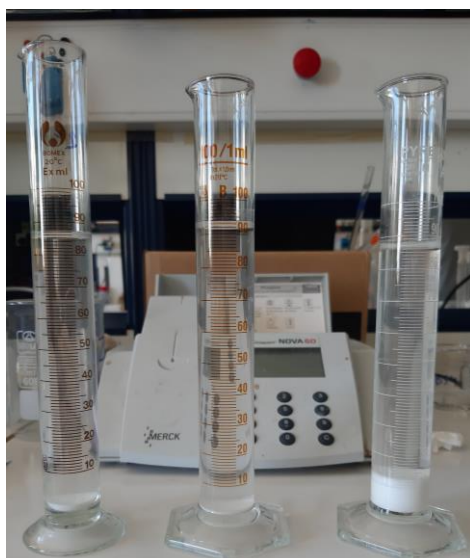
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na_2CO_3	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na_2CO_3	Στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3
Na_2CO_3	0,9608 g	0,9608 g	2,3087 g

Πίνακας 7.23: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL

Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na_2CO_3		Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na_2CO_3		Στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3	
0 min	87 mL	0 min	94 mL	0 min	88 mL
20 min	13 mL	20 min	22 mL	20 min	15 mL
40 min	1 mL	40 min	1 mL	40 min	12,5 mL



Διάγραμμα 7.15: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Πορεία καταβύθισης CaCO_3 με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH - Na_2CO_3 , β) στερεού NaOH - Na_2CO_3 , γ) στερεού $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3



Εικόνα 7.3: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό – Τελική καταβύθιση CaCO_3 με προσθήκη (από αριστερά προς δεξιά) α) διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος - Na_2CO_3 , β) διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος - Na_2CO_3 , γ) στερεού Ca(OH)_2 - Na_2CO_3

Πίνακας 7.24: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού υπολείμματος CaCO_3

	Διαλυμένο $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$	Στερεό $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$	Στερεό $\text{Ca(OH)}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$
Απόβαρο	11,1999 g	17,7978 g	15,7479 g
Μετά το φούρνο	11,4005 g	17,9814 g	16,9089 g
Στερεό υπόλειμμα	0,2006 g	0,1836 g	1,1610 g

Μέτρηση και ρύθμιση του pH

Το τελικό υγρό που προκύπτει σε κάθε περίπτωση οδηγείται σε μέτρηση και ρύθμιση του pH. Επιθυμητή τιμή pH για κάθε διάλυμα είναι το 7, αλλά λόγω της παρουσίας υπολειμμάτων ανθρακικών ιόντων τα διαλύματα κινούνται σε τιμές μεγαλύτερες του 7, έχοντας βασικό χαρακτήρα. Με προσθήκη διαλύματος HCl 2M επιτυγχάνεται προσέγγιση της επιθυμητής τιμής.

Πίνακας 7.25: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Έλεγχος και ρύθμιση pH του τελικού προϊόντος

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na_2CO_3	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na_2CO_3	Στερεό $\text{Ca(OH)}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$
Αρχικό pH	10,77	10,96	10,78
Τελικό pH	7,02	7,54	7,41

Συμπύκνωση δειγμάτων

Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση Cl⁻ του δείγματος (52100 mg/L) και τη διαλυτότητα του NaCl στο νερό (360 g/L), υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος που θα επιτευχθεί μέσω συμπύκνωσης, ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα και καταβύθιση του NaCl. Στον πιο κάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών.

Πίνακας 7.26: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Τελικός όγκος συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένου διαλύματος

	Αρχικός όγκος	Τελικός όγκος συμπύκνωσης
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	0,079 L	0,019 L
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	0,086 L	0,020 L
Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃	0,079 L	0,019 L

Υπολογισμός απομάκρυνσης Mg²⁺ και Ca²⁺

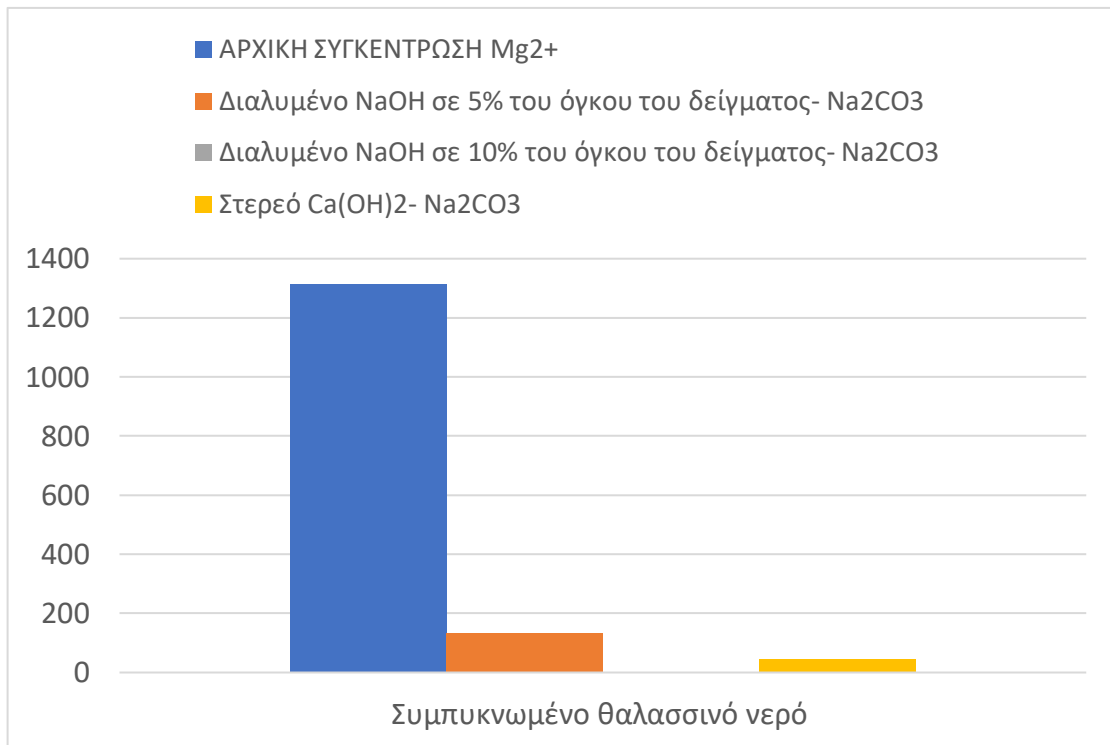
Παρακάτω παρουσιάζεται ο υπολογισμός του ποσοστού απομάκρυνσης των Mg²⁺ και Ca²⁺ και η απόδοση παραγωγής των παραγόμενων στερεών, έχοντας ως αρχικές ποσότητες τις μετρήσεις χαρακτηρισμού του δείγματος. Κατά τη διεργασία Ca(OH)₂ – Na₂CO₃ υπολογίστηκε απομάκρυνση Mg²⁺ ίση με 98,41% και απομάκρυνση Ca²⁺ ίση με 97,33%. Στις άλλες δύο περιπτώσεις, NaOH (διαλυμένο σε 5% και 10%) - Na₂CO₃ υπολογίστηκε απομάκρυνση Mg²⁺ ίση με 95,14% και 100% αντίστοιχα και απομάκρυνση Ca²⁺ ίση με 98,56% και 98,85% αντίστοιχα. Απομακρύνσεις που ικανοποιούν σε μεγάλο βαθμό το σκοπό κάθε προσθήκης, άλλα και κάποια αποτελέσματα που οφείλονται πιθανόν λόγω σφάλματος στην αρχική - τελική μετρούμενη ποσότητα ιόντων ή μη καταβύθιση όλων των ιόντων και μπορούν να βελτιωθούν με χρήση μεγαλύτερης περίσσειας χημικού αντιδραστηρίου. Επίσης, γνωρίζοντας την ποσότητα του παραγόμενου στερεού σε κάθε στάδιο, υπολογίζεται η απόδοση παραγωγής Mg(OH)₂ και CaCO₃. Παρατηρείται το φαινόμενο οι αποδόσεις να ξεπερνούν το 100%, διαπιστώνοντας μέσω της ανάλυσης XRD, ότι κατά το πρώτο στάδιο προσθήκης διαξάγεται ταυτόχρονη καταβύθιση Mg(OH)₂, NaCl, CaSO₄ και MgCO₃. Ένώ κατά την δεύτερη προσθήκη, εντοπίζεται αποκλειστικά CaCO₃ σε μορφές καλσίτη και αραγωνίτη.

Πίνακας 7.27: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Συγκεντρώσεις Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ μετά από κάθε στάδιο καταβύθισης

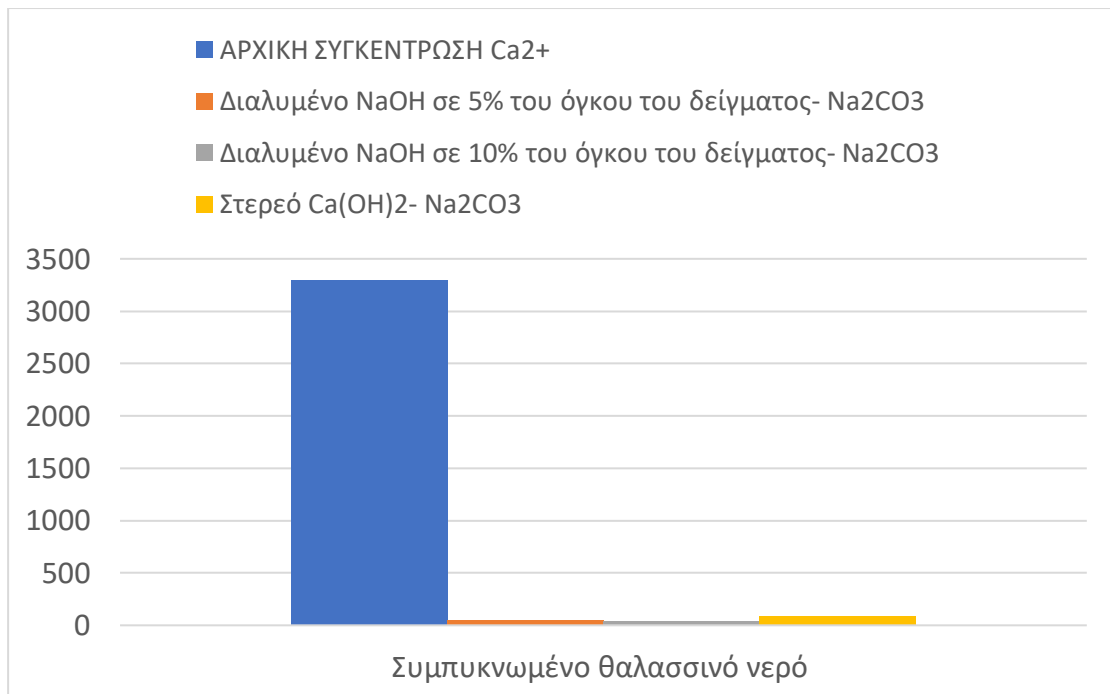
ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)
Διαλυμένο NaOH σε 5% του όγκου του δείγματος	17187	1008,6	1003	246
Διαλυμένο NaOH σε 10% του όγκου του δείγματος	16792,5	980,9	831	255,3
Στερεό Ca(OH) ₂	14926,5	1035,6	4319,5	116,4
Διαλυμένο NaOH σε 5% του όγκου του δείγματος- Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	20491,5	1033,05	47,5	134,8
Διαλυμένο NaOH σε 10% του όγκου του δείγματος- Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	19061	1013,5	38	0
Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	21047,5	1004,6	88	44

Πίνακας 7.28: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Επιτυγχανόμενη απομάκρυνση (%) Ca²⁺ και Mg²⁺

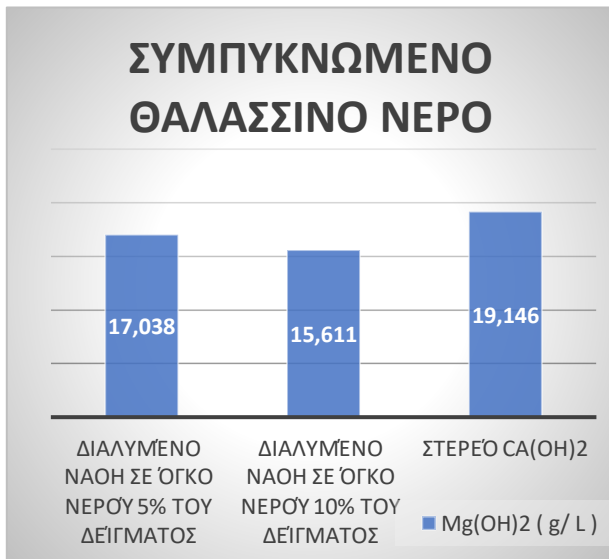
	Απομάκρυνση Ca ²⁺ (%)	Απομάκρυνση Mg ²⁺ (%)
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος		91,13
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος		90,79
Στερεό Ca(OH) ₂		95,80
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	98,56	95,14
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	98,85	100
Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	97,33	98,41



Διάγραμμα 7.16: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Απομάκρυνση Mg²⁺ στο δείγμα συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού από παραλία Γλυφάδας

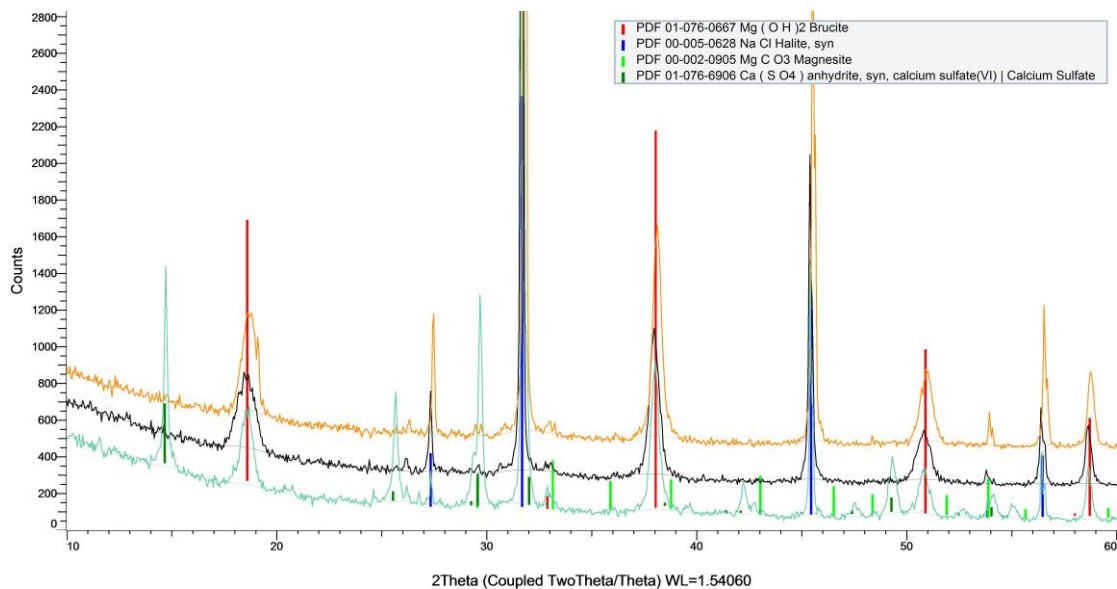


Διάγραμμα 7.17: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Απομάκρυνση Ca²⁺ στο δείγμα συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού από παραλία Γλυφάδας

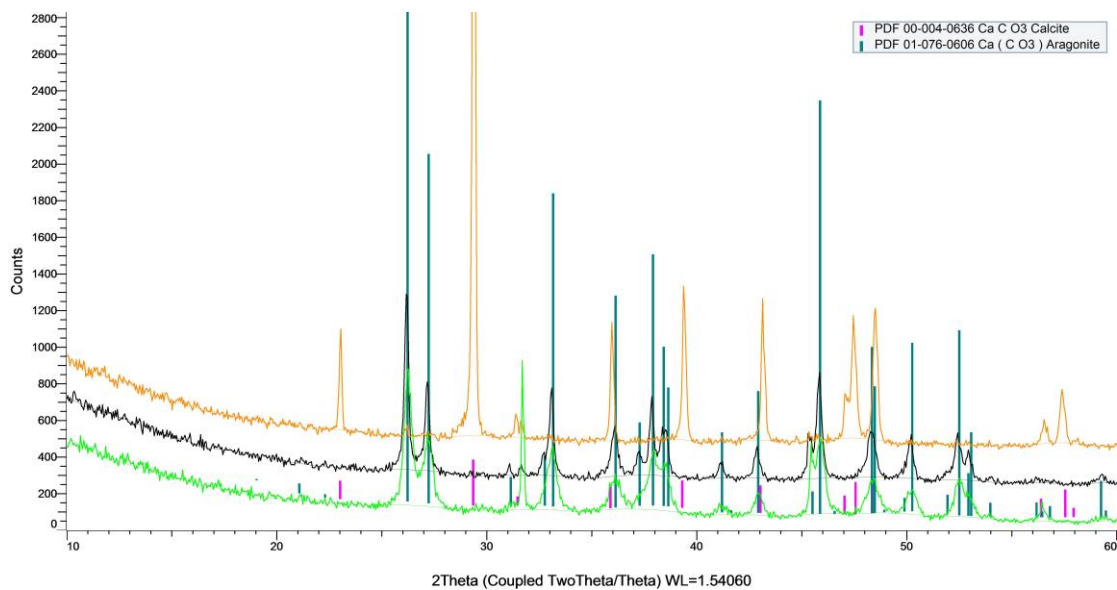


Διάγραμμα 7.18: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Παραγωγή Mg(OH)₂ σε κάθε περίπτωση διεργασίας

Διάγραμμα 7.19: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Παραγωγή CaCO₃ σε κάθε περίπτωση διεργασίας



Διάγραμμα 7.20: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Mg²⁺ (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂)



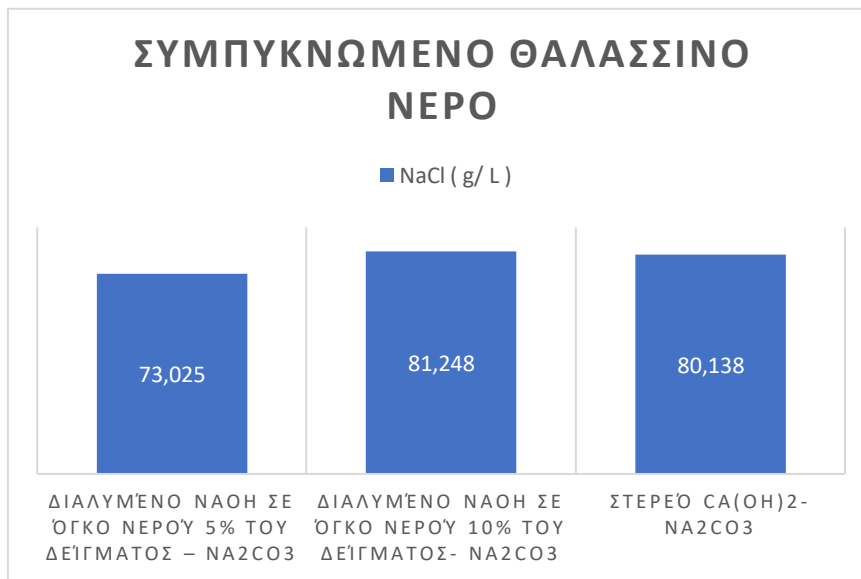
Διάγραμμα 7.21: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Ca^{2+} (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Πίνακας 7.29: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Απόδοση παραγωγής στερεών, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και CaCO_3

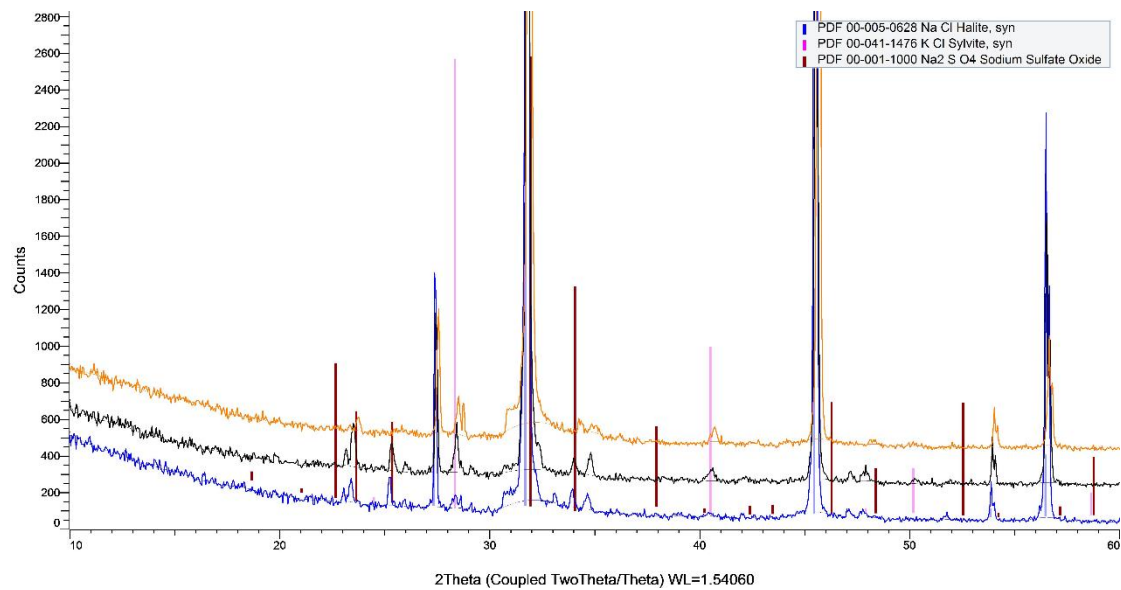
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na_2CO_3	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na_2CO_3	Στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	267,19	232,92	290,26
CaCO_3	24,71	22,55	144,81

Υπολογισμός παραγωγής NaCl

Γνωρίζοντας τη μάζα του τελικού προϊόντος, υπολογίστηκε η παραγωγή NaCl ανά λίτρο δείγματος, αλλά και η απόδοση παραγωγής NaCl. Οι αποδόσεις υπολογίστηκαν για τη διεργασία $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ ίσες με 85,06% και 94,63% αντίστοιχα, ενώ για την διεργασία $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ ίση με 93,34%. Και σε αυτό το δείγμα επιβεβαιώνεται η NaCl στα πρώτο στάδιο προσθήκης. Το τελικό προϊόν κάθε περίπτωσης υποβλήθηκε σε ανάλυση XRD, η οποία έδειξε πως κάποιες πιθανές ενώσεις που συνυπάρχουν σε πολύ μικρότερες ποσότητες είναι κυρίως KCl και Na_2SO_4 .



Διάγραμμα 7.22: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Παραγωγή NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας



Διάγραμμα 7.23: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD του τελικού προϊόντος σε κάθε περίπτωση (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)_2)

Πίνακας 7.30: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Απόδοση παραγωγής NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃
Απόδοση (%)	85,06	94,63	93,34

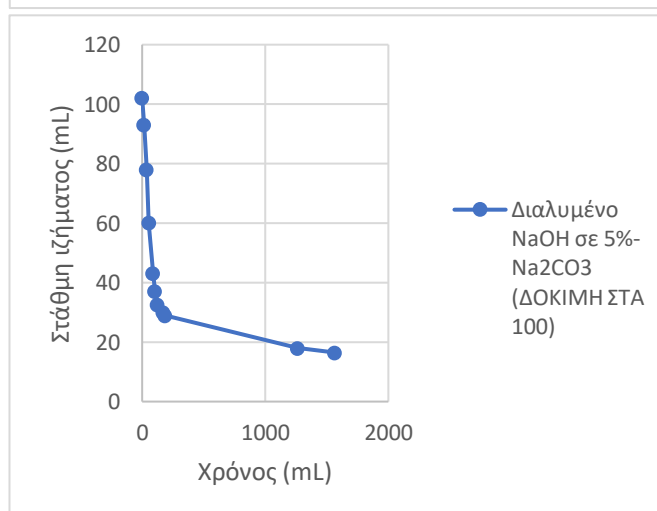
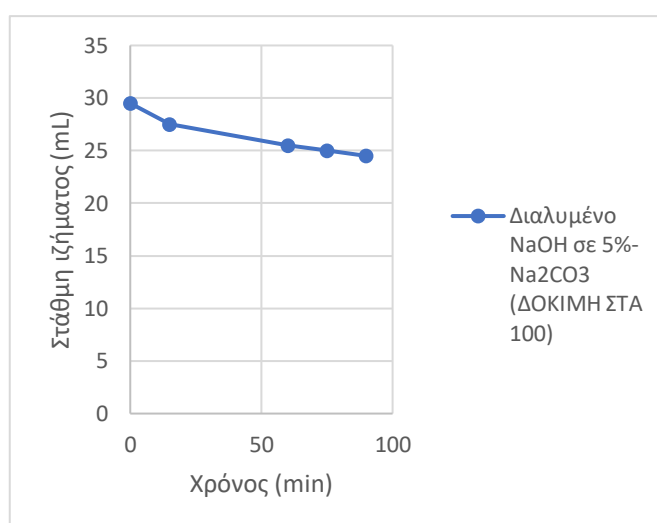
Μελέτη καταβύθισης Mg^{2+} με στάγδην προσθήκη του NaOH

Κατά τη στάγδην προσθήκη του καυστικού νατρίου, οπτικά παρατηρήθηκε άμεσος σχηματισμός νιφάδων που καταβυθίζονταν με αρκετά ταχύ ρυθμό σε σχέση με την κανονική διαδικασία επεξεργασίας. Με το τέλος της προσθήκης διάρκειας 30 λεπτών, η αρχική στάθμη καθίζησης έφτασε στα 29,5 mL. Παρ'όλα αυτά, υπολογίστηκε απομάκρυνση Ca^{2+} (48,3%) και Mg^{2+} (19,3%) που δεν κρίνεται ικανοποιητική.

Πίνακας 7.31: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL

Διάγραμμα 7.24: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Πορεία καταβύθισης $CaCO_3$ με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH - Na_2CO_3 , β) στερεού NaOH - Na_2CO_3 , γ) στερεού $Ca(OH)_2$ - Na_2CO_3

Διαλυμένο NaOH σε 5 mL- Na_2CO_3 (ΔΟΚΙΜΗ ΣΤΑ 100)	
0 min	29,5 mL
15 min	27,5 mL
60 min	25,5 mL
75 min	25 mL
90 min	24,5 mL
ΑΝΑΔΕΥΣΗ	
0 min	102 mL
15 min	93 mL
35 min	78 mL
55 min	60 mL
88 min	43 mL
103 min	37 mL
125 min	32,5 mL
170 min	30 mL
185 min	29 mL
1265 min	18 mL
1565 min	16,5 mL



Πίνακας 7.32: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μέτρηση Ca^{2+} και Mg^{2+} μετά τη στάγδην προσθήκη NaOH

K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
1108,35	1434	2659,35

Πίνακας 7.33: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Επιτυγχάνομενη απομάκρυνση Ca^{2+} , Mg^{2+}

Ca^{2+}	Mg^{2+}
48,3	19,3

Μελέτη καταβύθισης Ca^{2+} με προσθήκη CO_2

Σε αυτή την περίπτωση επιδιώχθηκε η απομάκρυνση Ca^{2+} από το δείγμα συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού με την προσθήκη CO_2 σε ανοικτό και κλειστό σύστημα. Και στις δύο περιπτώσεις δεν επιτεύχθηκε ο στόχος, αφού δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός ιζήματος, αλλά απλή μείωση του pH. Επίσης, στην περίπτωση του κλειστού συστήματος καταγράφεται μείωση της πίεσης, λόγω της διάλυσης του αερίου στο δείγμα.

Εφαρμογή σε ανοικτό σύστημα

Πίνακας 7.34: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μεταβολή pH μετά την προσθήκη CO_2

	Αρχικό pH	Τελικό pH
Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	9,23	4,99

Εφαρμογή σε κλειστό σύστημα

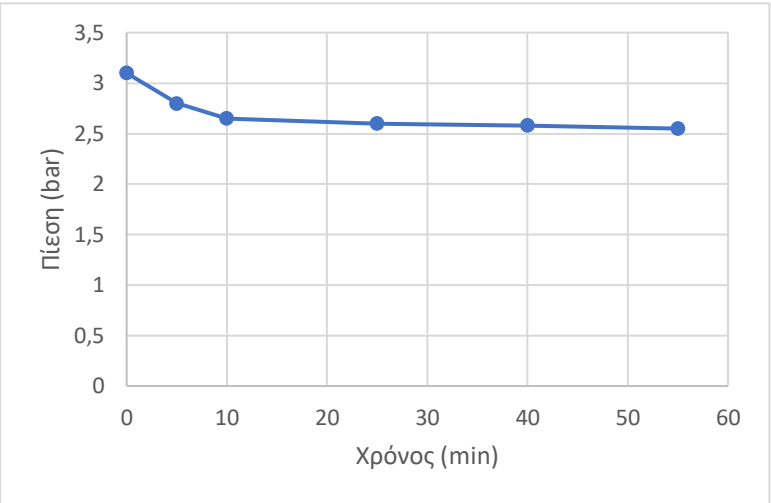
Πίνακας 7.35: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μεταβολή pH μετά την προσθήκη CO_2

	Αρχικό Ph	Τελικό pH
Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	9,91	5,62

Πίνακας 7.36: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μεταβολή πίεσης του συστήματος μετά την προσθήκη CO_2

Χρόνος (min)	Πίεση (bar)
0	3,1
5	2,8
10	2,65
25	2,6
40	2,58

55	2,55
----	------



Διάγραμμα 7.25: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Μεταβολή πίεσης μετά την προσθήκη CO₂



Εικόνα 7.4: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Ανοικτό σύστημα προσθήκης CO₂



Εικόνα 7.5: Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό - Κλειστό σύστημα προσθήκης CO₂

Μελέτη καταβύθισης NaCl με προσθήκη αιθανόλης στο συμπυκνωμένο κορεσμένο διάλυμα

Παρακάτω παρουσιάζεται η προσπάθεια για περαιτέρω καταβύθιση NaCl με προσθήκη αιθανόλης στο συμπυκνωμένο κορεσμένο διάλυμα. Υπολογίστηκε καταβύθιση Cl⁻ ίση με 64,3% σε δείγμα τεχνητής άλμης (Πολωνία) και 28,6% σε δείγμα συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού.

Πίνακας 7.37: Συγκέντρωση Cl⁻ μετά την προσθήκη αιθανόλης (mg/L)

	Τεχνητή άλμη	Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό
Κορεσμένο δείγμα	420000	350000
1 ^η προσθήκη (0,5 mL)	270000	290000
2 ^η προσθήκη (0,5 mL)	150000	250000

Πίνακας 7.38: Ποσοστό καταβύθισης Cl⁻

	Τεχνητή άλμη	Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό
Ποσοστό καταβύθισης Cl ⁻ (%)	64,3	28,6

7.5 Επεξεργασία άλμης από τη μονάδα αντίστροφης ώσμωσης

Καταβύθιση και απόρριψη των Mg²⁺

Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειομετρική αναλογία σε κάθε περίπτωση διεργασίας, από την οποία προκύπτει η απαιτούμενη ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε περίσσεια 10% προς ολική απομάκρυνση των Mg²⁺. Η επιλογή διάλυσης του καυστικού νατρίου σε νερό όγκου 5% και 10% του όγκου δείγματος είχε ως σκοπό την ελάχιστη αλλοίωση του αρχικού όγκου του δείγματος και την λήψη όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων. Μελετώντας την καθίζηση του παραγόμενου στερεού, παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις άμεση και σύντομη καταβύθιση.

Στοιχειομετρικές χημικές εξισώσεις



$$0,00335\text{mol} \quad 0,0067\text{mol}$$



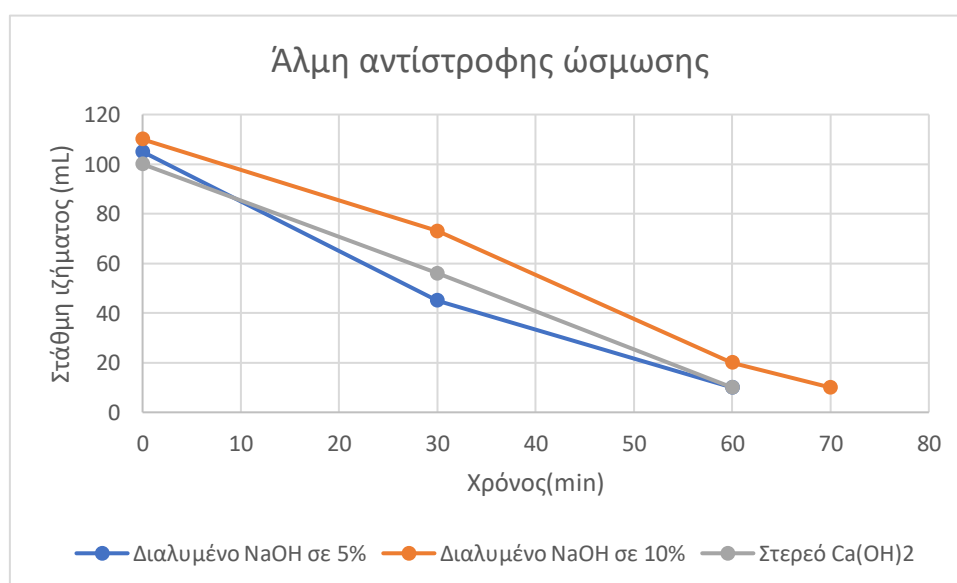
$$0,00335\text{mol} \quad 0,00335\text{mol}$$

Πίνακας 7.39: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε 100 mL δείγματος

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό Ca(OH) ₂
NaOH	0,0295 g	0,0295 g	-
Ca(OH) ₂	-	-	0,0273 g

Πίνακας 7.40: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL

Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃		Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na ₂ CO ₃		Στερεό Ca(OH) ₂	
0 min	105 mL	0 min	110 mL	0 min	100 mL
30 min	45 mL	30 min	73 mL	30 min	56 mL
60 min	10 mL	60 min	20 mL	60 min	10 mL
		70 min	10 mL		



Διάγραμμα 7.26: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Πορεία καταβύθισης Mg(OH)₂ με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε όγκο νερού 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂

Πίνακας 7.41: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, Mg(OH)₂

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό Ca(OH) ₂
Απόβαρο	30,3406 g	19,0073 g	22,8128 g
Μετά το φούρνο	30,3988 g	19,0695 g	22,9238 g
Στερεό υπόλειμμα	0,0582 g	0,0622 g	0,1110 g

Χημική καταβύθιση και απόρριψη των Ca²⁺

Η επεξεργασία του δείγματος οδηγείται στο δεύτερο στάδιο προσθήκης. Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειομετρική αναλογία σε κάθε περίπτωση διεργασίας, από την οποία προκύπτει η απαιτούμενη ποσότητα προσθήκης Na₂CO₃ σε περίσσεια 10% προς ολική απομάκρυνση των Ca²⁺. Στην περίπτωση με προσθήκη Ca(OH)₂ σε 1^η φάση, υπολογίζεται επιπρόσθετη στοιχειομετρική ποσότητα Na₂CO₃ για να καλύψει την αύξηση των Ca²⁺ στο δείγμα. Μελετώντας την καθίζηση του παραγόμενου στερεού, δεν παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος σε καμία περίπτωση για πιθανούς λόγους που θα αναφερθούν πιο κάτω.

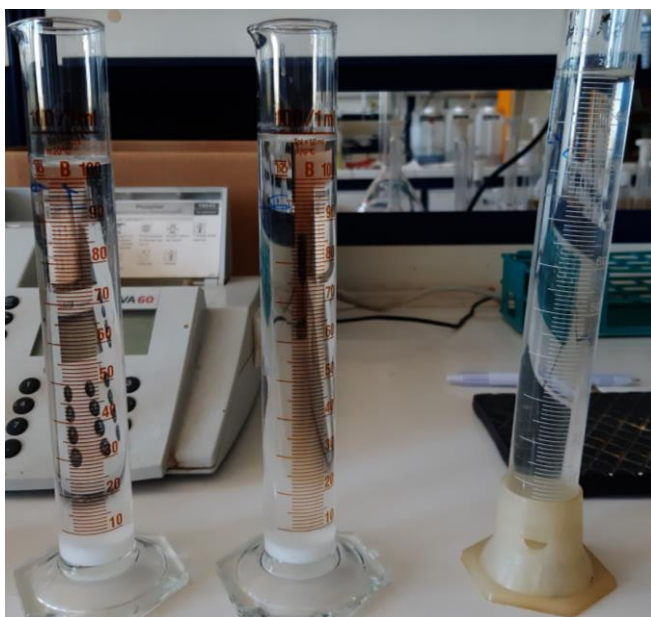
Στοιχειομετρική χημική εξίσωση



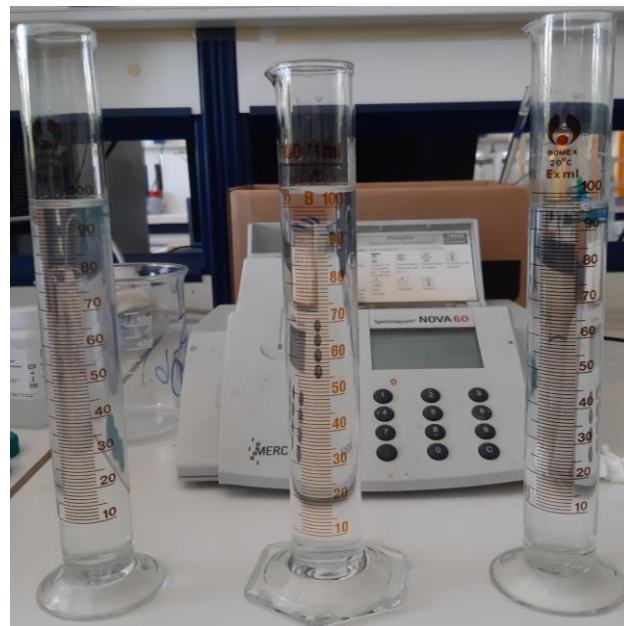
0,0669mol 0,0669mol

Πίνακας 7.42: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης Na₂CO₃

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό Ca(OH) ₂
Na ₂ CO ₃	0,7801 g	0,7801 g	0,8192 g



Εικόνα 7.6: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης – Τελική καταβύθιση $Mg(OH)_2$ μετά το πρώτο στάδιο προσθήκης (από αριστερά προς δεξιά: προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH$ σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου $NaOH$ σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$



Εικόνα 7.7: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης – Τελική καταβύθιση $CaCO_3$ μετά το δεύτερο στάδιο προσθήκης (μη σχηματισμός ιζήματος) (από αριστερά προς δεξιά: προσθήκη α) διαλυμένου $NaOH$ σε 5% του όγκου δείγματος - Na_2CO_3 , β) διαλυμένου $NaOH$ σε 10% του όγκου δείγματος - Na_2CO_3 , γ) στερεού $Ca(OH)_2 - Na_2CO_3$)

Μέτρηση και ρύθμιση του pH

Το τελικό υγρό που προκύπτει σε κάθε περίπτωση οδηγείται σε μέτρηση και ρύθμιση του pH. Επιθυμητή τιμή pH για κάθε διάλυμα είναι το 7, αλλά λόγω της παρουσίας υπολειμμάτων ανθρακικών ιόντων τα διαλύματα κινούνται σε τιμές μεγαλύτερες του 7, έχοντας βασικό χαρακτήρα. Με προσθήκη διαλύματος HCl 2M επιτυγχάνεται προσέγγιση της επιθυμητής τιμής.

Πίνακας 7.43: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Έλεγχος και ρύθμιση pH του τελικού προϊόντος

	Διαλυμένο $NaOH$ σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na_2CO_3	Διαλυμένο $NaOH$ σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na_2CO_3	Στερεό $Ca(OH)_2 - Na_2CO_3$
Αρχικό pH	10,77	10,96	10,78
Τελικό pH	7,02	7,54	7,41

Συμπύκνωση δειγμάτων

Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση Cl^- του δείγματος (285 mg/L) και τη διαλυτότητα του NaCl στο νερό (360 g/L), υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος που θα επιτευχθεί μέσω συμπύκνωσης, ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα και καταβύθιση του NaCl . Στον πιο κάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών.

Πίνακας 7.44: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Τελικός όγκος συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένου διαλύματος

	Αρχικός όγκος	Τελικός όγκος συμπύκνωσης
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na_2CO_3	0,091 L	0,00012 L
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na_2CO_3	0,098 L	0,00013 L
Στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3	0,088 L	0,00011 L

Υπολογισμός απομάκρυνσης Mg^{2+} και Ca^{2+}

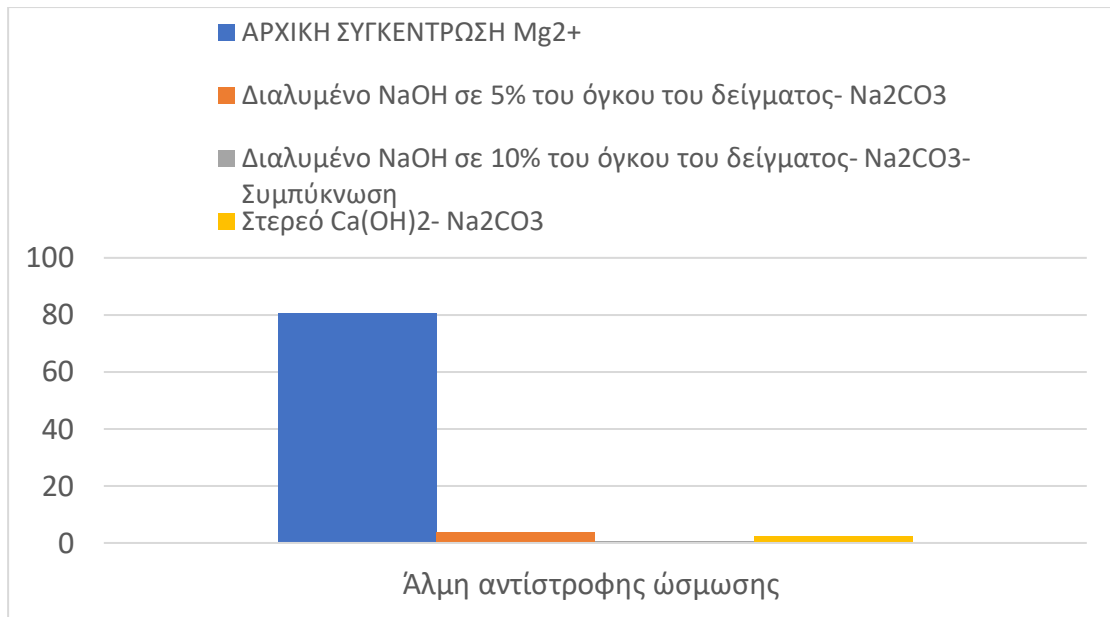
Παρακάτω παρουσιάζεται ο υπολογισμός του ποσοστού απομάκρυνσης των Mg^{2+} και Ca^{2+} και η απόδοση παραγωγής των παραγόμενων στερεών, έχοντας ως αρχικές ποσότητες τις μετρήσεις χαρακτηρισμού του δείγματος. Κατά τη διεργασία $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Na_2CO_3 υπολογίστηκε απομάκρυνση Mg^{2+} ίση με 97,26% και απομάκρυνση Ca^{2+} ίση με 90,37%. Στις άλλες δύο περιπτώσεις, NaOH (διαλυμένο σε 5% και 10%) - Na_2CO_3 υπολογίστηκε απομάκρυνση Mg^{2+} ίση με 95,28% και 99,32% αντίστοιχα και απομάκρυνση Ca^{2+} ίση με 99% και 84,33% αντίστοιχα. Απομακρύνσεις που ικανοποιούν απόλυτα το σκοπό κάθε προσθήκης, άλλα και κάποια αποτελέσματα που οφείλονται πιθανόν λόγω σφάλματος στην αρχική - τελική μετρούμενη ποσότητα ιόντων ή λόγω της μη καταβύθισης όλων των ιόντων και μπορούν να βελτιωθούν με χρήση μεγαλύτερης περίσσειας χημικού αντιδραστηρίου. Επίσης, γνωρίζοντας την ποσότητα του παραγόμενου στερεού σε κάθε στάδιο, υπολογίζεται η απόδοση παραγωγής $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και CaCO_3 . Παρατηρούνται χαρακτηριστικά αποδόσεις παραγωγής $\text{Mg}(\text{OH})_2$ που ξεπερνούν το 100%, διαπιστώνοντας μέσω της ανάλυσης XRD ότι κατά το πρώτο στάδιο προσθήκης λαμβάνεται ως κύριο προϊόν CaCO_3 σε μορφή καλσίτη, ενώ κατά το δεύτερο στάδιο προσθήκης δεν λαμβάνεται κανένα ίζημα.

Πίνακας 7.45: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Συγκεντρώσεις K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} μετά από κάθε στάδιο καταβύθισης και της συμπύκνωσης

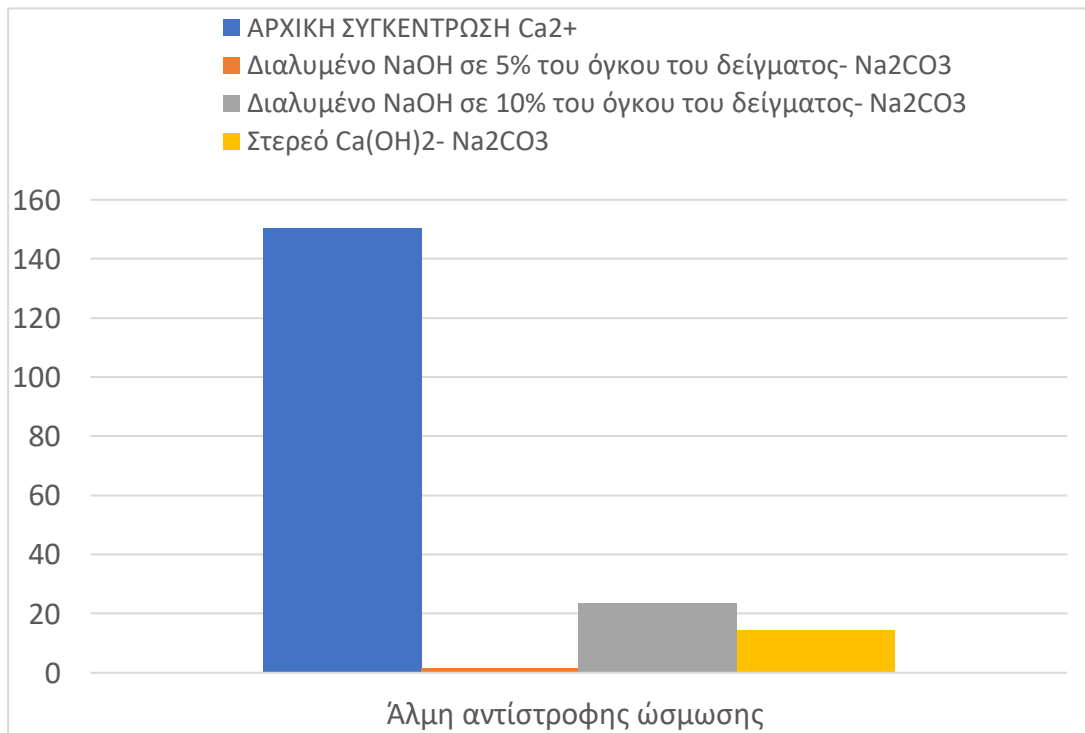
ΑΛΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)
Διαλυμένο NaOH σε 5% του όγκου του δείγματος	354	1008,6	822	3,9
Διαλυμένο NaOH σε 10% του όγκου του δείγματος	262,5	980,9	30	3,25
Στερεό Ca(OH) ₂	173,5	1035,6	1159,5	2,5
Διαλυμένο NaOH σε 5% του όγκου του δείγματος - Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	2317	1033,05	1,5	3,8
Διαλυμένο NaOH σε 10% του όγκου του δείγματος- Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	2970,5	1013,5	23,6	0,55
Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃ - Συμπύκνωση	2622	1004,6	14,5	2,2

Πίνακας 7.46: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Επιτυγχανόμενη απομάκρυνση (%) Ca^{2+} και Mg^{2+}

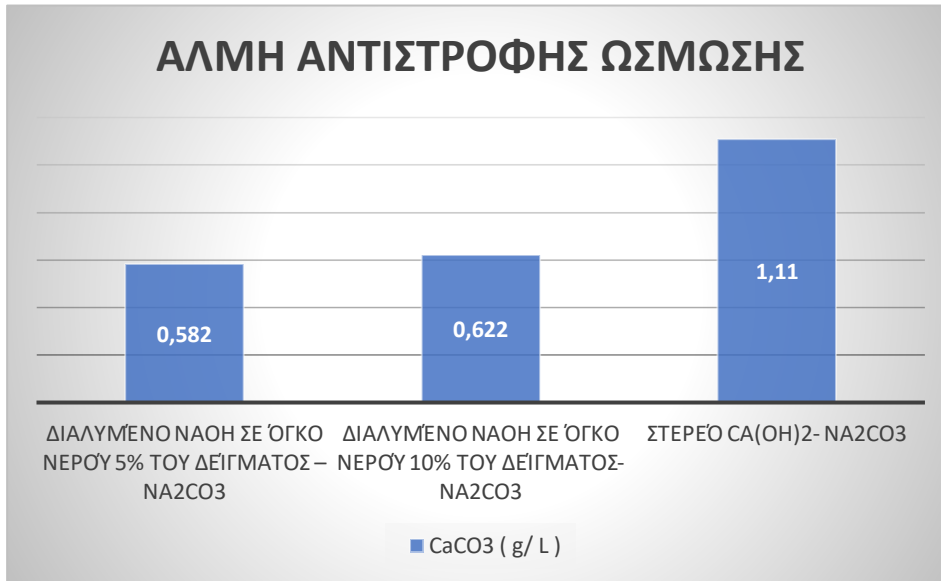
	Απομάκρυνση Ca ²⁺ (%)	Απομάκρυνση Mg ²⁺ (%)
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος		95,16
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος		95,96
Στερεό Ca(OH) ₂		96,89
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	99,00	95,28
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	84,33	99,32
Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃	90,37	97,27



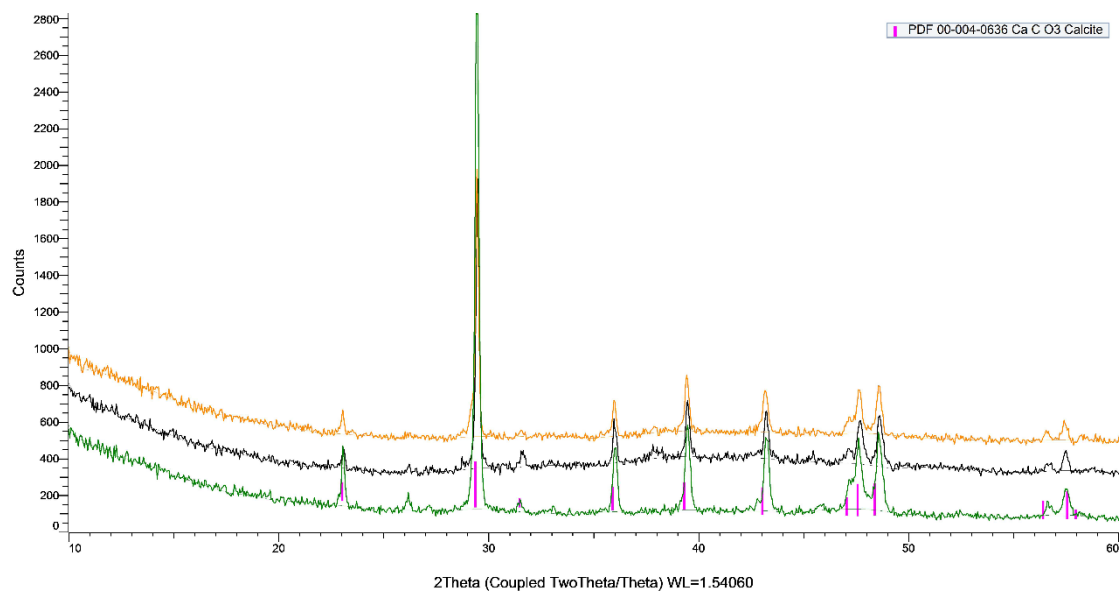
Διάγραμμα 7.27: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Απομάκρυνση Mg²⁺



Διάγραμμα 7.28: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Απομάκρυνση Ca²⁺



Διάγραμμα 7.29: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Παραγωγή CaCO₃ σε κάθε περίπτωση διεργασίας



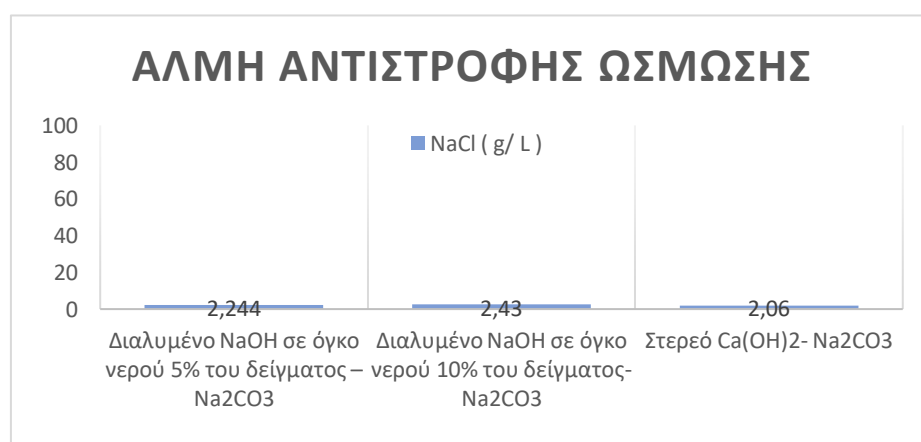
Διάγραμμα 7.30: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Mg²⁺ (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂)

Πίνακας 7.47: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Απόδοση παραγωγής στερεών, Mg(OH)₂ και CaCO₃

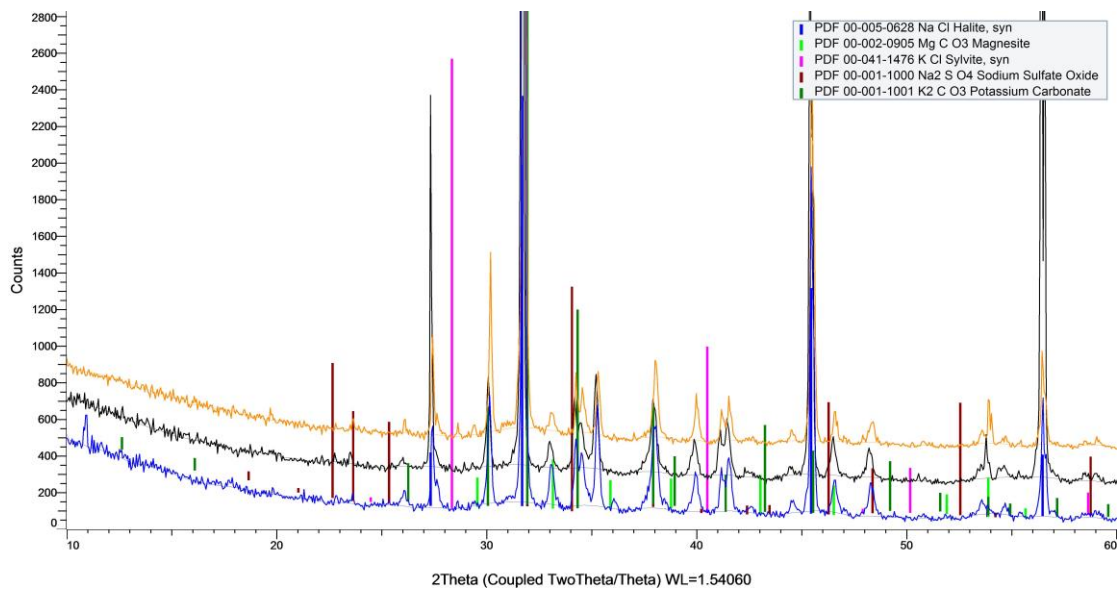
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃
Mg(OH) ₂	313,99	321,93	586,60
CaCO ₃	/	/	/

Υπολογισμός παραγωγής NaCl

Γνωρίζοντας τη μάζα του τελικού προϊόντος, υπολογίστηκε η παραγωγή NaCl ανά λίτρο δείγματος, αλλά και η απόδοση παραγωγής NaCl. Το τελικό προϊόν που προκύπτει είναι πολλαπλάσιο της αναμενόμενης ποσότητας, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη υγρασίας και άλλων στερεών (KCl, Na₂SO₄, K₂CO₃) στο τελικό προϊόν ή σε κάποιο πειραματικό σφάλμα, τόσο στο χαρακτηρισμό, όσο και στη επεξεργασία του δείγματος.



Διάγραμμα 7.31: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Παραγωγή NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας



Διάγραμμα 7.32: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Ανάλυση XRD του τελικού προϊόντος σε κάθε περίπτωση (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂)

Πίνακας 7.48: Άλμη αντίστροφης ώσμωσης - Απόδοση παραγωγής NaCl

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃
Απόδοση (%)	477,80	517,41	438,63

7.6 Επεξεργασία θαλασσινού νερού

Καταβύθιση και απόρριψη των Mg²⁺

Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειομετρική αναλογία σε κάθε περίπτωση διεργασίας, από την οποία προκύπτει η απαιτούμενη ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε περίσσεια 10% προς ολική απομάκρυνση των Mg²⁺. Η επιλογή διάλυσης του καυστικού νατρίου σε νερό όγκου 5% και 10% του όγκου δείγματος είχε ως σκοπό την ελάχιστη αλλοίωση του αρχικού όγκου του δείγματος και την λήψη όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων. Μελετώντας την καθίζηση του παραγόμενου στερεού σε κάθε περίπτωση, κατά την προσθήκη Ca(OH)₂ παρατηρήθηκε η ταχύτερη καταβύθιση, δηλώνοντας τον πιο γρήγορο ρυθμό σχηματισμού του ιζήματος Mg(OH)₂ και πιθανόν το σχηματισμό πιο ευκίνητων,

μικρότερων κρυστάλλων. Συγκρίνοντας τις άλλες δύο περιπτώσεις, κατά την προσθήκη του NaOH παρατηρήθηκε παρόμοια και βραδύτερη πορεία καταβύθισης, με την περίπτωση του 5% να εμφανίζει πιο σύντομη καθίζηση, η οποία πιθανό να οφείλεται στο λογικό ενδεχόμενο του μικρότερου όγκου, άρα και στην χαμηλότερη αρχική στάθμη του διαλύματος.

Στοιχειομετρικές χημικές εξισώσεις



0,0547mol 0,1095mol



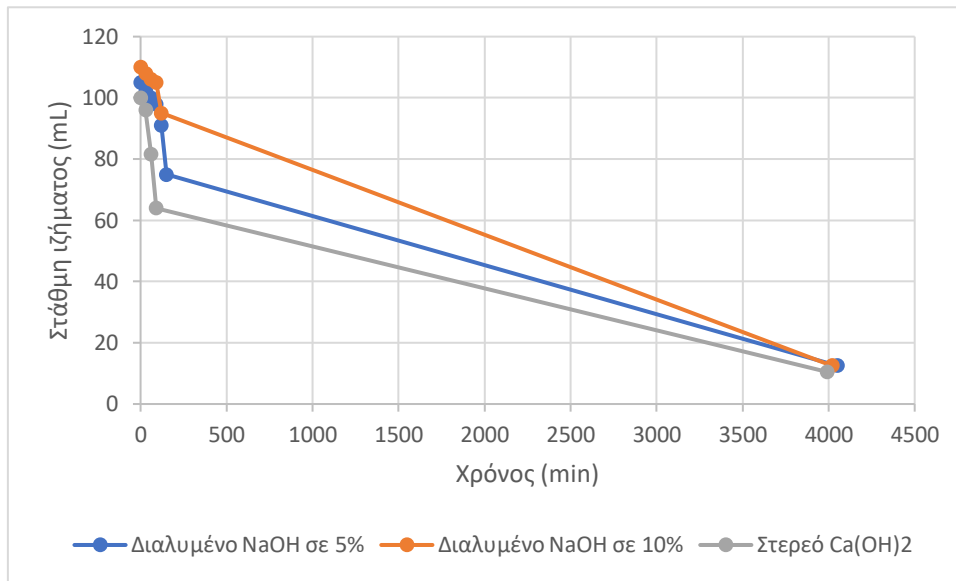
0,0547mol 0,0547mol

Πίνακας 7.49: Θαλασσινό νερό - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης χημικού αντιδραστηρίου σε 100 mL δείγματος

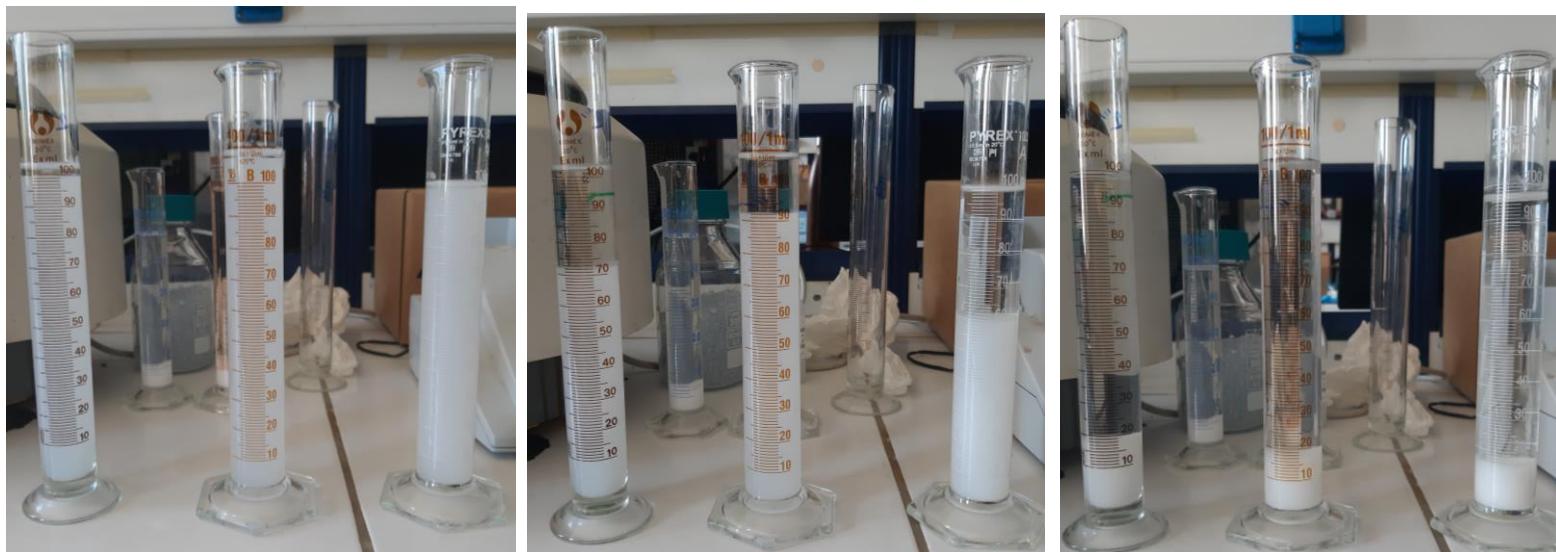
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό Ca(OH) ₂
NaOH	0,4820 g	0,4820 g	-
Ca(OH) ₂	-	-	0,4453 g

Πίνακας 7.50: Θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL

Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος		Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος		Στερεό Ca(OH) ₂	
0 min	105 mL	0 min	110 mL	0 min	100 mL
30 min	102 mL	30 min	108 mL	30 min	96 mL
60 min	100 mL	60 min	106 mL	60 min	81,5 mL
90 min	98 mL	90 min	105 mL	90 min	64 mL
120 min	91 mL	120 min	95 mL	3990 min	10,5 mL
150 min	75 mL	4020 min	12,5 mL		
4050 min	12,5 mL				



Διάγραμμα 7.33: Θαλασσινό νερό - Πορεία καταβύθισης $Mg(OH)_2$ με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$



Εικόνα 7.8: Θαλασσινό νερό – Καταβύθιση $Mg(OH)_2$ μετά το πρώτο στάδιο προσθήκης (από αριστερά προς δεξιά: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $Ca(OH)_2$)

Πίνακας 7.51: Θαλασσινό νερό - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, Mg(OH)₂

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό Ca(OH) ₂
Απόβαρο	29,097 g	17,7978 g	15,7479 g
Μετά το φούρνο	29,6055 g	18,3431 g	16,2966 g
Στερεό υπόλειμμα	0,5085 g	0,5453	0,5487 g

Χημική καταβύθιση και απόρριψη των Ca²⁺

Η επεξεργασία του δείγματος οδηγείται στο δεύτερο στάδιο προσθήκης. Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειομετρική αναλογία σε κάθε περίπτωση διεργασίας, από την οποία προκύπτει η απαιτούμενη ποσότητα προσθήκης Na₂CO₃ σε περίσσεια 10% προς ολική απομάκρυνση των Ca²⁺. Στην περίπτωση με προσθήκη Ca(OH)₂ σε 1^η φάση, υπολογίζεται επιπρόσθετη στοιχειομετρική ποσότητα Na₂CO₃ για να καλύψει την αύξηση των Ca²⁺ στο δείγμα. Μελετώντας την καθίζηση του παραγόμενου στερεού, παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις πολύ πιο σύντομη καταβύθιση σε σχέση με το 1^ο στάδιο προσθήκης, αλλά και παρόμοιος ρυθμός καταβύθισης.

Στοιχειομετρική χημική εξίσωση

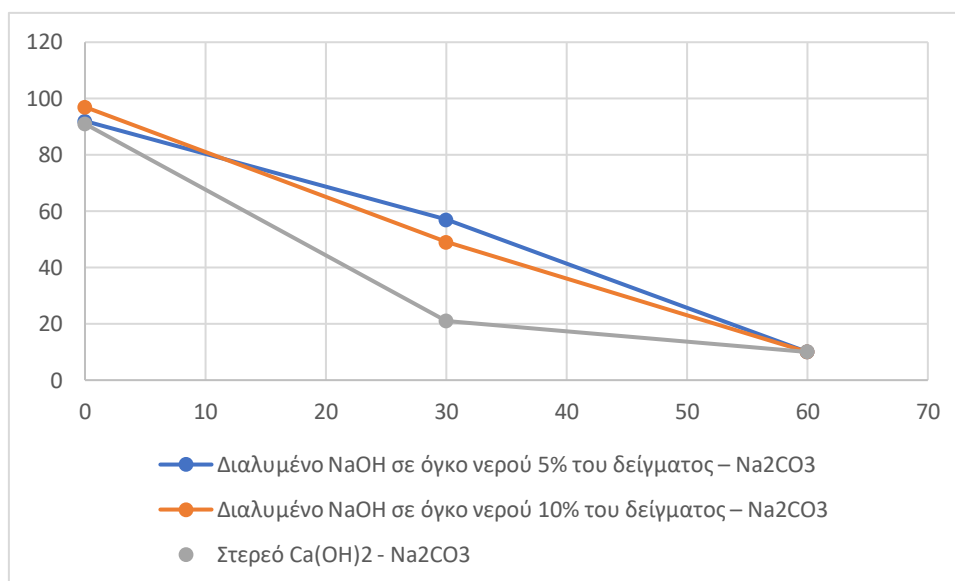
0,0824mol 0,0824mol

Πίνακας 7.52: Θαλασσινό νερό - Στοιχειομετρική ποσότητα προσθήκης Na₂CO₃

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	Στερεό Ca(OH) ₂
Na ₂ CO ₃	0,9608 g	0,9608 g	2,3087 g

Πίνακας 7.53: Θαλασσινό νερό - Καταγραφή στάθμης ιζήματος που καταβυθίζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL

Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na ₂ CO ₃		Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃		Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃	
0 min	92 mL	0 min	97mL	0 min	91mL
30 min	57 mL	30 min	49 mL	30 min	21mL
60 min	10 mL	60 min	10 mL	60 min	10mL



Διάγραμμα 7.34: Θαλασσινό νερό - Πορεία καταβύθισης CaCO₃ με προσθήκη α) διαλυμένου NaOH - Na₂CO₃, β) στερεού NaOH - Na₂CO₃, γ) στερεού Ca(OH)₂ - Na₂CO₃

Πίνακας 7.54: Θαλασσινό νερό - Υπολογισμός παραγόμενου στερεού, CaCO₃

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος - Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃
Απόβαρο	42,3412 g	32,4339 g	43,3874 g
Μετά το φούρνο	42,4579 g	32,5368 g	44,1331 g
Στερεό υπόλειμμα	0,1167 g	0,1029 g	0,7457 g

Μέτρηση και ρύθμιση του pH

Το τελικό υγρό που προκύπτει σε κάθε περίπτωση οδηγείται σε μέτρηση και ρύθμιση του pH. Επιθυμητή τιμή pH για κάθε διάλυμα είναι το 7, αλλά λόγω της παρουσίας υπολειμμάτων ανθρακικών ιόντων τα διαλύματα κινούνται σε τιμές μεγαλύτερες του 7, έχοντας βασικό χαρακτήρα. Με προσθήκη διαλύματος HCl 2M επιτυγχάνεται προσέγγιση της επιθυμητής τιμής.

Πίνακας 7.55: Θαλασσινό νερό - Έλεγχος και ρύθμιση pH του τελικού προϊόντος

	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃
Αρχικό pH	10,83	10,86	10,78
Τελικό pH	7,46	7,55	7,60

Συμπύκνωση δειγμάτων

Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση Cl⁻ του δείγματος (27000 mg/L) και τη διαλυτότητα του NaCl στο νερό (360 g/L), υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος που θα επιτευχθεί μέσω συμπύκνωσης, ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα και καταβύθιση του NaCl. Στον πιο κάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών.

Πίνακας 7.56: Θαλασσινό νερό - Τελικός όγκος συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένου διαλύματος

	Αρχικός όγκος	Τελικός όγκος συμπύκνωσης
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	0,091 L	0,011 L
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	0,097 L	0,012 L
Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃	0,089 L	0,011 L

Υπολογισμός απομάκρυνσης Mg²⁺ και Ca²⁺

Παρακάτω παρουσιάζεται ο υπολογισμός του ποσοστού απομάκρυνσης των Mg²⁺ και Ca²⁺ και η απόδοση παραγωγής των παραγόμενων στερεών, έχοντας ως αρχικές ποσότητες τις μετρήσεις χαρακτηρισμού του δείγματος. Κατά τη διεργασία Ca(OH)₂ – Na₂CO₃ υπολογίστηκε απομάκρυνση Mg²⁺ ίση με 99,65% και πλήρης απομάκρυνση Ca²⁺. Στις άλλες δύο περιπτώσεις, NaOH (διαλυμένο σε 5% και 10%) - Na₂CO₃ υπολογίστηκε απομάκρυνση Mg²⁺ ίση με 92,22% και 94,82% αντίστοιχα και

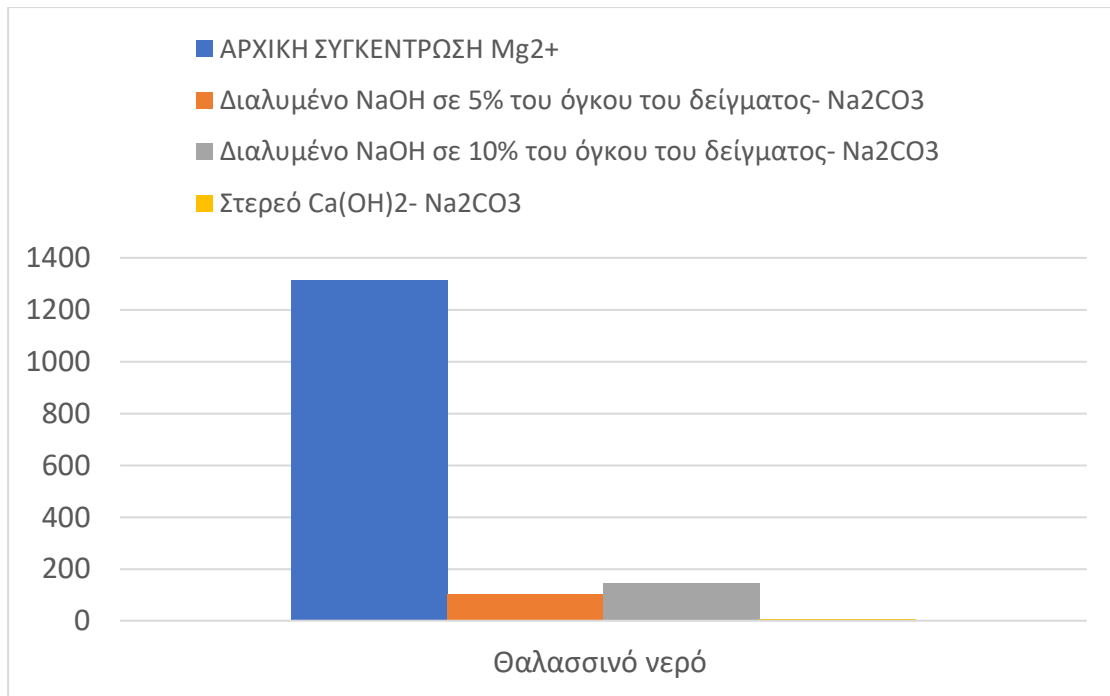
απομάκρυνση Ca^{2+} ίση με 97,99% και 97,07% αντίστοιχα. Απομακρύνσεις που ικανοποιούν απόλυτα το σκοπό κάθε προσθήκης, άλλα και κάποια αποτελέσματα που οφείλονται πιθανόν λόγω σφάλματος στην αρχική - τελική μετρούμενη ποσότητα ιόντων ή μη καταβύθιση όλων των ιόντων και μπορούν να βελτιωθούν με χρήση μεγαλύτερης περισσειας χημικού αντιδραστηρίου. Επίσης, γνωρίζοντας την ποσότητα του παραγόμενου στερεού σε κάθε στάδιο, υπολογίζεται η απόδοση παραγωγής $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και CaCO_3 . Παρατηρείται το φαινόμενο οι αποδόσεις να ξεπερνούν το 100%, διαπιστώνοντας μέσω της ανάλυσης XRD, ότι κατά το πρώτο στάδιο προσθήκης διαξάγεται ταυτόχρονη καταβύθιση $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NaCl , όσο και άλλων παραγόμενων στερεών, όπως MgCO_3 , CaSO_4 . Ένώ κατά την δεύτερη προσθήκη, εντοπίζεται CaCO_3 σε μορφή καλσίτη στις περιπτώσεις $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ και σε μορφή αραγωνίτη στη διεργασία $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Πίνακας 7.57: Θαλασσινό νερό - Συγκεντρώσεις Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} μετά από κάθε στάδιο καταβύθισης

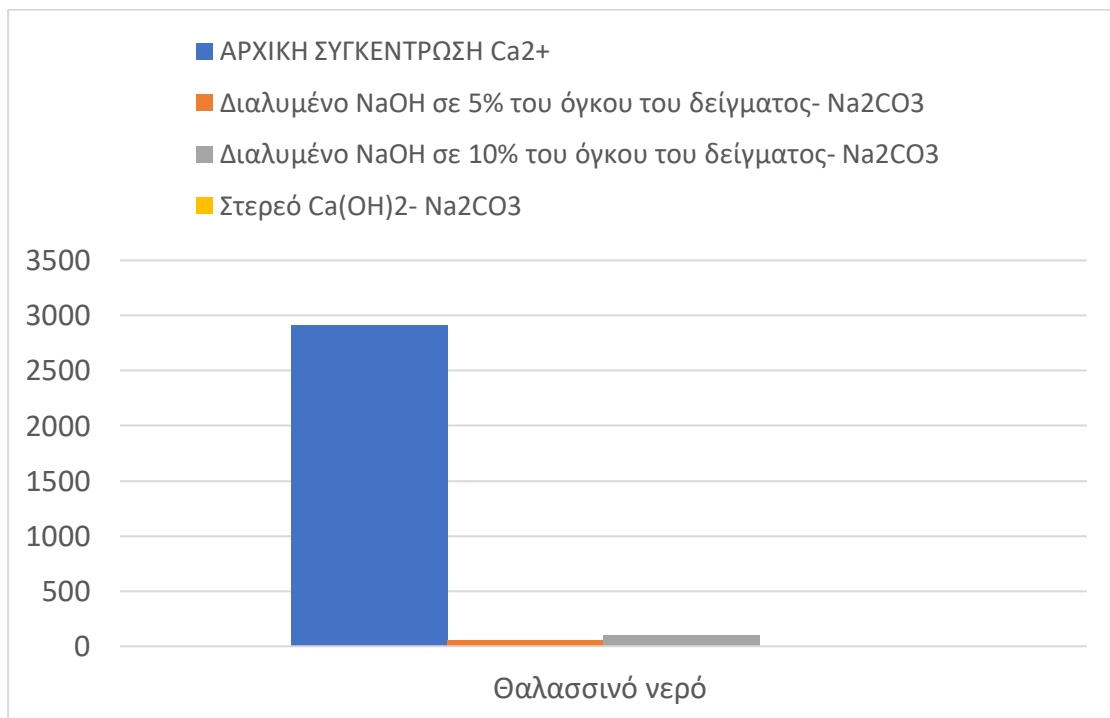
	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
Διαλυμένο NaOH σε 5% του όγκου του δείγματος- Na_2CO_3	9612,5	492,4	58,5	102,15
Διαλυμένο NaOH σε 10% του όγκου του δείγματος- Na_2CO_3	9164,5	425,35	96,5	143,6
Στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3	11135	543,2	0	5,85

Πίνακας 7.58: Θαλασσινό νερό - Επιτυγχάνομενη απομάκρυνση (%) Ca^{2+} και Mg^{2+}

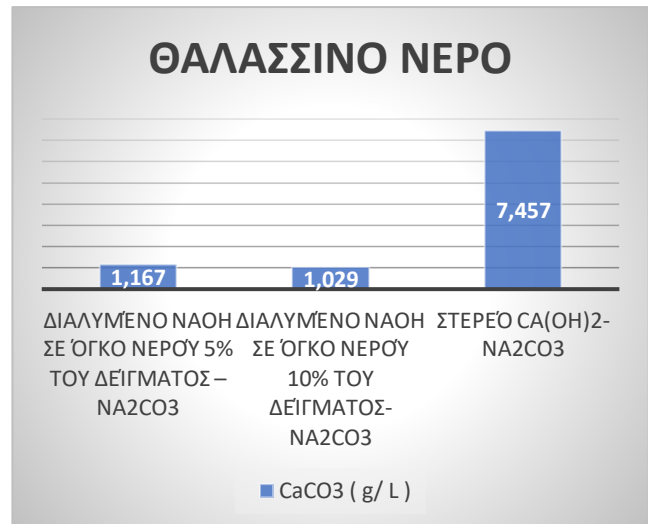
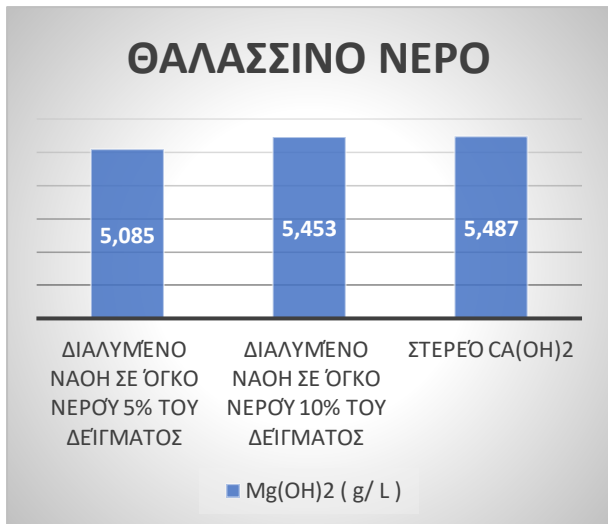
	Απομάκρυνση Ca^{2+} (%)	Απομάκρυνση Mg^{2+} (%)
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na_2CO_3 - Συμπύκνωση	97,99	92,22
Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na_2CO_3 - Συμπύκνωση	97,07	94,82
Στερεό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Na_2CO_3 - Συμπύκνωση	100	99,65



Διάγραμμα 7.35: Θαλασσινό νερό - Απομάκρυνση Mg²⁺

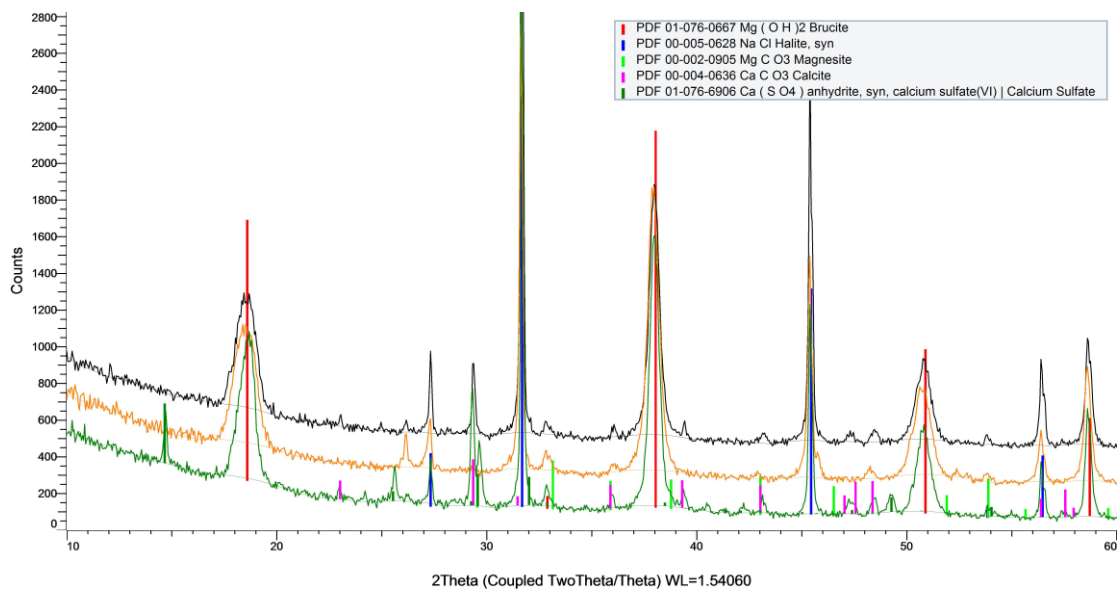


Διάγραμμα 7.36: Θαλασσινό νερό - Απομάκρυνση Ca²⁺

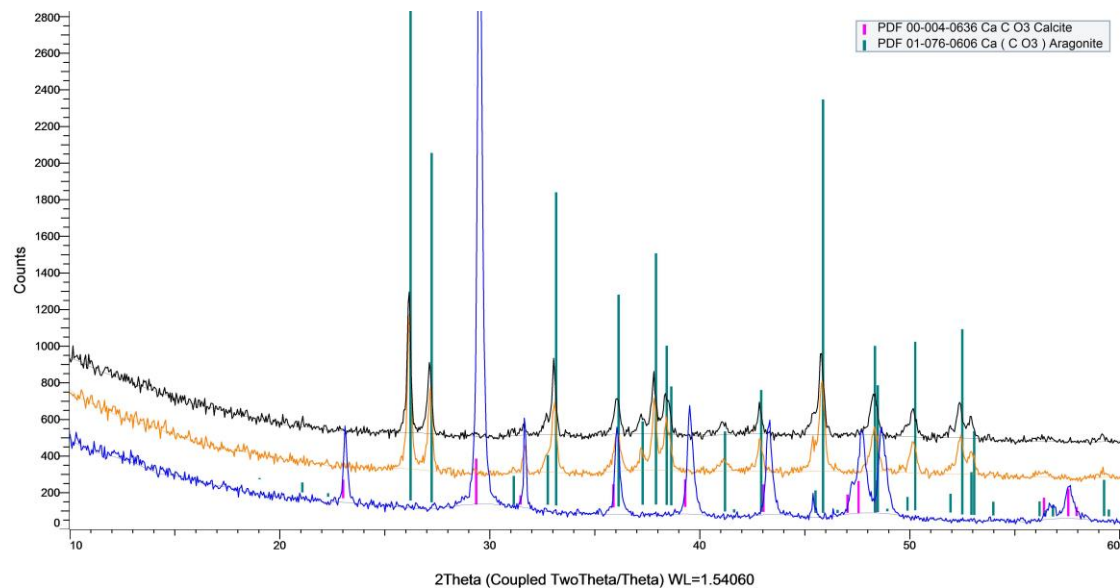


Διάγραμμα 7.37: Θαλασσινό νερό - Παραγωγή Mg(OH)₂ σε κάθε περίπτωση διεργασίας

Διάγραμμα 7.38: Θαλασσινό νερό - Παραγωγή CaCO₃ σε κάθε περίπτωση διεργασίας



Διάγραμμα 7.39: Θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Mg²⁺ (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂



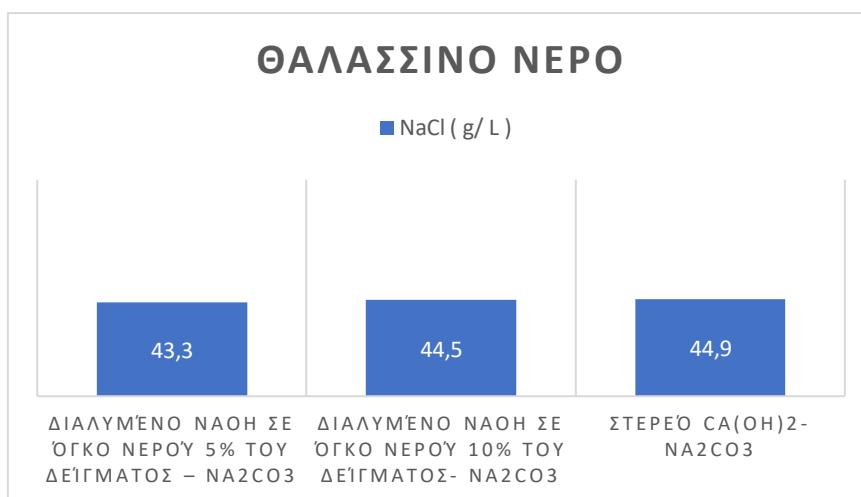
Διάγραμμα 7.40: Θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD στο στερεό που λήφθηκε μετά την απομάκρυνση Ca^{2+} (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Πίνακας 7.59: Θαλασσινό νερό - Απόδοση παραγωγής στερεών, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και CaCO_3

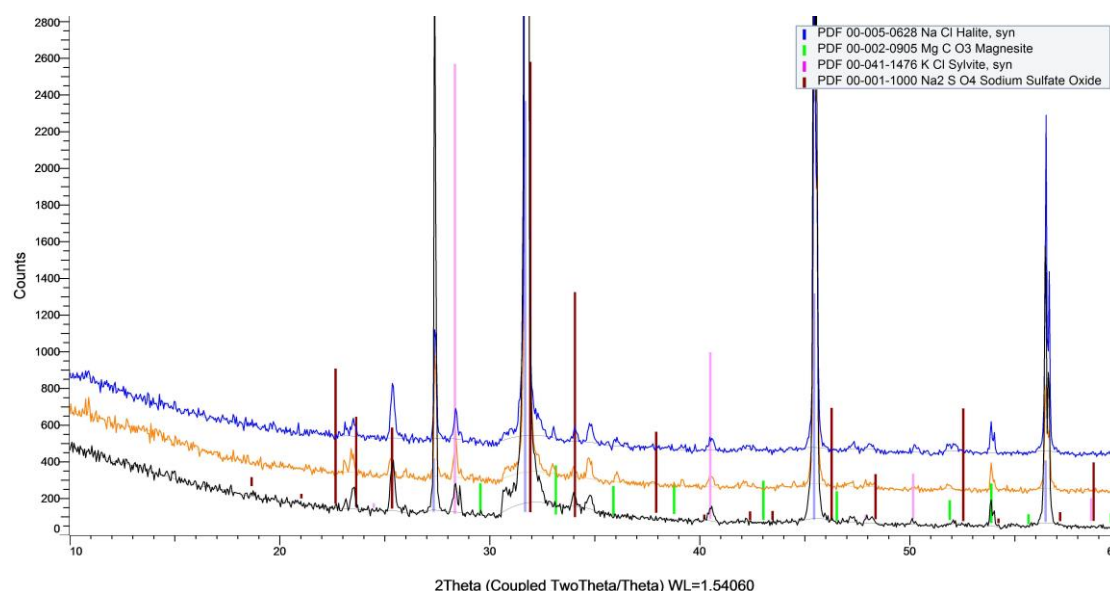
ΑΠΟΔΟΣΗ			
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	173,69	192,86	173,62
CaCO_3	16,33	14,59	102,24

Υπολογισμός παραγωγής NaCl

Γνωρίζοντας τη μάζα του τελικού προϊόντος, υπολογίστηκε η παραγωγή NaCl ανά λίτρο δείγματος, αλλά και η απόδοση παραγωγής NaCl. Οι αποδόσεις κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και στις τρεις περιπτώσεις, επιβεβαιώνοντας ξάνα την απώλεια NaCl στα δύο στάδια προσθήκης. Το τελικό προϊόν κάθε περίπτωσης υποβλήθηκε σε ανάλυση XRD, η οποία έδειξε πως κάποιες πιθανές ενώσεις που συνυπάρχουν σε πολύ μικρότερες ποσότητες είναι κυρίως KCl, Na_2SO_4 και K_2CO_3 .



Διάγραμμα 7.41: Θαλασσινό νερό - Παραγωγή NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας



Διάγραμμα 7.42: Θαλασσινό νερό - Ανάλυση XRD του τελικού προϊόντος σε κάθε περίπτωση (από πάνω προς κάτω: προσθήκη α) διαλυμένου NaOH σε 5% του όγκου δείγματος, β) διαλυμένου NaOH σε 10% του όγκου δείγματος, γ) στερεού Ca(OH)₂)

Πίνακας 7.60: Θαλασσινό νερό - Απόδοση παραγωγής NaCl σε κάθε περίπτωση διεργασίας

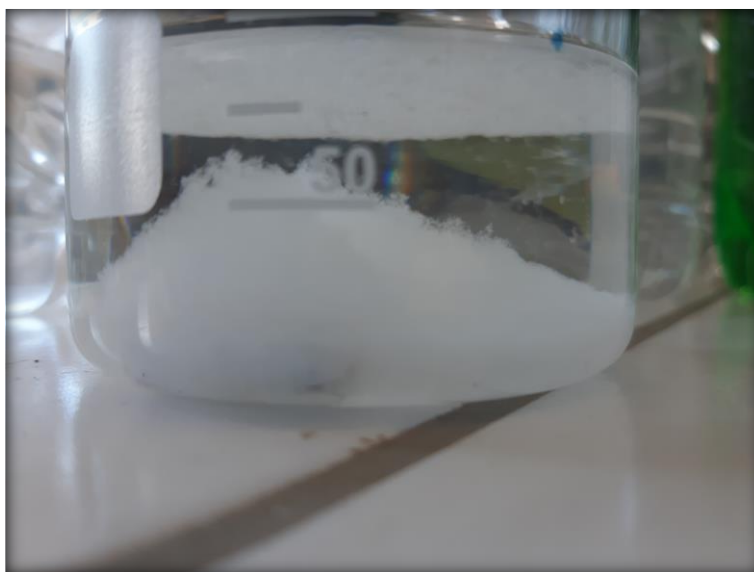
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na ₂ CO ₃	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος Na ₂ CO ₃	Στερεό Ca(OH) ₂ - Na ₂ CO ₃
Απόδοση (%)	97,32	100,02	100,91

7.7 Επεξεργασία τεχνητής άλμης με σύσταση από έξοδο εξατμιστήρα (ZERO BRINE)

Σε αυτό το δείγμα τεχνητής άλμης, το οποίο έχει ως κύρια συστατικά, NaHCO_3 - NaCl επιδιώκεται η απόρριψη των διτανθρακικών ιόντων πριν την είσοδο της άλμης στον κρυσταλλωτήρα. Μέσω αυτής της τεχνικής, επιτεύχθηκε μερικώς ο στόχος, αφού λαμβάνεται κάποια ποσότητα NaHCO_3 , αλλά όπως έδειξε και η ανάλυση XRD, το στερεό που λήφθηκε ήταν ένα μείγμα NaHCO_3 - NaCl σε αναλογία 40% - 60%. Υπολογίστηκε επιτυγχανόμενη απομάκρυνση HCO_3^- ίση με 27,63%.

Πίνακας 7.61: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Όγκοι συμπύκνωσης προς επίτευξη κορεσμένων διαλυμάτων

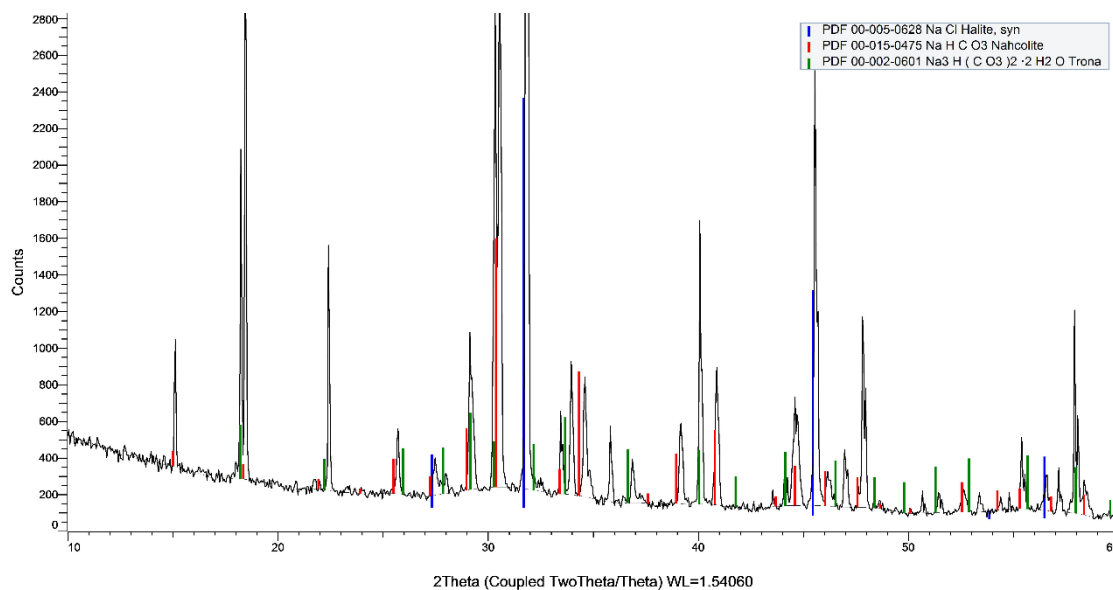
	Ποσότητα NaHCO_3 στο δείγμα	Ποσότητα NaCl στο δείγμα
	10,9284 g	23,4585 g
Αρχικός όγκος δείγματος	Όγκος συμπύκνωσης για λήψη NaHCO_3	Όγκος συμπύκνωσης για λήψη NaCl
1L	114 mL	65 mL



Εικόνα 7.9 : Τεχνητή άλμη (Zero Brine) – Καταβύθιση στερεού μετά το πρώτο στάδιο συμπύκνωσης

Πίνακας 7.62: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Υπολογισμός στερεού που έχει ληφθεί μετά το 1^ο στάδιο συμπύκνωσης

Απόβαρο	42,3403 g
Μετά το φούρνο	49,9585 g
Στερεό υπόλειμμα	7,6182 g



Διάγραμμα 7.43: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Ανάλυση XRD του στερεού που λήφθηκε μετά την 1^η συμπύκνωση

Πίνακας 7.63: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Παρασκευή διαλύματος με μερική ποσότητα του στερεού που λήφθηκε μετά την 1^η συμπύκνωση

Ποσότητα διαλυμένου στερεού	0,7917 g
Όγκος διαλύματος	25 mL
pH	9,30
Cl ⁻ (mg/L)	11600
% NaCl	60,36
% NaHCO ₃	39,64
Συνολική απομάκρυνση NaHCO ₃ (%)	27,63

Πίνακας 7.64: Τεχνητή άλμη (Zero Brine) - Υπολογισμός στερεού που έχει ληφθεί μετά το 2^ο στάδιο συμπύκνωσης

Απόβαρο	92,22
Μετά το φούρνο	126,73
Στερεό υπόλειμμα	34,51

7.8 Καθαρότητα NaCl

Ως τελικό στάδιο, υπολογίστηκε η καθαρότητα όλων των τελικών προϊόντων που λήφθηκαν από κάθε δείγμα ως προς το επιθυμητό προϊόν, το NaCl. Επίσης υπολογίστηκε και η περιεκτικότητα σε διάφορες προσμίξεις που πιθανόν να υπάρχουν. Λαμβάνοντας και αναλύοντας τα τελικά προϊόντα της αυτής της διεργασίας Ca(OH)_2 - Na_2CO_3 προκύπτει η μέγιστη καθαρότητα NaCl της διπλωματικής εργασίας που ισούται με 79,3% για την περίπτωση του θαλασσινού νερού. Όσον αφορά τις άλλες δύο περιπτώσεις, υπολογίστηκε καθαρότητα μέχρι 56,3% στο δείγμα τεχνητής άλμης και 63,7% στο δείγμα άλμης αντίστροφης ώσμωσης αντίστοιχα. Η μέθοδος Ca(OH)_2 - Na_2CO_3 επιτυγχάνει επίσης τη μεγαλύτερη καθαρότητα στα δείγματα στα συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού και της τεχνητή άλμης (Πολωνία).

Πίνακας 7.65: Καθαρότητα NaCl ανά δείγμα και περίπτωση διεργασίας

		ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ (%)
Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na_2CO_3	97.44
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na_2CO_3	97.23
	Στερεό Ca(OH)_2 - Na_2CO_3	97.95
Τεχνητή άλμη (Πολωνία)	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na_2CO_3	98.33
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na_2CO_3	98.60
	Στερεό Ca(OH)_2 - Na_2CO_3	98.32
Θαλασσινό νερό	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na_2CO_3	97.10
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na_2CO_3	97.37
	Στερεό Ca(OH)_2 - Na_2CO_3	97.47
Άλμη αντίστροφης ώσμωσης	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος – Na_2CO_3	51,66
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος – Na_2CO_3	63,66
	Στερεό Ca(OH)_2 - Na_2CO_3	61,46
Τεχνητή άλμη (Zero Brine)	1 ^ο στάδιο συμπύκνωσης	39,96
	2 ^ο στάδιο συμπύκνωσης	38,87

Πίνακας 7.66: Ποσοστό προσμίξεων ανά δείγμα και περίπτωση διεργασίας

		K ⁺ (%)	Ca ²⁺ (%)	Mg ²⁺ (%)
Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	2.47	0.087	0.45
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	2.73	0.044	0.018
	Στερεό Ca(OH) ₂	2.01	0.032	0.27
Τεχνητή άλμη (Πολωνία)	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	1.65	0.026	0.0034
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	1.36	0.039	0.0019
	Στερεό Ca(OH) ₂	1.59	0.093	0
Θαλασσινό νερό	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	2.60	0.26	1.53
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	2.50	0.096	1.34
	Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃	2.44	0.089	0.12
Άλμη αντίστροφης ώσμωσης	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 5% του δείγματος	0.20	0.032	0.12
	Διαλυμένο NaOH σε όγκο νερού 10% του δείγματος	0.133	0.052	0.083
	Στερεό Ca(OH) ₂ -Na ₂ CO ₃	0.074	0.13	0.65
Τεχνητή άλμη (Zero Brine)	1 ^ο στάδιο συμπύκνωσης	1.79	0.081	0.015
	2 ^ο στάδιο συμπύκνωσης	4.20	0.020	0.0026

8 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 και η δυνατότητα ανάκτησης υποπροϊόντων, που είναι και ο βασικός σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας. Ένα ακόμα σημαντικό ζήτημα που μελετάται είναι η μείωση του υψηλού ρυπαντικού φορτίου της άλμης, ώστε να αντιμετωπιστεί η τάση σχηματισμού καθαλατώσεων σε μια μονάδα αφαλάτωσης ή σε μονάδα επεξεργασίας της άλμης. 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 ελαχιστοποιηθούν και να αποφευχθούν οι πιο πάνω αρνητικές επιπτώσεις, σε αυτή τη διπλωματική εργασία εφαρμόζονται και εξετάζονται οι εξής μέθοδοι διαχωρισμού των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχει η άλμη.

- ❖ Χημική επεξεργασία με υδροξείδιο του ασβεστίου και ανθρακικό νάτριο (cold lime softening).
- ❖ Χημική επεξεργασία με διάλυμα καυστικού νατρίου και ανθρακικό νάτριο

Τα δείγματα που έτυχαν επεξεργασίας είναι θαλασσινό νερό από την παραλία Γλυφάδας, συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό από την παραλία Γλυφάδας, άλμη από τη μονάδα αντίστροφης ώσμωσης της σχολής, τεχνητή άλμη με βάση τη σύσταση αποβλήτου από ορυχείο άνθρακα στην Πολωνία και τεχνητή άλμη με βάση τη σύσταση άλμης που εξερχεται από εξατμιστήρα (Zero Brine).

Εκ των υστέρων, οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν αποδείχθηκαν σε μεγάλο βαθμό αποτελεσματικές και έχουν επιτύχει ικανοποιητικά το στόχο τους. Πολλαπλά και σημαντικά συμπεράσματα έχουν εξαχθεί μέσω των εργαστηριακών δοκιμών, τα οποία θα αναφερθούν πιο κάτω και θα αξιοποιηθούν προς μελλοντική έρευνα.

8.1 Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται συνοπτικά τα βασικά αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας και επιχειρείται η συσχέτιση ανάμεσα σε διαφορετικά δείγματα, αλλά και η σύγκριση μεταξύ των διεργασιών που εφαρμόστηκαν σε κάθε δείγμα. Αρχικά, συγκρίνοντας τα δείγματα θαλασσινού νερού – συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού, παρατηρούνται τουλάχιστον διπλάσιες ποσότητες παραγωγής στερεών στο συμπυκνωμένο δείγμα και επαληθεύονται οι αρχικές μετρούμενες συγκεντρώσεις κύριων ιόντων, άλλα και η συμπύκνωση που έγινε με μείωση του δείγματος στο μισό όγκο. Τα δύο αυτά δείγματα μπορούν να αποτελέσουν μια

προσομοίωση της εισόδου και εξόδου μιας μονάδας αφαλάτωσης. Η στοιχειομετρική προσέγγιση προσθήκης που εφαρμόστηκε, αλλά και η συνολική μέθοδος επεξεργασίας απέδειξε ότι μπορεί να δώσει θετικά και ανάλογα αποτελέσματα και για τα δύο ρεύματα, επιτυγχάνοντας ίδια επίπεδα καθαρότητας NaCl.

Στην περίπτωση της τεχνητής άλμης με σύσταση από ορυχείο στην Πολωνία συγκρίνονται οι τρεις περιπτώσεις διεργασίας. Οι παραγωγές των στερεών προϊόντων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα για όλες τις διεργασίες. Σε αυτό το δείγμα επιτυγχάνονται οι υψηλότερες καθαρότητες της διπλωματικής εργασίας, φτάνοντας στο 98,6% και αποδεικνύοντας και σε αυτή την περίπτωση την επιτυχή προσέγγιση επιλογής μεθόδου επεξεργασίας.

Στο δείγμα της άλμης αντίστροφης ώσμωσης παράχθηκαν πολύ μικρές ποσότητες στερεών προϊόντων σε όλες τις διεργασίες, επιβεβαιώνοντας τον αρχικό χαρακτηρισμό του δείγματος. Επίσης, υπολογίστηκαν χαμηλές καθαρότητες NaCl, αφού στο τελικό προϊόν κρυσταλλώνουν όλα τα διαλυμένα στερεά του δείγματος.

Θαλασσινό νερό – Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό

Διεργασία NaOH (5%) - Na₂CO₃

Πίνακας 7.67: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων θαλασσινού νερού – συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού (1)

	Θαλασσινό νερό	Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό
Παραγωγή Mg(OH) ₂ (g/L)	5,09	17,04
Απόδοση παραγωγής (%)	173,69	267,19
Παραγωγή CaCO ₃ (g/L)	1,17	2,01
Απόδοση παραγωγής (%)	16,33	24,71
Παραγωγή NaCl (g/L)	43,3	73,03
Απόδοση παραγωγής (%)	97,32	85,06
Καθαρότητα NaCl (%)	97,10	97,44

Διεργασία NaOH (10%) - Na₂CO₃

Πίνακας 7.68: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων θαλασσινού νερού – συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού (2)

	Θαλασσινό νερό	Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό
Παραγωγή Mg(OH) ₂ (g/L)	5,45	15,61
Απόδοση παραγωγής (%)	192,86	232,92
Παραγωγή CaCO ₃ (g/L)	1,03	1,84
Απόδοση παραγωγής (%)	14,59	22,55
Παραγωγή NaCl (g/L)	44,5	81,25
Απόδοση παραγωγής (%)	100,02	94,63
Καθαρότητα NaCl (%)	97,37	97,23

Διεργασία $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$

Πίνακας 7.69: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων θαλασσινού νερού – συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού (3)

	Θαλασσινό νερό	Συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό
Παραγωγή $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (g/L)	5,49	19,15
Απόδοση παραγωγής (%)	173,62	290,26
Παραγωγή CaCO_3 (g/L)	7,46	11,61
Απόδοση παραγωγής (%)	102,24	144,81
Παραγωγή NaCl (g/L)	44,9	80,14
Απόδοση παραγωγής (%)	100,91	93,34
Καθαρότητα NaCl (%)	97,47	97,95

Τεχνητή άλμη (Πολωνία)

Πίνακας 7.70: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων τεχνητής άλμης (Πολωνία)

	Διεργασία NaOH (5%) - Na_2CO_3	Διεργασία NaOH (10%) - Na_2CO_3	Διεργασία $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$
Παραγωγή $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (g/L)	9,14	9,86	9,47
Απόδοση παραγωγής (%)	224,61	241,83	232,12
Παραγωγή CaCO_3 (g/L)	2,51	2,43	11,95
Απόδοση παραγωγής (%)	28,05	26,97	141,89
Παραγωγή NaCl (g/L)	69,61	72,13	70,71
Απόδοση παραγωγής (%)	74,76	77,47	75,95
Καθαρότητα NaCl (%)	98,33	98,60	98,32

Άλμη αντίστροφης όσμωσης

Πίνακας 7.71: Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσμάτων άλμης αντίστροφης όσμωσης

	Διεργασία NaOH (5%) - Na_2CO_3	Διεργασία NaOH (10%) - Na_2CO_3	Διεργασία $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$
Παραγωγή $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (g/L)	-	-	-
Απόδοση παραγωγής (%)	313,99	321,93	586,60
Παραγωγή CaCO_3 (g/L)	0,58	0,62	1,11
Απόδοση παραγωγής (%)	-	-	-
Παραγωγή NaCl (g/L)	2,24	2,43	2,06
Απόδοση παραγωγής (%)	477,80	517,41	438,63
Καθαρότητα NaCl (%)	51,66	63,66	61,46

8.2 Συμπεράσματα από τη χημική επεξεργασία άλμης με Ca(OH)_2 και Na_2CO_3

Πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή προσομοίωση της μεθόδου cold lime softening με χρήση δύο σταδίων καθίζησης (πρώτο στάδιο προσθήκης Ca(OH)_2 και δεύτερο στάδιο προσθήκης Na_2CO_3). Στην περίπτωση κάθε δείγματος που έγινε χρήση Ca(OH)_2 για την καταβύθιση Mg^{2+} , παρατηρήθηκε ταχύτερη καταβύθιση, δηλώνοντας τον πιο γρήγορο ρυθμό σχηματισμού του ιζήματος Mg(OH)_2 . Σε όλα τα δείγματα υπολογίστηκε αποτελεσματική απομάκρυνση των Mg^{2+} (98,4% <), ενώ σε κάποιες περιπτώσεις η απόδοση παραγωγής Mg(OH)_2 ξεπερνά και το 100%, διαπιστώνοντας την ταυτόχρονη καταβύθιση τόσο CaCO_3 και NaCl , όσο και άλλων παραγόμενων στερεών, MgCO_3 και CaSO_4 , η παρουσία των οποίων διαπιστώθηκε μέσω της ανάλυσης XRD. Έπειτα, ακολουθεί η προσθήκη Na_2CO_3 , με την οποία επιτεύχθηκε σημαντική απομάκρυνση των Ca^{2+} (90,4%<), λαμβάνοντας ως στερεό κυρίως CaCO_3 και σε κάποιες περιπτώσεις με την παρουσία NaCl , όπως διαπιστώθηκε μέσω της ανάλυσης XRD.

Λαμβάνοντας και αναλύοντας τα τελικά προϊόντα αυτής της μεθόδου επεξεργασίας, προκύπτει καθαρότητα NaCl που φτάνει το 98,32%. Όπως έδειξε η ανάλυση XRD, πιθανές ενώσεις που συνυπάρχουν σε πολύ μικρότερες ποσότητες είναι κυρίως KCl , Na_2SO_4 και K_2CO_3 .

Στην περίπτωση της άλμης αντίστροφης όσμωσης, κατά το πρώτο στάδιο προσθήκης λαμβάνεται αποκλειστικά CaCO_3 , ενώ μετά τη δεύτερη προσθήκη δεν παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος. Το τελικό προϊόν που προκύπτει είναι πολλαπλάσιο της αναμενόμενης ποσότητας. Γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη υγρασίας και άλλων στερεών (KCl , Na_2SO_4 , K_2CO_3) στο τελικό προϊόν ή σε κάποιο πειραματικό σφάλμα, τόσο στο χαρακτηρισμό, όσο και στη επεξεργασία του δείγματος.

8.3 Συμπεράσματα από τη χημική επεξεργασία άλμης με NaOH και Na_2CO_3

Πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή προσομοίωση της μεθόδου με χρήση δύο σταδίων καθίζησης (πρώτο στάδιο προσθήκης NaOH και δεύτερο στάδιο προσθήκης Na_2CO_3). Στο πρώτο στάδιο προσθήκης εφαρμόστηκαν 2 περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση το καυστικό νάτριο διαλύθηκε σε όγκο απιονισμένου νερού 5% του όγκου δείγματος και στην δεύτερη περίπτωση σε όγκο 10% του όγκου δείγματος. Μετά την προσθήκη του NaOH , παρατηρήθηκε παρόμοια και βραδύτερη πορεία καταβύθισης, με την πρώτη περίπτωση (5%) να εμφανίζει σε κάποια δείγματα ελάχιστα πιο σύντομη καθίζηση. Σε όλα τα δείγματα της πρώτης περίπτωσης υπολογίστηκε απομάκρυνση Mg^{2+} μεγαλύτερη του 92,2% και στη δεύτερη περίπτωση μεγαλύτερη του 94,8%. Σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται η απόδοση παραγωγής Mg(OH)_2 να ξεπερνά και το 100%, διαπιστώνοντας την ταυτόχρονη καταβύθιση τόσο CaCO_3 και NaCl , όσο και άλλων παραγόμενων στερεών, όπως το MgCO_3 , η παρουσία των οποίων διαπιστώθηκε μέσω της ανάλυσης XRD. Έπειτα, ακολουθεί η προσθήκη Na_2CO_3 , με την οποία επιτεύχθηκε απομάκρυνση των Ca^{2+} , μεγαλύτερη από 98% και 84,3% αντίστοιχα, λαμβάνοντας ως στερεό ξεκάθαρα CaCO_3 και σε κάποιες περιπτώσεις με την ελάχιστη παρουσία NaCl , όπως διαπιστώθηκε μέσω της ανάλυσης XRD.

Λαμβάνοντας και αναλύοντας τα τελικά προϊόντα αυτής της μεθόδου επεξεργασίας, προκύπτουν καθαρότητες NaCl μέχρι 98,33% και 98,60% αντίστοιχα. Όπως έδειξε η ανάλυση XRD, πιθανές ενώσεις που συνυπάρχουν σε πολύ μικρότερες ποσότητες είναι κυρίως KCl , Na_2SO_4 και K_2CO_3 .

Στην περίπτωση της άλμης αντίστροφης όσμωσης, κατά το πρώτο στάδιο προσθήκης

λαμβάνεται αποκλειστικά CaCO_3 , ενώ μετά τη δεύτερη προσθήκη δεν παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος. Το τελικό προϊόν που προκύπτει είναι πολλαπλάσιο της αναμενόμενης ποσότητας. Γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη υγρασίας και άλλων στερεών (KCl , Na_2SO_4 , K_2CO_3) στο τελικό προϊόν ή σε κάποιο πειραματικό σφάλμα, τόσο στο χαρακτηρισμό, όσο και στη επεξεργασία του δείγματος.

8.4 Συμπεράσματα από επιπρόσθετες δοκιμές

Κατά την επεξεργασία της τεχνητής άλμης του συστήματος Zero Brine μέσω διαδοχικών συμπυκνώσεων επιδιώκεται η απόρριψη των διττανθρακικών ιόντων πριν την είσοδο της άλμης στον κρυσταλλωτήρα. Μέσω αυτής της τεχνικής, επιτεύχθηκε μερικώς ο στόχος, αφού λαμβάνεται κάποια ποσότητα NaHCO_3^- , αλλά όπως έδειξε και η ανάλυση XRD, το στερεό που λήφθηκε ήταν ένα μείγμα NaHCO_3 - NaCl σε αναλογία 40% - 60%. Επιτεύχθηκε απομάκρυνση ίση με 27,63%. Μια δοκιμή που έχει περιθώρια βελτίωσης προς την επίτευξη ενός καλύτερου αποτελέσματος.

Κατά τη στάγδην προσθήκη του καυστικού νατρίου, παρατηρήθηκε άμεσος σχηματισμός νιφάδων που καταβυθίζονταν με αρκετά ταχύ ρυθμό σε σχέση με την κανονική διαδικασία. Παρ'όλα αυτά, η απομάκρυνση Ca^{2+} (48,3%) και Mg^{2+} (19,3%) που επιτεύχθηκε δεν ήταν ικανοποιητική.

Επίσης, επιδιώχθηκε η καταβύθιση CaCO_3 με την προσθήκη CO_2 σε ανοικτό και κλειστό σύστημα. Και στις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος, αλλά μείωση του pH, και στην περίπτωση του κλειστού συστήματος καταγράφεται μείωση της πίεσης, λόγω της διάλυσης του αερίου στο δείγμα.

Τέλος, μελετήθηκε η περαιτέρω καταβύθιση NaCl με προσθήκη αιθανόλης στο συμπυκνωμένο κορεσμένο διάλυμα. Επιτυγχάνεται καταβύθιση των Cl^- , 64,3% στην τεχνητή άλμη και 28,6% στο συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό. Δείγμα που δείχνει ότι αυτή η τεχνική είναι ικανή να συνεισφέρει στο στόχο ανάκτησης του NaCl .

9 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ως συνέχεια αυτής της διπλωματικής, εκτός από την ανάκτηση του NaCl , υπάρχει η δυνατότητα αξιοποίησης και περαιτέρω επεξεργασίας των παραπροϊόντων που παράγονται μετά από κάθε στάδιο προσθήκης. Το $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και το CaCO_3 είναι δύο πρώτες ύλες με πολλαπλούς τρόπους χρήσης.

Επίσης ένα σημείο που αξίζει μελέτης και υπάρχει περιθώριο βελτίωσης είναι ο αποτελεσματικότερος τρόπος προσθήκης των αντιδραστηρίων, πιθανόν με τη μέθοδο ψεκασμού με ταυτόχρονη ανάδευση.

Επιπρόσθετα, μια μονάδα αφαλάτωσης ή μια μονάδα επεξεργασίας άλμης σε συνδυασμό με μια μονάδα χημικής αποσκλήρυνσης όπως αυτή προτείνεται ως προεπεξεργασία, έχει τη δυνατότητα να περιορίσει το πρόβλημα της δημιουργίας καθυαλάτωσης και διαβρώσεων, βελτιώνοντας ταυτόχρονα τη λειτουργία της μονάδας και επεκτείνοντας τη διάρκεια ζωής της.

Σε μια χώρα, όπως η Ελλάδα που η θάλασσα είναι από τους σημαντικότερους πλούτους που έχει να επιδείξει και να διαφυλάξει, ήρθε η στιγμή η άλμη από κάθε μονάδα αφαλάτωσης να μην απορρίπτεται στο θαλάσσιο και υδροφόρο ορίζοντα, αλλά να αντιμετωπιστεί ως μια χρήσιμη και αξιοποιήσιμη πηγή νεών προϊόντων. Γι'αυτό απαιτείται μια ολοκληρωμένη και οικονομοτεχνικά τεκμηριωμένη μελέτη που θα προσελκύσει το ενδιαφέρον και θα στηρίζει αυτή την κατεύθυνση. Πάνω σε αυτή τη βάση, θα μπορούσε κάθε νησί να δει το γλωριούχο νάτριο ως τον τοπικό και ανεξάντλητό του πλούτο, τον οποίο θα μπορεί ξεκάθαρα να ανακτήσει και να αξιοποιήσει προς το δικό του συμφέρον. Μια τέτοια προοπτική, πάντοτε προσαρμοσμένη στις δυνατότητες και ανάγκες κάθε νησιού, μπορεί να αποτελέσει οικονομική, εμπορική και κοινωνική ευκαιρία προς τη βελτίωση της ζωής των κατοίκων.

Βιβλιογραφία

1. Douglas, C. (2009). Charting Our Water Future - Economic frameworks to inform decision-making.
2. Παρανυχιανάκης, Ν., Κοτσελίδου, Ο., Βαρδάκου, Ε., & Αγγελάκης, Α. (2009). Οδηγίες ανακύκλωσης επεξεργασμένων εκροών αστικών υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα.
3. Gikas, P., & Angelakis, A. (2009). Water resources management in Crete and in the Aegean Islands, with emphasis on the utilization of non-conventional water resources. *Desalination*, 248, 1049–1064.
4. Halet, D., & Stede, D. (2015). The socio-economic importance of water - Challenges of the future.
5. European Commission. (2012). Report on the Review of the European Water Scarcity and Droughts Policy {SWD (2012) 380 final}.
6. World Economic Forum. (2015). Global Risks 2015.
7. ΥΠΕΧΩΔΕ. (2007). Στρατηγική εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων επιχειρησιακού προγράμματος περιβάλλον & αειφόρος ανάπτυξη 2007 – 2013. Retrieved from http://www.eib.org/attachments/pipeline/20100240_sea1_el.pdf
8. Nastos, P., Politi, N., & Kapsomenakis, J. (2013). Spatial and temporal variability of the Aridity Index in Greece. *Atmos. Res.*(119), 140-152.
9. Δανιλάκης, Β. (2012). Κυκλάδες και νερό: προς μία βιώσιμη διαχείριση των υδατικών πόρων ή όχι;.
10. Mentis, D. (2011). Renewable driven desalination for water deficient islands of Aegeon Archipelagos. (Thesis, National Technical University of Athens, 2011).
11. European Commission. (2010). Second Follow-up Report to the Communication on water scarcity and droughts in the European Union (COM(2007) 414 final) {COM(2010)228 final}.
12. Khordagui, H. (2016). Assessment of potential cumulative environmental impacts of desalination plants around the Mediterranean Sea.
13. Papapetrou, M., Wieghaus, M., & Biercamp, C. (2010). Roadmap for the development of desalination powered by renewable energy. Stuttgart: Fraunhofer Verlag.
14. UNEP-MAP. (2012). State of the Mediterranean marine and coastal environment. Athens.
15. Alvarado-Revilla, F., Brown, H., Charamidi, M., Elkins, I., Filou, E., Gasson, C., . . . Uzelac, J. (2015). *Desalination Markets 2016*. United Kingdom: Media Analytics Ltd.
16. Xevgenos, D., Vidalis, A., Moustakas, K., Malamis, D., & Loizidou, M. (2015). Sustainable management of brine effluent from desalination plants: the SOL-BRINE system. *DESALIN WATER TREAT*, 53, 3151–3160.
17. Latteman, S. (2010). Development of an environmental impact assessment and decision support system for seawater desalination plants. Netherlands.
18. Kalogirou, S. A. (2005). Seawater desalination using renewable energy sources. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31(3), 242-281.

19. AQUA-CSP. (2007). WP 1: Review of CSP and Desalination Technology.
20. Mickley, M. (2004). Review of Concentrate Management Options.
21. National Research Council. (2008). Desalination: A National Perspective Committee on Advancing Desalination Technology. Washington D.C.: National Research Council. Ανάκτηση από http://waterwebster.org/documents/NRCDesalinationreport_000.pdf
22. El-Dessouky, H. T., & Ettouney, H. M. (2002). Fundamentals of seawater desalination. Netherlands: Elsevier.
23. Υπουργείο Γεωργίας Αγροτικής Ανάπτυξης και Περιβάλλοντος Κύπρου. (2007). Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων: "Μονάδα αφαλάτωσης για το έργο Larnaca Golf resort & Country Club Cyprus".
24. Kim, D. H. (2011). A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates. *DESALINATION*, 270, 1-8.
25. Subramani, A., & Jacangelo, J. G. (2014). Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review. *SEP PURIF TECHNOL*, 122, 472-489.
26. SOL-BRINE. (2012). Report on the evaluation of desalination systems driven by renewable energy sources: focus on solar energy systems used in different desalination applications.
27. Davis, T. A., & Rayman, S. C. (2008). Pilot Testing of Zero-Discharge Seawater Desalination – Application to Selenium Removal from irrigation drainage. Denver, Colorado: U.S. Department of the Interior.
28. Allen, G., Brown, H., Charamidi, M., Elkins, I., Gasson, C., & Pankratz, T. (2015). *Industrial Water Technology Markets 2015*. Oxford: Media Analytics Ltd.
29. Ιγγλεζάκης, Β. (2002). Σχεδιασμός στήλης ιοντοεναλλαγής με φυσικά ορυκτά ως πληρωτικό υλικό.
30. Υφαντής, Ν. (2011). Σχεδιασμός και Λειτουργία μονάδων αφαλάτωσης Νερού Αντίστροφης Οσμωσης - Μελέτες περίπτωσης.
31. Curcio, E. (2006). *Report of critical analysis on the desalination technologies*
32. Stepakoff, G. L., Siegelman, D., Johnson, R., & Gibson, W. (1974). Development of a eutectic freezing process for brine disposal. *DESALINATION*, 14, 25-38.
33. WssTP. (2012). Brines Management - Research and Technology Development Needs Water in Industry. Ανάκτηση από <http://wsstp.eu/files/2013/11/ExS-Brines.pdf>
34. Darwish, M., Hassabou, A. H., & Shomar, B. (2013). Using Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalting system for less environmental impacts in Qatar. *DESALINATION*, pp. 113-124.

35. Zhou, J., Chang, V. W.-C., & Fane, A. G. (2013). An improved life cycle impact assessment (LCIA) approach for assessing aquatic eco-toxic impact of brine disposal from seawater desalination plants. *DESALINATION*, pp. 233-241.
36. Riera, R., Tuya, F., Ramos, E., Rodríguez, M., & Monterroso, Ó. (2012). Variability of macrofaunal assemblages on the surroundings of a brine disposal. *DESALINATION*, pp. 94-100.
37. Geertman, R. M. (2000). Sodium Chloride: Crystallization.
38. Garcia, E., Invers, O., Manzanera, M., Ballesteros, E., & Romero, J. (2007). Impact of the brine from a desalination plant on a shallow seagrass (*Posidonia oceanica*) meadow. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 72(4), 579-590.
39. Ahmad, N., & Baddour, R. E. (2014). A review of sources, effects, disposal methods, and regulations of brine into marine environments. *Ocean & Coastal Management*, 1-7.
40. Xevgenos, D., Moustakas, K., Malamis, D., & Loizidou, M. (2016). An overview on desalination & sustainability: renewable energy-driven desalination and brine management. *DESALIN WATER TREAT*, 57, 2304–2314.
41. Morillo, J. U., Rosado, D., El Bakouri, H., Riaza, A., & Bernaola, F.-J. (2014). Comparative study of brine management technologies for desalination plants. *DESALINATION*, 366, 32-49.
42. Pérez-González, A., Urriaga, A., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2012). State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Res.*, 46(2), 267-283.
43. Davis, T. A. (2006). Zero Discharge Seawater Desalination: Integrating the Production of Freshwater, Salt, Magnesium, and Bromine.
44. Mickley, M. C. (2001). Membrane Concentrate Disposal: Practices and Regulation (Second Edition).
45. Brandhuber, P., Cerone, J., Kwan, P., Moore, E., & Vieira, A. (2008). A look at conventional and emerging brine disposal and waste minimization technologies.
46. Jordahl, J. (2006). Beneficial and Nontraditional Uses of Concentrate.
47. Rynders, T. (2011). Design & Piloting of a Brine Minimization System for Concentrate Disposal.

48. Mohamed, A., Maraqa, M., & Al Handhaly, J. (2005). Impact of land disposal of reject brine from desalination plants on soil and groundwater. *DESALINATION*, 1-3, pp. 411-433.
49. Turek, M. (2004). Electrodialytic desalination and concentration of coal - mine brine. *DESALINATION*, pp. 355-359.
50. Reig, M., Casas, S., Aladjem, C., Valderrama, C., Gibert, O., & Valero, F. (2014). Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis. *DESALINATION*, 342, 107-117.
51. Kobuchi, Y., Terada, Y., & Tani, Y. (1983). The First Salt Plant in the Middle East Using Electrodialysis and Ion Exchange Membranes.
52. Tanaka, Y., Ehara, R., Itoi, S., & Goto, T. (2003). Ion-exchange membrane electrodialytic salt production using brine discharged from a reverse osmosis seawater desalination plant, *Journal of Membrane Science*. *J MEMBRANE SCI*, 222(1-2), 71-86.
53. Turek, M., Dydo, P., & Klimek, R. (2008). Salt production from coal-mine brine in NF — evaporation — crystallization system. *DESALINATION*, pp. 238-243.
54. Gede Wenten, Danu Ariono, Mubiar Purwasasmita, and Khoirudin (2017). Integrated processes for desalination and salt production: A mini-review
55. Mohamed H. Sorour, Heba A. Hani*, Hayam F. Shaalan, Ghada A. Al-Bazedi (2014), Schemes for salt recovery from seawater and RO brines using chemical Precipitation, *Desalination and Water Treatment*, 1-10
56. Τζαμτζής Δ. (2009). Διπλωματική εργασία: Μελέτη του κυκλώματος νερού στο εργοστάσιο ΑΓΕΤ Ηρακλής. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας: Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.
57. Χούλης Κ. (2011). Διπλωματική εργασία: Διερεύνηση και ανάλυση των παραμέτρων σχεδιασμού και κατασκευής μονάδων αφαλάτωσης με αντίστροφη όσμωση. Ε.Μ.Π.: Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.
58. Χαραλάμπους Α. (2007). Υδατικό περιβάλλον. Αθήνα: Ε.Μ.Π.
59. Nalco Company, (2009). *The Nalco Water Handbook 3rd Edition*.
60. Aton J. (1973). Masters Thesis: An Evaluation of Water Softening. University of Central Florida. USA.

