



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι – ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη ανάκτησης καλίου και λιθίου από την άλμη που
προκύπτει από την αφαλάτωση θαλασσινού νερού

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΛΑΙΟΛΟΓΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ

Αθήνα, 2022

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος: «WalNUT - Closing waste water cycles for nutrient recovery». Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Ιδιαίτερα ευχαριστώ την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής εργασίας, την κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, αναθέτοντας μου το θέμα αυτής της εργασίας. Θέλω να ευχαριστήσω επίσης την κυρία Jelica Novakovic για την πολύτιμη καθοδήγηση και υποστήριξη σε όλη την εργαστηριακή δραστηριότητα της διπλωματικής εργασίας, αλλά και κάθε μέλος της εργαστηριακής μονάδας που μου προσέφερε και την ελάχιστη βοήθεια κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δυνατότητας ανάκτησης καλίου και λιθίου από την άλμη αφαλάτωσης θαλασσινού νερού. Για το σκοπό αυτό γίνεται επεξεργασία της άλμης που παράγεται από μονάδα αφαλάτωσης αντίστροφης ώσμωσης στο Σούνιο και μελετάται η τεχνική της επίπλευσης (flotation) για την επιλεκτική ανάκτηση καλίου με τη μορφή χλωριδίου του καλίου από άλας πλούσιο σε χλωρίδιο του νατρίου. Επίσης, γίνεται λεπτομερής βιβλιογραφική ανασκόπηση ως προς τις τεχνολογίες ανάκτησης λιθίου από άλμη που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα και αξιολογείται η δυνατότητα εφαρμογής τους σε βιομηχανική κλίμακα.

Αρχικά, θίγεται εν συντομία το πρόβλημα της λειψυδρίας στον κόσμο και ειδικότερα στην Ευρώπη και στην χώρα μας. Παράλληλα, γίνεται αναφορά στο πρόβλημα της εξάντλησης των πόρων και στις στρατηγικές της Ευρώπης για την προώθηση της κυκλικής οικονομίας, καθώς και στο πώς η αφαλάτωση μπορεί να συμβάλει στην επίλυση αυτών των δύο προβλημάτων.

Η αφαλάτωση είναι μία διεργασία μέσω της οποίας παράγεται πόσιμο νερό από θαλασσινό και γενικότερα αλατούχο νερό. Ταυτόχρονα, μπορούν να απομονωθούν πολύτιμα άλατα. Για αυτό το λόγο έχουν εγκατασταθεί μονάδες αφαλάτωσης σε όλο τον κόσμο, όπως και στην Ελλάδα. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές αφαλάτωσης που βασίζονται είτε σε μεμβράνες είτε στη θέρμανση του νερού τροφοδοσίας. Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι αυτή της αντίστροφης ώσμωσης. Το κυριότερο πρόβλημα που προκύπτει από τις μονάδες αφαλάτωσης είναι η διαχείριση του παραγόμενου αποβλήτου, δηλαδή της άλμης.

Η άλμη είναι το απόβλητο της διεργασίας της αφαλάτωσης και έχει συγκέντρωση σε άλατα πολλαπλάσια αυτής του νερού τροφοδοσίας. Εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι για τη διάθεση της άλμης, με πιο συνηθισμένη την απόρριψή της στη θάλασσα. Ωστόσο, η απευθείας απόρριψη της άλμης μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στα υδάτινα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς οργανισμούς.

Ως λύση στο πρόβλημα διάθεσης της άλμης, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μία νέα τεχνική, αυτή των Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (ZLD). Στόχος αυτής της τεχνικής είναι η μετατροπή όλου του νερού τροφοδοσίας σε πόσιμο και η ταυτόχρονη ανάκτηση αλάτων που μπορούν να αξιοποιηθούν σε εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνολογίες επεξεργασίας της άλμης, οι οποίες συχνά συνδυάζονται σε ένα τυπικό σύστημα ZLD.

Κάποια από τα στοιχεία ενδιαφέροντος που μπορούν να ανακτηθούν από την άλμη είναι το κάλιο και το λίθιο. Το κάλιο είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο καθώς αποτελεί πρώτη ύλη για τα περισσότερα λιπάσματα. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για την ανάκτηση του από την άλμη με ιδιαίτερο ενδιαφέρον να εμφανίζει η μέθοδος της επίπλευσης (flotation), μέσω της οποίας μπορεί να διαχωριστεί KCl από NaCl.

Το λίθιο αποτελεί ένα στοιχείο του οποίου η ζήτηση αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά τα επόμενα χρόνια, λόγω της εφαρμογής του σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και την αυξανόμενη χρήση ηλεκτροκίνητων οχημάτων. Τα αποθέματα λιθίου στο φλοιό της Γης είναι περιορισμένα, συνεπώς καθίσταται αναγκαία η αξιοποίηση του λιθίου που περιέχεται στο θαλασσινό νερό, μέσω της αφαλάτωσης. Παρόλο που έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για την απομόνωση του λιθίου από την άλμη θαλασσινού νερού, η χαμηλή συγκέντρωσή του σε αυτή αποτελεί έναν ανασταλτικό παράγοντα για την ευρεία εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η εργαστηριακή ανάλυση που έλαβε χώρα με σκοπό την ανάκτηση καλίου από την άλμη μονάδας αφαλάτωσης θαλασσινού νερού στο Σούνιο. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού

αρχικά απομακρύνθηκαν από την άλμη τα ιόντα του μαγνησίου και του ασβεστίου μέσω χημικής καταβύθισης με υδροξείδιο του ασβεστίου και σόδα αντίστοιχα. Μελετήθηκαν κάποιοι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση για το κάθε ένα από τα δύο ιόντα, συγκεκριμένα η ποσότητα του αντιδραστήριου που προστίθεται και ο χρόνος αντίδρασης, με εφαρμογή παραγοντικού σχεδιασμού στις πειραματικές δοκιμές. Επιτεύχθηκε απομάκρυνση Mg σχεδόν 100% και ταυτόχρονη παραγωγή στερεού $Mg(OH)_2$ καθαρότητας κοντά στο 85%. Επίσης, επιτεύχθηκε απομάκρυνση Ca περίπου 98% και ταυτόχρονη παραγωγή στερεού $CaCO_3$ πολύ υψηλής καθαρότητας.

Για την ανάκτηση καλίου με τη μορφή KCl εφαρμόστηκε η μέθοδος της επίπλευσης στο μικτό άλας που προέκυψε από την πλήρη συμπύκνωση της άλμης, από την οποία έχει αφαιρεθεί το Mg και το Ca. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του τασιενεργού που χρησιμοποιείται ως συλλέκτης του KCl και η κοκκομετρία του άλατος στην ποσότητα του στερεού που ανακτάται και στην καθαρότητα του σε KCl.

Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, επιτεύχθηκε ανάκτηση μέχρι και 360 mg στερεού και η μέγιστη καθαρότητα σε KCl που παρατηρήθηκε έφτασε το 57%. Από τη μελέτη εξάγεται το συμπέρασμα ότι τόσο η συγκέντρωση του τασιενεργού όσο και η κοκκομετρία επηρεάζουν την διεργασία της επίπλευσης και την καθαρότητα του ανακτώμενου στερεού, με την μεγαλύτερη καθαρότητα να επιτυγχάνεται για κοκκομετρία άλατος 180-1000 μm .

ABSTRACT

The subject of this diploma thesis is the study of the possibility of recovering potassium and lithium from the seawater desalination brine. For this purpose, the brine produced by a reverse osmosis desalination plant in Sounio is being treated and the flotation technique is being studied for the selective recovery of potassium in the form of potassium chloride from salt rich in sodium chloride. Also, a detailed bibliographic analysis is carried out regarding the lithium recovery technologies from brine that have been studied to date and their applicability on an industrial scale is evaluated.

Initially, the problem of water scarcity in the world and especially in Europe and in our country is briefly touched upon. At the same time, reference is made to the problem of resource depletion and Europe's strategies to promote the circular economy, as well as how desalination can contribute to solving these two problems.

Desalination is a process through which freshwater is produced from seawater and generally salty water. At the same time, valuable salts can be isolated. For this reason, desalination plants have been installed all over the world, as well as in Greece. Many desalination techniques based on either membranes or heating of the feedwater have been developed. A widely used technique is that of reverse osmosis. The main problem arising from the desalination units is the management of the produced waste, i.e. the brine.

Brine is the waste product of the desalination process and has a salt concentration many times that of the feed water. Various methods are used for brine disposal, with the most common being dumping it into the sea. However, direct disposal of brine can cause serious problems for aquatic ecosystems and living organisms.

As a solution to the brine disposal problem, a new technique has been developed in recent years, that of Zero Liquid Discharge (ZLD). The aim of this technique is to convert all feed water into potable water and at the same time recover salts that can be used in commercial and industrial applications. Several brine treatment technologies have been developed, which are often combined in a typical ZLD system.

Some of the elements of interest that can be recovered from the brine are potassium and lithium. Potassium is a very important element as it is a raw material for most fertilizers. Various techniques have been developed for its recovery from brine, with the flotation method showing particular interest, through which KCl can be separated from NaCl.

Lithium is an element whose demand is expected to increase significantly in the coming years due to its application in lithium-ion batteries and the increasing use of electric vehicles. Lithium reserves in the Earth's crust are limited, therefore it becomes necessary to exploit the lithium contained in seawater, through desalination. Although many techniques have been developed for the isolation of lithium from seawater brine, the low concentration of lithium in it is an inhibiting factor for their widespread application on a large scale.

Then, the laboratory analysis that took place in order to recover potassium from the brine of a seawater desalination plant in Sounio is presented. To achieve this goal, magnesium and calcium ions were initially removed from the brine through chemical precipitation with calcium hydroxide and soda respectively. Some factors affecting the reaction for each of the two ions, namely the amount of reagent added and the reaction time, were studied by applying a factorial design to the experimental tests. Almost 100% Mg removal and simultaneous production of solid $Mg(OH)_2$ of purity close to 85% was achieved. Also, about 98% Ca removal was achieved and simultaneous production of solid $CaCO_3$ of very high purity.

For the recovery of potassium in the form of KCl, the flotation method was applied to the mixed salt resulting from the complete concentration of the brine, from which Mg and Ca have been removed. In the experiments carried out, the effect of the concentration of the surfactant used as a KCl collector and the grain size of the salt on the amount of solid recovered and its purity in KCl was examined.

In the tests performed, recovery of up to 360 mg of solid was achieved and the maximum KCl purity observed reached 57%. The study concludes that both surfactant concentration and grain size affect the flotation process and the purity of the recovered solid, with the highest purity being achieved for salt grain sizes of 180-1000 μm .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	15
ΣΗΜΕΙΟΓΡΑΦΙΑ	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	17
1.1 Το πρόβλημα της λειψυδρίας	17
1.2 Το πρόβλημα της εξάντλησης πόρων	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ	21
1.1 Γενικά στοιχεία	21
1.1.1 Η διεργασία της αφαλάτωσης	21
1.1.2 Η αφαλάτωση σε παγκόσμιο επίπεδο	22
1.1.2 Η αφαλάτωση στον ελλαδικό χώρο	22
1.2 Τεχνικές αφαλάτωσης	23
1.2.1 Αφαλάτωση με μεμβράνες	24
1.2.2 Θερμικές τεχνικές	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΛΜΗ ΑΠΟ ΜΟΝΑΔΕΣ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗΣ	29
3.1 Σύσταση της άλμης	29
3.2 Διάθεση της άλμης	31
3.2.1 Διάθεση σε επιφανειακά νερά (Surface Water Discharge)	32
3.2.2 Διάθεση σε συστήματα αποχέτευσης (Sewer Discharge)	32
3.2.3 Έγχυση σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς (Deep-Well Injection)	32
3.2.4 Λίμνες εξάτμισης (Evaporation Ponds)	33
3.2.5 Διάθεση στο έδαφος (Land Application)	33
3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη διάθεση της άλμης	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ	36
4.1 Τεχνολογίες μεμβρανών	36
4.1.1 Αντίστροφη ώσμωση και αντίστροφη ώσμωση υψηλής πίεσης (Reverse osmosis and high-pressure reverse osmosis)	36
4.1.2 Φυσική ώσμωση (Forward Osmosis, FO)	37
4.1.3 Απόσταξη με μεμβράνες (Membrane Distillation, MD)	38
4.1.4 Ηλεκτροδιάλυση/Αντίστροφη Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis/ED Reversal)	38
4.2 Θερμικές τεχνολογίες	39

4.2.1 Συμπυκνωτήρες άλμης.....	39
4.2.2 Κρυσταλλωτήρες άλμης.....	40
4.2.3 Ευτηκτική Κρυστάλλωση (Eutectic Freeze Crystallization, EFC).....	41
4.2.4 Ξηραντήρες Ψεκασμού (Spray Dryers, SD).....	41
4.2.5 Ενισχυμένη με αιολική ενέργεια εξάτμιση (Wind Aided Intensified eVaporation WAIV).....	42
4.3 Συνδυασμός τεχνολογιών επεξεργασίας άλμης.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΑΛΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΜΗ.....	45
5.1 Εφαρμογές του καλίου.....	45
5.2 Μέθοδοι ανάκτησης καλίου από άλμη.....	46
5.2.1 Ανάκτηση KCl μέσω καταβύθισης και εκχύλισης με διαλύτες.....	46
5.2.2 Ανάκτηση καλίου μέσω προσρόφησης.....	47
5.2.3 Ανάκτηση KCl από καρναλίτη.....	47
5.2.4 Ανάκτηση KCl από μικτό άλας KCl-NaCl με επίπλευση.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΜΗ.....	50
6.1 Εφαρμογές λιθίου.....	50
6.2 Μέθοδοι ανάκτησης Li από άλμη.....	52
6.2.1 Καταβύθιση.....	52
6.2.2 Ιοντοανταλλαγή και ρόφηση.....	53
6.2.3 Εκχύλιση με διαλύτες.....	53
6.2.4 Διεργασίες μεμβρανών.....	54
6.2.5 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι.....	56
6.2.6 Άλλες μέθοδοι.....	56
6.3 Προκλήσεις για την ανάκτηση Li από άλμη.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	60
7.1 Σκοπός.....	60
7.2 Αναλυτικές μέθοδοι και τεχνικές.....	60
7.2.1 Το φωτόμετρο.....	60
7.2.2 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση σε προεπιλεγμένο pH.....	63
7.2.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).....	63
7.2.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	65
7.3 Πειραματική διαδικασία.....	66
7.3.1 Απομάκρυνση Mg.....	66
7.3.2 Απομάκρυνση Ca.....	67
7.3.3 Ανάκτηση KCl.....	68
8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	70

8.1 Χαρακτηρισμός άλμης.....	70
8.2 Παραγοντικός σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών.....	71
8.2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση Mg από άλμη.....	71
8.2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση Ca από άλμη.....	72
8.3 Πρωτογενή αποτελέσματα.....	73
8.3.1 Απομάκρυνση μαγνησίου από άλμη.....	73
8.3.2 Απομάκρυνση ασβεστίου από άλμη.....	75
8.3.3 Ανάκτηση καλίου από άλμη.....	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΕΠΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	80
9.1 Δευτερογενή αποτελέσματα απομάκρυνσης Mg από άλμη	80
9.2 Δευτερογενή αποτελέσματα απομάκρυνσης Ca από άλμη.....	88
9.2.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος	90
9.2.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων	92
9.2.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών	93
9.2.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου	94
9.3 Έλεγχος καθαρότητας στερεών Mg(OH) ₂	95
9.3.1 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο XRD.....	95
9.3.2 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο ατομικής απορρόφησης (AAS)	99
9.4 Έλεγχος καθαρότητας στερεών CaCO ₃	100
9.4.1 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο XRD.....	100
9.4.2 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο ατομικής απορρόφησης (AAS)	101
9.5 Έλεγχος καθαρότητας ανακτώμενων στερεών KCl	102
9.5.1 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο XRD.....	102
9.5.2 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο ατομικής απορρόφησης (AAS)	111
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	114
10.1 Συμπεράσματα για την απομάκρυνση Mg και Ca από άλμη.....	114
10.2 Συμπεράσματα για την ανάκτηση K από άλμη.....	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	120
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	121
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	125

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά άλμης από διάφορες μονάδες αφαλάτωσης.....	30
Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις δευτερευόντων στοιχείων σε άλμη.....	31
Πίνακας 7.1: Καθορισμένες ποσότητες μετάλλων για παρασκευή προτύπου διαλύματος.....	64
Πίνακας 8.1: Συγκεντρώσεις ιόντων στο θαλασσινό νερό και στην άλμη	70
Πίνακας 8.2: Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα τους κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό για την απομάκρυνση Mg από άλμη.....	71
Πίνακας 8.3: Πειραματικός σχεδιασμός για απομάκρυνση Mg από άλμη.....	72
Πίνακας 8.4: Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα του παραγοντικού σχεδιασμού για την απομάκρυνση Ca από άλμη.....	73
Πίνακας 8.5: Πειραματικός σχεδιασμός για απομάκρυνση Ca από άλμη.....	73
Πίνακας 8.6: Αποτελέσματα ανάλυσης μετά την απομάκρυνση Mg από άλμη.....	74
Πίνακας 8.7: Αποτελέσματα ανάλυσης μετά την απομάκρυνση Ca από άλμη.....	75
Πίνακας 8.8: Ανάλυση μικτού άλατος με ατομική απορρόφηση.....	78
Πίνακας 8.9: Συνθήκες πειραμάτων flotation και μάζα στερεού που ανακτήθηκε.....	78
Πίνακας 9.1: Δευτερογενή αποτελέσματα αφαίρεσης Mg από άλμη μέσω αντίδρασης με $\text{Ca}(\text{OH})_2$	80
Πίνακας 9.2: Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απομάκρυνση Mg.....	83
Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα κριτηρίου Cochran.....	84
Πίνακας 9.4: Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b_0, b_1, b_2, b_{12}	84
Πίνακας 9.5: Συντελεστές της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.....	85
Πίνακας 9.6: Αποτελέσματα ελέγχου σημαντικότητας των συντελεστών.....	86
Πίνακας 9.7: Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.....	87
Πίνακας 9.8: Αποτελέσματα κριτηρίου Fisher.....	88
Πίνακας 9.9: Δευτερογενή αποτελέσματα αφαίρεσης Ca από άλμη μέσω αντίδρασης με Na_2CO_3	88
Πίνακας 9.10: Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απομάκρυνση Ca.....	91
Πίνακας 9.11: Αποτελέσματα κριτηρίου Cochran.....	91
Πίνακας 9.12: Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b	92

Πίνακας 9.13: Τιμές συντελεστών b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.....	92
Πίνακας 9.14: Αποτελέσματα ελέγχου σημαντικότητας των συντελεστών.....	93
Πίνακας 9.15: Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.....	94
Πίνακας 9.16: Αποτελέσματα κριτηρίου Fisher.....	94
Πίνακας 9.17: Αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης για τα στερεά $Mg(OH)_2$	99
Πίνακας 9.18: Καθαρότητα στερεών σε $Mg(OH)_2$	99
Πίνακας 9.19: Αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης για τα στερεά $CaCO_3$	101
Πίνακας 9.20: Καθαρότητα στερεών σε $CaCO_3$	101
Πίνακας 9.21: Μετρήσεις ατομικής απορρόφησης για τα στερεά δείγματα KCl	111
Πίνακας 9.22: Υπολογισμός καθαρότητας στερεών σε KCl	112
Πίνακας 10.1: Αποτελέσματα πειραμάτων επίπλευσης.....	116

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Τυπικό διάγραμμα εισροών και εκροών μονάδας αφαλάτωσης.....	21
Σχήμα 2.2: Κύριες τεχνικές αφαλάτωσης.....	24
Σχήμα 2.3: Φαινόμενο ώσμωσης και αντίστροφης ώσμωσης.....	25
Σχήμα 2.4: Απεικόνιση μεθόδου ED.....	26
Σχήμα 2.5: Απεικόνιση της διεργασίας MSF.....	27
Σχήμα 2.6: Απεικόνιση της διεργασίας MED.....	27
Σχήμα 2.7: Απεικόνιση της διεργασίας VC.....	28
Σχήμα 4.1: Σύστημα φυσικής ώσμωσης για επεξεργασία άλμης.....	37
Σχήμα 4.2: Διεργασία απόσταξης με μεμβράνες.....	38
Σχήμα 4.3: Αρχή λειτουργίας ενός συμπακνωτήρα άλμης.....	40
Σχήμα 4.4: Αρχή λειτουργίας κρυσταλλωτήρα άλμης.....	41
Σχήμα 4.5: Ενισχυμένη με αιολική ενέργεια εξάτμιση άλμης.....	42
Σχήμα 4.6: Τεχνολογίες επεξεργασίας άλμης σε ένα σύστημα ZLD.....	43
Σχήμα 4.7: Συνδυασμός μεθόδων επεξεργασίας άλμης σε σύστημα ZLD.....	44
Σχήμα 5.1: Ανάκτηση KCl και MgCl ₂ από καρναλίτη που παράγεται από άλμη.....	48
Σχήμα 5.2: Διεργασία επίπλευσης με αφρό.....	49
Σχήμα 7.1: Απλουστευμένη αναπαράσταση λειτουργίας XRD.....	65

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1: Μονάδες αφαλάτωσης ανά γεωγραφική περιοχή (%).....	22
Διάγραμμα 6.1: Κατανομή του παραγόμενου λιθίου παγκοσμίως σε διάφορες εφαρμογές.....	51
Διάγραμμα 8.1: Ανάλυση XRD μικτού άλατος Α.....	76
Διάγραμμα 8.2: Ανάλυση XRD μικτού άλατος Β.....	77
Διάγραμμα 8.3: Ανάλυση XRD μικτού άλατος C.....	77
Διάγραμμα 9.1: Μέση τιμή απομάκρυνσης Mg για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή...81	81
Διάγραμμα 9.2: Μάζα στερεού Mg(OH) ₂ για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή.....	81
Διάγραμμα 9.3: Μέση τιμή απομάκρυνσης Ca για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή...89	89
Διάγραμμα 9.4: Μάζα στερεού CaCO ₃ για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή.....	90
Διάγραμμα 9.5: Ανάλυση XRD για τα στερεά Mg(OH) ₂ 1 και 2.....	96
Διάγραμμα 9.6: Ανάλυση XRD για τα στερεά Mg(OH) ₂ 3 και 4.....	96
Διάγραμμα 9.7: Ανάλυση XRD για τα στερεά Mg(OH) ₂ 5 και 6.....	97
Διάγραμμα 9.8: Ανάλυση στερεών Mg(OH) ₂ 7 και 8.....	98
Διάγραμμα 9.9: Ανάλυση XRD για τα στερεά Mg(OH) ₂ 9, 10, 11, 12.....	98
Διάγραμμα 9.10: Ανάλυση XRD για τις σκόνες CaCO ₃ (1-12).....	100
Διάγραμμα 9.11: Ανάλυση XRD για το στερεό Α1.....	102
Διάγραμμα 9.12: Ανάλυση XRD για το στερεό Α2.....	103
Διάγραμμα 9.13: Ανάλυση XRD για το στερεό Α3.....	103
Διάγραμμα 9.14: Ανάλυση XRD για το στερεό Α4.....	104
Διάγραμμα 9.15: Ανάλυση XRD για το στερεό Α5.....	104
Διάγραμμα 9.16: Ανάλυση XRD για το στερεό Β1.....	105
Διάγραμμα 9.17: Ανάλυση XRD για το στερεό Β2.....	105
Διάγραμμα 9.18: Ανάλυση XRD για το στερεό Β3.....	106
Διάγραμμα 9.19: Ανάλυση XRD για το στερεό Β4.....	106
Διάγραμμα 9.20: Ανάλυση XRD για το στερεό Β5.....	107

Διάγραμμα 9.21 Ανάλυση XRD για το στερεό B6.....	107
Διάγραμμα 9.22: Ανάλυση XRD για το στερεό B7.....	108
Διάγραμμα 9.23: Ανάλυση XRD για το στερεό B8.....	108
Διάγραμμα 9.24: Ανάλυση XRD για το στερεό C1.....	109
Διάγραμμα 9.25: Ανάλυση XRD για το στερεό C2.....	109
Διάγραμμα 9.26: Ανάλυση XRD για το στερεό C3.....	110
Διάγραμμα 9.27: Ανάλυση XRD για το στερεό C4.....	110
Διάγραμμα 10.1: Σύγκριση με XRD των στερεών A1-A2.....	117
Διάγραμμα 10.2: Σύγκριση με XRD στερεών A2-A4-C2-C3.....	118
Διάγραμμα 10.3: Αναλύσεις XRD στερεών B6 και B7.....	119

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Το πρόβλημα της λειψυδρίας ανά τον κόσμο.....	18
Εικόνα 2.1: Μονάδες αφαλάτωσης στα ελληνικά νησιά.....	23
Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση των μεθόδων διάθεσης της άλμης.....	34
Εικόνα 7.1: Στερεό $Mg(OH)_2$ σε μορφή σκόνης.....	66
Εικόνα 7.2: Στερεό $CaCO_3$ σε μορφή σκόνης.....	67
Εικόνα 7.3: Διαδικασία επίπλευσης (flotation) στο εργαστήριο.....	68
Εικόνα 7.4: Κρύσταλλοι KCl	69

ΣΗΜΕΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

BC, Brine Concentrator	Συμπυκνωτήρας άλμης
BCr, Brine Crystallizer	Κρυσταλλωτήρας άλμης
CDI, Capacitive Deionization	Χωρητικός απιονισμός
ED, Electrodialysis	Ηλεκτροδιάλυση
EDR, Electrodialysis Reversal	Αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση
EFC, Eutectic Freeze Crystallization	Ευτηκτική Κρυστάλλωση
FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry	Ατομική απορρόφηση με φλόγα
FO, Forward Osmosis	Φυσική ώσμωση
HPRO, High-pressure reverse osmosis	Αντίστροφη ώσμωση υψηλής πίεσης
MD, Membrane Distillation	Απόσταξη μεμβρανών
MED, Multiple Effect Distillation	Πολυβάθμια εξάτμιση
MSF, Multiple Stage Flashing	Πολυβάθμια εκτόνωση
NF, Nanofiltration	Νανοδιήθηση
RO, Reverse Osmosis	Αντίστροφη ώσμωση
SD, Spray Dryer	Ξηραντήρας Ψεκασμού
SWRO, Sea Water Reverse Osmosis	Αντίστροφη ώσμωση θαλασσινού νερού
TDS, Total Dissolved Solids	Ολικά διαλυμένα στερεά
VC, Vapor Compression	Εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών
WAIV, Wind Aided Intensified eVaporation	Ενισχυμένη με αιολική ενέργεια εξάτμιση
XRD, X-Ray Diffraction	Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ
ZLD, Zero Liquid Discharge	Μηδενική απόρριψη αποβλήτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό είναι ένα άφθονο και πολύ σημαντικό αγαθό, που πρέπει να θεωρείται ως βασικό και ελεύθερο δικαίωμα για τον άνθρωπο. Αν και το νερό είναι ένας από τους πιο άφθονους πόρους της γης που καλύπτει πάνω από το 70% της επιφάνειας της, περίπου το 97% αυτού του όγκου είναι αλατούχο και μόνο το 3% είναι γλυκό νερό, κατάλληλο για ανθρώπους, φυτά και ζώα. Από αυτό το κλάσμα, σχεδόν το 2.5% είναι αποκλεισμένο σε πολικούς πάγους, παγετώνες και ατμόσφαιρα, αφήνοντας περίπου το 0.5% του νερού προσβάσιμο στις ανθρώπινες ανάγκες με τη μορφή νερού ποταμών, λιμνών και υπόγειων υδάτων. Ωστόσο, λόγω διαφόρων λόγων που σχετίζονται με την αύξηση του πληθυσμού και του βιοτικού επιπέδου, καθώς και την αλλαγή του κλίματος, αυτές οι πηγές νερού μειώνονται με ταχύτερο ρυθμό από ό,τι μπορούν να αναπληρωθούν φυσικά. Το μεγαλύτερο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού εξακολουθεί να εξαρτάται από τα υπόγεια ύδατα που είναι διαθέσιμα σε πεπερασμένα αποθέματα και ένα μέρος, κατά μήκος των παράκτιων περιοχών, εξαρτάται από το θαλασσινό νερό ως πηγή παροχής νερού. Επιπλέον, πολλές κοινότητες σε όλο τον κόσμο αντιμετωπίζουν προκλήσεις παροχής νερού λόγω της αυξανόμενης ζήτησης, της συνεχόμενης ξηρασίας, της εξάντλησης των πόρων, της εξασθένησης των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων και της εξάρτησης από μεμονωμένες πηγές παροχής νερού.^[1]

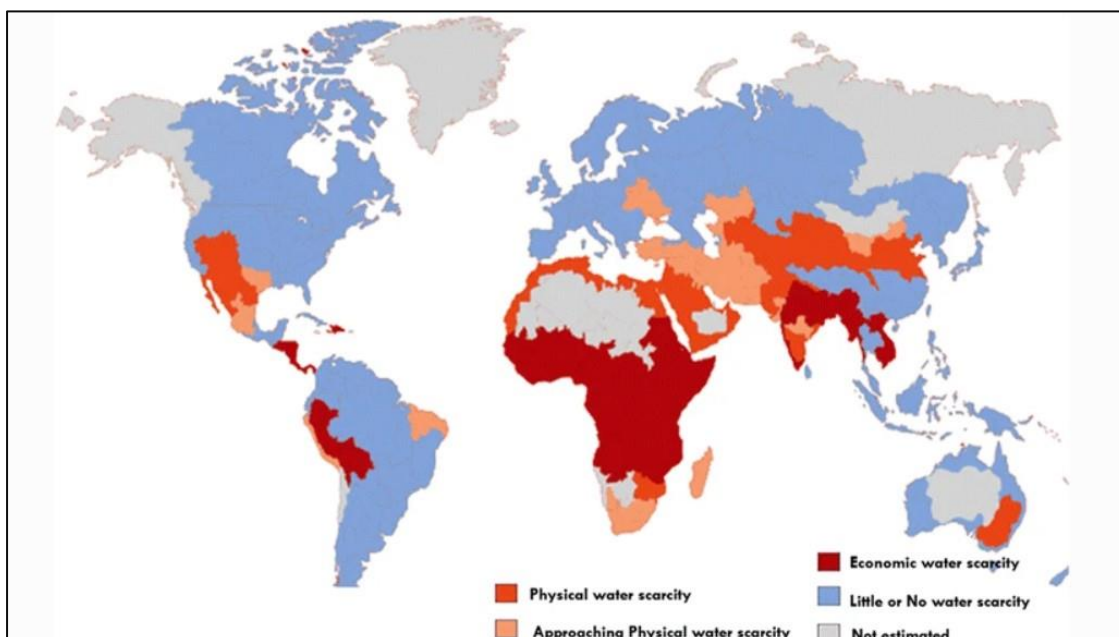
Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει αναφορά στο παγκόσμιο πρόβλημα της λειψυδρίας και θα δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην Ευρώπη, ενώ θα γίνει ξεχωριστή αναφορά στην εμφάνιση του προβλήματος στην Ελλάδα. Στη συνέχεια, θα θιχτεί το ζήτημα της αναζήτησης νέων πηγών ανάκτησης πόρων που τείνουν να εξαντληθούν, καθώς και στρατηγικές που ακολουθεί η Ευρώπη για την προώθηση της κυκλικής οικονομίας.

1.1 Το πρόβλημα της λειψυδρίας

Ο συνδυασμός της αυξανόμενης πληθυσμιακής αύξησης, των δημογραφικών αλλαγών, της αστικοποίησης, της κλιματικής αλλαγής και της αυξανόμενης λειψυδρίας θέτει πολυάριθμες προκλήσεις για τα συστήματα ύδρευσης. Η λειψυδρία ορίζεται ως η έλλειψη επαρκών διαθέσιμων υδάτινων πόρων για την κάλυψη των αναγκών σε νερό μιας συγκεκριμένης περιοχής. Έχει τεκμηριωθεί ευρέως ότι ένας αυξανόμενος αριθμός χωρών σε όλο τον κόσμο εισέρχεται σε μια εποχή σοβαρών ελλείψεων νερού και οι περιορισμοί στην παροχή γλυκού νερού είναι ήδη εμφανείς, με μεγάλες περιοχές να αντιμετωπίζουν τις σοβαρές συνέπειες της μείωσης και της εξαφάνισης των αποθεμάτων νερού. Τα προηγούμενα χρόνια, η μεγαλύτερη προσοχή δόθηκε στις χώρες της Μέσης Ανατολής και της Βόρειας Αφρικής, ωστόσο πρόσφατα άρχισαν και άλλες περιοχές να έρχονται αντιμέτωπες με το πρόβλημα.^[2]

Υπολογίζεται ότι περίπου τέσσερα δισεκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως πλήττονται από σοβαρή λειψυδρία για τουλάχιστον ένα μήνα το χρόνο, εκτίμηση πολύ υψηλότερη από την προηγούμενη μεταξύ δύο και τριών δισεκατομμυρίων. Αυτή η εκτίμηση υπολογίστηκε μέσω εξέτασης του αποτυπώματος νερού των ανθρώπων από μήνα σε μήνα και σύγκρισης του με τη μηνιαία διαθεσιμότητα νερού στις μεγαλύτερες λεκάνες απορροής ποταμών. Ιδιαίτερα προβληματικές περιοχές που αισθάνονται άμεσα τις επιπτώσεις της λειψυδρίας εντοπίστηκαν το Μεξικό, οι Δυτικές ΗΠΑ, η Βόρεια και Νότια Αφρική, η Νότια Ευρώπη, η Μέση Ανατολή, η Ινδία, η Κίνα καθώς και αγρότες, βιομηχανίες και νοικοκυριά της Αυστραλίας που αντιμετωπίζουν τακτικά έλλειψη νερού. Τα αποθέματα νερού άλλων περιοχών εκτιμήθηκαν ότι ήταν επαρκή αλλά σε μακροπρόθεσμο κίνδυνο. Οι περισσότερες από τις υποσαχάριες περιοχές χαρακτηρίζονται από οικονομική λειψυδρία, ενώ όλο και περισσότερες περιοχές σε ανεπτυγμένες χώρες όπως οι ΗΠΑ και η Κίνα πλησιάζουν σε φυσική λειψυδρία^[2], όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1. Η φυσική λειψυδρία αναφέρεται σε ανεπαρκείς υδάτινους πόρους για την κάλυψη των σημερινών απαιτήσεων, ενώ

η οικονομική λειψυδρία υποδηλώνει την έλλειψη μηχανισμών για την απόκτηση πρόσβασης στις διαθέσιμες πηγές νερού στην περιοχή.^[1]



Εικόνα 1.1: Το πρόβλημα της λειψυδρίας ανά τον κόσμο^[1]

Οι κύριες αιτίες και ταυτόχρονα μελλοντικές απειλές για το αυξημένο υδατικό στρες σε όλο τον κόσμο περιλαμβάνουν τη ρύπανση των υδάτων, την αναποτελεσματική χρήση του νερού ειδικά στον αγροτικό τομέα, τη συνεχή αύξηση του πληθυσμού καθώς και την κλιματική αλλαγή, αλλά δεν περιορίζονται μόνο σε αυτές. Ιδιαίτερα ο αγροτικός τομέας εκτιμάται ότι καταναλώνει τη μεγαλύτερη ποσότητα νερού παγκοσμίως, για δραστηριότητες όπως η άρδευση, η κτηνοτροφία και οι υδατοκαλλιέργειες.^[2]

Η λειψυδρία είναι ένα συχνά εμφανιζόμενο πρόβλημα σε ορισμένες ευρωπαϊκές χώρες, οδηγώντας σε περιβαλλοντικές και οικονομικές συνέπειες που αναμένεται να επιδεινωθούν στο μέλλον λόγω της κλιματικής αλλαγής. Σύμφωνα με μελέτες, περίπου το 20% της ευρωπαϊκής επικράτειας και το 30% του ευρωπαϊκού πληθυσμού πλήττονται σήμερα από τη λειψυδρία κάθε χρόνο.^[3] Οι υψηλότερες θερμοκρασίες που οφείλονται στην κλιματική αλλαγή, εκτιμάται ότι θα επηρεάσουν τη διαθεσιμότητα του νερού καθώς η αυξημένη εξάτμιση του θα προκαλέσει μεταβολές στις βροχοπτώσεις και τη ροή των ποταμών. Οι αλλαγές αυτές είναι πολύ πιθανό να επηρεάσουν πολλούς τομείς της οικονομίας που σχετίζονται με το νερό. Ταυτόχρονα, η πληθυσμιακή αύξηση που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια αναμένεται να εντείνει ακόμα περισσότερο τη ζήτηση νερού για χρήση σε πολλούς τομείς. Ιδιαίτερα η γεωργική χρήση του νερού όπως φαίνεται θα ενταθεί για να ικανοποιήσει την αύξηση της ζήτησης για τρόφιμα. Εκτιμάται ότι στο μέλλον θα πρέπει να αρδεύονται περισσότερες γεωργικές εκτάσεις, ειδικά στη νότια Ευρώπη, ασκώντας πρόσθετη πίεση στο υπάρχον υδατικό στρες στην Ευρώπη. Επιπλέον, θα υπάρξει αύξηση της ζήτησης από τα νοικοκυριά, τον τουρισμό και τη βιομηχανία που οδηγεί σε πιο έντονο ανταγωνισμό για τη χρήση του νερού. Χώρες της Νότιας Ευρώπης όπως η Ισπανία, η Ελλάδα, η Κύπρος, η Ιταλία και η Τουρκία προβλέπεται να αντιμετωπίσουν αυξημένες ελλείψεις νερού την επόμενη δεκαετία, με αρνητικές επιπτώσεις για άλλους κλάδους, όπως η μείωση των υδροηλεκτρικών πόρων στην περιοχή της Μεσογείου.^[4]

Στην Ελλάδα, και ιδιαίτερα σε αρκετές νοτιοανατολικές περιοχές, υπάρχει πολύ χαμηλή διαθεσιμότητα νερού, η οποία επιδεινώνεται από την υψηλή ζήτηση νερού εξαιτίας του τουρισμού και της άρδευσης το καλοκαίρι. Το πρόβλημα φαίνεται να είναι πιο έντονο στα νησιά του Αιγαίου (ιδιαίτερα τα Δωδεκάνησα και τις Κυκλάδες), τη Θεσσαλία, την Ανατολική Ηπειρωτική Ελλάδα, την ανατολική Κρήτη και τη νοτιοανατολική Πελοπόννησο. Πιο συγκεκριμένα, στην κεντρική Ελλάδα (Θεσσαλία και Στερεά Ελλάδα), υπάρχει μεγάλη ζήτηση νερού για αγροτική άρδευση, ενώ στα νησιά το πρόβλημα αποδίδεται κυρίως στην αυξημένη ζήτηση σε πόσιμο νερό κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Ωστόσο, αυτή η υψηλή ζήτηση νερού αποδίδεται επίσης στην υπερεκμετάλλευση των υπόγειων υδροφορέων, καθώς και στη μόλυνση των υπόγειων υδάτων, συμπεριλαμβανομένης της διεύθυνσης θαλασσινού νερού σε παράκτιες περιοχές.^[5]

1.2 Το πρόβλημα της εξάντλησης πόρων

Το γλυκό νερό δεν είναι ο μόνος φυσικός πόρος που βρίσκεται σε έλλειψη και αδυνατεί να καλύψει τις ανάγκες του συνεχώς αυξανόμενου πληθυσμού. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αυξημένη ανησυχία στις συμβατικές χερσαίες βιομηχανίες εξόρυξης λόγω της εξάντλησης των ορυκτών υψηλής ποιότητας.^[6] Από γεωχημική άποψη, όλα τα μέταλλα εκτός από το πυρίτιο, το αλουμίνιο, το νάτριο, τον σίδηρο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το κάλιο και το τιτάνιο είναι σπάνια με την έννοια ότι εξορύσσονται από μεταλλεύματα υψηλής ποιότητας που κινδυνεύουν να εξαντληθούν. Σε αυτό το πλαίσιο, ο κατάλογος των κρίσιμων μετάλλων της Ευρωπαϊκής Ένωσης και ο κατάλογος των πόρων σύγκρουσης των ΗΠΑ αναδεικνύουν το υψηλό πολιτικό ενδιαφέρον για αυτά τα σπάνια μέταλλα. Οι λόγοι πίσω από μια τέτοια ανησυχία είναι η αυξημένη κοινωνική χρήση διαφορετικών στοιχείων, η εξάντληση των συμβατικών εξορυξίμων πόρων και η αβεβαιότητα της πολιτικής και οικονομικής σταθερότητας ορισμένων μεγάλων παραγωγών. Με μεγαλύτερο χρονικό ορίζοντα, υπάρχουν ενδείξεις μακροπρόθεσμης εξάντλησης μεταλλευμάτων υψηλής ποιότητας και γεωχημικά σπανίων μετάλλων.^[7]

Οι πρόσφατες πιέσεις στην παγκόσμια αγορά σπανίων γαιών και κρίσιμων μετάλλων έχουν φέρει τη διαθεσιμότητα και την προσφορά τεχνολογικών μετάλλων στο προσκήνιο της συζήτησης για την αειφορία και την έρευνα. Τα μέταλλα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των απαραίτητων εξαρτημάτων πολλών προϊόντων και τελικών αγαθών, συμπεριλαμβανομένων των αεροπλάνων, των αυτοκινήτων, των τηλεφώνων και των βιοϊατρικών συσκευών. Συνειδητοποιείται όλο και περισσότερο ότι η ανάπτυξη και η αξιοποίηση των τεχνολογιών καθαρής ενέργειας και των βιώσιμων προϊόντων, διεργασιών και μεταποιητικών βιομηχανιών του 21^{ου} αιώνα θα απαιτήσει επίσης μεγάλες ποσότητες κρίσιμων μετάλλων και πολύτιμων στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων των σπανίων γαιών, μετάλλων της ομάδας πλατίνας, λίθιο, χαλκό, κοβάλτιο, ασήμι και χρυσό. Τα περισσότερα από τα κρίσιμα μέταλλα και στοιχεία που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανική κατασκευή και στην παραγωγή, μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας παράγονται μέσω της εξόρυξης και της επεξεργασίας ορυκτών μεταλλευμάτων. Επειδή υπάρχει σημαντική καθυστέρηση μεταξύ της ανακάλυψης νέων παρθένων μεταλλευμάτων και του να τεθούν σε λειτουργία νέα ορυχεία, οι τρέχουσες και μελλοντικές ελλείψεις σε κρίσιμα μέταλλα και στοιχεία δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με το άνοιγμα νέων ορυχείων και εγκαταστάσεων εξόρυξης και επεξεργασίας ορυκτών και μετάλλων. Επιπλέον, η εξόρυξη έχει βαρύ περιβαλλοντικό αποτύπωμα, δηλαδή απαιτεί σημαντικές ποσότητες γης, ενέργειας και νερού και παράγει πολλά απόβλητα.^[8] Συνεπώς, καθίσταται αναγκαία η αναζήτηση νέων πηγών ανάκτησης αυτών των πολύτιμων στοιχείων.

Μία πολλά υποσχόμενη λύση για τα παραπάνω προβλήματα (λειψυδρία και εξάντληση πόρων) μπορεί να αποτελέσει η αφαλάτωση του θαλασσινού ή υφάλμυρου νερού, δηλαδή η επεξεργασία του για την παραγωγή γλυκού νερού. Με αυτό τον τρόπο, το αλατούχο νερό μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική πηγή για χώρες που έχουν περιορισμένη ή καθόλου πρόσβαση σε πόσιμο νερό. Επιπλέον, το θαλασσινό νερό

περιέχει περίπου 5×10^{16} τόνους αλάτων που εκτιμάται ότι είναι πολύ περισσότεροι από τα ορυκτά που διατίθενται από όλα τα χερσαία ορυχεία συνολικά. Τα περισσότερα από τα γνωστά στοιχεία μπορούν να βρεθούν σε θαλασσινό νερό, μεταξύ των οποίων κρίσιμα μέταλλα και άλλα πολύτιμα στοιχεία όπως σπάνιες γαίες, λίθιο, χαλκός, χρυσός και άργυρος. Παρά τη σχετικά χαμηλή συγκέντρωση των περισσότερων μετάλλων στο θαλασσινό νερό, που καθιστά την ανάκτησή τους δύσκολη στην εφαρμογή, η άλμη αφαλάτωσης συνιστά νερό πολύ υψηλότερης αλατότητας. Μετά από περαιτέρω ανάκτηση του γλυκού νερού, η άλμη είναι πιθανό να φτάσει σε μια σχεδόν κορεσμένη συγκέντρωση, η οποία θα ευνοήσει σημαντικά την εξόρυξη των επιθυμητών στοιχείων.^[6]

Επί του παρόντος, η Ευρωπαϊκή Ένωση προωθεί τη δημιουργία μιας κοινωνίας βασισμένης στην κυκλική οικονομία. Ως εκ τούτου, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία στροφή σε νέες στρατηγικές για τη μετατροπή ενός συγκεκριμένου υποπροϊόντος σε πρώτη ύλη, που προκύπτει ως συνέπεια μιας βιομηχανικής συμβίωσης με περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Υπό αυτή την έννοια, ο μεγάλος όγκος συμπυκνωμάτων αφαλάτωσης και ο αριθμός των διαφορετικών στοιχείων που περιέχονται σε αυτά καθιστούν το θαλασσινό νερό και ιδιαίτερα τα συμπυκνώματα, πιθανές πηγές όχι μόνο για την παροχή γλυκού νερού αλλά και για την εξόρυξη σπάνιων μετάλλων.^[7]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 | ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ

Η ανάπτυξη της αφαλάτωσης άρχισε κατά τον 20^ο αιώνα, λόγω της εμφάνισης του προβλήματος της λειψυδρίας σε πολλές περιοχές του πλανήτη. Δεδομένης της πολύ μεγάλης ποσότητας θαλασσινού νερού και την παρουσία υφάλμυρων υδατικών πόρων, που αντιπροσωπεύουν περίπου το 97% του συνολικού νερού της γης, είναι εύλογη η προσπάθεια παραγωγής νερού κατάλληλης ποιότητας από θαλασσινά ή υφάλμυρα νερά. Σήμερα, λόγω της αστικοποίησης, της κλιματικής αλλαγής, της εξάντλησης των υπόγειων υδάτων, καθώς και της αυξανόμενης ζήτησης του νερού για αγροτικές και βιομηχανικές χρήσεις, έχει γίνει ακόμα πιο επιτακτική η ανάγκη για νερό κατάλληλης ποιότητας.^[9]

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφέρεται στη διεργασία της αφαλάτωσης. Αρχικά, θα παρατεθούν ορισμένες πληροφορίες για την αφαλάτωση γενικότερα και για τις μονάδες αφαλάτωσης ανά τον κόσμο και στον ελλαδικό χώρο, ενώ στη συνέχεια θα παρουσιαστούν οι κυριότερες τεχνικές αφαλάτωσης. Συγκεκριμένα, θα γίνει ταξινόμηση των τεχνικών αφαλάτωσης, περιγραφή της αρχής λειτουργίας της κάθε τεχνικής καθώς και ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά τους.

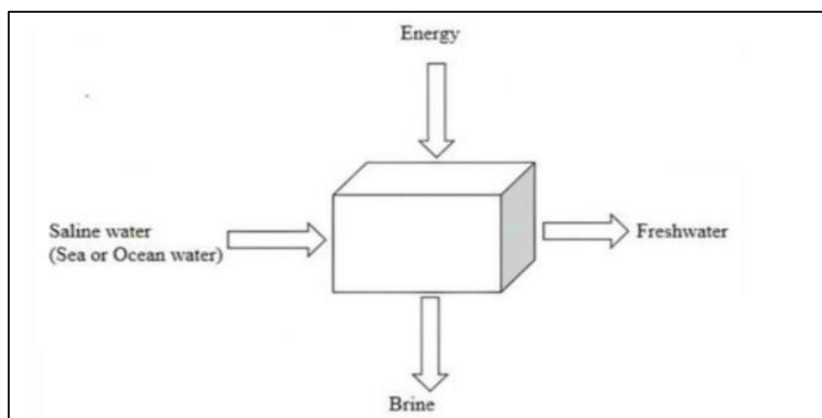
1.1 Γενικά στοιχεία

1.1.1 Η διεργασία της αφαλάτωσης

Ως αφαλάτωση μπορεί να οριστεί η διεργασία κατά την οποία διαχωρίζονται άλατα και μεταλλικά στοιχεία από το νερό ή αλλιώς η διαδικασία μετατροπής αλμυρού ή υφάλμυρου νερού σε πόσιμο. Βρίσκει εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα για την παραγωγή νερού που μπορεί να αξιοποιηθεί σε οικιακές, βιομηχανικές, αγροτικές και εμπορικές χρήσεις. Η αφαλάτωση είναι μία μη αυθόρμητη διεργασία, συνεπώς απαιτεί ενέργεια και από το αλμυρό ή υφάλμυρο νερό, που αποτελεί την τροφοδοσία της διεργασίας, προκύπτουν δύο ρεύματα εξόδου:

- Το ρεύμα του πόσιμου νερού, που περιέχει πολύ μικρότερη ποσότητα αλάτων και αποτελεί το προϊόν της διεργασίας
- Το συμπύκνωμα ή άλμη (brine), το οποίο περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση αλάτων από το νερό τροφοδοσίας και αποτελεί το παραπροϊόν της διεργασίας

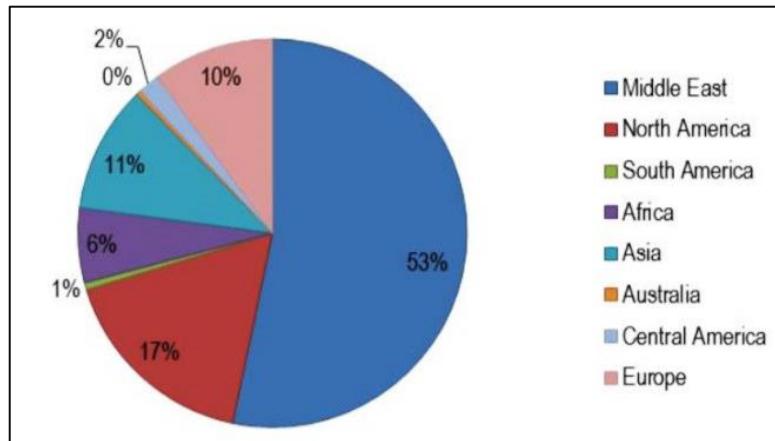
Το νερό τροφοδοσίας μπορεί να είναι θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό, να προέρχεται από επιφανειακά πηγάδια, όπως ρυάκια και ποτάμια, από λύματα ή βιομηχανικά απόβλητα. Τα ρεύματα σε μία διεργασία αφαλάτωσης φαίνονται στο Σχήμα 2.1 που ακολουθεί.^[10]



Σχήμα 2.1: Τυπικό διάγραμμα εισροών και εκροών μονάδας αφαλάτωσης^[11]

1.1.2 Η αφαλάτωση σε παγκόσμιο επίπεδο

Σύμφωνα με δημοσιευμένα στοιχεία του International Desalination Association (2015), μέχρι σήμερα είναι καταγεγραμμένες 18426 μονάδες αφαλάτωσης σε περισσότερες από 150 χώρες ανά τον κόσμο, που παράγουν 86.8 εκατομμύρια m^3 πόσιμου νερού ανά ημέρα, ενώ με βάση το Global Water Intelligence (2015) η αθροιστική δυναμικότητα των μονάδων αφαλάτωσης αναμένεται να φτάσει τα 200 εκατομμύρια m^3 νερού ανά ημέρα μέχρι το 2030. Η ποσοστιαία κατανομή των εργοστασίων αφαλάτωσης ανά τον κόσμο φαίνεται στο Διάγραμμα 2.1.



Διάγραμμα 2.1: Μονάδες αφαλάτωσης ανά γεωγραφική περιοχή (%)^[5]

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ο μεγαλύτερος αριθμός μονάδων αφαλάτωσης εντοπίζεται στη Μέση Ανατολή, εξαιτίας της εκτεταμένης ερημοποίησης, με ποσοστό 53% και ακολούθως στη Βόρεια Αμερική (17%) και ιδιαίτερα στις Η.Π.Α. Επίσης, πολλές μονάδες αφαλάτωσης βρίσκονται σε μεσογειακές χώρες και στην Ασία. Τα περισσότερα εργοστάσια μεγαλύτερης δυναμικότητας βρίσκονται στη Μέση Ανατολή και χρησιμοποιούν θαλασσινό νερό ως τροφοδοσία. Το εργοστάσιο με τη μεγαλύτερη δυναμικότητα βρίσκεται στη Σαουδική Αραβία και έχει δυναμικότητα $>1000000 m^3$ ανά ημέρα.^[5]

1.1.2 Η αφαλάτωση στον ελλαδικό χώρο

Η Ελλάδα είναι μία χώρα με μεγάλο αριθμό νησιών, στα οποία όχι μόνο υπάρχει περιορισμένη διαθεσιμότητα νερού, αλλά και αυξημένες ανάγκες για νερό λόγω της έντονης τουριστικής δραστηριότητας, ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Σήμερα, εκτιμάται ότι 268 μονάδες αφαλάτωσης είναι εγκατεστημένες στην Ελλάδα, εκ των οποίων οι 256 είναι λειτουργικές, με συνολική δυναμικότητα $163000 m^3$ ανά ημέρα. Οι μονάδες είναι μικρού μεγέθους (δυναμικότητας $<1000 m^3/d$) ή μεσαίου μεγέθους ($1000-10000 m^3/d$) και χρησιμοποιούν ως τροφοδοσία κυρίως θαλασσινό νερό. Το νερό που παράγεται διατίθεται κυρίως για αστικές (48%), βιομηχανικές (31%), τουριστικές (16%) και άλλες χρήσεις. Κάποιες από τις μεγαλύτερες μονάδες εντοπίζονται στο Ηράκλειο, στη Σύρο, στη Μύκονο και στη Χίο, αλλά και σε ορισμένες βιομηχανικές μονάδες.^[5]



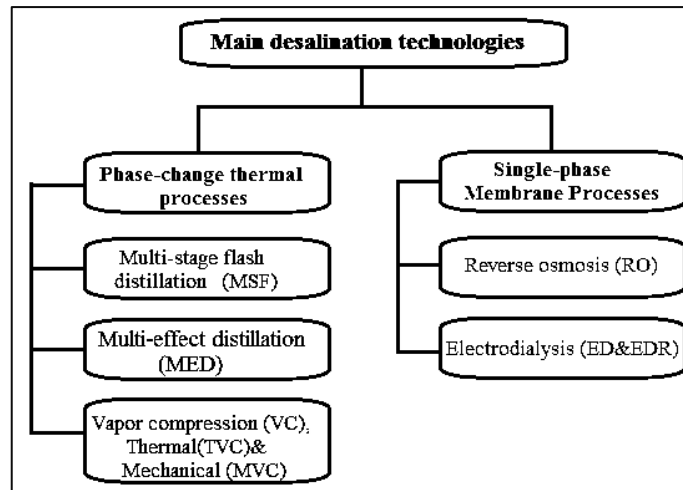
Εικόνα 2.1: Μονάδες αφαλάτωσης στα ελληνικά νησιά [12]

1.2 Τεχνικές αφαλάτωσης

Γενικά, οι τεχνικές αφαλάτωσης μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ευρύτερες κατηγορίες ανάλογα με το αν απαιτείται αλλαγή φάσης του νερού ή όχι. Συνεπώς, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- **Τεχνικές μεμβρανών**, στις οποίες οι διεργασίες πραγματοποιούνται σε μία μόνο φάση και το νερό διαχωρίζεται από τα διαλυμένα άλατα μέσω ημιπερατών μεμβρανών. Οι κυριότερες τεχνικές μεμβρανών είναι η αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO) και η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED). [10]
- **Θερμικές τεχνικές**, όπου το νερό τροφοδοσίας θερμαίνεται κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και μετατρέπεται σε ατμό, ο οποίος στη συνέχεια συμπυκνώνεται σε καθαρό νερό. Οι κυριότερες θερμικές τεχνικές είναι η πολυβάθμια εκτόνωση (Multiple Stage Flashing, MSF), η πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED) και η εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC). [10]

Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται η ταξινόμηση των κυριότερων τεχνικών αφαλάτωσης στις δύο κατηγορίες που αναφέρθηκαν.



Σχήμα 2.2: Κύριες τεχνικές αφαλάτωσης^[13]

Σήμερα, η αντίστροφη ώσμωση (RO) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική αφαλάτωσης, ακολουθούμενη από την πολυβάθμια εκτόνωση (MSF) και την πολυβάθμια εξάτμιση (MED). Σύμφωνα με στατιστικές μελέτες που διεξήχθησαν το 2021, η αντίστροφη ώσμωση καταλαμβάνει το 68.7% της συνολικής δυναμικότητας, η πολυβάθμια εκτόνωση το 17.6% , η πολυβάθμια εξάτμιση το 6.9% , ενώ οι υπόλοιπες τεχνικές μόλις το 6.8%.^[14]

Αναφέρονται ακόμα κάποιες μέθοδοι που δεν θα αναλυθούν σε αυτό το κεφάλαιο είτε γιατί βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο είτε γιατί έχουν κριθεί οικονομικά ασύμφωρες, όπως είναι η ιοντοεναλλαγή, η ψύξη, η ηλιακή απόσταξη, η απόσταξη με μεμβράνες, η ηλιακή αεριοποίηση και η νανοδιήθηση.

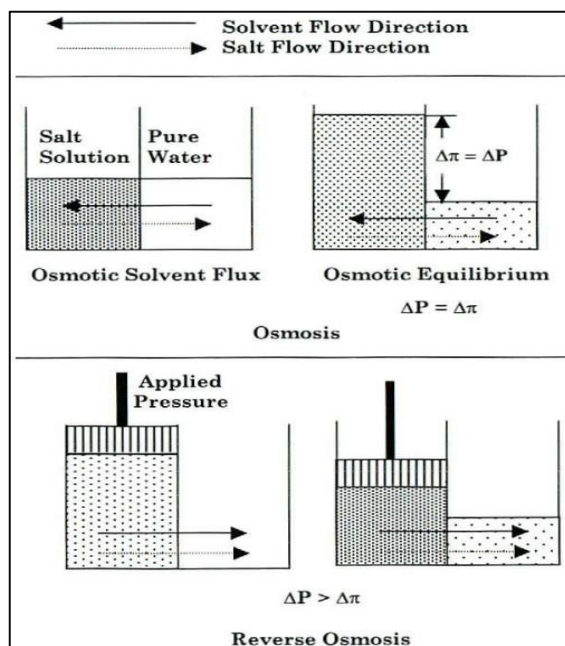
1.2.1 Αφαλάτωση με μεμβράνες

Οι τεχνικές μεμβρανών, όπως υποδηλώνει και η ονομασία τους, χρησιμοποιούν λεπτές, ημιπερατές μεμβράνες που επιτρέπουν τη διέλευση του νερού, αλλά ταυτόχρονα εμποδίζουν τη διέλευση μεγαλύτερων μορίων όπως άλατα, μέταλλα, βακτήρια και ιοί. Οι τεχνικές μεμβρανών χρησιμοποιούν γενικά ως κινούσα δύναμη είτε την πίεση, όπως στην αντίστροφη ώσμωση και στη νανοδιήθηση, ή την ηλεκτρική ενέργεια, όπως στην περίπτωση της ηλεκτροδιάλυσης και της αντίστροφης ηλεκτροδιάλυσης. Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν συνοπτικά η αρχή λειτουργίας και τα βασικά χαρακτηριστικά των κυριότερων τεχνικών αφαλάτωσης με μεμβράνες, της RO και της ED.^[15]

Αντίστροφη Ωσμωση (Reverse Osmosis, RO)

Η τεχνική RO είναι μία μέθοδος που βασίζεται στο φαινόμενο της ώσμωσης, δηλαδή τη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης μεταξύ του καθαρού νερού και του νερού που περιέχει άλατα. Στη συγκεκριμένη μέθοδο, εφαρμόζεται μία πίεση μεγαλύτερη της ωσμωτικής στο νερό τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα να αντιστρέφεται η ροή και το καθαρό νερό να διαπερνά την ημιπερατή μεμβράνη και να διαχωρίζεται με αυτό τον τρόπο από τα άλατα. Το παραμένον υγρό έχει αυξημένη συγκέντρωση σε άλατα και απορρίπτεται. Το φαινόμενο της ώσμωσης και της αντίστροφης ώσμωσης εξηγούνται στο Σχήμα 2.3. Η τεχνική RO απαιτεί ενέργεια κυρίως για τη λειτουργία των αντλιών που αυξάνουν την πίεση που εφαρμόζεται στο νερό τροφοδοσίας. Η απαιτούμενη ενέργεια και κατά συνέπεια το κόστος της διεργασίας επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του νερού σε διαλυμένα άλατα. Επίσης, απαιτείται προεπεξεργασία

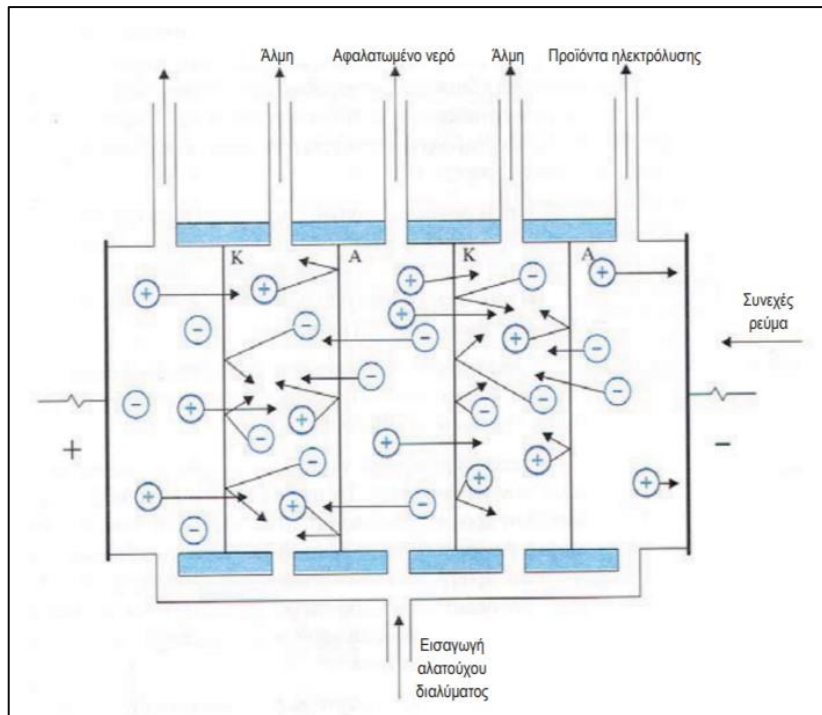
στο νερό τροφοδοσίας, προκειμένου να αποφευχθεί πιθανή φθορά των μεμβρανών, να αυξηθεί η κατακράτηση αλάτων και να μειωθεί το κόστος ενέργειας.^[15]



Σχήμα 2.3: Φαινόμενο ώσμωσης και αντίστροφης ώσμωσης ^[15]

Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

Η ηλεκτροδιάλυση είναι μία διεργασία αφαλάτωσης στην οποία τα άλατα υπό μορφή ιόντων απομακρύνονται από την κύρια μάζα του διαλύματος μέσω ηλεκτρικά φορτισμένων μεμβρανών. Η κινητήριος δύναμη της διεργασίας είναι η ηλεκτρική ενέργεια, μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου που επιβάλλεται στο διάλυμα από ένα συνεχές ρεύμα. Οι μεμβράνες διακρίνονται σε κατιονικές, που επιτρέπουν τη διόδο των κατιόντων και ανιονικές, που επιτρέπουν τη διόδο των ανιόντων. Μεταξύ των μεμβρανών, δημιουργείται μία σειρά στενών θαλάμων, όπου εισάγεται και κινείται το αλατούχο διάλυμα. Στα πλευρικά τοιχώματα βρίσκονται τα ηλεκτρόδια της συσκευής. Όταν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν με την πηγή συνεχούς ρεύματος, τα ανιόντα αρχίζουν να κινούνται προς την άνοδο (+) και τα κατιόντα προς την κάθοδο (-). Τα ιόντα των αλάτων που συνήθως περιλαμβάνονται στο νερό διαπερνούν τις μεμβράνες εγκαταλείποντας τον ενδιάμεσο θάλαμο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ενδιάμεσος θάλαμος να περιέχει νερό με λιγότερα άλατα και επομένως πιο καθαρό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων στο αλατούχο διάλυμα, γι' αυτό το λόγο η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμάται για υφάλμυρα νερά, όπου η συγκέντρωση των αλάτων είναι χαμηλότερη.^[9, 15, 16]



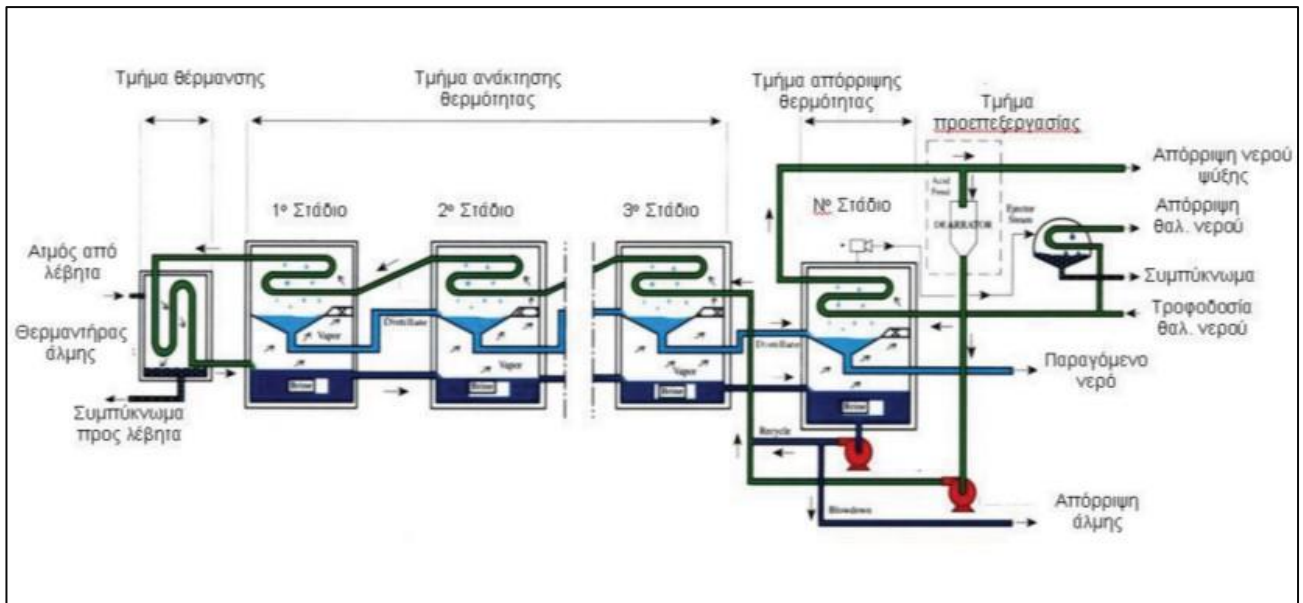
Σχήμα 2.4: Απεικόνιση μεθόδου ED^[16]

1.2.2 Θερμικές τεχνικές

Στις θερμικές τεχνικές λαμβάνει χώρα θέρμανση και αλλαγή φάσης του αλατούχου νερού και στη συνέχεια συμπύκνωση και συλλογή του ατμού για την παραγωγή καθαρού νερού. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την αφαλάτωση θαλασσινού νερού και σπάνια για υφάλμυρο νερό, λόγω του υψηλού τους κόστους. Το κόστος οφείλεται στις υψηλές απαιτήσεις ενέργειας για την εξάτμιση του νερού τροφοδοσίας. Οι κυριότερες τεχνικές που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια είναι η πολυβάθμια εκτόνωση (Multiple Stage Flashing, MSF), η πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED) και η εξάτμιση με επανασυμπύεση ατμών (Vapor Compression VC).

Πολυβάθμια εκτόνωση (Multiple Stage Flashing, MSF)

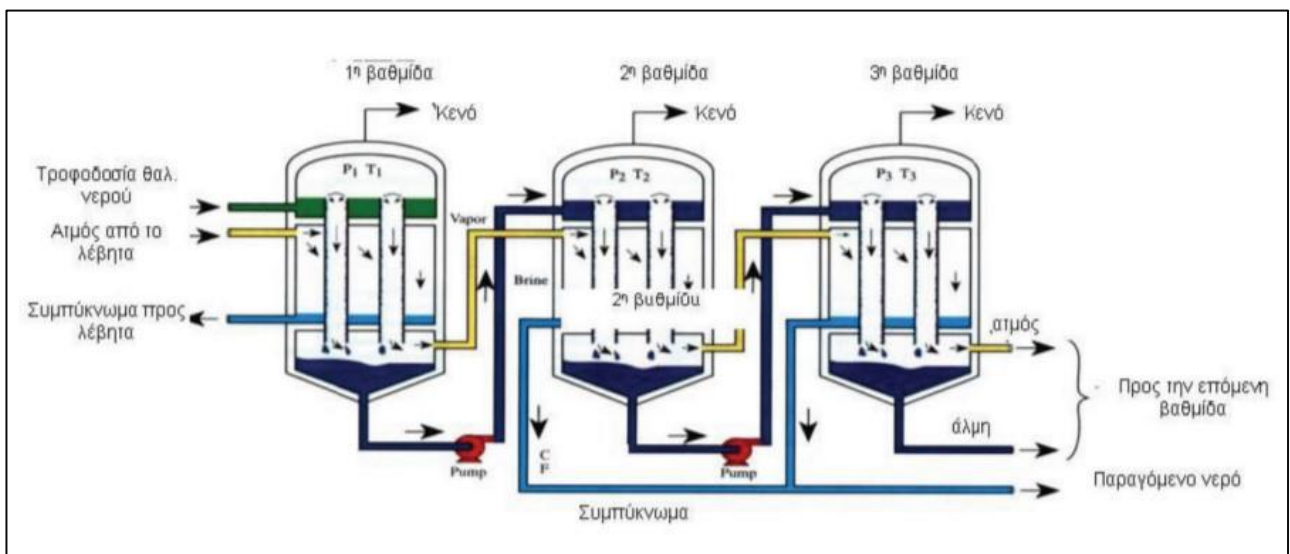
Στην πολυβάθμια εκτόνωση, το θαλασσινό νερό θερμαίνεται υπό ορισμένη πίεση, σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από αυτή του σημείου βρασμού του και έπειτα, μεταβαίνει σε θάλαμο ο οποίος βρίσκεται σε χαμηλότερη πίεση από αυτή του διαλύματος, με αποτέλεσμα να προκαλείται ο απότομος βρασμός του. Σε όλη την μάζα του υγρού σχηματίζονται στιγμιαία φυσαλίδες και το νερό εξατμίζεται μέχρι του σημείου όπου επέρχεται ισορροπία του διαλύματος με τους σχηματιζόμενους ατμούς. Ο απότομος αυτός βρασμός με τον σχηματισμό ατμών έχει σαν αποτέλεσμα την ψύξη του διαλύματος. Προκειμένου να είναι δυνατή μία νέα απότομη εξάτμιση στην επόμενη βαθμίδα πρέπει η πίεση σε κάθε θάλαμο να είναι χαμηλότερη από αυτή που αντιστοιχεί στο σημείο βρασμού του διαλύματος στην προηγούμενη βαθμίδα. Ο ατμός που δημιουργείται από την εκτόνωση μετατρέπεται σε γλυκό νερό συμπυκνούμενος σε σωλήνες εναλλάκτη θερμότητας που διατρέχουν κάθε στάδιο. Η διεργασία που περιεγράφηκε παραπάνω φαίνεται στο Σχήμα 2.6.^[16, 17]



Σχήμα 2.5: Απεικόνιση της διεργασίας MSF ^{16]}

Πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED)

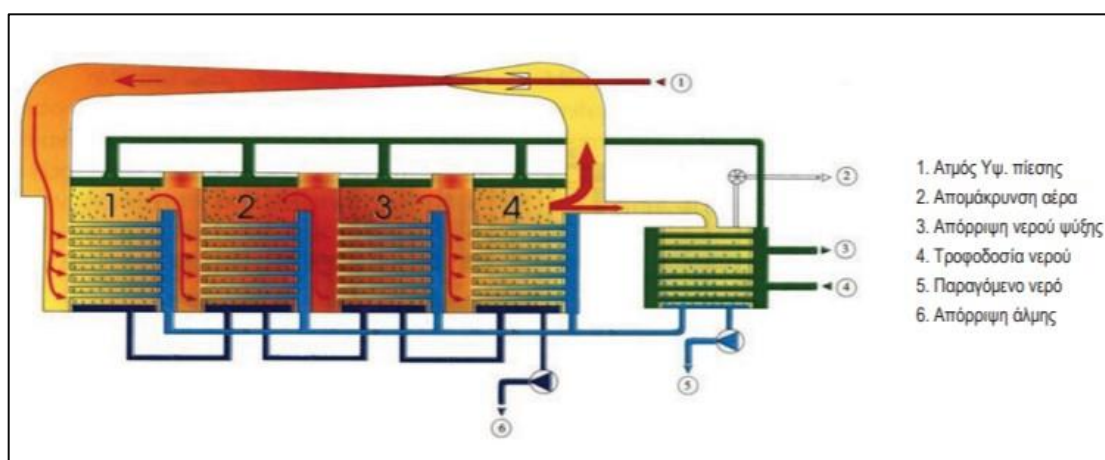
Ένα σύστημα πολυβάθμιας εκτόνωσης αποτελείται από πολλά δοχεία ή βαθμίδες στη σειρά, όπου λαμβάνει χώρα εξάτμιση και συμπύκνωση του νερού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η αποτελεσματικότερη εκμετάλλευση της θερμότητας του συστήματος. Ο ατμός που παρέχεται από το λέβητα εισάγεται στην πρώτη βαθμίδα, όπου θερμαίνει το αλατούχο νερό μέχρι τη θερμοκρασία βρασμού του. Στη συνέχεια, οι υδρατμοί που σχηματίζονται λειτουργούν ως θερμαντικό μέσο για την επόμενη βαθμίδα και ούτω καθεξής. Κάθε βαθμίδα λειτουργεί σε χαμηλότερη πίεση από την προηγούμενη, ώστε να μειώνεται η θερμοκρασία βρασμού. Ο ατμός που παράγεται στην τελευταία βαθμίδα συμπυκνώνεται σε χωριστό εναλλάκτη, ο οποίος ονομάζεται τελικός συμπυκνωτής. ^[9, 10, 16, 17]



Σχήμα 2.6: Απεικόνιση της διεργασίας MED ^[16]

Εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC)

Η διεργασία της εξάτμισης με επανασυμπίεση ατμών (VC) μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε συνδυασμό με άλλες διεργασίες όπως η MED, είτε από μόνη της. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο ότι η συμπίεση του ατμού οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας αυτού. Δηλαδή, η θερμότητα για την εξάτμιση του νερού προέρχεται από τη συμπίεση του ατμού και όχι από την άμεση ανταλλαγή θερμότητας από τον ατμό που παράγεται σε ένα λέβητα. Οι μονάδες συμπίεσης ατμού έχουν κατασκευαστεί σε διάφορες διαμορφώσεις. Συνήθως, ένας μηχανικός συμπιεστής χρησιμοποιείται για την παραγωγή της θερμότητας για την εξάτμιση, συμπιέζοντας τον ατμό, ο οποίος στη συνέχεια επιστρέφει μέσω ενός αγωγού στο θάλαμο. Η λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης αποδίδεται στην τροφοδοσία, ένα μέρος της οποίας ατμοποιείται και συμπιέζεται ξανά ακολουθώντας την διαδικασία. ^[10]



Σχήμα 2.7: Απεικόνιση της διεργασίας VC ^[16]

Οι τεχνολογίες αφαλάτωσης συνεχώς εξελίσσονται με στόχο την παραγωγή νερού καλύτερης ποιότητας και τη μείωση του κόστους παραγωγής. Μερικοί από τους παράγοντες που μπορούν να συμβάλουν στην επιλογή τεχνικής αφαλάτωσης είναι η ποιότητα του νερού τροφοδοσίας καθώς και η περιεκτικότητα του σε άλατα, η απαιτούμενη ποιότητα του παραγόμενου νερού ανάλογα με τη χρήση που προορίζεται, η διαθεσιμότητα και το κόστος ενέργειας, η θέση και το μέγεθος των εγκαταστάσεων και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντα χώρου. ^[16, 17]

Επίσης, τα τελευταία χρόνια η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) σε μονάδες αφαλάτωσης αποτελεί μία ελκυστική επιλογή. Συστήματα που λειτουργούν με ΑΠΕ, όπως ηλιακή, αιολική, γεωθερμική και ενέργεια των ωκεανών μπορούν να συνδυαστούν με τις πιο διαδεδομένες τεχνικές αφαλάτωσης, όπως για παράδειγμα με την πολυβάθμια εκτόνωση και την αντίστροφη ώσμωση. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται χαμηλό λειτουργικό κόστος, ενεργειακή αυτονομία και μειωμένες εκπομπές ρύπων. ^[17]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 | ΑΛΜΗ ΑΠΟ ΜΟΝΑΔΕΣ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗΣ

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, από την αφαλάτωση δεν παράγεται μόνο το πόσιμο νερό αλλά και η άλμη (brine) που συνιστά το υγρό απόβλητο της διεργασίας. Σύμφωνα με έρευνες η παγκόσμια παραγωγή άλμης ανέρχεται σε 141.5 εκατομμύρια m^3 /ημέρα.^[18] Η άλμη έχει πολύ υψηλότερη συγκέντρωση σε άλατα από ότι το θαλασσινό νερό και συνήθως περιέχει και άλλες ρυπογόνους χημικές ουσίες που προέρχονται από την προεπεξεργασία του νερού της αφαλάτωσης. Για αυτό το λόγο, η απόρριψη της άλμης μπορεί να έχει πολύ βλαβερές συνέπειες για ευαίσθητα οικοσυστήματα, ιδιαίτερα όταν γίνεται χωρίς να έχει υποστεί επεξεργασία πριν την τελική διάθεση.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα συζητηθεί η σύσταση της άλμης που προέρχεται από μονάδες αφαλάτωσης, οι κυριότερες μέθοδοι διάθεσης της, καθώς και περιβαλλοντικά προβλήματα που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση της άλμης.

3.1 Σύσταση της άλμης

Η παραγόμενη ποσότητα και η ποιότητα της άλμης γενικά επηρεάζονται από παράγοντες που σχετίζονται με την ποιότητα και την προέλευση του νερού της αφαλάτωσης, την προεπεξεργασία του αλατούχου νερού, την τεχνική αφαλάτωσης και το ποσοστό ανάκτησης νερού. Επίσης, η ποσότητα της παραγόμενης άλμης επηρεάζεται άμεσα από τη δυναμικότητα της μονάδας αφαλάτωσης.^[19, 20]

Η σύσταση και η ποιότητα του νερού τροφοδοσίας παίζει καθοριστικό ρόλο στη σύσταση της παραγόμενης άλμης. Νερό χαμηλής ποιότητας με υψηλή βιολογική δραστηριότητα θα έχει υψηλότερες απαιτήσεις για προεπεξεργασία και χρήση χημικών ουσιών όπως αντικαθλωτικά, πηκτικά, κροκιδωτικά και ουσίες για τη ρύθμιση του pH, οι οποίες τελικά καταλήγουν στην παραγόμενη άλμη. Επίσης, νερό υψηλότερης αλατότητας θα οδηγήσει σε παραγωγή άλμης με υψηλότερη αλατότητα, αν θεωρηθεί ίδιο το ποσοστό ανάκτησης νερού. Για παράδειγμα, άλμη που παράγεται από την αφαλάτωση θαλασσινού νερού περιέχει μεγάλες ποσότητες ιόντων Na^+ , Cl^- και άλλων ιόντων όπως Mg^{2+} , Ca^{2+} και SO_4^- και εμφανίζει υψηλή αλατότητα. Αντίθετα, άλμη που προέρχεται από αφαλάτωση υφάλμυρου επιφανειακού νερού έχει πολύ διαφορετική σύσταση σε ιόντα και χαμηλότερη αλατότητα.^[19, 20]

Όσον αφορά την τεχνολογία αφαλάτωσης, αυτή μπορεί να επηρεάσει ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες της άλμης, όπως η θερμοκρασία και η αλατότητα. Άλμη που παράγεται από μία μονάδα RO έχει την ίδια θερμοκρασία με το νερό τροφοδοσίας, ωστόσο έχει διαφορετικό pH και σημαντικά υψηλότερη αλατότητα από αυτό, λόγω της ύπαρξης πολλών σταδίων προεπεξεργασίας κατά τη διεργασία της RO. Αντίθετα, η αφαλάτωση με τεχνική MSF βασίζεται στην εξάτμιση και συμπύκνωση του εισερχόμενου αλατούχου νερού, με αποτέλεσμα την εκροή άλμης με υψηλότερα επίπεδα θερμοκρασίας και αλατότητας, αν και η αλατότητα είναι γενικά σημαντικά χαμηλότερη από ό,τι με RO. Τέλος, με αύξηση του ποσοστού ανάκτησης νερού, η παραγόμενη άλμη γίνεται πιο συμπυκνωμένη και ποσοτικά λιγότερη.^[19, 20]

Στον επόμενο πίνακα φαίνονται τα χαρακτηριστικά της άλμης από διάφορες μονάδες αφαλάτωσης, όπου εμφανίζονται διαφορές ως προς την προέλευση του νερού τροφοδοσίας και την τεχνολογία αφαλάτωσης που χρησιμοποιείται. Στον πίνακα αναγράφονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της άλμης, συγκεκριμένα η ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα ολικά διαλυμένα στερεά και οι συγκεντρώσεις σε κύρια ιόντα.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά άλμης από διάφορες μονάδες αφαλάτωσης ^[19]

Νερό τροφοδοσίας	Τεχνολογία αφαλάτωσης	EC (mS/cm)	TDS (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Υφάλμυρο	RO	–	7500	1032	318	991	–	2823	1553	576	0.4
	RO	–	17500	819	386	5130	–	8960	1920	223	2
	RO	15.54	10927.7	959.4	378.5	2024	70.4	4817	2560.3	–	–
	RO	1.5	7890	1030	515	879	–	3346	991	1013	–
	RO	19.2	14800	612	326	3922	62	4440	3964	1354	–
	RO	24.9	21035	1371	1348	3858	33	8018	4811	1362	0.8
	EDR	13.1	9579	960	344	1150	422	3443	1344	885	–
	RO	38.7	34885	1855	1556	7359	241	14428	8366	863	0.6
Θαλασσινό	RO	–	50200	625	2020	15500	–	20250	–	199	–
	RO	85.2	79660	960	2867	25237.3	781.82	41890	6050	1829	–
	MSF	76.8	57400	521	1738	18434	491	32127	4025	–	2.5
	RO	–	55000	879	1864	15270	–	31150	5264	432	–
	RO	–	70488	790	2479	21921	743	38886	5316	173	–
	RO	–	68967	845	2550	21070	784	38014	5342	274	–
	RO	–	80028.4	891.2	2877.7	24649.2	888	43661.5	6745.1	315.3	–
	MSF	93.7	81492	725.4	2504.8	20993.4	739.7	35377.9	–	–	–

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, η άλμη που παράγεται από την αφαλάτωση θαλασσινού νερού εμφανίζει μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) και συνεπώς μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, που οφείλεται στα διαλυμένα ανιόντα και κατιόντα. Τα ιόντα που εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι τα Na⁺ και Cl⁻ τόσο στην περίπτωση του υφάλμυρου όσο και του θαλασσινού νερού, αν και στο υφάλμυρο η συγκέντρωσή τους είναι πολύ μικρότερη. Ανάλογο συμπέρασμα προκύπτει και για την συγκέντρωση των ανιόντων SO₄²⁻. Τα ιόντα Mg²⁺ φαίνεται να έχουν υψηλότερη συγκέντρωση από τα ιόντα Ca²⁺ σε άλμη από θαλασσινό νερό, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στην άλμη από υφάλμυρο νερό. Τέλος, το K⁺ βρίσκεται σε υψηλότερη συγκέντρωση στην άλμη θαλασσινού νερού, ενώ τα διττανθρακικά ανιόντα (HCO₃⁻) σε αυτή του υφάλμυρου νερού.

Σύμφωνα με μελέτες, στην άλμη έχουν εντοπιστεί σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και διάφορα μέταλλα όπως στρόντιο (Sr), πυρίτιο (Si), βόρειο (B), χαλκός (Cu), σίδηρος (Fe), λίθιο (Li), καίσιο (Cs), χρώμιο (Cr), ρουβίδιο (Rb) και νικέλιο (Ni). Η εξάντληση των συμβατικών εξορύξιμων πόρων, έχει οδηγήσει στην αναζήτηση νέων πηγών ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων, με την άλμη αφαλάτωσης να αποτελεί μια υποσχόμενη πηγή για το μέλλον. Τα οικονομικά οφέλη που προκύπτουν από την ανάκτηση των μετάλλων εξαρτώνται κυρίως από τη συγκέντρωσή τους στο θαλασσινό νερό και την τιμή αγοράς.^[7] Ενδεικτικά, στον Πίνακα 3.2 φαίνονται οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων που αναφέρθηκαν σε άλμη αφαλάτωσης θαλασσινού νερού με αντίστροφη ώσμωση (SWRO).

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις δευτερευόντων στοιχείων σε άλμη ^[7]

Ένωση ή στοιχείο	Συγκέντρωση σε SWRO (mg/L)
Sr	~14.5
SiO ₂	~20.5
B	~4.45
Li	~0.27
Rb	~0.19
Ni	~0.01
Cs	~0.0008

3.2 Διάθεση της άλμης

Λόγω της μεγάλης ποσότητας άλμης που παράγεται από την αφαλάτωση, έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι διάθεσης της. Οι κυριότερες μέθοδοι που θα αναπτυχθούν σε αυτή την παράγραφο είναι οι εξής:

- 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)
- Διάθεση στο έδαφος (π.χ. για άρδευση) (Land Application)

Από τις παραπάνω μεθόδους, πιο συχνά χρησιμοποιούμενη είναι η διάθεση σε επιφανειακά νερά, κυρίως στη θάλασσα για παράκτιες μονάδες αφαλάτωσης, λόγω της απλότητας στην εφαρμογή της. Ωστόσο, δεν υπάρχει συγκεκριμένη μέθοδος που να εφαρμόζεται από κάθε μονάδα αφαλάτωσης. Η επιλογή της μεθόδου απόρριψης εξαρτάται από έναν μεγάλο αριθμό παραγόντων. Οι κυριότεροι από αυτούς σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης άλμης (ποιότητα, ποσότητα και σύσταση), τα φυσικά και γεωγραφικά χαρακτηριστικά του αποδέκτη, τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, την κοινωνική αποδοχή και το κόστος διάθεσης.^[19] Στη συνέχεια, θα γίνει σύντομη περιγραφή των μεθόδων διάθεσης που προαναφέρθηκαν και θα παρουσιαστούν τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου.

3.2.1 Διάθεση σε επιφανειακά νερά (Surface Water Discharge)

Η διάθεση της άλμης σε επιφανειακά νερά είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος από τις υπόλοιπες εναλλακτικές. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει την απευθείας απόρριψη της άλμης σε υδάτινους αποδέκτες όπως θάλασσες, λίμνες και ποτάμια. Η άλμη μεταφέρεται στο χώρο διάθεσης της και απορρίπτεται στο υδάτινο σώμα μέσω μίας ειδικής δομής εκροής. Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου περιλαμβάνονται η απλότητα στην εφαρμογή της για μονάδες αφαλάτωσης κάθε μεγέθους, η ικανότητα διαχείρισης μεγάλων ποσοτήτων άλμης, η αποδοτικότητα της ιδιαίτερα για εργοστάσια μεγάλου ή μεσαίου μεγέθους και η επίτευξη υψηλού βαθμού αραιώσης της άλμης. Τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου σχετίζονται με περιβαλλοντικές επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα όπου απορρίπτεται η άλμη. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της πολύ υψηλής αλατότητας της άλμης και της παρουσίας ρυπαντών που προέρχονται από την προεπεξεργασία της, υπάρχει κίνδυνος για εμφάνιση φαινομένων όπως ευτροφισμός, χημική και θερμική ρύπανση, μείωση του διαλυμένου οξυγόνου και αύξηση του pH στον υδάτινο αποδέκτη. Τα φαινόμενα αυτά προκαλούν διατάραξη του υδάτινου οικοσυστήματος και κατ'επέκταση θνησιμότητα της χλωρίδας και της πανίδας. Για αυτό το λόγο πριν τη διάθεση της άλμης σε επιφανειακά νερά απαιτείται εμπειριστατωμένη μελέτη για τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις για τους υδάτινους αποδέκτες ώστε να γίνει επιλογή του βέλτιστου τρόπου διάθεσης. ^[17, 19, 21]

3.2.2 Διάθεση σε συστήματα αποχέτευσης (Sewer Discharge)

Κατά την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου, η άλμη απορρίπτεται στο πιο κοντινό σύστημα συλλογής υγρών αποβλήτων. Γενικά, βρίσκει ευρεία εφαρμογή από μικρές μονάδες αφαλάτωσης που διαχειρίζονται υφάλμυρο νερό, ενώ εφαρμόζεται πολύ σπάνια για άλμη αφαλάτωσης που παράγεται από θαλασσινό νερό. Αυτό συμβαίνει γιατί η υψηλή συγκέντρωση της άλμης σε ολικά διαλυμένα στερεά μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο σύστημα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων λόγω αύξησης της αλατότητας του τελικού υγρού αποβλήτου. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η απλή και οικονομική εφαρμογή της, καθώς χρησιμοποιείται μία ήδη υπάρχουσα υποδομή για τη διάθεση της άλμης. Επιπλέον, έχει χαμηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργικό κόστος και επιτυγχάνεται μεγάλος βαθμός αραιώσης της άλμης. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου σχετίζονται με περιορισμούς στην εφαρμογή της, καθώς χρησιμοποιείται μόνο για συστήματα χαμηλής αλατότητας και μικρού υδραυλικού φορτίου και πιθανά προβλήματα στο σύστημα αποχέτευσης λόγω της αύξησης της αλατότητας του. ^[19, 21]

3.2.3 Έγχυση σε υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς (Deep-Well Injection)

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην έγχυση της άλμης σε έναν καθορισμένο βαθύ υδροφόρο ορίζοντα, ο οποίος είναι μη αξιοποιήσιμος και απομονωμένος από υδροφόρους ορίζοντες πάνω από αυτόν. Είναι μία αποτελεσματική και βιώσιμη μέθοδος για μονάδες αφαλάτωσης που είναι εγκατεστημένες στην ενδοχώρα και συνήθως επεξεργάζονται υφάλμυρο νερό. Η άλμη εγχέεται σε ένα φρέατο που αποτελείται από πολλά στρώματα περιβλήματος και αρμολόγησης. Στη συνέχεια, τα πορώδη πετρώματα χρησιμοποιούνται για τη συγκράτηση της άλμης, ενώ ο πηλός και άλλοι αδιαπέρατοι βραχώδεις σχηματισμοί χρησιμοποιούνται για να εμποδίσουν τη ρύπανση των υδροφόρων οριζόντων. Το βάθος του πηγαδιού εξαρτάται από τις γεωλογικές συνθήκες της περιοχής και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 500 m και 1500 m. Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η δυνατότητα χρήσης εγκαταλελειμμένων ή ενεργών γεωτρήσεων πετρελαίου που εξαλείφει το κόστος γεώτρησης, καθώς και ότι αποτελεί μία αξιολογη λύση για τη διάθεση της άλμης των μονάδων αφαλάτωσης της ενδοχώρας.

Επίσης, δεν απαιτείται ιδιαίτερη προεπεξεργασία της άλμης πριν την τελική διάθεση και δεν υπάρχει κίνδυνος για τα υδάτινα οικοσυστήματα. Όσον αφορά τα μειονεκτήματα της μεθόδου, αυτά σχετίζονται με την πιθανότητα διαρροής της άλμης και την επακόλουθη ρύπανση των υπόγειων υδάτων, που μπορεί να οφείλεται σε διάβρωση ή φθορά του πηγαδιού από σεισμικές δονήσεις. Τέλος, το κόστος κεφαλαίου της συγκεκριμένης μεθόδου είναι σημαντικά υψηλότερο σε σχέση με τις υπόλοιπες εναλλακτικές και σχετίζεται με την απόσταση του συστήματος έγχυσης από τη μονάδα αφαλάτωσης. ^[19, 21]

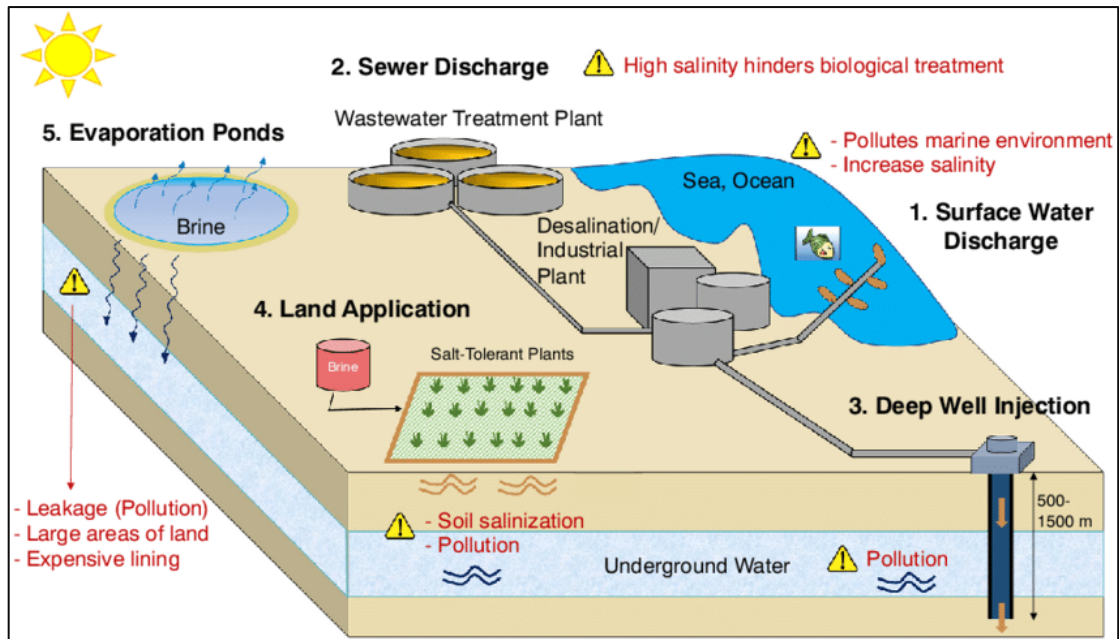
3.2.4 Λίμνες εξάτμισης (Evaporation Ponds)

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην έκθεση της άλμης σε απευθείας ηλιακή ενέργεια που χρησιμοποιείται για την εξάτμισή της. Η άλμη διατίθεται σε ρηχές λίμνες, όπου το νερό σταδιακά εξατμίζεται και τα μέταλλα που περιέχονται στην άλμη καθιζάνουν σε κρυστάλλους άλατος, οι οποίοι συλλέγονται περιοδικά και απορρίπτονται συνήθως σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια αξιόπιστη λύση για μονάδες αφαλάτωσης στην ενδοχώρα, ειδικά σε περιοχές με μεγάλη ξηρασία. Επιπλέον, είναι απλή τεχνική ως προς την κατασκευή και την εφαρμογή της, χωρίς ιδιαίτερες ανάγκες για συντήρηση, ενώ ταυτόχρονα δεν επηρεάζει τα υδάτινα οικοσυστήματα. Ωστόσο, απαιτούνται μεγάλες εκτάσεις γης που οδηγούν σε υψηλό κόστος επένδυσης, η δυναμικότητα της είναι περιορισμένη και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής. Παράλληλα, υπάρχει ο κίνδυνος διαρροής της άλμης και η πιθανότητα ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα, καθώς και αρνητικές επιπτώσεις για τη χλωρίδα. ^[19, 21]

3.2.5 Διάθεση στο έδαφος (Land Application)

Η τελευταία μέθοδος διάθεσης της άλμης που θα συζητηθεί είναι η διάθεση αυτής στο έδαφος συνήθως για την άρδευση φυτών. Η άρδευση γίνεται με ψεκασμό της άλμης σε φυτά και χόρτα ανθεκτικά στο αλάτι. Αυτή η μέθοδος διάθεσης χρησιμοποιείται κυρίως για χαμηλούς όγκους άλμης από αφαλάτωση υφάλμυρου νερού και η εφαρμογή της σε πλήρη κλίμακα περιορίζεται από τις κλιματικές συνθήκες, την εποχιακή ζήτηση καθώς και από τη διαθεσιμότητα κατάλληλων συνθηκών εδάφους και υπόγειων υδάτων. Δεδομένου ότι κάθε φυτό έχει διαφορετική ανοχή στην αλατότητα, η ποσότητα άλμης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από το είδος του φυτού, το έδαφος και τα χαρακτηριστικά της άλμης. Αποτελεί μία βιώσιμη μέθοδο για μονάδες αφαλάτωσης στην ενδοχώρα σε άγονες και απομακρυσμένες περιοχές και η επίδραση της σε θαλάσσια οικοσυστήματα είναι μηδενική. Παρόλα αυτά μπορεί να προκαλέσει ρύπανση του εδάφους και του υπεδάφους λόγω της αύξησης της αλατοτητάς τους και έχει σχετικά υψηλό κόστος συντήρησης και κατασκευής. ^[19, 21]

Οι παραπάνω μέθοδοι συνοψίζονται σχηματικά στην Εικόνα 3.1 που ακολουθεί.



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση των μεθόδων διάθεσης της άλμης [22]

3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη διάθεση της άλμης

Όπως διαπιστώθηκε και από τις προηγούμενες παραγράφους, πολλά μειονεκτήματα των μεθόδων διάθεσης της άλμης σχετίζονται με την ρύπανση του περιβάλλοντος, που μπορεί να εμφανίζεται με τη μορφή της ρύπανσης του εδάφους, του υπεδάφους και των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν αναλυτικότερα οι επιπτώσεις που έχει για το υδάτινο περιβάλλον η απόρριψη της άλμης, καθώς η διάθεση της σε υδάτινους αποδέκτες είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος. Οι κυριότερες επιπτώσεις που προκαλούνται από την άλμη στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι οι εξής:

- **Αύξηση της θερμοκρασίας του υδάτινου αποδέκτη**

Η θερμική ρύπανση είναι μια από τις βασικότερες συνέπειες της απόρριψης της άλμης σε επιφανειακά ύδατα. Η άλμη βρίσκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία από το νερό που βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος και έχει θερμοκρασία συνήθως μεταξύ 10°C και 25°C. Η θερμοκρασία του νερού κοντά στο σημείο απόρριψης της άλμης αυξάνεται και μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 40 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού σχετίζεται άμεσα με την τεχνική αφαλάτωσης της μονάδας, καθώς η άλμη που παράγεται από θερμικές τεχνικές έχει πολύ υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή που παράγεται με τεχνικές μεμβρανών. [23, 24]

- **Αύξηση της αλατότητας του υδάτινου αποδέκτη**

Η εκτεταμένη απόρριψη της άλμης στο θαλασσινό νερό μπορεί να προκαλέσει διακύμανση της αλατότητας του. Κατά την απόρριψη της άλμης δημιουργείται ένα στρώμα νερού με υψηλή συγκέντρωση σε άλατα, το οποίο λόγω της υψηλότερης πυκνότητας του βυθίζεται προς τον πυθμένα και μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό το θαλάσσιο οικοσύστημα. Η αλατότητα της άλμης που προέρχεται από μονάδες αφαλάτωσης με μεμβράνες, ιδιαίτερα μονάδες SWRO, έχει υψηλότερη αλατότητα από την άλμη που παράγεται από θερμικές μονάδες αφαλάτωσης, όπως MSF και MED. [23, 24]

- **Μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό**

Η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας και της αλατότητας του νερού που αναφέρθηκαν παραπάνω. Μπορεί επίσης να οφείλεται σε χημικές ουσίες που περιέχονται στην άλμη από την προεπεξεργασία του νερού και καταναλώνουν οξυγόνο (συνήθως για άλμη από SWRO). Τα μειωμένα επίπεδα οξυγόνου στο νερό μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στην υγεία των ζωντανών οργανισμών. ^[23, 24]

- **Χημική ρύπανση**

Μαζί με την άλμη, απορρίπτονται χημικές ουσίες από την προεπεξεργασία του νερού αφαλάτωσης (όπως αντιπηκτικά και ρυθμιστικά pH), από τον καθαρισμό των μεμβρανών καθώς και προϊόντων διάβρωσης (κυρίως μέταλλα όπως χαλκός, σίδηρος, χρώμιο). Κατά συνέπεια, αυξάνεται η συγκέντρωση βλαβερών χημικών ουσιών στο νερό και συχνά σχηματίζονται τοξικά συμπλέγματα. Επίσης, αυξάνεται η θολερότητα του νερού, η οποία μειώνει τη διείσδυση του ηλιακού φωτός και υποβαθμίζει αισθητικά την περιοχή. Τέλος, η αύξηση της συγκέντρωσης ουσιών όπως το ανθρακικό ασβέστιο και το θειικό ασβέστιο που περιέχονται στην άλμη οδηγεί σε αύξηση του pH και της αλκαλικότητας που μπορεί να επηρεάσει το υδάτινο οικοσύστημα. ^[23, 24]

- **Διατάραξη της ισορροπίας των υδάτινων οικοσυστημάτων**

Οι πιθανές επιπτώσεις της άλμης για τα θαλάσσια οικοσυστήματα αφορούν όλα τα επίπεδα έμβιων όντων από βακτήρια και μικροφύκη μέχρι μικρά και μεγαλύτερα ψάρια. Λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας και αλατότητας, καθώς και παρουσίας τοξικών ουσιών που καταλήγουν στο νερό μπορεί να προκληθεί αυξημένη θνησιμότητα των θαλάσσιων οργανισμών (χλωρίδας και πανίδας). Επιπλέον, εξαιτίας της θολερότητας και της μειωμένης διείσδυσης ηλιακού φωτός στο νερό, μειώνεται η παραγωγικότητα των φωτοσυνθετικών οργανισμών, δηλαδή του φυτοπλαγκτού και των φυτών του βυθού. Οι αλλαγές που συντελούνται στα οικοσυστήματα μπορεί να επηρεάσουν τις συνήθειες των οργανισμών, όπως την τροφή, τη μετανάστευση και την ωοτοκία, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η γενετική ποικιλομορφία. ^[23, 24]

Οι παραπάνω επιπτώσεις και το πόσο αυτές θα επηρεάσουν το υδάτινο οικοσύστημα σχετίζονται με τη σύσταση της άλμης και τη διασπορά που θα έχει στο σημείο απόρριψής της. Ειδικότερα, καθορίζονται από το είδος της μονάδας αφαλάτωσης, τη δυναμικότητα της, το βάθος του σημείου απόρριψης, από μετεωρολογικά στοιχεία και τα ιδιαίτερα υδρογραφικά χαρακτηριστικά του υδάτινου αποδέκτη, όπως η διεύθυνση των κυμάτων, η παρουσία ρευμάτων νερού και ο βαθμός ευαισθησίας του. ^[24]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 | ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΜΗΣ

Οι δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη διάθεση της άλμης έχουν οδηγήσει τις κυβερνήσεις στην εφαρμογή αυστηρότερων κανονισμών όσον αφορά την απόρριψη της άλμης στο περιβάλλον. Για αυτό το λόγο, τα επόμενα χρόνια αναμένεται να περιοριστούν σημαντικά οι συμβατικές μέθοδοι διάθεσης της άλμης που αναλύθηκαν προηγουμένως. Έτσι, πολλές βιομηχανικές εγκαταστάσεις που παράγουν άλμη ως απόβλητο προσπαθούν να βρουν νέους τρόπους για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος, με το να μειώσουν την παραγόμενη άλμη στο ελάχιστο επίπεδο. Η απαίτηση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με την τεχνική Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (Zero Liquid Discharge, ZLD). Η ZLD είναι μία μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιεί διάφορες τεχνολογίες αφαλάτωσης με στόχο την εξάλειψη όλου του υγρού αποβλήτου από το σύστημα και την παραγωγή γλυκού νερού υψηλής καθαρότητας, κατάλληλου για επαναχρησιμοποίηση.^[19, 21] Παράλληλα, η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση από την άλμη πολύτιμων πόρων, όπως K_2SO_4 , KCl , $NaCl$, Na_2SO_4 , Li και γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες ή για εμπορικούς σκοπούς.^[21]

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία της άλμης στην τεχνική ZLD, μπορούν να καταταχθούν σε δύο κατηγορίες, όπως και οι τεχνολογίες αφαλάτωσης, τις τεχνολογίες μεμβρανών και τις θερμικές τεχνολογίες. Ένα τυπικό σύστημα ZLD, αποτελείται από τρία στάδια, της προσυγκέντρωσης, της εξάτμισης και της κρυστάλλωσης. Συχνά, προηγείται ένα ακόμα στάδιο, της προεπεξεργασίας της άλμης. Στο στάδιο της προσυγκέντρωσης χρησιμοποιούνται κυρίως τεχνολογίες μεμβρανών και επιτυγχάνεται η ανάκτηση νερού καθώς και η ελαχιστοποίηση του όγκου της άλμης. Στα επόμενα στάδια χρησιμοποιούνται κυρίως θερμικές τεχνολογίες και επιτυγχάνεται επιπλέον ανάκτηση νερού, ελαχιστοποίηση του όγκου της άλμης και παραγωγή στερεού προϊόντος που οδηγείται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή για ανάκτηση αλάτων. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν οι κυριότερες τεχνολογίες επεξεργασίας της άλμης που συναντώνται σε ένα σύστημα ZLD.^[19]

4.1 Τεχνολογίες μεμβρανών

4.1.1 Αντίστροφη ώσμωση και αντίστροφη ώσμωση υψηλής πίεσης (Reverse osmosis and high-pressure reverse osmosis)

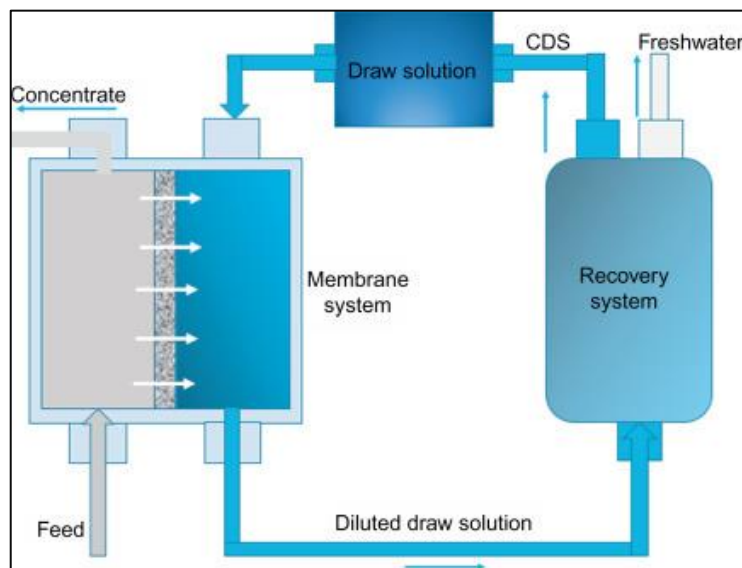
Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, η τεχνολογία RO είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη για την αφαλάτωση αλατούχου νερού και έχει κινούσα δύναμη την πίεση. Στην RO, η υδραυλική πίεση εφαρμόζεται στο διαμέρισμα υψηλότερης συγκέντρωσης άλατος, αναγκάζοντας τα μόρια του νερού να μετακινηθούν μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης στο διαμέρισμα με χαμηλότερη συγκέντρωση άλατος. Η εφαρμοζόμενη κλίση πίεσης πρέπει να υπερνικήσει τη διαφορά στην οσμωτική πίεση μεταξύ της άλμης τροφοδοσίας και του υγρού που διεισδύει. Το αποτέλεσμα είναι ότι το διάλυμα (συμπυκνωμένη άλμη) διατηρείται στην υπό πίεση πλευρά της μεμβράνης ενώ ο καθαρός διαλύτης (γλυκό νερό) αφήνεται να εισχωρήσει στην άλλη πλευρά. Παρά την εμπορική επιτυχία της στην αφαλάτωση θαλασσινού νερού, η υψηλή αλατότητα της άλμης, καθιστά την RO ασυμβίβαστη για επεξεργασία άλμης με μεγάλη συγκέντρωση ολικών διαλυμένων στερεών (TDS).^[19]

Ωστόσο έχουν γίνει ερευνητικές προσπάθειες, για κατασκευή εξειδικευμένων μεμβρανών και στοιχείων μεμβρανών που μπορούν να χειριστούν πιέσεις πάνω από 82 bar, επιτρέποντας την εφαρμογή RO υψηλής πίεσης (HPRO). Ως αντίστροφη ώσμωση υψηλής πίεσης ορίζεται η αντίστροφη ώσμωση που λειτουργεί με πίεση πάνω από 82 bar, για την επεξεργασία άλμης με συγκέντρωση ολικών διαλυμένων στερεών μεγαλύτερη από 70.000 mg/L. Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί μεμβράνες HPRO με μέγιστη πίεση

λειτουργίας ~124 bar που μπορούν να συμπυκνώσουν την άλμη σε συγκέντρωση έως 130.000 mg/L TDS και έτσι να μειώσουν τον αρχικό όγκο της άλμης κατά το ήμισυ. Όμως, οι επικαθίσεις των αλάτων μπορεί να αποτρέψουν την επίτευξη της μέγιστης ανάκτησης νερού και ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία της άλμης τροφοδοσίας.^[19]

4.1.2 Φυσική ώσμωση (Forward Osmosis, FO)

Η φυσική ώσμωση είναι ακόμα μία τεχνολογία μεμβρανών που χρησιμοποιεί ημιπερατή μεμβράνη για το διαχωρισμό, όμως σε αντίθεση με την αντίστροφη ώσμωση κινητήρια δύναμη είναι η ωσμωτική πίεση και δεν εφαρμόζεται κάποια υδραυλική πίεση. Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιεί τη διαφορά ωσμωτικής πίεσης λόγω της διαφοράς της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο διαλυμάτων για την ελεγχόμενη κατευθυνόμενη φυσική ώσμωση. Στην FO, χρησιμοποιείται ένα διάλυμα με εξαιρετικά υψηλή συγκέντρωση, που αναφέρεται ως «διάλυμα έλξης» (draw solution) για την παραγωγή Δπ μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης, με αποτέλεσμα τη μεταφορά μορίων νερού από το λιγότερο συμπυκνωμένο διάλυμα άλμης στο πολύ συμπυκνωμένο διάλυμα έλξης. Στη συνέχεια, το γλυκό νερό και το διάλυμα έλξης διαχωρίζονται, με το δεύτερο να ανακυκλώνεται στην μονάδα FO, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.^[17, 19, 21]

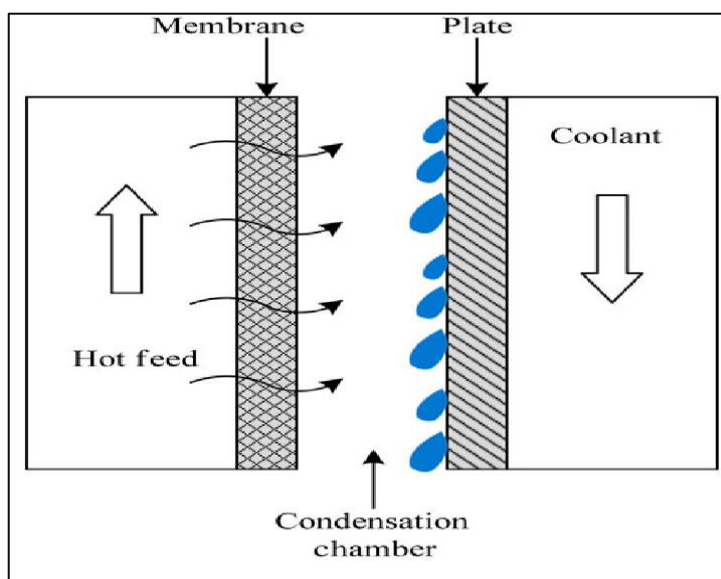


Σχήμα 4.1: Σύστημα φυσικής ώσμωσης για επεξεργασία άλμης ^[25]

Στην FO, δεν εφαρμόζεται εξωτερική πίεση που υπερβαίνει την ωσμωτική, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη τεχνολογία να μπορεί να διαχειριστεί πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις TDS (~200000 mg/L) από ότι η RO (~70000 mg/L), κάτι που την καθιστά κατάλληλη για επεξεργασία άλμης υψηλής αλατότητας. Επίσης, η δημιουργία καθαλατώσεων στη μεμβράνη είναι ελάχιστη, όπως και η ενέργεια που απαιτείται, όμως η εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα παρουσιάζει δυσκολίες λόγω της ανάγκης παραγωγής διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης κατάλληλων να προκαλέσουν το διαχωρισμό.^[17, 21]

4.1.3 Απόσταξη με μεμβράνες (Membrane Distillation, MD)

Η MD είναι μία τεχνολογία αφαλάτωσης με μεμβράνες, η οποία συγχρόνως χρησιμοποιεί και θερμότητα. Η κινούσα δύναμη της μεθόδου είναι η διαφορά τάσης ατμών, λόγω διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ των δύο πλευρών των πόρων μίας υδρόφοβης μεμβράνης, που αποτρέπει να περάσουν μόρια υγρού. Έτσι, επιτρέπεται η μεταφορά μάζας μόνο του πτητικού διαλύτη (δηλαδή του νερού) διαμέσου των πόρων της μεμβράνης, ο οποίος στη συνέχεια συμπυκνώνεται στην πιο ψυχρή πλευρά της μεμβράνης.^[19, 21] Η σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας που περιεγράφηκε φαίνεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Διεργασία απόσταξης με μεμβράνες^[26]

Τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας MD, σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού είναι κυρίως η χαμηλότερη πίεση και οι χαμηλές απαιτήσεις θερμοκρασίας (30-60°C) που οδηγούν σε χαμηλότερο ενεργειακό κόστος και λιγότερο επιβαρυντικές μηχανικές ιδιότητες για τις μονάδες. Σε αντίθεση με την απόσταξη και την RO, το διάλυμα τροφοδοσίας μπορεί να διαχωριστεί σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο βρασμού του (σε ατμοσφαιρική πίεση). Με τις χαμηλές απαιτήσεις θερμότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η βιομηχανική απόβλητη θερμότητα, καθώς και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική και η γεωθερμία.^[21]

Οι κύριοι παράγοντες που εξακολουθούν να εμποδίζουν τη βιομηχανική εφαρμογή της MD είναι η σχετικά χαμηλή ροή διήθησης σε σύγκριση με διεργασίες μεμβράνης με βάση την πίεση, οι μειώσεις ροής που προκαλούνται από την πόλωση συγκέντρωσης, τη ρύπανση και τη διαβροχή των πόρων της μεμβράνης, το υψηλό κόστος των μονάδων MD και η σχετικά υψηλή κατανάλωση ενέργειας.^[21]

4.1.4 Ηλεκτροδιάλυση/Αντίστροφη Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis/ED Reversal)

Η ηλεκτροδιάλυση είναι μια τεχνολογία μεμβρανών, με κινούσα δύναμη το ηλεκτρικό δυναμικό, που χρησιμοποιεί εναλλασσόμενες επιλεκτικές μεμβράνες ανιόντων (AM) και επιλεκτικές μεμβράνες κατιόντων (KM), τοποθετημένες μεταξύ μιας Ανόδου (+) και μιας Καθόδου (-). Λόγω του εφαρμοζόμενου

ηλεκτρικού πεδίου, τα ανιόντα θα κινηθούν προς την Άνοδο και τα κατιόντα προς την Κάθοδο. Τα ανιόντα συγκρατούνται από τις ΚΜ και τα κατιόντα από τις ΑΜ, δημιουργώντας μια ροή διεργασίας με χαμηλή συγκέντρωση ιόντων και μια ροή διεργασίας με υψηλή συγκέντρωση ιόντων (συμπύκνωμα). Στην ηλεκτροδιάλυση αιωρούμενα στερεά που φέρουν θετικά ή αρνητικά ηλεκτρικά φορτία εναποτίθενται στην επιφάνεια της μεμβράνης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία καθαλατώσεων. Ωστόσο, το πρόβλημα έχει εξαλειφθεί σε μεγάλο βαθμό με την αντιστροφή σε ορισμένα χρονικά διαστήματα της πολικότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού δυναμικού που έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των φορτισμένων σωματιδίων που έχουν κατακαθίσει στις μεμβράνες. Αυτή η τεχνική αναφέρεται ως Αντίστροφη Ηλεκτροδιάλυση (EDR).^[19, 21]

Κάποια από τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνολογίας ED/EDR είναι τα ακόλουθα. Πρώτον, είναι η ικανότητα της EDR να αποδίδει πολύ υψηλή ανάκτηση νερού λόγω της αντιστροφής της πολικότητας του συστήματος, η οποία επιτρέπει την επεξεργασία, χωρίς χημικά, τροφοδοσιών με υψηλή συγκέντρωση ουσιών που προκαλούν καθαλατώσεις, όπως το διοξείδιο του πυριτίου. Με την προσθήκη ενός αντικαθαλωτικού, η αντοχή του EDR στις καθαλατώσεις αυξάνεται ακόμα περισσότερο. Σε αντίθεση με τη RO, που είναι μια διαδικασία με κινούσα δύναμη την πίεση, η EDR λειτουργεί με ροή νερού τροφοδοσίας πάνω από την επιφάνεια των μεμβρανών ανταλλαγής ιόντων, ενώ ένα ηλεκτρικό πεδίο αφαιρεί ιόντα από τις τελευταίες. Συνεπώς, η EDR δεν έχει ένα συμπαγές στρώμα ρύπανσης όπως η RO που περιορίζει την αποτελεσματικότητά της.^[21]

Ένα βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η αύξηση του κόστους ενέργειας με την αύξηση της συγκέντρωσης των TDS στην άλμη της τροφοδοσίας. Επιπλέον, με την EDR δεν απομακρύνονται μικροοργανισμοί και οργανικοί ρύποι από την άλμη, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητο ένα επιπλέον στάδιο προεπεξεργασίας.^[19]

4.2 Θερμικές τεχνολογίες

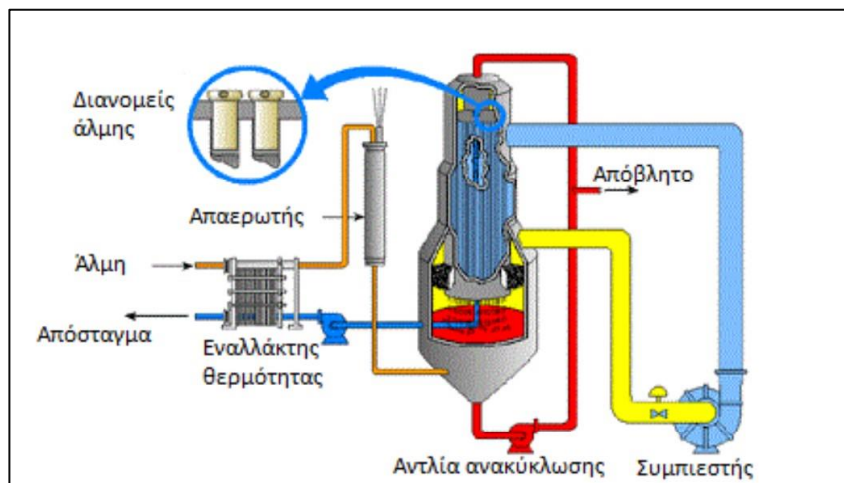
Οι συμπυκνωτήρες άλμης και οι κρυσταλλωτήρες άλμης είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες θερμικές τεχνολογίες επεξεργασίας άλμης σε ένα τυπικό σύστημα ZLD.

4.2.1 Συμπυκνωτήρες άλμης

Οι συμπυκνωτήρες άλμης είναι μηχανικοί εξατμιστήρες οι οποίοι βρίσκουν ευρεία χρήση για την περαιτέρω συμπύκνωση της άλμης (Σχήμα 4.3). Οι περισσότεροι συμπυκνωτήρες είναι εξατμιστήρες μίας φάσης, στους οποίους χρησιμοποιείται ατμός για τη θέρμανση και την εξάτμιση του νερού, όμως συχνά χρησιμοποιείται και ένας ηλεκτρικός ατμοσυμπιεστής. Η μεταφορά της θερμότητας από τη συμπύκνωση του ατμού στην άλμη γίνεται μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος ανυψώνει τη θερμοκρασία της άλμης στο σημείο βρασμού της. Είναι δυνατή η χρήση συμπυκνωτήρων πολλών σταδίων, με τους οποίους επιτυγχάνεται η αύξηση της συνολικής απόδοσης της διεργασίας και η παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας.^[17]

Η ανάκτηση νερού ενός τυπικού εμπορικού συστήματος συμπυκνωτήρα άλμης κυμαίνεται από 90 έως 99% και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία άλμης με συγκέντρωση TDS έως και 250.000 mg/L. Επιπλέον, αυτή η τεχνολογία παράγει γλυκό νερό υψηλής ποιότητας με συγκέντρωση TDS του κυμαίνεται από 5mg/L έως 20mg/L. Ένα βασικό μειονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι το υψηλό κόστος κεφαλαίου,

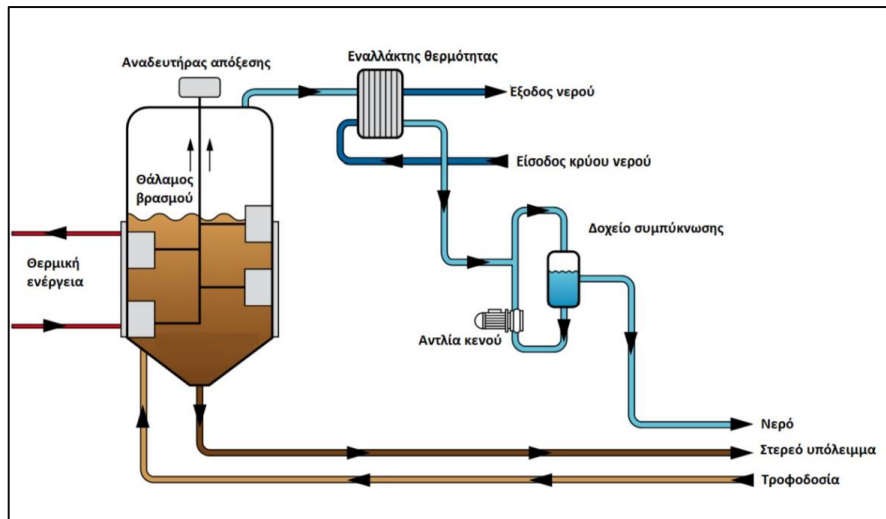
που οφείλεται στη χρήση υλικών υψηλής αξίας όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας και το τιτάνιο. Η χρήση των υλικών αυτών είναι αναγκαία για να αποφεύγεται η διάβρωση λόγω βρασμού της άλμης. ^[19]



Σχήμα 4.3: Αρχή λειτουργίας ενός συμπυκνωτήρα άλμης ^[27]

4.2.2 Κρυσταλλωτήρες άλμης

Οι κρυσταλλωτήρες άλμης 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. 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 ακόμα να εφαρμοσθούν απευθείας στην άλμη, αλλά το κόστος κεφαλαίου και οι ενεργειακές του απαιτήσεις είναι πολύ υψηλότερα από ό,τι για ίσης δυναμικότητας συμπυκνωτήρα. Το κύριο πλεονέκτημα του κρυσταλλωτήρα, ωστόσο, είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άλμη συγκέντρωσης έως και σε 300.000 mg/L TDS. ^[17, 19]



Σχήμα 4.4: Αρχή λειτουργίας κρυσταλλωτήρα άλμης [28]

Στη συνέχεια θα γίνει σύντομη αναφορά σε ορισμένες θερμικές τεχνολογίες που βρίσκουν λιγότερο ευρεία εφαρμογή σε βιομηχανικό επίπεδο για επεξεργασία άλμης. Αυτές είναι η ευτηκτική κρυστάλλωση, οι ξηραντήρες με ψεκασμό και η ενισχυμένη με αιολική ενέργεια εξάτμιση (WAIV).

4.2.3 Ευτηκτική Κρυστάλλωση (Eutectic Freeze Crystallization, EFC)

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην ψύξη του διαλύματος για το διαχωρισμό των αλάτων, εκμεταλλευόμενη τη διαφορά πυκνότητας του πάγου και του παραγόμενου άλατος. Το υγρό απόβλητο που τροφοδοτείται στον ευτηκτικό κρυσταλλωτήρα ψύχεται μέχρι την ευτηκτική θερμοκρασία του διαλύματος, όπου το νερό και το αλάτι κρυσταλώνουν ταυτόχρονα. Για το διαχωρισμό των δύο στερεών συνήθως εφαρμόζονται τεχνικές διαφοράς πυκνότητας (π.χ. βαρύτητα) ή μηχανικός διαχωρισμός (π.χ. φυγοκέντριση). Η τεχνολογία δεν έχει επιδειχθεί σε βιομηχανική κλίμακα, ενώ ακόμη και σε πιλοτική κλίμακα η αποδοτικότητά της έχει επιδειχθεί για διαλύματα με απλή σύσταση, με έως δύο διαλυμένες ουσίες. [19]

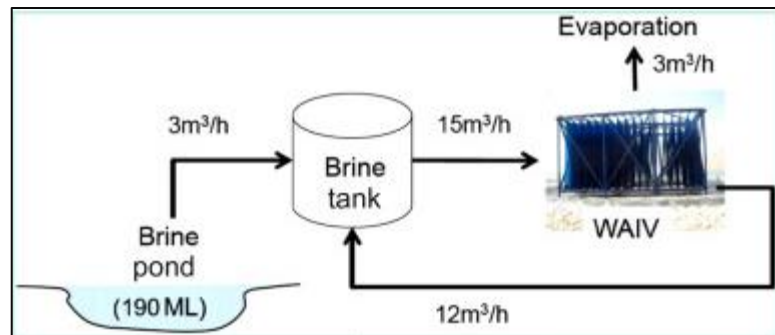
4.2.4 Ξηραντήρες Ψεκασμού (Spray Dryers, SD)

Οι Ξηραντήρες Ψεκασμού είναι μια εναλλακτική τεχνολογία αντί των κρυσταλλωτήρων για τη συμπίκνωση άλμης, μετατρέποντας τη σε ξηρή σκόνη μικτών στερεών αλάτων. Ένα τυπικό σύστημα SD περιλαμβάνει μια δεξαμενή τροφοδοσίας άλμης, έναν κατακόρυφο θάλαμο ξήρασης με ψεκασμό και έναν διαχωριστή αποξηραμένης άλμης (φίλτρο) για τη συλλογή των αποξηραμένων στερεών. Σε αυτή την τεχνολογία, ο συμπυκνωμένος πολτός διαχέεται στον θάλαμο μέσω ενός φυγοκεντρικού ψεκαστήρα και ταυτόχρονα, ο θερμός αέρας διοχετεύεται μέσα στο θάλαμο. Το φίλτρο διαχωρίζει την ξηρή σκόνη από το ρεύμα ζεστού αέρα. Έτσι, η σκόνη συλλέγεται, ενώ ο αέρας εξέρχεται στο περιβάλλον. [19]

Το ανταγωνιστικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνολογίας έναντι των κρυσταλλωτήρων είναι η ικανότητα ελέγχου ορισμένων προτύπων στερεών αλάτων, όπως η κατανομή μεγέθους σωματιδίων, το σχήμα σωματιδίων και η φαινομενική πυκνότητα. Υπάρχουν επί του παρόντος αρκετά διαθέσιμα SD με δυνατότητα εξάτμισης νερού που κυμαίνεται από 0.5kg/h έως 70kg/h. [19]

4.2.5 Ενισχυμένη με αιολική ενέργεια εξάτμιση (Wind Aided Intensified eVaporation WAIV)

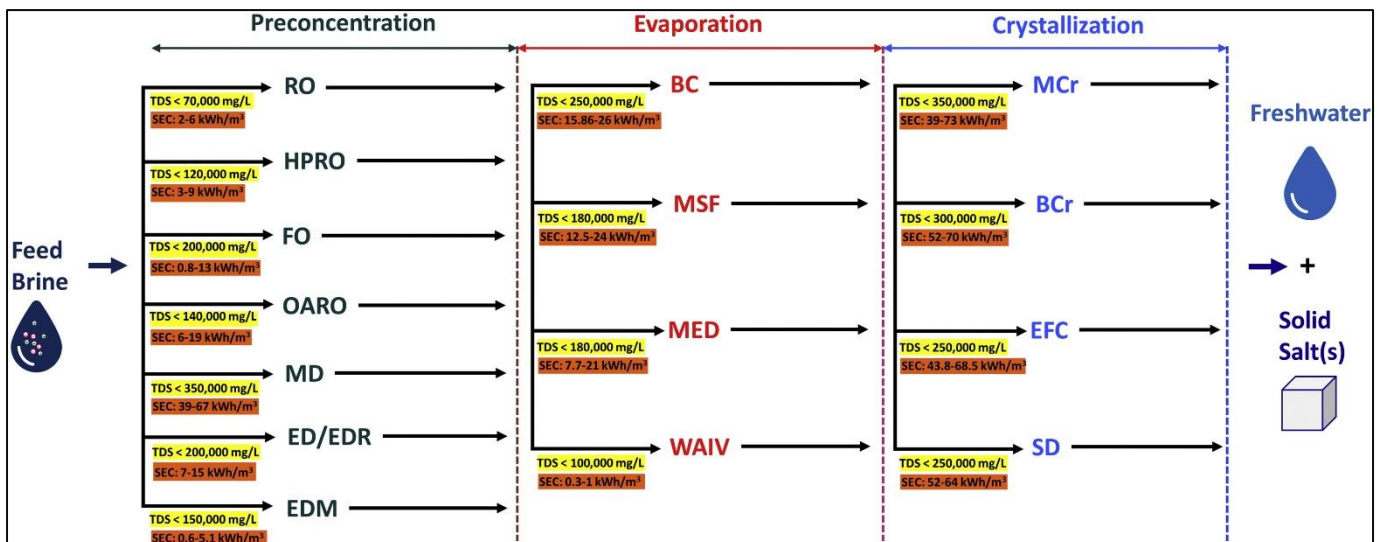
Η τεχνολογία αυτή αποτελεί μία παραλλαγή των λιμνών εξάτμισης, και έχει επιδειχθεί σε πιλοτική κλίμακα για την ελαχιστοποίηση του όγκου της άλμης. Η ενισχυμένη με αιολική ενέργεια εξάτμιση (WAIV) είναι μια διαδικασία που εκμεταλλεύεται τη φυσική δύναμη ξήρανσης του ανέμου για την εξάτμιση άλμης που προέρχεται από αφαλάτωση θαλάσσιου νερού, ή από τη βιομηχανία, στραγγίσματα υγειονομικής ταφής και άλμες παραγωγής ορυκτών καυσίμων. Οι κάθετοι πύργοι χρησιμοποιούν την αιολική ενέργεια για την εξάτμιση των βρεγμένων επιφανειών με άλμη. Συγκεκριμένα, ο πεπιεσμένος αέρας διαχέεται μέσω των σωλήνων διανομής και κινείται κάθετα στην επιφάνεια της άλμης. Συνήθως, η επιφάνεια εξάτμισης αποτελείται από υφασμάτινα δίχτυα ή γεφυράσματα που οργανώνονται σε δίσκους.^[19]



Σχήμα 4.5: Ενισχυμένη με αιολική ενέργεια εξάτμιση άλμης ^[29]

4.3 Συνδυασμός τεχνολογιών επεξεργασίας άλμης

Όπως προαναφέρθηκε, ένα τυπικό σύστημα ZLD, αποτελείται από τα τρία στάδια της προσυγκέντρωσης, της εξάτμισης και της κρυστάλλωσης. Στο στάδιο της προσυγκέντρωσης χρησιμοποιούνται κυρίως τεχνολογίες μεμβρανών, ενώ στα επόμενα στάδια χρησιμοποιούνται κυρίως θερμικές τεχνολογίες. Συνεπώς, ένα τυπικό σύστημα ZLD απαρτίζεται από έναν συνδυασμό των τεχνολογιών που περιεγράφηκαν στις παραγράφους 4.1 και 4.2. Με τις συνδυασμένες μεθόδους επεξεργασίας της άλμης μπορεί να ανακτηθεί σε μεγάλο ποσοστό νερό και να εξαχθούν χρήσιμα υποπροϊόντα. Ένα γενικό διάγραμμα των τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται ανά στάδιο επεξεργασίας της άλμης, λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση των ολικών διαλυμένων στερεών, φαίνεται στο Σχήμα 4.6.

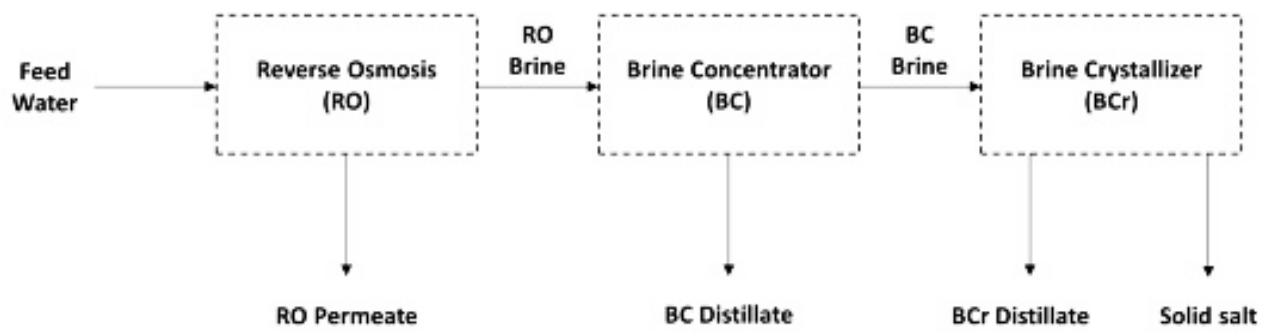


Σχήμα 4.6: Τεχνολογίες επεξεργασίας άλμης σε ένα σύστημα ZLD [19]

Όπως φαίνεται, από τις τεχνολογίες που αναλύθηκαν στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, οι πιο κατάλληλες για το αρχικό στάδιο της προσυγκέντρωσης είναι η Αντίστροφη Ώσμωση/Αντίστροφη Ώσμωση Υψηλής Πίεσης (RO/HPRO), η Φυσική Ώσμωση (FO), η Ηλεκτροδιάλυση/Αντίστροφη Ηλεκτροδιάλυση (ED/EDR), και η Απόσταξη με μεμβράνες (MD). Από αυτές, η RO μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για επεξεργασία άλμης με συγκέντρωση TDS έως 70000 mg/L, ενώ η MD μπορεί να φτάσει μέχρι και 350000 mg/L. Κατάλληλες τεχνολογίες για το στάδιο της εξάτμισης είναι οι συμπυκνωτήρες άλμης (BC) και η ενισχυμένη με αιολική ενέργεια εξάτμιση (WAIV). Τέλος, για το στάδιο της κρυστάλλωσης όπου παράγεται το καθαρό νερό και το άλας, οι πιο συχνά εφαρμοζόμενες τεχνολογίες είναι οι κρυσταλλωτήρες άλμης (BCr), η ευτηκτική κρυστάλλωση (EFC) και οι Ξηραντήρες Ψεκασμού (SD).

Αξίζει να αναφερθεί ότι σχεδόν σε όλες τις εναλλακτικές μεθόδους το πρώτο στάδιο επεξεργασίας της άλμης είναι η προ-επεξεργασία για την απομάκρυνση των αλάτων που δημιουργούν καθαλατώσεις, καθώς η άλμη έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο και χωρίς μέτρα για την αντιμετώπιση της τάσης σχηματισμού καθαλατώσεων, η επεξεργασία της καθίσταται πολύ δύσκολη έως αδύνατη. Οι κύριοι παράγοντες της ρύπανσης είναι τα δισθενή ιόντα (Ca^{2+} , Mg^{2+} και SO_4^{2-}), η οργανική ύλη και το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Κάποιες από τις τεχνολογίες προεπεξεργασίας που εφαρμόζονται είναι η χημική καταβύθιση, η χημική κροκίδωση, η ιοντοανταλλαγή και η νανοδιήθηση.

Ένα πολύ συχνά χρησιμοποιούμενο και απλό σύστημα ZLD αποτελείται από μία διεργασία Αντίστροφης Ώσμωσης για την προσυγκέντρωση της άλμης, έναν συμπυκνωτήρα άλμης και έναν κρυσταλλωτήρα άλμης, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 4.7: Συνδυασμός μεθόδων επεξεργασίας άλμης σε σύστημα ZLD ^[30]

Είναι πάντως μεγάλης σημασίας οι διάφορες μέθοδοι να αξιολογηθούν ως προς την απόδοσή τους και την ενέργεια που καταναλώνουν πριν από την τελική τους επιλογή, καθώς αυξάνουν αρκετά το κόστος συντήρησης και λειτουργίας της μονάδας αφαλάτωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 | ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΑΛΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΜΗ

Καθώς αναπτύσσονται οι τεχνολογίες για την εξόρυξη στοιχείων από άλμη θαλασσινού νερού, το συμπύκνωμα αφαλάτωσης ως πηγή ορυκτών γίνεται πιο βιώσιμο οικονομικά και περιβαλλοντικά. Το K^+ είναι το έκτο πιο άφθονο ιόν στην άλμη, με συγκέντρωση περίπου 700-800 mg/L, συνεπώς η ανάκτηση του από αυτή θα μπορούσε να είναι οικονομικά ελκυστική εάν εφαρμοσθούν κατάλληλες μέθοδοι συμπύκνωσης της άλμης και διαχωρισμού του. Το κάλιο είναι ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία της γης, καθώς συναντάται σε ποσοστό 2.4% κατά μάζα σε αυτή και η κύρια εφαρμογή του είναι ως συστατικό γεωργικών λιπασμάτων. Παρόλα αυτά, τα αποθέματα καλίου στο φλοιό της γης είναι περιορισμένα σε σχέση με αυτά στο θαλασσινό νερό. Για αυτό το λόγο έχουν γίνει έρευνες σχετικά με την ανάκτηση καλίου από το θαλασσινό νερό και από άλμη μονάδων αφαλάτωσης. Αν και πρόκειται για κρίσιμο υλικό για το οποίο έχουν προβλεφθεί ελλείψεις λόγω της εξάντλησης των εύκολα προσβάσιμων κοιτασμάτων, η σχετικά χαμηλή τιμή των αλάτων καλίου σημαίνει ότι δεν έχουν προσελκύσει ακόμα τόση προσοχή όσο άλλα πιθανά προϊόντα από άλμη αφαλάτωσης. ^[31]

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστεί το κάλιο ως ένα στοιχείο που δυνητικά μπορεί να ανακτηθεί από άλμη αφαλάτωσης θαλασσινού νερού. Αρχικά, θα γίνει αναφορά στις εμπορικές εφαρμογές που βρίσκει το κάλιο, και στη συνέχεια θα αναλυθούν συνοπτικά κάποιες μέθοδοι ανάκτησης του τόσο από την άλμη όσο και από ορισμένα μικτά άλατα που παράγονται από αυτή.

5.1 Εφαρμογές του καλίου

Το κάλιο είναι το έβδομο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 2.4% κατά μάζα. Βρίσκεται μόνο με τη μορφή ενώσεων, λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας και της συγγένειας του με άλλα στοιχεία, με τα χλωρίδια και τα θειικά να είναι πιο κοινά, σε επίπεδα άνω του 10% σε πολλά μέταλλα. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε κάλιο βρίσκεται σε εβαποριτικά μέταλλα και πυριτικά άλατα καλίου. Αν και τα πυριτικά περιέχουν μεταξύ 10 και 20% ισοδύναμο K_2O και είναι άφθονα στη Γη, δεν αντιπροσωπεύουν σημαντικούς πόρους καλίου επειδή δεν είναι διαλυτά στο νερό και οι χημικοί τους δεσμοί είναι δύσκολο να σπάσουν, καθιστώντας την εξόρυξη τους αδύνατη. Οι εναποθέσεις εβαποριτή είναι επομένως οι πιο σημαντικές πηγές αλάτων καλίου, επειδή τα άλατα που υπάρχουν σε αυτές τις αποθέσεις είναι διαλυτά στο νερό και μπορούν να εξορυχθούν και να υποστούν επεξεργασία πιο εύκολα. Τα κύρια κοιτάσματα εβαποριτικού καλίου που μπορούν να επισημανθούν, μαζί με τα ισοδύναμα τους σε K_2O , είναι τα εξής: συλβινίτης (KCl , 63% K_2O), καρναλίτης ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 17% K_2O), καϊνίτης ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, 19.3% K_2O), λαγκμπεϊνίτης ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, 22.7% K_2O), πολιαλίτης ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 15.6% K_2O) σχονίτης ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot 4H_2O$, 25.7% K_2O) και συνγκερνίτης ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, 28% K_2O). ^[32]

Τα άλατα καλίου έχουν πολύ μεγάλη ζήτηση παγκοσμίως ως λιπάσματα, μία εφαρμογή που βρίσκουν από την αρχαιότητα. Τα κύρια άλατα που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό είναι το χλωριούχο κάλιο (KCl), το θειικό κάλιο (K_2SO_4) και το νιτρικό κάλιο (KNO_3), με τα δύο τελευταία να είναι πιο ελκυστικά για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Ιδιαίτερα το θειικό κάλιο αποτελεί λίπασμα που περιέχει 50-52% K_2O και 17-18% S και έχει χαμηλό δείκτη αλατότητας, που το καθιστά ανώτερο λίπασμα από το KCl . Παρόλα αυτά, το KCl χρησιμοποιείται εκτενέστερα, λόγω του χαμηλότερου κόστους του, εκτός από ορισμένες περιπτώσεις φυτών που είναι ευαίσθητα στο χλώριο. ^[31, 33] Η συνολική παραγωγή λιπασμάτων με βάση το κάλιο παγκοσμίως ανέρχεται σε πάνω από 30 εκατομμύρια τόνους ανά έτος. Πάνω από το 95% του παραγόμενου καλίου παγκοσμίως χρησιμοποιείται σαν λίπασμα, ενώ το υπόλοιπο βρίσκει βιομηχανικές εφαρμογές. ^[32, 33] Λόγω της αύξησης του πληθυσμού, αναμένεται αύξηση των απαιτήσεων για τροφή και

κατά συνέπεια η αγορά λιπασμάτων αναμένεται να ενισχυθεί ακόμα περισσότερο τα επόμενα χρόνια. Η αγορά των λιπασμάτων με βάση το κάλιο αυξήθηκε από 20.7 δισεκατομμύρια δολάρια το 2016 σε 26.8 δισεκατομμύρια δολάρια το 2022, σημειώνοντας ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 4.47% και αναμένεται να φτάσει τα 48.9 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2032. ^[34, 35] Λόγω της ταχέως αυξανόμενης ζήτησης λιπασμάτων με βασικό συστατικό τις ενώσεις καλίου, είναι σημαντικό να αξιοποιηθούν οι τεράστιες ποσότητες καλίου που περιέχονται στο θαλασσινό νερό, μέσω επεξεργασίας της άλμης αφαλάτωσης.

5.2 Μέθοδοι ανάκτησης καλίου από άλμη

Διάφορες μέθοδοι, όπως η καθίζηση και η εκχύλιση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, ηλεκτροχημικές μέθοδοι και η προσρόφηση σε ροφητές έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση του καλίου. Για παράδειγμα, ο απιονισμός με μπαταρία χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ έχει αποδειχθεί ότι παρέχει 70% απομάκρυνση του K^+ με επιλεκτικότητα 140:1 $\text{K}:\text{Na}$ από συνθετικό θαλασσινό νερό, αλλά αυτή είναι πιθανό να είναι μια πολύ ακριβή και ενεργοβόρα μέθοδος για την παραγωγή KCl . Βρέθηκε ότι μια μεμβράνη πολυαμιδίου που ενσωματώνει ζεόλιθο δίνει επιλεκτικότητα 4:1 $\text{K}:\text{Na}$ και προτάθηκε για συνεχή εξαγωγή καλίου από θαλασσινό νερό, και ο διατομίτης έχει δείξει επιλεκτική προσρόφηση καλίου και έχει προταθεί ως οδός για την παραγωγή λιπάσματος, αλλά αυτές οι διεργασίες είναι επίσης απίθανο να είναι οικονομικά βιώσιμες. Επίσης, έχουν μελετηθεί διεργασίες για τη διαδοχική εξάτμιση αλατούχων διαλυμάτων (bittern) για την ανάκτηση KCl . Το θειικό κάλιο μπορεί να παραχθεί από bittern θαλασσινών αλάτων με επεξεργασία ενός ορυκτού ιζήματος καϊνίτη ($\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4$) που σχηματίζεται μετά την απομάκρυνση του NaCl με θειικό οξύ και εκδοχές αυτής της διαδικασίας έχουν εφαρμοστεί εμπορικά σε υπόγειες άλμες. Μέθοδοι μεγαλύτερης έντασης κεφαλαίου για την παραγωγή K_2SO_4 από θαλασσινό νερό που ερευνήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα περιλαμβάνουν την αφαίρεση θειικού άλατος από μια μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων με διάλυμα KCl και απορρόφηση του K^+ στον κλινοπιτλίτη ακολουθούμενη από έκλυση με θειικό αμμώνιο. Έχει προταθεί μια διαδικασία όπου το θειικό κάλιο αμμώνιο παράγεται από το θαλασσινό νερό με αντίδραση θειικού μαγνησίου (που παράγεται με καθίζηση από παγωμένα bittern), υδατικής αμμωνίας και τρυγικού καλίου. Η βιωσιμότητά του εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα με την οποία το τρυγικό οξύ θα μπορούσε να ανακυκλωθεί στη διαδικασία. Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν πιο αναλυτικά κάποιες διεργασίες ανάκτησης καλίου από άλμη και διάφορα μικτά άλατα που παράγονται από την άλμη. ^[31]

5.2.1 Ανάκτηση KCl μέσω καταβύθισης και εκχύλισης με διαλύτες

Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Μία διεργασία που έχει δοκιμαστεί για την ανάκτηση καλίου περιλαμβάνει την καταβύθιση του ως υπερχλωρικό κάλιο και ακολούθως τη μετατροπή του σε χλωριούχο κάλιο με υγρή ιοντοεναλλαγή με μία τριτοταγή αμίνη στην υδροχλωρική μορφή της. Η διαδικασία δοκιμάστηκε σε άλμη Νεκράς Θάλασσας, που περιείχε 13 g/L KCl . Αρχικά, πραγματοποιήθηκε καταβύθιση του καλίου ως υπερχλωρικό κάλιο έπειτα από ανάμιξη της άλμης με υπερχλωρικό ασβέστιο σε βέλτιστη θερμοκρασία 0°C και μοριακή αναλογία $\text{KCl}/\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ίση με 1.25, που έδωσε απόδοση 80% σε κάλιο. Στη συνέχεια, αφού αυξηθεί η θερμοκρασία για να διαλυθεί το KClO_4 , το διάλυμα έρχεται σε επαφή με έναν διάλυμα τριτοταγούς αμίνης με τη μορφή του υδροχλωριδίου (τριοκτυλαμίνη) σε τολουόλιο ή ξυλόλιο μέσω ενός εναλλάκτη ιόντων με αναμίκτες που λειτουργούν σε αντιρροή. Τα πραγματικά βήματα που συμβαίνουν στους αναμικτήρες είναι: το στερεό KClO_4 διαλύεται στο νερό μέχρι το όριο της διαλυτότητάς του, τα υπερχλωρικά ιόντα μεταφέρονται από την υδατική στην οργανική φάση και αντικαθίστανται από ιόντα χλωρίου, περισσότερο KClO_4 διαλύεται μέχρι το όριο της διαλυτότητάς του στο διάλυμα (που περιέχει και KClO_4 και KCl) με το οποίο βρίσκεται τώρα σε επαφή.

Αυτό συνεχίζεται μέχρι να διαλυθεί όλο το στερεό KClO_4 . Δηλαδή, πραγματοποιείται εναλλαγή ιόντων $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}^-$ για την παραγωγή KCl και επιτεύχθηκε παράγοντας διαχωρισμού ίσος με 130. Τελικά προκύπτουν τρεις εύκολα διαχωρίσιμες φάσεις, μία οργανική φάση που αποτελείται υπερχλωρική ή χλωριούχα τριοκτυλαμίνη σε τολουόλιο, ένα υδατικό διάλυμα KCl με μικρή ποσότητα υπερχλωρικού καλίου και στερεό υπερχλωρικό κάλιο που δεν αντέδρασε. Η υπερχλωρική αμίνη αποσυντίθεται με ασβέστη και το διάλυμα υπερχλωρικού ασβεστίου ανακυκλώνεται στο αρχικό στάδιο καταβύθισης. Το υδατικό διάλυμα KCl μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε στερεό KCl με διάφορες μεθόδους με ή χωρίς την ανάκτηση του νερού. Απλούστερη είναι η ηλιακή εξάτμιση, ενώ άλλες μέθοδοι μπορεί να είναι η εξάτμιση πολλαπλών σταδίων, η θερμοσυμπίεση και η καταβύθιση με κάποιον οργανικό διαλύτη. Με αυτή τη διεργασία μπορεί να ανακτηθεί KCl μέχρι και 99% καθαρότητας.^[36]

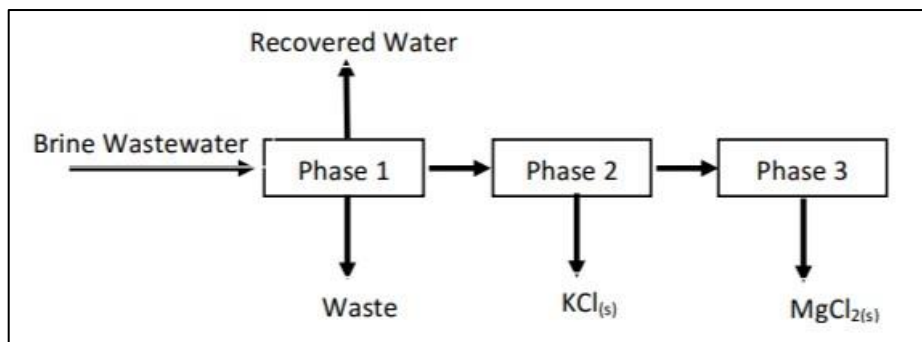
5.2.2 Ανάκτηση καλίου μέσω προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης έχει εφαρμοστεί ευρέως για την ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων, όπως το λίθιο (Li), το κάλιο (K), το ουράνιο (U) και το στρόντιο (Sr) από θαλασσινό νερό, λύματα ή συμπυκνωμένη άλμη που παράγεται από τις μονάδες αφαλάτωσης. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους εξόρυξης στοιχείων από θαλασσινό νερό και από άλμη, η διεργασία της προσρόφησης είναι αρκετά οικονομική και απλή ως προς την εφαρμογή της. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες, όπου χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος για την ανάκτηση του K από το θαλασσινό νερό με τη διαδικασία προσρόφησης και σε αυτές τις μελέτες συντέθηκε ή τροποποιήθηκε ζεόλιθος για καλύτερη πρόσληψη K. Με την επιφανειακή τροποποίηση του ζεόλιθου, η ικανότητα προσρόφησης K αυξήθηκε. Επιπλέον, ο ζεόλιθος που συντέθηκε ως προσροφητικό έδειξε υψηλότερη εκλεκτικότητα στο K. Οι μελέτες για την ανάκτηση K που βασίζονται στην προσρόφηση περιορίζονται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση ζεόλιθου ως προσροφητικού, ενώ άλλοι τύποι προσροφητικών δεν έχουν διερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό. Έτσι, υπάρχει ανάγκη για περισσότερες μελέτες για άλλα πιθανά προσροφητικά για την ανάκτηση K από το θαλασσινό νερό. Σε μία έρευνα που πραγματοποιήθηκε μελετήθηκαν τρεις τύποι προσροφητικών ουσιών, ο φυσικός ζεόλιθος, ζεόλιθος επεξεργασμένος με οξικό αμμώνιο και οζίδιο μαγγανίου. Η μέγιστη προσρόφηση K ήταν μεγαλύτερη για τα προσροφητικά με βάση τον ζεόλιθο (40–42 mg/g) από το οζίδιο μαγγανίου (2.0 mg/g) σε όξινη συνθήκη, ενώ το οζίδιο μαγγανίου έδειξε καλύτερη προσρόφηση K σε ουδέτερες συνθήκες (9.7 mg/g). Με τα δείγματα θαλασσινού νερού, τα προσροφητικά με βάση τον ζεόλιθο έδειξαν υψηλότερη ανάκτηση K (4-14%) από το οζίδιο μαγγανίου (0-8.8%). Οι επαναλαμβανόμενες δοκιμές προσρόφησης έδειξαν ότι ο φυσικός ζεόλιθος θα μπορούσε δυνητικά να επαναχρησιμοποιηθεί έως και τρεις φορές χωρίς σημαντική απώλεια ικανότητας προσρόφησης K, ενώ ο επεξεργασμένος με οξικό αμμώνιο ζεόλιθος έχασε την ικανότητα προσρόφησης K μετά την πρώτη δοκιμή ρόφησης. Συνολικά, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το οζίδιο μαγγανίου μπορεί ενδεχομένως να είναι η εναλλακτική του ζεόλιθου για την ανάκτηση του K υπό ορισμένες συνθήκες, ωστόσο τα προσροφητικά με βάση τον ζεόλιθο είναι γενικά καλύτερα από τα οζίδια μαγγανίου.^[37]

5.2.3 Ανάκτηση KCl από καρναλίτη

Ο καρναλίτης, $\text{KMgCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, είναι ένα μικτό άλας που μπορεί να κρυσταλλωθεί από τη συμπύκνωση της άλμης και μπορεί να αποτελέσει μία πηγή ανάκτησης καλίου με τη μορφή KCl . Κάποιες εφαρμογές για την ανάκτηση KCl από καρναλίτη έχουν να κάνουν με την κρυστάλλωση και το διαχωρισμό με στόχο τη λήψη της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας KCl . Ο διαχωρισμός του MgCl_2 από την άλμη έχει κατοχυρωθεί από τη U.S. Patent 2479001. Στη συγκεκριμένη μέθοδο, χρησιμοποιείται εξάτμιση πολλαπλών σταδίων για την παραγωγή πόσιμου νερού από απόβλητο άλμης και σχηματίζεται καρναλίτης, από τον οποίο παράγεται

KCl και MgCl₂. Αυτή η διαδικασία διαχωρισμού λαμβάνει χώρα σε τρεις διακριτές φάσεις: συμπύκνωση και αφαίρεση ακαθαρσιών που περιέχουν κυρίως NaCl, ανάκτηση KCl και ανάκτηση MgCl₂. Η πρώτη φάση χρησιμοποιεί εξάτμιση πολλαπλών σταδίων για να συμπυκνώσει τα εισερχόμενα άλατα αφαιρώντας το μεγαλύτερο μέρος του νερού τροφοδοσίας, ενώ οι φάσεις δύο και τρία χρησιμοποιούν κυρίως μονάδες κρυστάλλωσης και φιλτραρίσματος για την αφαίρεση κρυστάλλων πρώτα KCl και στη συνέχεια MgCl₂ ως ανακτήσιμα υποπροϊόντα.^[38]

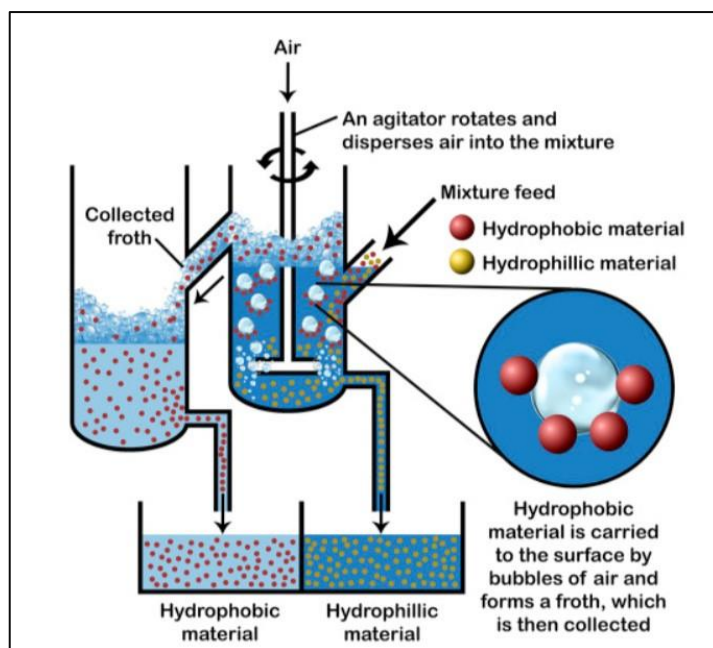


Σχήμα 5.1: Ανάκτηση KCl και MgCl₂ από καρναλίτη που παράγεται από άλμη ^[38]

5.2.4 Ανάκτηση KCl από μίκτο άλας KCl-NaCl με επίπλευση

Η επίπλευση αφρού (froth flotation) είναι μια διαδικασία που διαχωρίζει επιλεκτικά τα υλικά με βάση το εάν απωθούν το νερό (υδρόφοβα) ή έχουν συγγένεια με το νερό (υδρόφιλα). Έτσι, η διαδικασία επίπλευσης αφρού δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την πυκνότητα του υλικού. Εξαρτάται επίσης από την υδρόφοβη φύση του. Για παράδειγμα, η επίπλευση αφρού είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία εξόρυξης. Σε αυτή την τεχνική, τα σωματίδια ενδιαφέροντος διαχωρίζονται φυσικά από μια υγρή φάση ως αποτέλεσμα των διαφορών στην ικανότητα των φυσαλίδων αέρα να προσκολλώνται επιλεκτικά στην επιφάνεια των σωματιδίων, με βάση την υδροφοβικότητά τους. Τα υδρόφοβα σωματίδια με τις φυσαλίδες αέρα συνδεδεμένες μεταφέρονται στην επιφάνεια, σχηματίζοντας έτσι έναν αφρό που μπορεί να αφαιρεθεί, ενώ τα υδρόφιλα υλικά παραμένουν στην υγρή φάση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2.^[39]

Για την ανάκτηση του KCl από άλας που παράγεται από άλμη αφαλάτωσης θαλασσινού νερού, είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός από το NaCl, που αποτελεί το κυριότερο διαλυμένο άλας στην άλμη. Επί του παρόντος, πάνω από το 80% του παγκοσμίου καλίου παράγεται με την εφαρμογή επιλεκτικής επίπλευση KCl (συλβίτη) από NaCl (χαλίτη) και άλλων ορυκτών χρησιμοποιώντας συλλέκτες αμίνης μακράς αλυσίδας που γενικά περιέχουν από 16 έως 22 άτομα άνθρακα στην αλειφατική αλυσίδα. Τα δύο αυτά άλατα είναι διαλυτά στο νερό, συνεπώς η διεργασία της επίπλευσης πραγματοποιείται σε κορεσμένο διάλυμα KCl-NaCl, συγκέντρωσης πολύ υψηλότερης από αυτή της άλμης. Άλλα αντιδραστήρια, συμπεριλαμβανομένων των κατασταλτικών λάσπης, των διασκορπιστικών και των αφροποιητών χρησιμοποιούνται επίσης για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας επίπλευσης αφρού.^[40, 41]



Σχήμα 5.2: Διεργασία επίπλευσης με αφρό^[39]

Οι δυσκολίες διαχωρισμού των αλάτων KCl-NaCl με επίπλευση οφείλονται στη δομική ομοιότητα του χαλίτη και στους συλβίτη που οδηγεί στις ίδιες επιφανειακές ιδιότητες και αντιδραστικότητα αυτών των ορυκτών όταν χρησιμοποιούνται κατιονικά αντιδραστήρια ως συλλέκτες.^[41] Για αυτό το λόγο έχει πραγματοποιηθεί σημαντική έρευνα για την κατανόηση της διαφοράς στη συμπεριφορά επίπλευσης μεταξύ των δομικά παρόμοιων συλβίτη και χαλίτη όταν χρησιμοποιούνται αμίνες μακράς αλυσίδας ως συλλέκτες. Μία θεωρία για την προσρόφηση συλλέκτη στην επίπλευση αλκαλικών αλογονιδίων είναι αυτή που συχνά αναφέρεται ως δομική ή ιοντοανταλλακτική θεωρία, η οποία προτείνει ότι το KCl μπορεί να επιπλέει με αμίνες επειδή τα ιόντα συλλέκτη RNH_3^+ μπορούν να χωρέσουν στις επιφανειακές θέσεις K^+ του πλέγματος KCl. Αντίθετα, τα ιόντα RNH_3^+ δεν μπορούν να χωρέσουν στο πλέγμα του NaCl. Μία άλλη θεωρία, γνωστή ως μοντέλο επιφανειακής φόρτισης, αναφέρει ότι ο μηχανισμός που διέπει την επίπλευση διαλυτών αλάτων είναι η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφάνειας του άλατος και του είδους συλλέκτη. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη θεωρία, το KCl και το NaCl είναι αντίθετα σε επιφανειακό φορτίο, το KCl είναι αρνητικά φορτισμένο και το NaCl είναι θετικά φορτισμένο στην κορεσμένη άλμη τους. Επομένως, ο διαχωρισμός επίπλευσης του KCl από το NaCl μπορεί να επιτευχθεί λόγω της προσρόφησης κατιονικών τασιενεργών όπως ιόντα αμίνης C12–C18 ή θετικά φορτισμένων κολλοειδών συλλεκτών στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια KCl, αλλά όχι στη θετικά φορτισμένη ορυκτή επιφάνεια NaCl. Έτσι, λαμβάνεται μια υδρόφοβη κατάσταση στην επιφάνεια KCl και επιτυγχάνεται διαχωρισμός επίπλευσης από το υδρόφιλο NaCl.^[40]

Μία ακόμα έρευνα σχετικά με το διαχωρισμό NaCl και KCl με επίπλευση έδειξε ότι η χρήση υπερήχων τόσο κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας, όσο και κατά το στάδιο της επίπλευσης συνέβαλε στην αύξηση της ανάκτησης του KCl και συνεπώς της απόδοσης της διεργασίας, καθώς μπορεί να αυξήσει την αντιδραστική ικανότητα του συλλέκτη με τα άλατα. Ωστόσο, πολλοί είναι οι παράγοντες που πρέπει να μελετηθούν για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η σύσταση του άλατος, το είδος και η συγκέντρωση του συλλέκτη και τα στάδια προεπεξεργασίας.^[41]

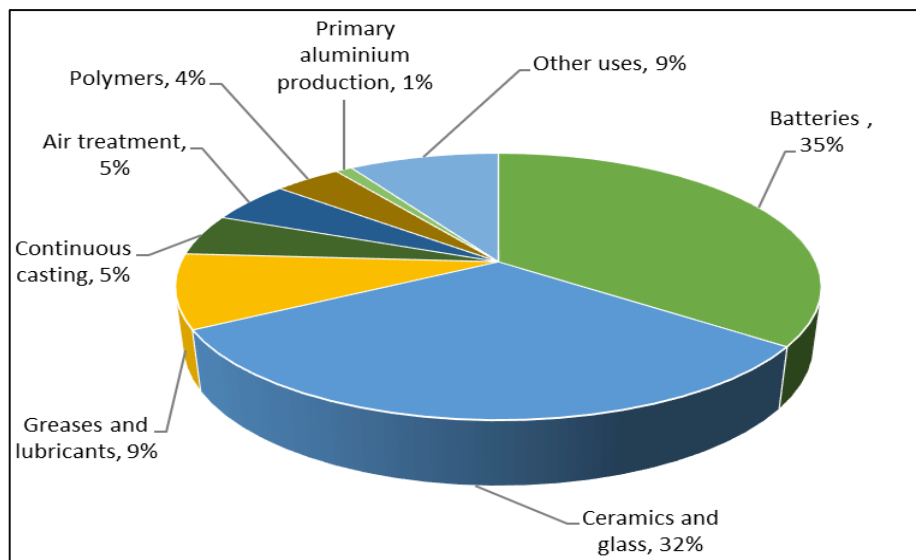
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 | ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΑΛΜΗ

Ανάμεσα στα πολλά στοιχεία που είναι οικονομικά βιώσιμα προς εξαγωγή από την άλμη, το Li παρουσιάζει διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον. Το λίθιο (Li) αποτελεί το 25ο πιο άφθονο μέταλλο στη γη και θεωρείται ένα εξαιρετικά σημαντικό στοιχείο στα ενεργειακά συστήματα. Η μικρή ιοντική ακτίνα του το καθιστά ηλεκτροχημικά ενεργό μέταλλο και ως εκ τούτου ένα σημαντικό δομικό στοιχείο για τις ολοένα και αυξανόμενης ζήτησης μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs).^[42] Με την αύξηση της χρήσης του λιθίου για τον συγκεκριμένο σκοπό, καθώς και διάφορους άλλους τομείς, έχει γίνει επιτακτική η ανάγκη αναζήτησης νέων πηγών λιθίου. Οι ερευνητές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στο θαλασσίνο νερό, το οποίο περιέχει 230 δισεκατομμύρια τόνους λιθίου, όμως λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης του στην άλμη θαλασσινού νερού (~0.17 mg/L) η απευθείας ανάκτηση του από αυτή παρουσιάζει δυσκολίες. Ωστόσο, υποεπιφανειακές και γεωθερμικές άλμες περιέχουν λίθιο σε συγκεντρώσεις έως και 100-1000 ppm, που τις καθιστά μία αρκετά ελκυστική πηγή για την ανάκτηση Li.^[43]

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφέρεται στο λίθιο και την ανάκτηση του από την άλμη ως μία εναλλακτική πηγή. Αρχικά, θα συζητηθεί το εύρος των εφαρμογών του λιθίου, καθώς και η μελλοντική τάση της αγοράς ως προς τη ζήτηση του. Στη συνέχεια, θα γίνει περιγραφή των κυριότερων τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του λιθίου από την άλμη και θα γίνει αναφορά στις δυσκολίες που παρουσιάζει αυτό το εγχείρημα.

6.1 Εφαρμογές λιθίου

Το λίθιο αναφέρεται ως «ενεργειακό κρίσιμο στοιχείο» καθώς αποτελεί το πιο σημαντικό συστατικό των επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Εκτός από τις εφαρμογές που βρίσκει στον ενεργειακό τομέα, το λίθιο χρησιμοποιείται επίσης ευρέως σε πολλούς τομείς όπως τα κράματα, τα κεραμικά και το γυαλί και τα φαρμακευτικά προϊόντα. Ως εκ τούτου, η παγκόσμια ζήτηση για λίθιο αυξάνεται ραγδαία τα τελευταία χρόνια.^[6] Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η ζήτηση του λιθίου για μπαταρίες ιόντων λιθίου σε ηλεκτροκίνητα οχήματα, που εκτιμάται ότι θα φτάσει να καταναλώνει έως 400000 τόνους λιθίου και να έχει αξία 221 δισεκατομμύρια δολάρια έως το 2024. Επί του παρόντος, η συγκεκριμένη εφαρμογή καταναλώνει το 35% της παγκόσμιας παραγωγής Li και αναμένεται να αυξηθεί στο 65% μέχρι το 2025. Η αύξηση αυτή οφείλεται στα μοναδικά χαρακτηριστικά των LIBs, όπως οι υψηλές τάσεις λειτουργίας και ενεργειακές πυκνότητες, οι μεγάλοι κύκλοι ζωής, οι χαμηλοί ρυθμοί εκφόρτισης και φιλικότητα προς το περιβάλλον. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά τις καθιστούν κατάλληλες για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, από κινητά τηλέφωνα μέχρι μεγάλα συστήματα παραγωγής ενέργειας. Άλλοι σημαντικοί τελικοί χρήστες λιθίου είναι τα κεραμικά και το γυαλί, τομείς που χρησιμοποιούν 32%, τα γράσα και τα λιπαντικά που καταναλώνουν 9%, η παραγωγή πολυμερών και η επεξεργασία αέρα που χρησιμοποιούν 5% του παραγόμενου λιθίου.^[7, 42] Τα παραπάνω στοιχεία για τις εφαρμογές του λιθίου συνοψίζονται στο Διάγραμμα 6.1.



Διάγραμμα 6.1: Κατανομή του παραγόμενου λιθίου παγκοσμίως σε διάφορες εφαρμογές^[44]

Το λίθιο και οι ενώσεις του εκτός από τη χρήση τους σε μπαταρίες και συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, αποτελούν ελκυστικές πρώτες ύλες για πολλές βιομηχανίες, όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Το Li χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς με τη μορφή ανθρακικού λιθίου (60%), υδροξειδίου του λιθίου (23%), μεταλλικού λιθίου (5%), χλωριούχου λιθίου (3%) και βουτυλολιθίου (4%). Το ανθρακικό λίθιο χρησιμοποιείται κυρίως σε μπαταρίες, κεραμικά, ειδικό γυαλί και βιομηχανία συνεχούς χύτευσης καλουπιών-εύκαμπτων σκονών. Το υδροξείδιο του λιθίου χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή συνθετικού καουτσούκ, βαφών, λιπαντικών και γράσων που μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες και φορτία. Περίπου το 70% των λιπαντικών γράσων που χρησιμοποιούνται στον κόσμο περιέχουν Li. Βιομηχανικές εφαρμογές ξήρανσης και κλιματισμού ή επεξεργασίας αέρα χρησιμοποιούν Li με τη μορφή χλωριούχου λιθίου λόγω των χαρακτηριστικών υγροσκοπικών ιδιοτήτων του. Επιπρόσθετα, οι ενώσεις Li υψηλού καθαρισμού χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε φαρμακευτικά προϊόντα, βιοϊατρικές εφαρμογές και στη σύνθεση βιταμινών και οργανικών ενώσεων. Επιπλέον, το μεταλλικό Li χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου και για την κατασκευή ισχυρών κραμάτων μαγγανίου και λιθίου χαμηλού βάρους. Ως συνέπεια της αυξανόμενης και επιταχυνόμενης παγκόσμιας ζήτησης για Li για τις παραπάνω εφαρμογές, ο παγκόσμιος ετήσιος ρυθμός κατανάλωσης του λιθίου αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται έως το 2050. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, θα έχουν καταναλωθεί περίπου 5 εκατομμύρια τόνοι Li που αντιστοιχούν στο ένα τρίτο των συνολικών χερσαίων αποθεμάτων του.^[42] Επί του παρόντος, το ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3) και το υδροξείδιο του λιθίου (LiOH) είναι τα δύο κύρια ορυκτά που χρησιμοποιούνται σε εμπορική κλίμακα για την εξαγωγή Li. Κατά το έτος 2020–2021, η ζήτηση για αυτές τις ενώσεις αυξήθηκε σχεδόν κατά 30%, ενώ οι τιμές σημείωσαν εντυπωσιακή αύξηση περίπου 300%. Επομένως, είναι προφανές ότι τόσο η ζήτηση όσο και η τιμή του Li θα συνεχίσει να αυξάνεται τα επόμενα χρόνια και απαιτείται μεγαλύτερη εστίαση για την αποτελεσματική εξαγωγή του λιθίου από τα υπάρχοντα αποθέματα άλμης, ως μία εναλλακτική πηγή ανάκτησης λιθίου.^[43]

6.2 Μέθοδοι ανάκτησης Li από άλμη

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται εντεινόμενη έρευνα που σχετίζεται με το Li γενικά και πιο συγκεκριμένα στην ανάκτηση του από πηγές άλμης. Για τα στοιχεία που υπάρχουν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στην άλμη αλλά έχουν υψηλή αγοραία αξία και κατανάλωση, όπως το Li, υπάρχει έντονη ανάγκη για ανάπτυξη οικονομικών και αποτελεσματικών μεθόδων αύξησης της συγκέντρωσης τους, έτσι ώστε η ανάκτησή τους από την άλμη να μπορεί να είναι βιώσιμη. Οι κλασικές μέθοδοι βασίζονται στην εξάτμιση άλμης σε ανοιχτές λίμνες για μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης στοιχείων και αύξηση της καθαρότητας. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι είναι πολύ χρονοβόρες (η εξάτμιση των λιμνών στο επιθυμητό επίπεδο μπορεί να διαρκέσει έως και 24 μήνες) και επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις καιρικές συνθήκες που εξαρτώνται από την περιοχή και ποικίλουν κατά τη διάρκεια του έτους. Πιο προηγμένες τεχνολογίες που βασίζονται σε καθίζηση, προσρόφηση, εκχύλιση με διαλύτη και μεμβράνες αναπτύχθηκαν σε εργαστηριακή και εμπορική κλίμακα για τη συγκέντρωση άλμης που μπορεί δυνητικά να αυξήσει την οικονομική βιωσιμότητα των ορυκτών εξόρυξη από θαλασσινό νερό και άλλες γεωθερμικές άλμες. Οι τεχνολογίες αυτές εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα αλλά και προκλήσεις και μπορούν να συνεισφέρουν στην προσυγκέντρωση της άλμης και την επακόλουθη ανάκτηση ορυκτών με βάση το Li με οικονομικό και βιώσιμο τρόπο. Οι μέθοδοι που θα εξεταστούν σε αυτό το κεφάλαιο είναι η καταβύθιση, η ιοντοανταλλαγή, η εκχύλιση με διαλύτες, διεργασίες μεμβρανών και ηλεκτροχημικές μέθοδοι. ^[43]

6.2.1 Καταβύθιση

Οι μέθοδοι που βασίζονται στην καταβύθιση είναι σχετικά απλές και εμπορικά συμφέρουσες λόγω του χαμηλού κόστους τους. Τα πρώτα επιτυχημένα πειράματα για την καθίζηση Li ως αργλικό Li από άλμη της Νεκράς Θάλασσας αναφέρθηκαν από αρκετούς ερευνητές που χρησιμοποίησαν χλωριούχο αλουμίνιο υπό βέλτιστες συνθήκες pH και θερμοκρασίας. Αναφέρθηκε επίσης καταβύθιση Li ως ανθρακικό λίθιο σε άλμη με χρήση μίας διαδικασίας καθίζησης πολλαπλών σταδίων. Το κύριο ζήτημα στην καταβύθιση Li είναι η συγκαταβύθιση του Mg και ως εκ τούτου οι ερευνητές έχουν προτείνει διαφορετικές μεθόδους καθίζησης ανάλογα με τη σχετική αναλογία Mg/Li στην άλμη. ^[43]

Στην περίπτωση άλμης με χαμηλή αναλογία Mg/Li (λιγότερο από 6), η «ανθρακική καταβύθιση» είναι συνηθισμένη στην οποία το Mg καταβυθίζεται πρώτα μέσω οξειδίου του ασβεστίου ακολουθούμενο από την καταβύθιση του Li ως ανθρακικό λιθίου που επιτυγχάνεται με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου. Στην περίπτωση υψηλής αναλογίας Mg/Li, που συνήθως συμβαίνει με τους περισσότερους φυσικούς πόρους άλμης, χρησιμοποιούνται μέθοδοι «καταβύθισης αργλικού» και «καταβύθισης Mg» για την ανάκτηση του Li. Στην καθίζηση αργλικού, προστίθεται χλωριούχο αργίλιο μαζί με υδροξείδιο του νατρίου για να παραχθεί υδροξείδιο του αργιλίου το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει επιλεκτικά το Li ως αργλικό λίθιο. Αυτή η μέθοδος, η οποία είναι περιβαλλοντικά πιο βιώσιμη, έχει δείξει εξαιρετική ανάκτηση του Li από άλμη με υψηλές αναλογίες Mg/Li. Η καταβύθιση Mg είναι μια άλλη προσέγγιση για την αντιμετώπιση της υψηλής αναλογίας Mg/Li, καθώς επιτρέπει τη μείωση της αναλογίας Mg/Li για εύκολη ανάκτηση Li. Το οξαλικό αμμώνιο και το ανθρακικό νάτριο βρέθηκαν να είναι αποτελεσματικά στην καθίζηση του 98% του Mg υπό βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης. Το οξαλικό οξύ βρέθηκε επίσης ότι είναι αποτελεσματικό στην καθίζηση περισσότερο από 95% του Mg ως οξαλικό μαγνήσιο σε άλμη με αναλογία Mg/Li έως και 21. ^[42, 43]

Παρά το γεγονός ότι είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους για την ανάκτηση του Li από πηγές άλμης, η καταβύθιση εξακολουθεί να είναι δημοφιλής λόγω της εύκολης κλιμάκωσης και του χαμηλού κόστους της. Ωστόσο, πρέπει να καταβληθούν σημαντικές προσπάθειες για τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και

την εξάλειψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων.^[43]

6.2.2 Ιοντοανταλλαγή και ρόφηση

Μια άλλη συμβατικά χρησιμοποιούμενη διεργασία είναι η ανταλλαγή ιόντων και η ρόφηση που χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες από τις βιομηχανίες. Οι διαδικασίες ρόφησης έχουν πλεονεκτήματα εύκολης λειτουργίας και υψηλής απόδοσης, ωστόσο, οι υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων νατρίου και μαγνησίου που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό εμποδίζουν σημαντικά την παραγωγή του λιθίου. Ως εκ τούτου, η επιλογή των προσροφητικών έχει γίνει το πιο κρίσιμο στοιχείο για τη διαδικασία. Τα προσροφητικά πρέπει να είναι επιλεκτικά προς τα ιόντα λιθίου προκειμένου η μέθοδος να είναι αποτελεσματική ακόμα και για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του, όπως συμβαίνει στις περισσότερες φυσικές άλμες.^[6, 43]

Έχουν μελετηθεί πολλά οργανικά και ανόργανα υλικά ανταλλαγής ιόντων για ανάκτηση λιθίου μετά από εξάτμιση και κρυστάλλωση των NaCl, CaSO₄ και KCl. Πρώιμες μελέτες έδειξαν ότι οι οργανικές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων παρουσίασαν χαμηλή εκλεκτικότητα για τα ιόντα λιθίου. Οι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων καθίστανται αποτελεσματικές για την επιλεκτική εκχύλιση λιθίου μόνο όταν εμποτίζονται με ανόργανους, εκλεκτικούς για το λίθιο ροφητές. Αρκετοί ερευνητές έχουν διερευνήσει τη σύνθεση και την εφαρμογή οργανικών πολυμερών που εκχυλίζουν επιλεκτικά το λίθιο έναντι άλλων μεταλλικών ιόντων. Για παράδειγμα, έχουν αναπτυχθεί πολυμερή που περιέχουν δομές αιθέρων κορώνας για την επιλεκτική προσρόφηση λιθίου έναντι του νατρίου και του καλίου, ακόμα και σε πολύ σύνθετα διαλύματα. Επιπλέον, τα ανόργανα κρυσταλλικά στερεά, συμπεριλαμβανομένων των διαφόρων υδροξειδίων του αργιλίου (Al(OH)₃), των οξειδίων του αργιλίου (AlO_x), των οξειδίων του μαγγανίου (MnO_x) και των οξειδίων του τιτανίου (TiO_x), έχουν αποδειχθεί ότι είναι εκλεκτικοί ροφητές λιθίου. Κάποια από τα προσροφητικά που έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά στην ανάκτηση λιθίου είναι το λ-MnO₂, το MnO₂, στιβάδα Al(OH)₃, το HMnO και το H_{1.6}Mn_{1.6}O₄. Οι κρυσταλλικές μεταλλικές δομές είναι επιλεκτικές για την ρόφηση του λιθίου επειδή έχουν πολυάριθμες θέσεις ανταλλαγής κατιόντων που προστατεύονται μέσα σε μια κρυσταλλική μήτρα που χρησιμεύει ως μοριακό κόσκινο. Το μοριακό κόσκινο επιτρέπει επιλεκτικά σε μικρά ιόντα λιθίου να έχουν πρόσβαση σε εσωτερικές θέσεις ανταλλαγής ιόντων, ενώ τα μεγαλύτερα κατιόντα εξαιρούνται από τις εσωτερικές θέσεις. Το προσροφημένο λίθιο ανακτάται τυπικά με τη χρήση ενός διαλύματος απομάκρυνσης οξέος, όπως το υδροχλωρικό οξύ, και το ροφητικό αναγεννάται ή ανακυκλώνεται για επαναλαμβανόμενη χρήση.^[6, 43, 45]

6.2.3 Εκχύλιση με διαλύτες

Η εκχύλιση με διαλύτες που ονομάζεται επίσης «εκχύλιση υγρού-υγρού», είναι μια άλλη δυνητικά βιώσιμη διαδικασία για την ανάκτηση λιθίου από άλμη λόγω του χαμηλού κόστους και της υψηλής απόδοσης σε προϊόν.^[6, 43] Η εκχύλιση με διαλύτες χρησιμοποιείται συχνά στη βιομηχανία εξόρυξης για την ανάκτηση και τη συγκέντρωση μετάλλων, ιδιαίτερα πολύτιμων ή ημι-πολύτιμων μετάλλων, μεταξύ των οποίων και του λιθίου. Η εκχύλιση με διαλύτη είναι οικονομική για την εξαγωγή μετάλλων από υδατικά διαλύματα λόγω της απλότητας του εξοπλισμού και της λειτουργίας της. Ωστόσο, το κόστος των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι σημαντικό. Οι τυπικές διεργασίες υδρομεταλλουργίας που χρησιμοποιούν εκχύλιση με διαλύτη περιλαμβάνουν τον αρχικό εμπλουτισμό (π.χ. έκπλυση με αμμωνία ή οξύ) που ακολουθείται από εκχύλιση οργανικής φάσης. Έχει αποδειχθεί ότι οι τεχνικές εκχύλισης με

διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό του λιθίου ποσοτικά και επιλεκτικά από υδατικά διαλύματα. Οι τεχνικές εκχύλισης με διαλύτες που διερευνήθηκαν για την εκχύλιση λιθίου από άλμη εμπίπτουν ευρέως σε τρεις δυνητικά επικαλυπτόμενες κατηγορίες: (1) αιθέρες στεφάνης, (2) συστήματα πολλαπλών συστατικών που αποτελούνται από ένα εκχυλιστικό, ένα συνεργιστικό συνεκχυλιστικό και ένα αραιωτικό και (3) ιοντικά υγρά. Τα μέταλλα που εκχυλίζονται σε μια οργανική, μη πολική φάση ανακτώνται τυπικά με τη χρήση ενός υδατικού παράγοντα απογύμνωσης, συνήθως ενός όξινου διαλύματος, όπως το υδροχλωρικό οξύ.^[45]

Ο φωσφορικός τριβουτυλεστέρας (TBP) είναι το πιο δημοφιλές και ευρέως διερευνημένο εκχυλιστικό για την επιλεκτική ανάκτηση του Li με τη διαδικασία εκχύλισης με διαλύτη. Για παράδειγμα, το σύστημα εκχύλισης που αποτελείται από TBP/κηροζίνη και FeCl₃ βρέθηκε ότι είναι κατάλληλο για την ανάκτηση Li από τις πηγές άλμης με υψηλές αναλογίες Mg/Li. Σε αυτό το σύστημα, ο TBP χρησιμεύει ως ουδέτερο εκχυλιστικό οργανοφωσφόρου ενώ η κηροζίνη δρα ως αραιωτικό. Το FeCl₃ βοηθά στη συνεκχύλιση για την ανάκτηση του Li.^[43] Επίσης, έχει αναφερθεί ότι με τη χρήση κυκλοεξανίου και τρι-οκτυλοξυφωσφίνης ως εκχυλιστικών, το λίθιο καταβυθίστηκε επιτυχώς με καθαρότητα άνω του 95%. Μια άλλη έρευνα διεξήχθη χρησιμοποιώντας κηροζίνη ως διαλύτη για την ανάκτηση λιθίου από το θαλασσινό νερό, από την οποία διαπιστώθηκε ότι το 65% των ιόντων λιθίου μπορεί να εκχυλιστεί αποτελεσματικά από το οξείδιο θενούλτριφθοροακετόνης-τρι-οκτυλοφωσφίνης (TTA-TOPO) σε κηροζίνη μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα.^[6]

Τα ιοντικά υγρά με χαμηλή πτητικότητα, χαμηλό σημείο τήξης και υψηλή θερμική σταθερότητα, θεωρούνται ως μια πολλά υποσχόμενη πράσινη εναλλακτική λύση στα συμβατικά αραιωτικά ως μέσο εκχύλισης για την ανάκτηση του Li από διαφορετικά είδη άλμης. Για παράδειγμα, έχει μελετηθεί ένα σύστημα που αποτελείται από το ιοντικό υγρό (μέσο εκχύλισης), το υπερχλωρικό νάτριο (αντιδραστήριο συνεκχύλισης) και το TBP (εκχυλιστικό) για την εξαγωγή του Li από την άλμη αλμυρής λίμνης. Με μια αυξανόμενη αναλογία φάσεων, η απόδοση εκχύλισης Li αυξήθηκε φτάνοντας πάνω από 90%. Σε μια άλλη μελέτη, διαπιστώθηκε ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα του ιοντικού υγρού στο σύστημα εκχύλισης είναι σημαντική για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης εκχύλισης Li από άλμη. Ακόμα, έχει προταθεί ένα σύστημα εκχύλισης αποτελούμενο από ιοντικό υγρό με λειτουργικό υδροξυλικό, δις(τριφθορομεθυλοσουλφονυλ)ιμίδιο 1-υδροξυαιθυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου και έναν ουδέτερο συνδετήρα, οξείδιο τριαλκυλφωσφίνης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση Li από αλκαλική άλμη. Και σε αυτή τη μελέτη διαπιστώθηκε ότι μια βέλτιστη αναλογία του ιοντικού υγρού αποδίδει την υψηλότερη απόδοση εκχύλισης Li.^[43]

6.2.4 Διεργασίες μεμβρανών

Τα τελευταία χρόνια, η ανάκτηση λιθίου από το θαλασσινό νερό έχει αρχίσει να στρέφεται προς τις διεργασίες μεμβράνης με την ταχεία ανάπτυξη των τεχνολογιών μεμβρανών. Η χρήση μεμβρανών με νανοδομή, με μέγεθος πόρων στην περιοχή από υπονανόμετρα έως λίγα νανόμετρα, έχει κερδίσει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάκτηση Li. Αυτή η τεχνολογία είναι πολλά υποσχόμενη λόγω των πλεονεκτημάτων της για καλύτερη ενεργειακή απόδοση, ευκολία στη λειτουργία και συνέχεια της διεργασίας. Αν και πολλές μέθοδοι βασισμένες σε μεμβράνες έχουν εφαρμοσθεί σε εργαστηριακή, πιλοτική καθώς και εμπορική κλίμακα για την εξαγωγή λιθίου από άλμη, η «νανοδιήθηση» (NF) και η «ηλεκτροδιάλυση» (ED) ήταν, με διαφορά, οι επικρατέστερες σε όλες τις κλίμακες λόγω του μέτριου κόστους, του χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος και της υψηλότερης εκλεκτικότητας. Αρκετές μελέτες βασίζονται στη χρήση μεμβρανών NF που διατίθενται στο εμπόριο. Ωστόσο, όπως όλες οι άλλες μέθοδοι ανάκτησης, η υψηλή αναλογία Mg/Li στην άλμη παραμένει μια πρόκληση που περιορίζει την επιλεκτική ανάκτηση του

Li σε σχέση με το Mg. Ο έλεγχος του pH του διαλύματος και η χρήση NF σε συνδυασμό με απόσταξη με μεμβράνες (MD) έχει αποδώσει ελαφρώς υψηλότερη ανάκτηση Li από την άλμη, όπως έχει αναφερθεί από ορισμένους ερευνητές.

Η έρευνα έχει δείξει ότι η χρήση θετικά φορτισμένων μεμβρανών είναι ιδιαίτερα ευεργετική για τους διαχωρισμούς κατιόντων λόγω του φαινομένου αποκλεισμού Donnan. Αυτή η αρχή, επομένως, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αποτελεσματική ανάκτηση του Li από την άλμη. Έχει κατασκευαστεί μια σύνθετη μεμβράνη κοίλων ινών που αποτελείται από ένα θετικά φορτισμένο στρώμα πολυαμιδίου (PA) σε υποστήριξη υπερδιήθησης (UF) με βάση πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Λόγω του φαινομένου Donnan, η μεμβράνη παρείχε πολύ μεγαλύτερη απόρριψη κατιόντων υψηλού σθένους (Mg^{2+}) σε σύγκριση με τα κατιόντα χαμηλού σθένους (Li^+). Κατά συνέπεια, τα τελευταία χρόνια, αρκετές μελέτες επικεντρώθηκαν στην κατασκευή μεμβρανών πολυαμιδίου για την ανάκτηση Li από πηγές πλούσιες σε Mg μέσω NF. Εκτός από τη στερεοχημική παρεμπόδιση, τα ιόντα Mg^{2+} παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη ηλεκτροστατική απώθηση από θετικά φορτισμένες μεμβράνες. Αντίστοιχα, οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες επικεντρώθηκαν στην ενίσχυση του θετικού φορτίου στο στρώμα πολυαμιδίου αγκυρώνοντας φορτισμένα είδη στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ενώ οι μεμβράνες NF που συζητήθηκαν παραπάνω ήταν ως επί το πλείστον θετικά φορτισμένες, μια πρόσφατη έρευνα που διεξήχθη απέδειξε ότι ο διαχωρισμός Li/Mg θα μπορούσε να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας αρνητικά φορτισμένες μεμβράνες. Σε αντίθεση με τις θετικά φορτισμένες μεμβράνες, αυτές οι μεμβράνες εμφάνισαν μεγαλύτερη κατακράτηση προς το Li σε σύγκριση με το Mg λόγω του υψηλότερου επιφανειακού τους φορτίου σε διάλυμα LiCl. Επιπλέον, μία συνδυασμένη διαδικασία απόσταξης - νανοδιήθησης με βάση τη μεμβράνη έχει προταθεί πρόσφατα για την ανάκτηση και τον εμπλουτισμό του Li από τις πηγές του. Η NF μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προκατεργασία πριν από την MD επιτρέποντας έτσι την απομάκρυνση των δισθενών ιόντων (Ca^{2+} , Mg^{2+}) που είναι επιρρεπείς στο σχηματισμό κρυστάλλων στη μεμβράνη απόσταξης.^[43]

Πιο πρόσφατα, η «ηλεκτροδιάλυση (ED)» έχει κερδίσει αυξανόμενη δημοτικότητα για την ανάκτηση του Li από άλμη. Στην ηλεκτροδιάλυση, οι μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων τοποθετούνται εναλλακτικά, ενώ ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε αυτή τη στοίβα μεμβρανών. Ως αποτέλεσμα, τα κατιόντα και τα ανιόντα διέρχονται από την αντίστοιχη μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων και τελικά προς το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο τους. Για την εκλεκτική ανάκτηση Li, έχουν προταθεί και έχουν χρησιμοποιηθεί για την ED μονοσθενείς μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων, οι οποίες διαχωρίζουν μονοσθενή ιόντα από δισθενή ιόντα. Έχει αναφερθεί ανάκτηση Li μεγαλύτερη από 95% από συνθετική άλμη αναλογίας Mg/Li ίσης με 150 ενώ χρησιμοποιούσε μονοσθενή μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων σε ED. Ο λόγος Mg/Li μειώθηκε έως και 30 φορές με 1 ώρα λειτουργίας. Αυτά τα αποτελέσματα ήταν αξιοσημείωτα καθώς προηγουμένως καμία άλλη μελέτη δεν ανέφερε τόσο δραστική μείωση της αναλογίας Mg/Li μέσα σε τόσο σύντομο χρονικό διάστημα. Σε μια άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκε επίσης μια μονοσθενής μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων για την ανάκτηση Li μέσω ED και βρέθηκε ότι ο ρυθμός ανάκτησης Li εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική αναλογία Mg/Li στην άλμη. Η χαμηλότερη αναλογία Mg/Li ευνόησε την ταχύτερη ανάκτηση του Li και αντίστροφα. Η ηλεκτροδιάλυση διπολικής μεμβράνης, η οποία χρησιμοποιεί διπολική μεμβράνη, είναι μια άλλη προτεινόμενη προσέγγιση για την εξαγωγή υδροξειδίου του λιθίου από την άλμη. Αυτή η τεχνολογία προσφέρει υψηλότερη απόδοση ρεύματος και καλό έλεγχο της κατανάλωσης ενέργειας ενώ καθιζάνει υδροξείδιο του λιθίου από διάλυμα ανθρακικού λιθίου. Επιπλέον, η καθαρότητα του ληφθέντος προϊόντος αναφέρθηκε ότι είναι πάνω από 98% που είναι επιθυμητό για τη μεταποίηση διαφόρων προϊόντων με βάση το Li.^[43]

6.2.5 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Τα τελευταία χρόνια έχουν εισαχθεί διάφορες νέες ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάκτησης λιθίου, όπως ο τύπος μπαταρίας, η ηλεκτροχημικά μεταγωγή ιόντων και η ηλεκτροδιάλυση. Οι μελέτες που σχετίζονται με την ηλεκτροδιάλυση έχουν συζητηθεί προηγουμένως στο πλαίσιο τεχνολογιών που βασίζονται σε μεμβράνες, συνεπώς σε αυτή την παράγραφο θα εξεταστούν εν συντομία οι υπόλοιπες μέθοδοι. Σε μια ηλεκτροχημική διαδικασία τύπου μπαταρίας, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια ικανά για εξαγωγή ιόντων για την επιλεκτική δέσμευση του Li από την τροφοδοσία και την απελευθέρωσή του στο διάλυμα ανάκτησης. Τα ηλεκτρόδια που θα αναπτυχθούν θα πρέπει να έχουν υψηλή επιλεκτικότητα προς το Li, υψηλή χωρητικότητα Li μαζί με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και σταθερότητα για μακροχρόνια λειτουργία. Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων με ηλεκτροχημική μεταγωγή είναι μια αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία που συνδυάζει την ηλεκτροχημεία με την ανταλλαγή ιόντων, επιτρέποντας έτσι την ανάκτηση του λιθίου ακόμη και από άλμη χαμηλής συγκέντρωσης. Ένα από τα ηλεκτρόδια σε αυτή τη διαδικασία πρέπει να έχει την ικανότητα να απορροφά γρήγορα και να απελευθερώνει τα επιθυμητά ιόντα από το σύστημα ρυθμίζοντας το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Εκτός από αυτό, ο χωρητικός απιονισμός (CDI) έχει προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον ειδικά σε συνδυασμό με μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων. Η διαδικασία CDI περιλαμβάνει επιλεκτική προσρόφηση ανιόντων και κατιόντων στα πορώδη ηλεκτρόδια με τη βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου. ^[43]

Χρησιμοποιώντας την αρχή λειτουργίας πίσω από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, έχουν προταθεί διάφορες ηλεκτροχημικές μέθοδοι για την επιλεκτική ανάκτηση του Li από την άλμη. Αυτές οι μέθοδοι προσφέρουν υψηλότερο ρυθμό παραγωγής, ελάχιστη απαίτηση χημικών ουσιών για αναγέννηση, χαμηλότερη κατανάλωση νερού και παραγωγή απορριμμάτων μαζί με καλό έλεγχο του ρυθμού παραγωγής. Ο φωσφορικός σίδηρος λιθίου, ο οποίος εισήχθη τη δεκαετία του 1990 ως καθοδικό υλικό για μπαταρίες ιόντων λιθίου, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη δέσμευση του Li από άλμη. Επίσης, η ανάκτηση Li από άλμη υψηλού Mg μέσω ηλεκτροχημικών μεθόδων έχει αντιμετωπιστεί σε ορισμένες πρόσφατες μελέτες. Για παράδειγμα, τα LiMn_2O_4 και $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά ηλεκτροδίων σε μια πρόσφατη μελέτη η οποία αποδείχθηκε αποτελεσματική για άλμη με αναλογία Mg/Li ύψους 147.8. Το σύστημα παρείχε ποσοστό απόρριψης ακαθαρσιών 97% με ανάκτηση Li περίπου 83.3% με σταθερή ικανότητα παρεμβολής Li. Σε μια άλλη πρόσφατη εργασία, επιδείχθηκε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα που βασίζεται στην αναστρέψιμη αντίδραση οξειδοαναγωγής του σιδηρο-/σιδηροκυανιούχου- χρησιμοποιώντας το $\lambda\text{-MnO}_2$ ως προσροφητικό ηλεκτρόδιο. Με αυτό το σύστημα επιτεύχθηκε μια πολύ υψηλή πρόσληψη και εκλεκτικότητα του Li σε σύγκριση με άλλα κατιόντα. Λόγω της υψηλής συγγένειας του $\lambda\text{-MnO}_2$ προς το Li, αυτό το σύστημα πρόσφερε εκπληκτικά υψηλή εκλεκτικότητα 804 και 387, αντίστοιχα για Li σε Mg και Na για πειράματα με άλμη από αλμυρή λίμνη. Οι συμβατικές τεχνολογίες που βασίζονται σε CDI έχουν μελετηθεί εκτενώς σε περιοχές επεξεργασίας νερού και μπορούν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή λιθίου από άλμη. Πρόσφατα, το CDI έχει τροποποιηθεί σε υβριδικό χωρητικό ηλεκτρόδιο προσρόφησης ιόντων λιθίου μαζί με ηλεκτρόδιο πορώδους άνθρακα για τη βελτίωση της επιλεκτικότητας του Li. Η ανάπτυξη επιλεκτικού υλικού λιθίου με εξαιρετική σταθερότητα είναι μια σημαντική πρόκληση σε αυτή την προσέγγιση. ^[43]

6.2.6 Άλλες μέθοδοι

Εκτός από τις παραπάνω ειδικές μεθόδους για την ανάκτηση του λιθίου από την άλμη, ένας συνδυασμός διαφορετικών μεθόδων έχει εξεταστεί από ερευνητές για να επιτευχθεί δυναμικά καλύτερη απόδοση ανάκτησης λιθίου. Από αυτή την άποψη, η τεχνολογία μεμβρανών ήταν πολύ αποτελεσματική και έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες σχετικά με την κατασκευή και την απόδοση πολυμερικών μεμβρανών που

ενσωματώνονται με προσροφητικά και ιοντικά υγρά. Τέτοιες προηγμένες μεμβράνες έχουν κατασκευαστεί και αξιολογηθεί από αρκετούς ερευνητές για την ανάκτηση Li από άλμη. Σε μία έρευνα χρησιμοποιήθηκε εκχύλιση «υγρής-υγρής μεμβράνης» με κατασκευή μιας νανοπορώδους μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων με βάση το PES και τη σουλφονωμένη πολυ(φαινυλαιθεροκετόνη). Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε φωσφορικός τριβουτυλεστέρας (TBP) ως εκχυλιστικό και κηροζίνη ως αραιωτικό. Το σύστημα εμφάνισε αξιόλογη εκχύλιση Li από μια άλμη υψηλής αλατότητας χωρίς καμία διαρροή διαλύτη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης που ήταν ένας από τους περιορισμούς των συστημάτων που βασίζονταν σε μεμβράνες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η μέθοδος προσρόφησης έχει επίσης δείξει καλή συνέργεια με μεθόδους που βασίζονται σε μεμβράνες για αποτελεσματική ανάκτηση Li από διαφορετικά είδη άλμης. Ένα προσροφητικό τύπου μεμβράνης παρασκευάστηκε με ενσωμάτωση σπινελίου $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ σε πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC). Περισσότερο από το 95% του Li ανακτήθηκε από άλμη θαλασσινού νερού από αυτό το προσροφητικό τύπου μεμβράνης μέσα σε 10 ώρες. ^[43]

Εκτός από τα παραπάνω, αρκετές νέες προσεγγίσεις για την ανάκτηση του Li μέσω υβριδικών συστημάτων έχουν αναφερθεί τα τελευταία χρόνια. Αυτές περιλαμβάνουν μεμβράνες αποτυπωμένες με ιόντα (IIM), μεμβράνες κόσκινου ιόντων λιθίου (LISM), κρυστάλλωση με απόσταξη μεμβράνης (MDC) και χωρητικό απιονισμό μεμβράνης (MCDI). Οι IIM έχουν κερδίσει σημαντική προσοχή λόγω της ανώτερης απόδοσής τους σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα προσρόφησης μεμβράνης. Παρασκευάζονται με εμβολιασμό επιθυμητών μορίων αποτυπωμένων με Li στην επιφάνεια της μεμβράνης ενισχύοντας έτσι την εκλεκτικότητα ιόντων με προσρόφηση παράλληλα με το κοσκίνισμα του μεγέθους της μεμβράνης. Οι LISM που συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των κόσκινων ιόντων και των μεμβρανών, εξαλείφουν τις προκλήσεις που σχετίζονται με τα κονιώδη προσροφητικά, ενώ διαθέτουν ισχυρή δυνατότητα για συνεχή λειτουργία. Ο χωρητικός απιονισμός μεμβράνης (MCDI) είναι μια άλλη αναδυόμενη φιλική προς το περιβάλλον και υβριδική προσέγγιση για την ανάκτηση Li, η οποία χρησιμοποιεί μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων σε μια συμβατική χωρητική διαδικασία απιονισμού. Χρησιμοποιώντας μονοσθενείς μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων επιλεκτικών στο Li μεταξύ των ηλεκτροδίων, θα μπορούσε να επιτευχθεί εκλεκτική ανάκτηση ιόντων Li από ένα διάλυμα μικτών ιόντων. Ωστόσο, τα συστήματα ανάκτησης λιθίου που βασίζονται στο MCDI βρίσκονται στο αρχικό τους στάδιο και απαιτούν περαιτέρω εκτενή έρευνα προτού εφαρμοστούν σε μεγαλύτερη κλίμακα. Από την άλλη πλευρά, η κρυστάλλωση με απόσταξη με μεμβράνες (MDC) συνδυάζει την απόσταξη με την κρυστάλλωση για να βελτιώσει τον ρυθμό κρυστάλλωσης και παρέχει ελεγχόμενη πυρήνωση σε σύγκριση με τις συμβατικές διαδικασίες κρυστάλλωσης. Σε αυτή τη διαδικασία, η άλμη αρχικά εμπλουτίζεται με την αφαίρεση του νερού χρησιμοποιώντας απόσταξη με μεμβράνη που ακολουθείται από ανάκτηση λιθίου μέσω κρυστάλλωσης, επιτυγχάνοντας έτσι πιθανώς μια τεχνολογία μηδενικής απόρριψης υγρού. Ωστόσο, η κλιμάκωση του MDC είναι πολύ δύσκολη λόγω της απαίτησης πρόσθετου καθαρισμού για την απομόνωση του Li από υπολειμματικές ακαθαρσίες ή συν-ιόντα στο συμπύκνωμα. ^[43]

6.3 Προκλήσεις για την ανάκτηση Li από άλμη

Επί του παρόντος, οι κυριότερες προκλήσεις που παρουσιάζονται και εμποδίζουν την ευρεία εφαρμογή των παραπάνω τεχνολογιών για την ανάκτηση λιθίου από άλμη είναι οι ακόλουθες.

▪ Βιωσιμότητα

Παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτές τις νέες μεθόδους ανάκτησης Li, μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις είναι η βιωσιμότητα αυτών των μεθόδων μακροπρόθεσμα. Η κύρια ανησυχία που προκύπτει για όλες τις τεχνολογίες ανάκτησης Li σχετίζεται με τη διαχείριση των τεράστιων όγκων εξαντλημένης άλμης που απομένουν μετά την ανάκτηση του Li. Η απόρριψη αυτής της άλμης σε υπόγειους

υδροφορείς και κοντινές αλυκές δεν αποτελεί συμφέρουσα λύση, γιατί αυτή η πρακτική θα άλλαζε δραστικά τη σύνθεση των φυσικών αποθεμάτων άλμης οδηγώντας σε περαιτέρω επιπλοκές των επόμενων κύκλων ανάκτησης. Επιπλέον, οι απειλές που τίθενται για το υδάτινο οικοσύστημα, ειδικά στις λίμνες, λόγω της σημαντικά αλλοιωμένης σύνθεσης της χρησιμοποιημένης άλμης που περιέχει πρόσθετες τοξικές χημικές ουσίες, παραμένει ένα φλέγον ζήτημα. ^[43]

Υπάρχουν επίσης ορισμένες προκλήσεις βιωσιμότητας που είναι πιο ειδικές για κάθε τεχνολογία ανάκτησης Li. Στην τεχνολογία καταβύθισης, για παράδειγμα, απαιτείται μεγάλος όγκος γλυκού νερού ως μέσο έκλουσης και ανάλογα με τη γεωγραφική θέση, η συνεχής παροχή τέτοιων μεγάλων όγκων μπορεί να μην είναι εφικτή μακροπρόθεσμα. Όσον αφορά την εκχύλιση με διαλύτες, τεράστιοι όγκοι οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση δημιουργούν σοβαρές περιβαλλοντικές ανησυχίες. Παρομοίως, αν και οι μέθοδοι που βασίζονται σε μεμβράνες διαθέτουν το πλεονέκτημα της υψηλής απόδοσης σε Li, η υψηλή κατανάλωση ενέργειας την ίδια στιγμή καθιστά τη διαδικασία μη βιώσιμη σε μεγαλύτερη κλίμακα. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τις άλμες με χαμηλή έως μέτρια συγκέντρωση Li, όπως συμβαίνει με τις περισσότερες από τις φυσικές άλμες. Ακόμη και το σύστημα μεμβρανών που βασίζεται σε ηλεκτροδιάλυση αναμένεται να καταναλώνει σημαντικά υψηλότερη ενέργεια για άλμη που περιέχει χαμηλή αναλογία Mg/Li, στο εύρος 1-10. Επομένως, η ενεργειακή βελτιστοποίηση απαιτεί σοβαρή προσοχή για αυτές τις προηγμένες μεθόδους ανάκτησης Li. ^[43]

▪ Κόστος

Όπως όλα τα άλλα συστήματα, το κόστος οποιουδήποτε συστήματος ανάκτησης Li διαιρείται περαιτέρω σε κόστος κεφαλαίου και λειτουργικό κόστος. Γενικά, το κόστος κεφαλαίου όλων των προηγμένων τεχνολογιών ανάκτησης λιθίου είναι σημαντικά υψηλό σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους εξάτμισης λόγω της χρήσης ακριβών υλικών και μηχανημάτων. Αν και η μέθοδος προσρόφησης έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματική όσον αφορά την ανάκτηση και την επιλεκτικότητα της σε Li, ακόμη και για άλμη με χαμηλή συγκέντρωση σε Li, τα περισσότερα από τα προηγμένα προσροφητικά δεν είναι διαθέσιμα στο εμπόριο ενώ η σύνθεσή τους απαιτεί χρόνο και ενέργεια. Επιπλέον, λόγω της ατελούς προσρόφησης και της παρουσίας άλλων στοιχείων σε υψηλή συγκέντρωση, απαιτούνται ακόμα πιο προηγμένα προσροφητικά για να επιτευχθούν τα επιθυμητά επίπεδα καθαρότητας. Η επεκτασιμότητα των μεθόδων που βασίζονται σε μεμβράνες είναι επίσης περιορισμένη λόγω του υψηλού κόστους εξοπλισμού. Οι μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων καθώς και ο πολύπλοκος σχεδιασμός των συστημάτων ED απαιτούν σημαντική αρχική επένδυση η οποία συνήθως είναι πολύ υψηλή συγκριτικά με την τρέχουσα ζήτηση και την τιμή των προϊόντων Li. Επιπλέον, η κλιμάκωση της μεμβράνης, η οποία οδηγεί σε συνεχή μείωση της ροής, είναι ένα γενικό και μείζον ζήτημα σε όλα τα συστήματα ανάκτησης λιθίου που βασίζονται στη μεμβράνη που συνεπάγονται σημαντικό λειτουργικό κόστος κατά τη διάρκεια ζωής της διαδικασίας. Η προεπεξεργασία της άλμης, η οποία απαιτείται για την απομάκρυνση των σωματιδιακών ακαθαρσιών πριν τη χρήση της ως τροφοδοσία, προσθέτει επίσης στο λειτουργικό κόστος που μπορεί να είναι σημαντικό ανάλογα με την πηγή άλμης. Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών μεθόδων, η χαμηλή πρόσληψη Li από τα ενεργά υλικά ηλεκτροδίων αυξάνει δραστικά το κόστος υλικού περιορίζοντας την κλίμακα αυτής της τεχνολογίας για ανάκτηση Li.

Μια λεπτομερής τεχνοοικονομική ανάλυση κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι περισσότερες σύγχρονες μέθοδοι ανάκτησης Li είναι επί του παρόντος οικονομικά αδύνατες για εφαρμογή μεγάλης κλίμακας. Το λειτουργικό κόστος των σύγχρονων μεθόδων ανάκτησης Li έχει εκτιμηθεί ότι είναι σημαντικά υψηλότερο από τις συμβατικές τεχνικές εξάτμισης, ειδικά όταν πρόκειται για άλμη θαλασσινού νερού λόγω της χαμηλής του συγκέντρωσης Li. Το κόστος παραγωγής του Li από το θαλασσινό νερό εκτιμάται ότι είναι 80 δολάρια ανά κιλό προϊόντος, σε σύγκριση με μόνο 2 δολάρια όταν χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία η άλμη

από αλμυρές λίμνες. Η νανοδιήθηση έχει δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα από σχεδόν 5 έως 7 δολάρια, τα οποία είναι ακόμα σημαντικά υψηλά. Στην περίπτωση του MDC επιτεύχθηκε πολύ χαμηλότερο λειτουργικό κόστος 2.18 δολαρίων. Ωστόσο, το υψηλό κόστος κεφαλαίου και το μακροπρόθεσμο λειτουργικό κόστος παραμένουν ως εμπόδια. Το καλύτερο αποτέλεσμα μέχρι στιγμής επιτεύχθηκε στην περίπτωση της επιλεκτικής ηλεκτροδιάλυσης, δηλαδή 1.3 δολάρια. Ωστόσο, η επένδυση κεφαλαίου και τα βήματα προεπεξεργασίας αναμένεται να αυξήσουν αυτή την αξία κατά πολλές φορές.

[43]

▪ Τεχνολογία

Έχουν δοκιμαστεί πολλές σύγχρονες τεχνολογίες για την ανάκτηση του λιθίου από αλμυρές λίμνες και γεωθερμικές άλμες σε πιλοτική αλλά και εμπορική κλίμακα. Οι τεχνολογίες αυτές είναι πρακτικές λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του Li σε αυτού του είδους τις άλμες. Ωστόσο, όσον αφορά την ανάκτηση λιθίου από άλμη θαλασσινού νερού, όπου περιέχονται τα περισσότερα από τα παγκόσμια αποθέματα λιθίου, η τεχνολογική ετοιμότητα αυτών των μεθόδων είναι χαμηλή, εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης του λιθίου στην άλμη θαλασσινού νερού που τις καθιστά δαπανηρές και ενεργοβόρες. Συνεπώς, η μελέτη ανάκτησης λιθίου από άλμη θαλασσινού νερού έχει περιοριστεί κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα. Μία λύση που εξετάζεται για τον περιορισμό της ενεργειακής κατανάλωσης, είναι η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή, για την βιώσιμη εφαρμογή των τεχνολογιών που αναλύθηκαν.^[43]

Επίσης, υπάρχουν ορισμένες πτυχές ειδικά για κάθε τεχνολογία ανάκτησης από την άλμη που χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή προτού μπορέσει να πραγματοποιηθεί η εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα. Όσον αφορά την προσρόφηση, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα και η αναγέννηση των προσροφητικών παραμένουν μια πρακτική πρόκληση, ειδικά όταν η συγκέντρωση άλλων κατιόντων είναι σημαντικά υψηλή. Οι μέθοδοι εκχύλισης με διαλύτες αντιμετωπίζουν το ζήτημα του μεγάλου περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Συστήματα που βασίζονται σε μικτό κατακάθισμα και φυγόκεντρο έχουν προταθεί για τη μείωση του συνολικού αποτυπώματος, αλλά υφίστανται σοβαρή διάβρωση και απαιτούν μεγαλύτερο χρόνο για να επιτευχθεί ισορροπία. Τα συστήματα μεμβρανών και τα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στην αλατότητα της τροφοδοσίας, ειδικά όσον αφορά την κατανάλωση ενέργειας και, ως εκ τούτου, πρέπει να σχεδιαστούν πιο γενικευμένα συστήματα που μπορούν να λάβουν υπόψη αυτή τη μεταβλητότητα.^[43]

Από την εκτεταμένη έρευνα μέχρι στιγμής, είναι προφανές ότι η χαμηλή συγκέντρωση Li στην άλμη θαλασσινού νερού είναι το κύριο εμπόδιο για την ευρεία εφαρμογή των νέων τεχνολογιών. Ωστόσο, η άλμη από αντίστροφη ώσμωση θαλασσινού νερού, η οποία είναι αρκετές φορές πιο συγκεντρωμένη σε Li, είναι μία ελκυστική εναλλακτική για την ανάκτηση Li με υψηλή απόδοση μέσω της χρήσης νέων τεχνολογιών. Κατά μέσο όρο, η ημερήσια παγκόσμια παραγωγή άλμης RO θαλασσινού νερού είναι σχεδόν 141 εκατομμύρια m³ που απορρίπτεται πίσω στους ωκεανούς ως απόβλητο. Η άλμη RO θαλασσινού νερού μπορεί να περιέχει έως και 0.3 mg/L Li που συνεπάγεται ότι περίπου 42 τόνοι Li απορρίπτονται πίσω στους ωκεανούς σε καθημερινή βάση. Για αυτό το λόγο, απαιτείται επείγοντως εφαρμογή σύγχρονων τεχνολογιών για την αποτελεσματική ανάκτηση του Li και άλλων χρήσιμων ορυκτών από την άλμη RO θαλασσινού νερού. Ωστόσο, είναι αξιοσημείωτο ότι η άλμη RO θαλασσινού νερού περιέχει ταυτόχρονα πολλά άλλα ανεπιθύμητα ορυκτά, γεγονός που θέτει πρόσθετες προκλήσεις για την επιλεκτική ανάκτηση λιθίου. Για να αντιμετωπιστεί αυτό, οι τρέχουσες τεχνολογίες αφαλάτωσης του νερού χρειάζεται να τροποποιηθούν, εστιάζοντας κυρίως στις μεθόδους προεπεξεργασίας, με στόχο την ανάκτηση γλυκού νερού και λιθίου ως κύρια προϊόντα από τις διεργασίες αφαλάτωσης.^[43]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις που διεξήχθησαν στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, της σχολής Χημικών Μηχανικών. Τα δείγματα άλμης που χρησιμοποιήθηκαν συλλέχθηκαν από την έξοδο μονάδας αφαλάτωσης RO στο Σούνιο. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα παρουσιαστεί με σαφήνεια ο σκοπός της εργαστηριακής ανάλυσης, θα γίνει περιγραφή των αναλυτικών μεθόδων και τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων και τέλος θα ακολουθήσει η λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.

7.1 Σκοπός

Σκοπός της συγκεκριμένης εργαστηριακής ανάλυσης είναι η μελέτη της δυνατότητας ανάκτησης καλίου από άλμη που προέρχεται από την αφαλάτωση θαλασσινού νερού. Πιο συγκεκριμένα, θα δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην ανάκτηση KCl και πώς μπορεί η συγκεκριμένη ένωση να διαχωρισθεί από το NaCl, που επίσης περιέχεται στην άλμη, με τη μέθοδο της επίπλευσης (flotation). Για το σκοπό αυτό επιδιώκεται πρώτα η πλήρης απομάκρυνση των ιόντων Mg^{2+} και Ca^{2+} από τα δείγματα άλμης σε δύο στάδια, έπειτα από χημική αντίδραση καταβύθισης. Θα μελετηθεί ακόμα, πώς δύο συγκεκριμένες παράμετροι (μάζα αντιδραστηρίου και χρόνος αντίδρασης) επηρεάζουν την απόδοση της απομάκρυνσης των συγκεκριμένων ιόντων και θα γίνει μοντελοποίηση της σχέσης αυτών των δύο παραμέτρων με το ποσοστό απομάκρυνσης του κάθε ιόντος από δείγματα άλμης. Τέλος, θα μελετηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την επίπλευση ως προς την εκλεκτικότητα σε KCl και την ανακτώμενη ποσότητα στερεού.

7.2 Αναλυτικές μέθοδοι και τεχνικές

Στην συγκεκριμένη εργαστηριακή ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν ορισμένες μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, οι οποίες θα παρουσιαστούν σε αυτή την παράγραφο. Συγκεκριμένα, για την μέτρηση της συγκέντρωσης των διαφόρων ιόντων που περιέχονται στην άλμη χρησιμοποιήθηκε το φωτόμετρο και η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS), ενώ για τον ποιοτικό προσδιορισμό των στερεών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

7.2.1 Το φωτόμετρο

Στην αναλυτική χημεία, η φωτομετρία συνδέεται κυρίως με τις μετρήσεις της απορρόφησης για τον ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων προς ανάλυση, χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα όργανα που ονομάζονται «φωτόμετρα». Στην παρούσα ανάλυση, το φωτόμετρο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των κύριων ανιόντων που περιέχονται στην άλμη, δηλαδή των Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} . Ακολουθεί η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση σε κάθε ανιόν ξεχωριστά.

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

Αρχή μεθόδου

Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των χλωριόντων με θειοκυανιούχο υδράργυρο ($Hg(SCN)_2$) 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 HNO₃ ή NH₄OH. 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 αντιδραστηρίου Cl-1 και γίνεται ανάμιξη.
3. Προστίθεται 0.5 mL αντιδραστηρίου Cl-2 και γίνεται ανάμιξη.
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 αντιδραστηρίου Cl-1 και γίνεται ανάμιξη.
3. Προστίθεται 0.5 mL αντιδραστηρίου Cl-2 και γίνεται ανάμιξη.
4. Αναμένεται 1 λεπτό και φωτομετρείται στην κυψελίδα των 10 mm.

2. Μέτρηση θειικών ιόντων SO₄²⁻ με Spectroquant Sulfate Test kit της Merck

Αρχή μεθόδου

Τα θειικά ιόντα αντιδρούν με τα ιόντα βαρίου να σχηματίζουν το ελαφρώς διαλυτό θειικό βάριο. Η προκύπτουσα θολότητα μετριέται στο φωτόμετρο (θολωσιμετρική 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 SO4-1K και αναμειγνύεται το διάλυμα.
3. Ο χρόνος αναμονής, για την μέτρηση αμέσως μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου SO4-1K πρέπει να είναι ακριβώς 2 min.

3. Μέτρηση νιτρικών ιόντων NO₃⁻ με Spectroquant Nitrate Test in Seawater Kit

Αρχή μεθόδου

Σε φωσφορικό και θειικό διάλυμα τα νιτρικά ιόντα αντιδρούν με 2,6-dimethylphenol (DMP) για να σχηματίσουν 4-nitro-2,6-dimethylphenol το οποίο προσδιορίζεται φωτομετρικά. Σε παρουσία χλωριόντων τα νιτρικά ιόντα αντιδρούν με resorcinol σε ισχυρό θειικό διάλυμα και σχηματίζουν το ερυθρό-βιολη indorphenol χρώμα το όπιο προσδιορίζεται φωτομετρικά.

Διαδικασία

Η ανάλυση πραγματοποιείται αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Πρώτα ελέγχεται η τιμή των χλωριόντων και COD. Για τιμές χλωριόντων > 1000 mg/l ή COD > 500 mg/l τα δείγματα πρέπει να αραιώνονται με απιονισμένο νερό. Το pH του δείγματος πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1-3. Η διόρθωση του pH γίνεται με θειικό οξύ. 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 στην περιοχή μέτρησης τιμών της μεθόδου.

Ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Σε ένα καθαρό φιαλίδιο προστίθενται 5.0 mL αντιδραστηρίου NO₃-1
2. Προστίθεται 1.0 mL κατάλληλα αραιωμένου δείγματος, χωρίς να αναμιγνύεται.
3. Προστίθεται 1.5 mL αντιδραστηρίου NO₃-2, χωρίς να αναμιγνύεται. Αναμονή 15 λεπτά.
4. Στη συνέχεια προστίθενται δύο δόσεις από το αντιδραστήριο NO₃-3, τοποθετείται πώμα και αναμιγνύεται. Αναμονή για 60 λεπτά.
5. Γεμίζουμε την κυψελίδα μέτρησης με το υγρό και γίνεται μέτρηση στο φωτόμετρο NOVA 60.

4. Μέτρηση ορθο-φωσφορικών ιόντων με Spectroquant Phosphorus Tests της Merck

Αρχή μεθόδου

Σε διάλυμα θειικών τα ορθοφωσφορικά ιόντα αντιδρούν με μολυβδαινικά ιόντα να σχηματίσουν μολυβδαινοφωσφορικό οξύ. Το σκορβικό οξύ ανάγει αυτό το οξύ σε phosphomolybdenum μπλε (PMB) που προσδιορίζεται φωτομετρικά.

Διαδικασία

Το δείγμα διηθείται απευθείας από μεμβράνη 0.45 μm. Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε το τελικό δείγμα να είναι μέσα στην περιοχή μέτρησης τιμών της μεθόδου.

Ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Σε ένα καθαρό φιαλίδιο προστίθενται 5.0 mL από το διηθημένο δείγμα.
2. Προστίθενται 5 σταγόνες από το αντιδραστήριο PO₄ -1, τοποθετείται πώμα και γίνεται ανάμιξη.
3. Προστίθεται 1 δόση αντιδραστηρίου PO₄ -2, τοποθετείται πώμα και γίνεται ανάμιξη. Αναμονή 5 λεπτά.
4. Γεμίζουμε την κυψελίδα μέτρησης με το υγρό και γίνεται μέτρηση στο φωτόμετρο NOVA 60.

7.2.2 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση σε προεπιλεγμένο pH

Για τη μέτρηση των διττανθρακικών ιόντων HCO_3^- ακολουθήθηκε η διαδικασία της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης σε προεπιλεγμένο pH. Η διαδικασία είναι η ακόλουθη:

Προετοιμάζεται το δείγμα και η διάταξη της τιτλοδότησης. Τιτλοδοτούνται σε θερμοκρασία δωματίου 100 ml δείγματος με κατάλληλα βαθμονομημένο πεχάμετρο, με χρήση προχοΐδας και διαλύματος H_2SO_4 0.05M (0.1 N). Η τιτλοδότηση τερματίζεται όταν το pH κυμαίνεται από 4.3 έως 4.7, και καταγράφεται ο όγκος και το ακριβές pH.

Η συγκέντρωση των HCO_3^- υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



$$[\text{HCO}_3^-], \text{ mg/L} = (C \times A) / V_{\text{sample}} \times M(\text{HCO}_3^-) \times 1000$$

όπου:

C = Συγκέντρωση του οξέος που χρησιμοποιείται

A = ml τυπικού οξέος που χρησιμοποιείται

V_{sample} = mL δείγματος που χρησιμοποιείται

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

7.2.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των κύριων κατιόντων στα δείγματα άλης πραγματοποιήθηκε με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS). Συγκεκριμένα, μετρήθηκε η συγκέντρωση των ιόντων των μετάλλων: K, Na, Mg, Ca.

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:

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

όπου:

A = απορρόφηση

I = η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά στο νέφος

I_0 = 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.

Ένα όργανο ατομικής απορρόφησης εκτελεί την εξής λειτουργία: Ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους για κάθε προσδιοριζόμενο στοιχείο εκπέμπεται από κατάλληλη πηγή και διέρχεται από ατομικό νέφος, όπου τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου την απορροφούν. Στη συνέχεια, αφού επιλεγεί με ένα μονοχρωμάτορα το χαρακτηριστικό για το στοιχείο μήκος κύματος μέσα από το φασματικό εύρος που εκπέμπεται από την ατομοποίηση, οδηγείται στον ανιχνευτή, μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ενισχύεται και τέλος καταγράφεται από κατάλληλο όργανο.

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

Οι ποσότητες από το κάθε μέταλλο για την παρασκευή του προτύπου διαλύματος φαίνονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1: Καθορισμένες ποσότητες μετάλλων για παρασκευή προτύπου διαλύματος

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

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 ποιές αραιώσεις είναι κατάλληλες για ανάλυση. Κάθε δείγμα αναλύεται δύο φορές.

Υπολογισμοί-παρουσίαση αποτελεσμάτων

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

$$C_{\text{μεταλ.}} = C_{\text{AAS}} \cdot \chi_{\text{αραιώσης}}$$

Όπου:

$C_{\text{μεταλ.}}$ = συγκέντρωση μετάλλου στο δείγμα (σε ppm)

C_{AAS} = συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα αραιώσης (σε ppm)

$\chi_{\text{αραιώσης}}$ = συντελεστής αραιώσης

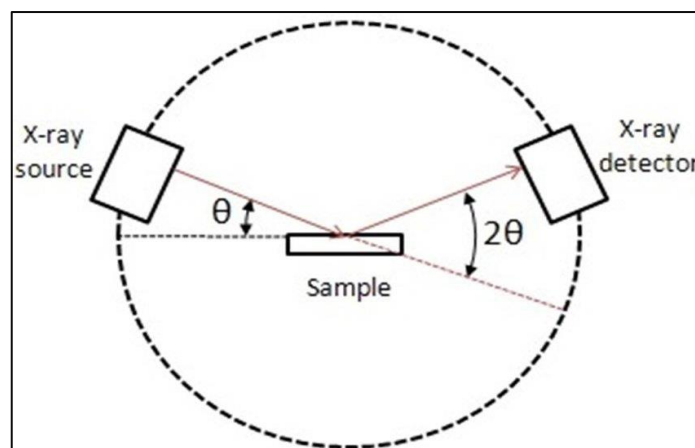
7.2.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική που παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφική δομή, τη χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες ενός υλικού. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του εξεταζόμενου δείγματος και έπειτα στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta, \text{ όπου } n=1,2,3\dots \text{ η τάξη περίθλασης}$$

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος και παράγονται όταν επιβραδύνονται ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια με επαρκή ενέργεια. Στην XRD, οι παραγόμενες ακτίνες X ευθυγραμμίζονται και κατευθύνονται στο δείγμα, όπου αλληλεπιδρούν με αυτό και παράγεται μια διαθλασμένη ακτίνα, η οποία στη συνέχεια ανιχνεύεται, επεξεργάζεται και μετράται. Η ένταση των περιθλασμένων ακτίνων που διασκορπίζονται σε διαφορετικές γωνίες υλικού σχεδιάζονται για να εμφανίσουν ένα σχέδιο περίθλασης. Κάθε φάση του υλικού παράγει ένα μοναδικό μοτίβο περίθλασης λόγω της ειδικής χημείας και της ατομικής διάταξης του υλικού. Το σχέδιο περίθλασης είναι ένα απλό άθροισμα μοτίβων περίθλασης κάθε φάσης. ^[46]

Για την ποιοτική ανάλυση φάσης του προτύπου περίθλασης του χαρακτηρισμού XRD γίνεται σύγκριση με τις τυπικές κρυσταλλογραφικές βάσεις δεδομένων, όπως το Διεθνές Κέντρο Δεδομένων Περίθλασης, για να διευκολυνθεί η αναγνώριση φάσης ενός υλικού σε μια μεγάλη ποικιλία κρυσταλλικών δειγμάτων. Οι κορυφές του σχεδίου XRD παίζουν ζωτικό ρόλο στην αναγνώριση των φάσεων καθώς και στις ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Σε αυτή την περίπτωση, το πλάτος της κορυφής θα αποκαλύπτει το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος ενός νανοσωματιδίου όπου οι αιχμηρές κορυφές υποδεικνύουν μεγάλο μέγεθος κρυστάλλων, ενώ οι ευρείες κορυφές υποδεικνύουν μικρότερους κρυστάλλους. Η ένταση της περιθλασμένης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ , είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης, συνεπώς με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει και ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης με τη συγκεκριμένη μέθοδο. ^[46]



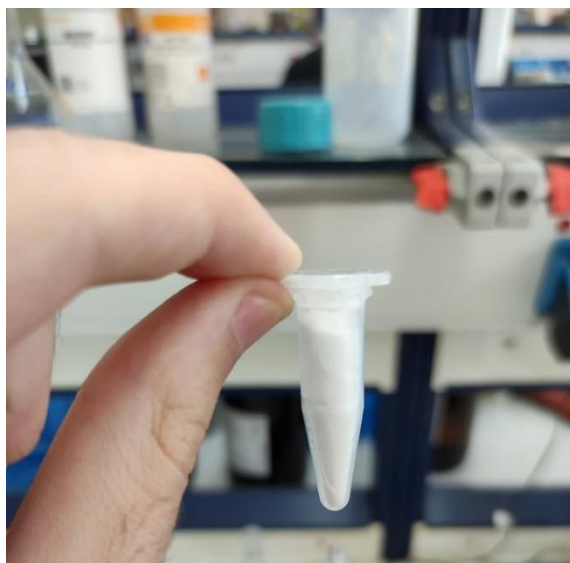
Σχήμα 7.1: Απλουστευμένη αναπαράσταση λειτουργίας XRD^[47]

7.3 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για την επεξεργασία των δειγμάτων άλμης μέχρι την τελική ανάκτηση KCl πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο, επιδιώχθηκε η πλήρης αφαίρεση του Mg από τα δείγματα. Στο δεύτερο στάδιο γίνεται επεξεργασία των δειγμάτων από τα οποία έχει αφαιρεθεί το Mg με στόχο την απομάκρυνση του Ca. Στη συνέχεια, τα δείγματα οδηγούνται σε φούρνο για συμπύκνωση μέχρι ξηρού, ώστε να προκύψει ένα μικτό άλας, πλούσιο σε NaCl, που περιέχει και το KCl. Στο τρίτο στάδιο, εφαρμόζεται η τεχνική της επίπλευσης για τον διαχωρισμό του KCl από το NaCl. Πριν από τα στάδια που αναφέρθηκαν, έχει προηγηθεί χαρακτηρισμός της άλμης, δηλαδή μέτρηση της συγκέντρωσης των κύριων ανιόντων και κατιόντων που περιέχονται σε αυτή, με τη χρήση φωτόμετρου και ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν στο επόμενο κεφάλαιο. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των σταδίων που έλαβαν χώρα στην παρούσα εργαστηριακή δοκιμή.

7.3.1 Απομάκρυνση Mg

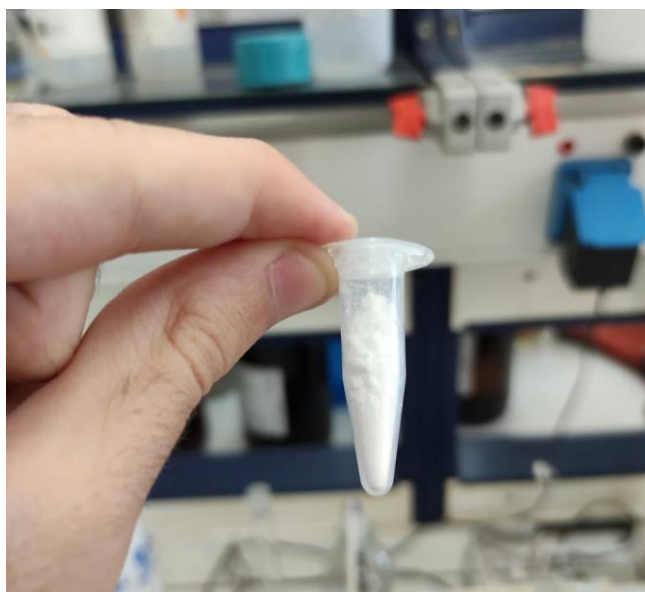
Για την μελέτη της απομάκρυνσης Mg από την άλμη, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα άλμης 200 mL, για την οποία έχει προηγηθεί χαρακτηρισμός. Πραγματοποιήθηκε χημική καταβύθιση του Mg με χρήση στερεού υδροξειδίου του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Αρχικά, σε κάθε δείγμα γίνεται διήθηση προκειμένου να απομακρυνθούν ακαθαρσίες από στερεά που περιέχονται στην άλμη. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται αντίδραση με $\text{Ca}(\text{OH})_2$, υπό μαγνητική ανάδευση. Μελετήθηκαν, διαφορετικές ποσότητες αντιδραστηρίου και χρόνου αντίδρασης που θα παρουσιαστούν στο επόμενο κεφάλαιο. Από την αντίδραση, παράγεται στερεό $\text{Mg}(\text{OH})_2$ το οποίο διαχωρίζεται με φυγοκέντριση (10 min, 3500 rpm) και στη συνέχεια διήθηση για τη συλλογή των υγρών δειγμάτων. Τα υγρά δείγματα άλμης αναλύονται με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, αφού αραιωθούν με διάλυμα νιτρικού οξέος 1.5%, προκειμένου να μετρηθεί η τελική συγκέντρωση Mg^{2+} και να υπολογισθεί το ποσοστό (%) της απομάκρυνσής του. Το στερεό εκπλένεται με απιονισμένο νερό και ακολουθεί φυγοκέντριση. Έπειτα, συλλέγεται σε κάψα και οδηγείται σε φούρνο που λειτουργεί σε θερμοκρασία 105 °C ώστε να απομακρυνθεί όλη η υγρασία. Τελικά, το ξηρό στερεό αφού ζυγιστεί μετατρέπεται σε μορφή σκόνης με γουδί και οδηγείται για ανάλυση XRD ώστε να εκτιμηθεί η ποιοτική σύστασή του. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε για 12 δείγματα άλμης.



Εικόνα 7.1: Στερεό $\text{Mg}(\text{OH})_2$ σε μορφή σκόνης

7.3.2 Απομάκρυνση Ca

Στη συνέχεια, κάθε δείγμα άλμης από το οποίο έχει αφαιρεθεί το Mg, οδηγείται για αντίδραση υπό ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, με στερεό ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3). Μετά, το πέρας της αντίδρασης, έχει παραχθεί νέο στερεό, το CaCO_3 , το οποίο διαχωρίζεται με φυγοκέντριση (10 min, 3500 rpm) από το υγρό δείγμα. Το υγρό δείγμα οδηγείται για διήθηση και στη συνέχεια για ανάλυση με AAS, έπειτα από αραιώση με διάλυμα νιτρικού οξέος 1.5%. Έτσι, μετράται η συγκέντρωση των Ca^{2+} και υπολογίζεται το ποσοστό (%) απομάκρυνσης του ασβεστίου. Το στερεό CaCO_3 εκπλένεται με απιονισμένο νερό, φυγοκεντρείται και συλλέγεται σε κάψα. Οδηγείται για ξήρανση στους 105 °C και τέλος ζυγίζεται, μετατρέπεται σε σκόνη με γουδί και οδηγείται για ανάλυση XRD. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε για 12 δείγματα.

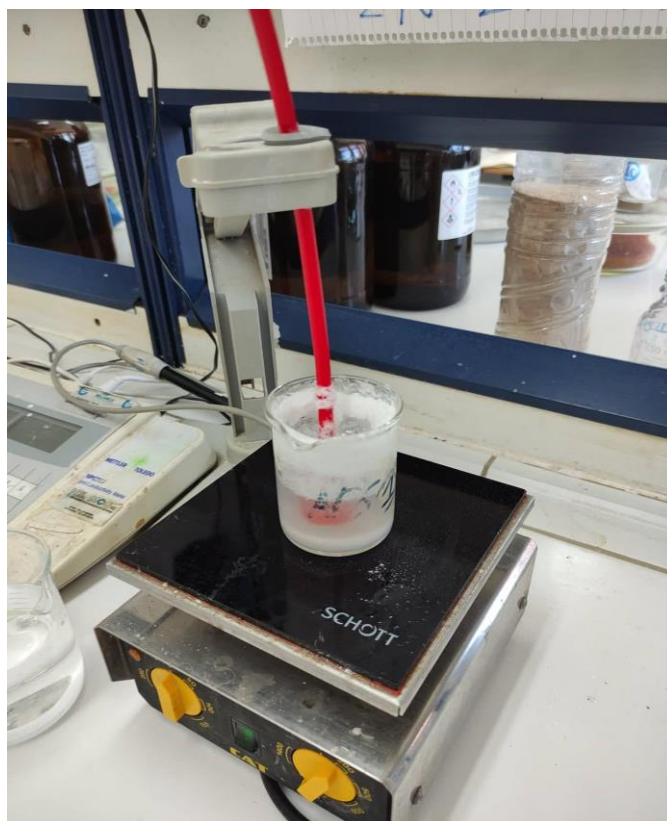


Εικόνα 7.2: Στερεό CaCO_3 σε μορφή σκόνης

Τα 12 υγρά δείγματα συλλέγονται σε κοινό ποτήρι ζέσεως και οδηγούνται για μέτρηση του pH και ακολούθως εξουδετέρωση με υδατικό διάλυμα HCl 2M. Έτσι, το pH ρυθμίζεται από ~10.5 σε ~7. Το υγρό που συλλέχθηκε οδηγείται για συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε φούρνο στους 105°C. Ωστόσο, λόγω της εξάτμισης του νερού, η άλμη που παραμένει έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άλατα και συνεπώς χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για την πλήρη εξάτμιση του νερού. Συνεπώς, ανά διαστήματα, η άλμη διαχωρίζεται από το αλάτι που κρυσταλλώθηκε, το αλάτι συλλέγεται και η θερμοκρασία αυξάνεται (μέχρι 120 °C). Έτσι, μέχρι την τελική εξάτμιση του νερού έχουν προκύψει τρία διαφορετικά σε σύσταση άλατα με πιθανό εμπλουτισμό σε KCl τελευταίων κλασμάτων (συνολικά συλλέχθηκαν 195 g μικτού άλατος), τα οποία αφού μετατραπούν σε κόκκους μικρότερου μεγέθους, οδηγούνται για επεξεργασία με στόχο την ανάκτηση KCl. Μικρή ποσότητα άλατος μετατρέπεται σε σκόνη και οδηγείται για ανάλυση XRD, προκειμένου να γίνει γνωστή η ποιοτική σύσταση αυτού του μικτού άλατος.

7.3.3 Ανάκτηση KCl

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ανάκτηση KCl από το μικτό άλας έγινε με τη μέθοδο της επίπλευσης. Για την εφαρμογή της επίπλευσης παρασκευάστηκαν 2 L κορεσμένου διαλύματος KCl – NaCl, πυκνότητας 1.2 g/ml, με διάλυση 342 g KCl (17.1% κατά μάζα) και 514 g NaCl (25.7% κατά μάζα) σε 2 L απιονισμένου νερού. Έτσι, το άλας που οδηγείται για επεξεργασία δε θα μπορεί να διαλυθεί κατά τη διαδικασία της επίπλευσης. Σε κάθε δοκιμή επίπλευσης, χρησιμοποιούνται 40 mL κορεσμένου διαλύματος, στο οποίο γίνεται διήθηση για να απομακρυνθεί τυχόν αδιάλυτο άλας. Στη συνέχεια, προστίθεται υδατικό διάλυμα τασιενεργού (Λαουρυλοθειικό νάτριο, Sodium dodecyl sulfate) 1% στο κορεσμένο διάλυμα και οδηγείται για ανάδευση 5 λεπτών. Έπειτα, προστίθενται 10 g στερεού και το σύστημα αναδεύεται για άλλα 5 λεπτά. Μετά το πέρας των 10 λεπτών συνολικά, το σύστημα συνδέεται με συσκευή που παράγει αέρα μέσω αγωγού, υπό ήπια ανάδευση. Στο διάλυμα, αρχίζουν να δημιουργούνται φυσαλίδες και λόγω του τασιενεργού παρατηρείται σχηματισμός αφρού στην επιφάνεια. Η διαδικασία της επίπλευσης πραγματοποιείται για χρόνο 5 min.



Εικόνα 7.3: Διαδικασία επίπλευσης (flotation) στο εργαστήριο

Τέλος, ο αφρός συλλέγεται από κατάλληλο σκεύος και οδηγείται για διήθηση όπου εκπλένεται με το κορεσμένο διάλυμα, ώστε να μη διαλυθεί καμία ποσότητα συλλεχθέντος στερεού. Γίνεται δεύτερη έκπλυση με ακετόνη, ώστε να απομακρυνθεί το τασιενεργό που περιέχεται στον αφρό. Η ποσότητα στερεού που έχει ανακτηθεί παραμένει στο φίλτρο διήθησης, συλλέγεται και οδηγείται για ξήρανση στους 105°C. Το φίλτρο διήθησης ζυγίζεται μετά την ξήρανση και με αφαίρεση του αρχικού του βάρους υπολογίζεται η μάζα του στερεού. Οι κρύσταλλοι αφαιρούνται από το φίλτρο και μετατρέπονται σε μορφή σκόνης για να οδηγηθούν σε ανάλυση XRD, ώστε να επιβεβαιωθεί η παρουσία KCl. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν 17 δοκιμές.



Εικόνα 7.4: Κρύσταλλοι KCl

Τέλος, όλα τα στερεά δείγματα που συλλέχθηκαν, μετά την ανάλυση XRD, αραιώνονται με διάλυμα νιτρικού οξέος 1.5% και οδηγούνται για ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωση του K και να υπολογιστεί ποσοτικά η καθαρότητα των στερεών σε KCl.

8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, αναλύθηκαν δείγματα άλμης, από τα οποία αφαιρείται αρχικά το μαγνήσιο και στη συνέχεια το ασβέστιο, με τη μορφή στερεών $Mg(OH)_2$ και $CaCO_3$ αντίστοιχα. Πριν και μετά από το κάθε στάδιο μετριέται με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης η συγκέντρωση των δειγμάτων σε K, Na, Ca και Mg προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο επιτεύχθηκαν οι ζητούμενες απομακρύνσεις Mg και Ca. Επίσης, από κάθε δείγμα που αντέδρασε λαμβάνεται το στερεό υπόλειμμα το οποίο ξηραίνεται και αναλύεται η σύσταση του με την αναλυτική μέθοδο XRD. Μετά την απομάκρυνση του Ca και του Mg το μίγμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού και προκύπτει ένα μικτό άλας που είναι πλούσιο σε χλωριούχο νάτριο και περιλαμβάνει σημαντική ποσότητα καλίου, με τη μορφή K_2SO_4 και KCl, το οποίο πρέπει να διαχωριστεί.

8.1 Χαρακτηρισμός άλμης

Η άλμη (brine) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργαστηριακή έρευνα αναλύθηκε ώστε να εκτιμηθεί η περιεκτικότητα της σε διάφορα ανιόντα και κατιόντα. Συγκεκριμένα, με χρήση φωτόμετρου, μετρήθηκαν τα χλωριόντα (Cl^-), τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), τα νιτρικά (NO_3^-) και τα φωσφορικά (PO_4^{3-}), ενώ με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης μετρήθηκε η συγκέντρωση σε K^+ , Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} . Επίσης, με τιτλοδότηση και εξουδετέρωση μέχρι τιμή $pH=4.4$ μετρήθηκαν τα διττανθρακικά ιόντα (HCO_3^-). Εκτενέστερη αναφορά στα πειραματικά πρωτόκολλα των παραπάνω αναλύσεων έχει γίνει στην παράγραφο 7.2. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων που μετρήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 8.1 .

Πίνακας 8.1: Συγκεντρώσεις ιόντων στο θαλασσινό νερό και στην άλμη

Ιόντα	Συγκέντρωση στο θαλασσινό νερό (mg/L)	Συγκέντρωση στην άλμη (mg/L)
Cl^-	27000	44000
SO_4^{2-}	4400	5700
HCO_3^-	88	107
NO_3^-	-	1.1
PO_4^{3-}	-	0.42
K^+	480	874
Na^+	8026	17781
Ca^{2+}	450	1472
Mg^{2+}	1314	2225

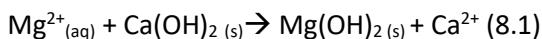
Αξίζει να αναφερθεί ότι στις μετρήσεις υπάρχουν ενδεχομένως σφάλματα που μπορεί να σχετίζονται με την ακρίβεια των οργάνων, την καθαρότητα των σκευών αλλά και σε ορισμένους χειρισμούς, για παράδειγμα κατά την αραιώση. Επίσης, υπάρχουν διαφοροποιήσεις όσον αφορά την τοπική σύσταση της άλμης, δηλαδή οι συγκεντρώσεις των ιόντων που μετρήθηκαν πιθανώς να διαφοροποιούνται ελαφρώς σε διαφορετικά δείγματα άλμης. Για αυτό το λόγο, σε κάθε πειραματική μέτρηση που έγινε προηγήθηκε η ανάλυση ενός δείγματος άλμης, από την ίδια ημέρα που έγινε το πείραμα.

8.2 Παραγοντικός σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών

Για την επίτευξη της ανάκτησης καλίου από την άλμη απαιτείται η απομάκρυνση του μαγνησίου και του ασβεστίου σε δύο διαφορετικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο απομακρύνεται το μαγνήσιο με τη μορφή στερεού $Mg(OH)_2$ έπειτα από αντίδραση του με $Ca(OH)_2$. Στο δεύτερο στάδιο απομακρύνεται τόσο το ασβέστιο που περιέχεται στην άλμη, όσο και το ασβέστιο που προκύπτει από την αντίδραση παραγωγής $Mg(OH)_2$, με τη μορφή στερεού $CaCO_3$, που παράγεται από αντίδραση με σόδα (Na_2CO_3). Στόχος είναι η πλήρης απομάκρυνση του Mg και του Ca από την άλμη, ώστε να παραμείνουν διαλυμένα σε αυτή κατά κύριο λόγο το KCl και το NaCl. Συνεπώς, για την καλύτερη μελέτη των παραπάνω αντιδράσεων επιλέχθηκε να σχεδιαστούν δύο παραγοντικά πειράματα, ένα για κάθε αντίδραση. Ο στόχος του παραγοντικού σχεδιασμού είναι να εξεταστεί η επίδραση κάποιων παραμέτρων στην τελική απομάκρυνση του Mg και του Ca από την άλμη. Οι δύο βασικές παράμετροι οι οποίες, με βάση τη βιβλιογραφία, επηρεάζουν τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι η μάζα του κάθε αντιδραστήριου που προστίθεται και ο χρόνος αντίδρασης. Οι δύο αυτές παράμετροι θα καλούνται «ρυθμιστικές παράμετροι», ενώ οι απομακρύνσεις Mg και Ca «παράμετροι αριστοποίησης». Η επίδραση των ρυθμιστικών παραμέτρων στην παράμετρο αριστοποίησης σε κάθε περίπτωση εκτιμήθηκε με παραγοντικό πείραμα 2^2 . Στη συνέχεια, θα εκτιμηθεί η σημαντικότητα των ρυθμιστικών παραμέτρων και θα γίνει συσχέτιση τους με την παράμετρο αριστοποίησης με υπολογισμό ενός κατάλληλου γραμμικού μοντέλου. ^[48]

8.2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση Mg από άλμη

Όπως προαναφέρθηκε, αρχικά επιδιώκεται η απομάκρυνση του Mg από την άλμη με τη μορφή στερεού ιζήματος $Mg(OH)_2$, σύμφωνα με την αντίδραση:



Πραγματοποιήθηκε παραγοντικό πείραμα της μορφής 2^k , όπου k ο αριθμός των ρυθμιστικών παραμέτρων (εδώ $k=2$). Ως ρυθμιστικές παράμετροι ορίστηκαν η μάζα του στερεού $Ca(OH)_2$ που προστίθεται σε δείγμα 200 mL άλμης και ο χρόνος αντίδρασης του με τα ιόντα Mg^{2+} . Για τον παραγοντικό σχεδιασμό είναι σημαντικό να οριστεί το χαμηλότερο και το ψηλότερο επίπεδο, καθώς και το κέντρο του πειράματος. Όσον αφορά τη μάζα του προστιθέμενου $Ca(OH)_2$, το κέντρο υπολογίστηκε ως η στοιχειομετρική ποσότητα της αντίδρασης. Η συγκέντρωση των Mg^{2+} μετρήθηκε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης και υπολογίστηκε η απαιτούμενη μάζα $Ca(OH)_2$ για την πλήρη αντίδραση σε δείγμα 200 mL άλμης. Το άνω όριο επιλέχθηκε ως το κέντρο πολλαπλασιασμένο με συντελεστή 1.1, ενώ το κάτω με συντελεστή 0.9. Σχετικά με το χρόνο αντίδρασης, βιβλιογραφικά επιλέχθηκε ως κέντρο χρόνος 30 min με άνω και κάτω όρια τα 45 και 15 min αντίστοιχα. Τα παραπάνω δεδομένα για το παραγοντικό πείραμα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.2.

Πίνακας 8.2: Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα τους κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό για την απομάκρυνση Mg από άλμη

Ρυθμιστική παράμετρος	Χαμηλό επίπεδο (-1)	Υψηλό επίπεδο (+1)	Κέντρο (0)
Μάζα $Ca(OH)_2$ (g)	1.220 (0.9 x Κέντρο)	1.492 (1.1 x Κέντρο)	1.356
Χρόνος αντίδρασης (min)	15	45	30

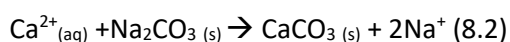
Στον 2^ο παραγοντικό σχεδιασμό, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές με δύο επαναλήψεις για την κάθε μια. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις επιπλέον επαναλήψεις στο κέντρο του σχεδιασμού (επίπεδο 0) για στατιστικούς λόγους. Ο πειραματικός σχεδιασμός παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 8.3: Πειραματικός σχεδιασμός για απομάκρυνση Mg από άλμη

A/A	Μάζα Ca(OH) ₂ (g)	Χρόνος αντίδρασης (min)
1	1.220	15
2	1.220	15
3	1.492	45
4	1.492	45
5	1.220	45
6	1.220	45
7	1.492	15
8	1.492	15
9	1.356	30
10	1.356	30
11	1.356	30
12	1.356	30

8.2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση Ca από άλμη

Σε αυτό το στάδιο επιδιώκεται η απομάκρυνση του Ca από την άλμη. Το Ca απομακρύνεται με τη μορφή στερεού ιζήματος CaCO₃, έπειτα από την εξής αντίδραση με Na₂CO₃:



Με ατομική απορρόφηση μετρήθηκε η συγκέντρωση των Ca²⁺ και υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα στερεού Na₂CO₃ που θα αντιδράσει τόσο με τα ιόντα Ca²⁺ που υπάρχουν διαλυμένα στην άλμη, αλλά και με αυτά που προέκυψαν από την αντίδραση (8.1) σχηματισμού του Mg(OH)₂ στο προηγούμενο στάδιο. Ο σχεδιασμός του παραγοντικού πειράματος είναι ανάλογος με αυτόν για την απομάκρυνση του Mg. Οι ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα τους σε αυτή την περίπτωση φαίνονται στον Πίνακα 8.4 που ακολουθεί.

Πίνακας 8.4: Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα του παραγοντικού σχεδιασμού για την απομάκρυνση Ca από άλμη

Ρυθμιστική παράμετρος	Χαμηλό επίπεδο (-1)	Υψηλό επίπεδο (+1)	Κέντρο (0)
Μάζα Na ₂ CO ₃ (g)	4.341 (0.9 x Κέντρο)	5.305 (1.1 x Κέντρο)	4.823
Χρόνος αντίδρασης (min)	15	45	30

Στον επόμενο πίνακα φαίνεται ο πειραματικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση του Ca από τα δείγματα άλμης.

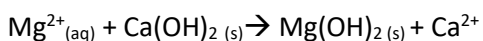
Πίνακας 8.5: Πειραματικός σχεδιασμός για απομάκρυνση Ca από άλμη

A/A	Μάζα Na ₂ CO ₃ (g)	Χρόνος αντίδρασης (min)
1	4.341	15
2	4.341	15
3	5.305	45
4	5.305	45
5	4.341	45
6	4.341	45
7	5.305	15
8	5.305	15
9	4.823	30
10	4.823	30
11	4.823	30
12	4.823	30

8.3 Πρωτογενή αποτελέσματα

8.3.1 Απομάκρυνση μαγνησίου από άλμη

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απομάκρυνση του Mg επιτυγχάνεται με την αντίδραση 8.1:



Με βάση τη συγκέντρωση 2225 mg Mg²⁺/L που μετρήθηκε, υπολογίζεται ότι σε 200 mL άλμης, η στοιχειομετρική ποσότητα Ca(OH)₂ που απαιτείται για πλήρη αντίδραση είναι 1.356 g και η μέγιστη ποσότητα στερεού Mg(OH)₂ που μπορεί να παραχθεί είναι 1.067 g. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε 12 πειράματα με διάφορες συνθήκες βάσει του παραγοντικού σχεδιασμού 2² που περιεγράφηκε στην παράγραφο 8.2. Στη συνέχεια, γίνεται φυγοκέντριση για την απομάκρυνση του στερεού και έκπλυση του.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον παραγοντικό σχεδιασμό περιλαμβάνουν τις μετρήσεις για τα στοιχεία K, Na, Ca, Mg σε δείγματα άλμης για τα 12 δείγματα που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Υπολογίζεται η απομάκρυνση και η % απομάκρυνση του μαγνησίου και επίσης αναγράφεται η μάζα του στερεού Mg(OH)₂ που παράχθηκε από κάθε δείγμα, αλλά και το pH κάθε δείγματος μετά την προσθήκη Ca(OH)₂. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 8.6.

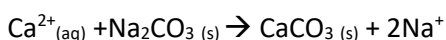
Πίνακας 8.6: Αποτελέσματα ανάλυσης μετά την απομάκρυνση Mg από άλμη

A/A	Μάζα Ca(OH) ₂ (g)	Χρόνος ανάδευσης (min)	K (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Μάζα στερεού Mg(OH) ₂ (g)	pH
Brine (1,2,7,8)	-	-	717	19044	1573	2251	-	-
Brine (3-6)	-	-	685	17725	2121	2228	-	-
Brine (9-12)	-	-	667	18309	1798	2196	-	-
1	1.220	15	657	17228	7460	295	0.936	7.46
2	1.220	15	645	17674	6434	282	0.881	7.46
3	1.492	45	794	20487	8155	0.5	1.652	7.44
4	1.492	45	638	14760	5420	8.5	1.716	7.46
5	1.220	45	761	19805	6795	291.5	1.145	7.46
6	1.220	45	762	19966	6790	297.5	1.195	7.44
7	1.492	15	642	17550	6927	0.5	1.030	7.40
8	1.492	15	722	18098	7297	18.5	0.940	7.44
9	1.356	30	707	19131	7525	123	1.390	8.65
10	1.356	30	721	19516	7714	187	1.444	7.87
11	1.356	30	714	19110	7409	103	1.368	7.49
12	1.356	30	737	20495	7834	73	1.240	7.52
13	Μέγιστη απομάκρυνση Mg		-			0.0	1.067	-

Όπως ήταν αναμενόμενο, η συγκέντρωση του Mg στα δείγματα 1-12 είναι πολύ μειωμένη σε σχέση με τα δείγματα της άλμης. Επίσης, παρατηρείται σημαντική αύξηση του Ca που οφείλεται στην προσθήκη του Ca(OH)₂ για την αντίδραση με τα Mg²⁺. Επιπλέον, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι πρακτικά μέγιστη απομάκρυνση Mg έδωσαν τα πειράματα 3,4,7 και 8 όπου η ποσότητα Ca(OH)₂ που προστέθηκε είναι μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική που υπολογίστηκε θεωρητικά. Τέλος, η μάζα του στερεού Mg(OH)₂ που παράγεται σε ορισμένα πειράματα, είναι μεγαλύτερη από τη μέγιστη αναμενόμενη βάσει στοιχειομετρίας, που οδηγεί στην υπόθεση ότι υπάρχουν και άλλες στερεές προσμίξεις. Αυτή η υπόθεση θα εξετασθεί με την ανάλυση XRD των στερεών παρακάτω.

8.3.2 Απομάκρυνση ασβεστίου από άλμη

Στο επόμενο στάδιο, απομακρύνεται το Ca από την άλμη. Η αντίδραση απομάκρυνσης του Ca είναι:



Η συγκέντρωση του Ca στην άλμη αυξάνεται μετά την προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ως βάση για τον παραγοντικό σχεδιασμό, εκτιμήθηκε συγκέντρωση 9125 mg Ca^{2+}/L . Προκύπτει συνεπώς ότι η στοιχειομετρική ποσότητα Na_2CO_3 που απαιτείται είναι 4.823 mg και η μέγιστη ποσότητα στερεού CaCO_3 που μπορεί να παραχθεί είναι 4.5 g. Όπως και για το Mg, η αντίδραση πραγματοποιείται σε 12 πειράματα με διάφορες συνθήκες βάσει του παραγοντικού σχεδιασμού 2^2 και το στερεό συλλέγεται, εκπλένεται και ξηραίνεται.

Στα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού περιλαμβάνονται οι μετρήσεις της συγκέντρωσης K, Na, Ca, Mg σε δείγματα άλμης (όπου έχει αφαιρεθεί το Mg) και για τα 12 δείγματα που πραγματοποιήθηκε το κάθε πείραμα. Υπολογίζονται η απομάκρυνση και η % απομάκρυνση του Ca και αναγράφεται η μάζα του στερεού CaCO_3 που λαμβάνεται από κάθε πείραμα. Αναλυτικά:

Πίνακας 8.7: Αποτελέσματα ανάλυσης μετά την απομάκρυνση Ca από άλμη

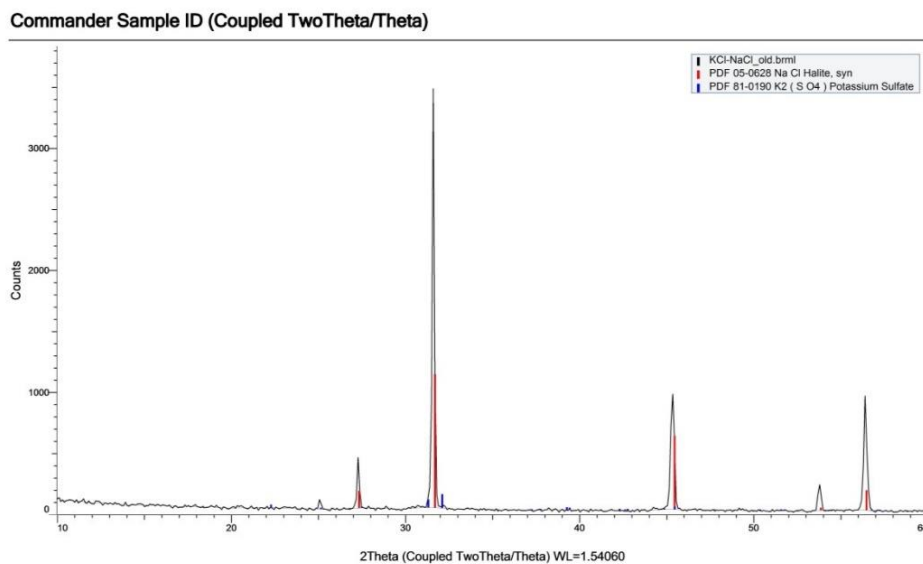
A/A	Μάζα Na_2CO_3 (g)	Χρόνος ανάδευσης (min)	K (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Απομάκρυνση Ca	%Απομάκρυνση Ca	Μάζα στερεού CaCO_3 (g)
Brine (1,2,7,8)	-	-	814	19795	9125	0.0001	-	-	-
Brine (3-6)	-	-	756	19587	7965	0.0001	-	-	-
Brine (9-12)	-	-	686	19036	8915	0.0001	-	-	-
1	4.341	15	733	31869	265	0.0001	0.9710	97.10%	1.890
2	4.341	15	754	31003	155	0.0001	0.9830	98.30%	1.920
3	5.305	45	653	28364	60	0.0001	0.9925	99.25%	2.074
4	5.305	45	780	32669	95	0.0001	0.9881	98.81%	2.074
5	4.341	45	790	31341	290	0.0001	0.9636	96.36%	2.033
6	4.341	45	812	32119	45	0.0001	0.9944	99.44%	2.109
7	5.305	15	706	32059	175	0.0001	0.9808	98.08%	1.870
8	5.305	15	772	35165	170	0.0001	0.9814	98.14%	1.940
9	4.823	30	933	34827	220	0.0001	0.9753	97.53%	2.030
10	4.823	30	806	33890	80	0.0001	0.9910	99.10%	2.016
11	4.823	30	1004	39362	95	0.0001	0.9893	98.93%	1.950
12	4.823	30	1005	40936	100	0.0001	0.9888	98.88%	2.025
13	Μέγιστη απομάκρυνση Ca		-	-	0.0	-	1.0000	100%	4.500

Σε αυτόν τον πίνακα είναι φανερή η μείωση του Ca στα δείγματα των πειραμάτων 1 έως 12 και η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του Na, λόγω της προσθήκης σόδας (Na_2CO_3). Αν και το Mg έχει αφαιρεθεί

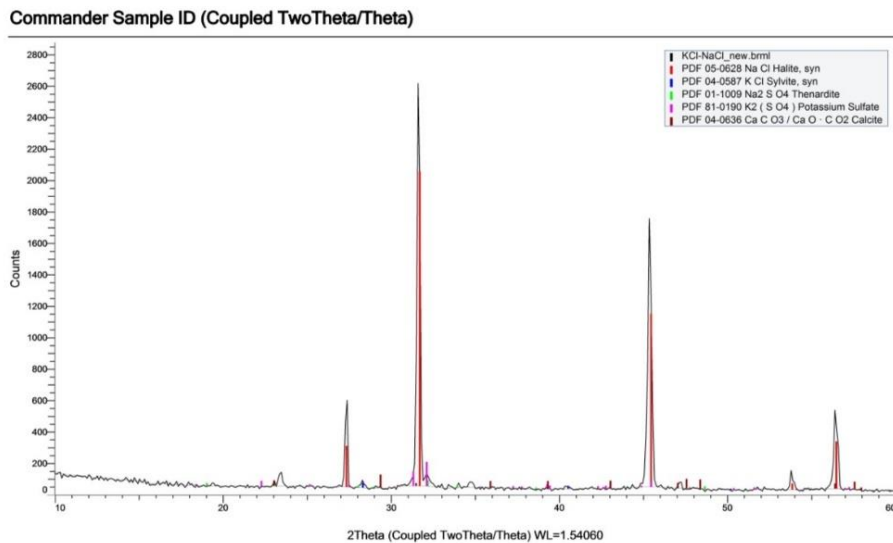
πλήρως από τα δείγματα, αναγράφεται η τιμή 0.0001 που αντιστοιχεί στο όριο ανίχνευσης του οργάνου. Τέλος, όπως φαίνεται, σε όλα τα πειράματα η απομάκρυνση ασβεστίου είναι σχεδόν πλήρης και η μάζα του στερεού CaCO_3 που συλλέγεται δεν παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση.

8.3.3 Ανάκτηση καλίου από άλμη

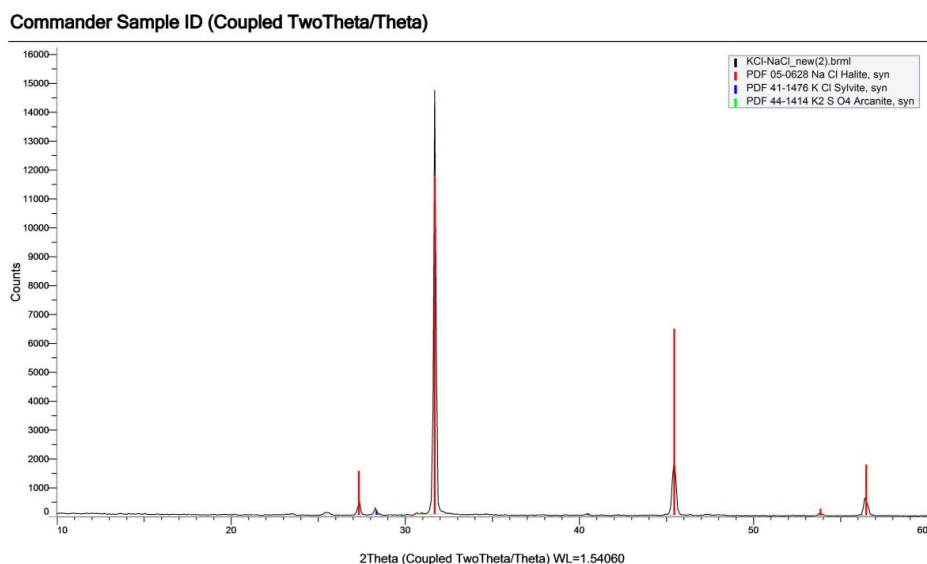
Αφότου αφαιρεθούν το μαγνήσιο και το ασβέστιο από την άλμη και ρυθμιστεί το pH από 10.5 σε 7, τα δείγματα οδηγούνται σε φούρνο για συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Η θερμοκρασία στο φούρνο ορίζεται στους 105 °C. Ωστόσο, λόγω της εξάτμισης του νερού, η άλμη που παραμένει έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άλατα και συνεπώς χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για την πλήρη εξάτμιση. Συνεπώς, ανά διαστήματα, η άλμη διαχωρίζεται από το αλάτι που κρυσταλλώθηκε και η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται (μέχρι 120 °C). Το KCl είναι πιο διαλυτό σε υψηλές θερμοκρασίες, γι' αυτό το λόγο η άλμη που διαχωρίζεται αναμένεται να είναι πιο εμπλουτισμένη σε KCl, όπως και το άλας που λαμβάνεται. Προέκυψαν τρία είδη άλατος, που ονομάστηκαν A, B και C από τα οποία αναμένεται το C να είναι το πιο πλούσιο σε KCl, ενώ το A το λιγότερο πλούσιο σε KCl. Πριν την επεξεργασία του άλατος για την ανάκτηση του KCl, έγινε ανάλυση XRD για το κάθε είδος άλατος ξεχωριστά, για την καλύτερη μελέτη της σύστασης τους ποιοτικά. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στα ακόλουθα διαγράμματα.



Διάγραμμα 8.1: Ανάλυση XRD μικτού άλατος A



Διάγραμμα 8.2: Ανάλυση XRD μικτού άλατος Β



Διάγραμμα 8.3: Ανάλυση XRD μικτού άλατος C

Όπως ήταν αναμενόμενο, και στα τρία διαγράμματα είναι ευδιάκριτες οι κορυφές που αντιστοιχούν στο NaCl με τη μορφή χαλίτη (κόκκινες κορυφές). Στο Διάγραμμα 8.1, που αντιστοιχεί στο άλας Α, εμφανίζονται κάποιες ακόμα μικρότερες κορυφές οι οποίες πιθανώς να οφείλονται στην παρουσία K_2SO_4 , ενώ δε βρέθηκε κορυφή που να αντιστοιχεί σε KCl, λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσής του στο άλας Α. Ωστόσο, στα Διαγράμματα 8.2 και 8.3 που αντιστοιχούν στο μικτό άλας Β και C είναι ορατή μία μικρή κορυφή (μπλε χρώματος) που οφείλεται στην παρουσία KCl (συλβίτης). Άλλες κορυφές πιθανώς αντιστοιχούν στις ενώσεις K_2SO_4 , Na_2SO_4 και $CaCO_3$.

Για την επίτευξη μίας ποσοτικής εκτίμησης της σύστασης του μικτού άλατος, χρησιμοποιήθηκε η αναλυτική μέθοδος της ατομικής απορρόφησης (AAS). Συγκεκριμένα, σε 25 mL διαλύματος 1.5% HNO_3 διαλυτοποιήθηκαν 100 mg από το άλας Β. Το διάλυμα αραιώθηκε 1000 φορές και μετρήθηκε η σύσταση

του στα στοιχεία K, Na, Ca, Mg, Fe με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.8: Ανάλυση μικτού άλατος με ατομική απορρόφηση

K (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
0.034	1.724	0.208	0.012	0.028

Η συγκέντρωση που μετρήθηκε για το κάλιο αντιστοιχεί σε 1.63 mg KCl σε 100 mg άλατος Β, με την υπόθεση ότι όλο το κάλιο οφείλεται στην παρουσία μόνο του KCl. Δηλαδή, η αρχική περιεκτικότητα του άλατος σε KCl είναι 1.63% κατά μάζα. Επίσης, παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση νατρίου, συνεπώς το άλας περιέχει κυρίως NaCl. Σε μικρές συγκεντρώσεις υπάρχουν ακόμα το Mg και το Ca που πιθανώς δεν απομακρύνθηκαν πλήρως από τα προηγούμενα στάδια του πειράματος.

Συνολικά συλλέχθηκαν 195 g άλατος. Από αυτά, τα 52 g είναι άλας Α (λιγότερο πλούσιο σε K), 100 g άλας Β και 43 g άλας C (πιο πλούσιο σε K). Για την ανάκτηση καλίου με τη μέθοδο της επίπλευσης, πραγματοποιήθηκαν 17 πειράματα όπου για το κάθε ένα χρησιμοποιήθηκαν 10 g άλατος. Μελετήθηκε κυρίως η επίδραση της ποσότητας υδατικού διαλύματος τασιενεργού (Sodium dodecyl sulfate) σε σχέση με την ποσότητα κορεσμένου διαλύματος KCl – NaCl, που σε κάθε πείραμα ήταν 40 mL. Επιπλέον, έγιναν δοκιμές για το πώς επηρεάζει ο χρόνος επίπλευσης, η μάζα από το προστιθέμενο άλας και η κοκκομετρία του άλατος την ανακτώμενη ποσότητα KCl και την καθαρότητα του στερεού αυτού. Στον επόμενο πίνακα φαίνονται οι συνθήκες για το κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε και η ανακτώμενη μάζα στερεού.

Πίνακας 8.9: Συνθήκες πειραμάτων flotation και μάζα στερεού που ανακτήθηκε

Αριθμός πειράματος	Χρόνος Προεπεξεργασίας (min)	Χρόνος Επίπλευσης (min)	Όγκος Κορεσμένου δ/τος (mL)	Προστιθέμενη μάζα άλατος (g)	Όγκος δ/τος τασιενεργού (mL)	Κοκκομετρία (μm)	Ανακτώμενο στερεό (mg)
A1	5	5	40	10	5	-	360
A2	5	5	40	10	5	-	150
A3	5	5	40	10	2.5	-	200
A4	5	5	40	10	2.5	-	80
A5	5	5	40	12.1	1	-	70
B1	5	5	40	10	1	-	110
B2	5	5	40	10	5	-	180
B3	5	5	40	10	0.5	-	140
B4	5	5	40	10	0.5	-	80
B5	5	5	40	10	1	<180	60
B6	5	5	40	10	1	<180	60
B7	5	5	40	10	1	>180 & <1000	80
B8	5	5	40	10	1	>180 & <1000	100
C1	5	5	40	10	0.5	-	180
C2	5	3	40	10	0.5	-	130
C3	5	5	40	10	1	-	70
C4	5	3	40	13.5	1	-	100

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.9, η ανακτώμενη ποσότητα KCl κυμαίνεται από 60 mg έως 200 mg με ένα μεμονωμένο πείραμα να δίνει 360 mg στερεού. Ένα πρώτο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από τον συγκεκριμένο πίνακα, είναι ότι με την αύξηση του όγκου του τασιενεργού διαλύματος που προστίθεται

γενικά αυξάνεται το ανακτώμενο στερεό, που είναι αναμενόμενο καθώς συλλέγεται περισσότερος αφρός. Ωστόσο, για πιο ασφαλή συμπεράσματα για το ποιες συνθήκες επίπλευσης είναι οι πιο κατάλληλες, θα πρέπει να μελετηθεί η καθαρότητα του στερεού που λαμβάνεται, δηλαδή κατά πόσο έχει επιτευχθεί διαχωρισμός από το NaCl. Η συγκεκριμένη μελέτη θα γίνει τόσο ποιοτικά με ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ, όσο και ποσοτικά με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, όπου θα μετρηθεί η συγκέντρωση του καλίου σε κάθε στερεό. Τα αποτελέσματα από αυτές τις μεθόδους θα παρουσιαστούν στο κεφάλαιο της επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων που ακολουθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 | ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

9.1 Δευτερογενή αποτελέσματα απομάκρυνσης Mg από άλμη

Τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου, έπειτα από επεξεργασία δίνουν τα δευτερογενή αποτελέσματα που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

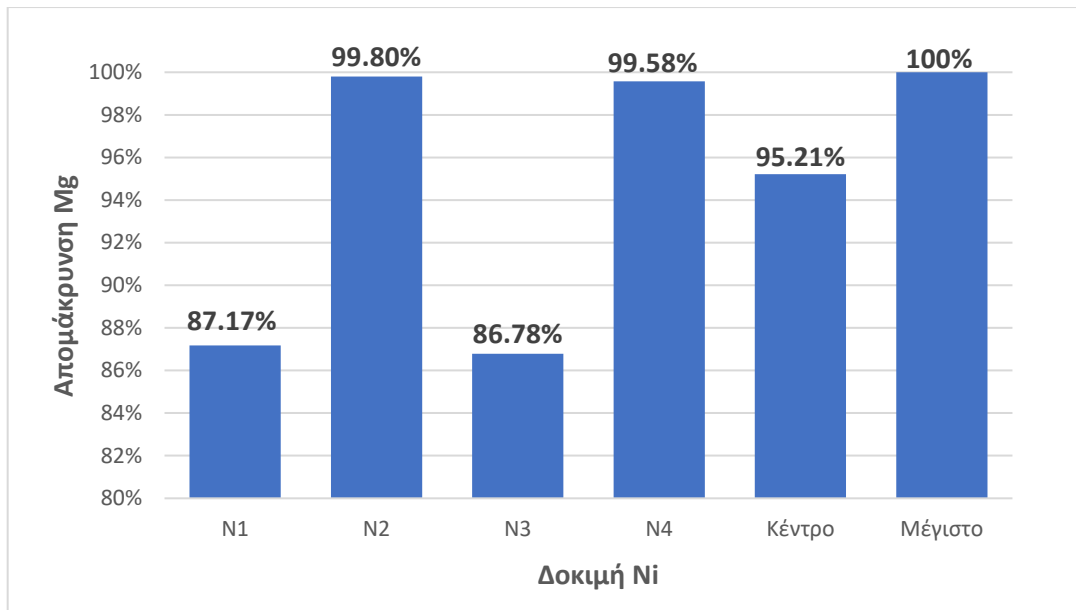
Πίνακας 9.1: Δευτερογενή αποτελέσματα αφαίρεσης Mg από άλμη μέσω αντίδρασης με Ca(OH)₂

A/A	Ποσότητα Ca(OH) ₂ (g)	Χρόνος ανάδευσης (min)	Απομάκρυνση Mg (%)	Μάζα στερεού Mg(OH) ₂ (g)
1	1.220	15	86.88	0.936
2	1.220	15	87.46	0.881
3	1.492	45	99.98	1.652
4	1.492	45	99.62	1.716
5	1.220	45	86.91	1.145
6	1.220	45	86.64	1.195
7	1.492	15	99.98	1.030
8	1.492	15	99.18	0.940
Κέντρο (Επίπεδο 0)				
9	1.356	30	94.39	1.390
10	1.356	30	94.48	1.444
11	1.356	30	95.30	1.368
12	1.356	30	96.67	1.240
13	Μέγιστη απομάκρυνση Mg, βάσει στοιχειομετρίας		100.00	1.067

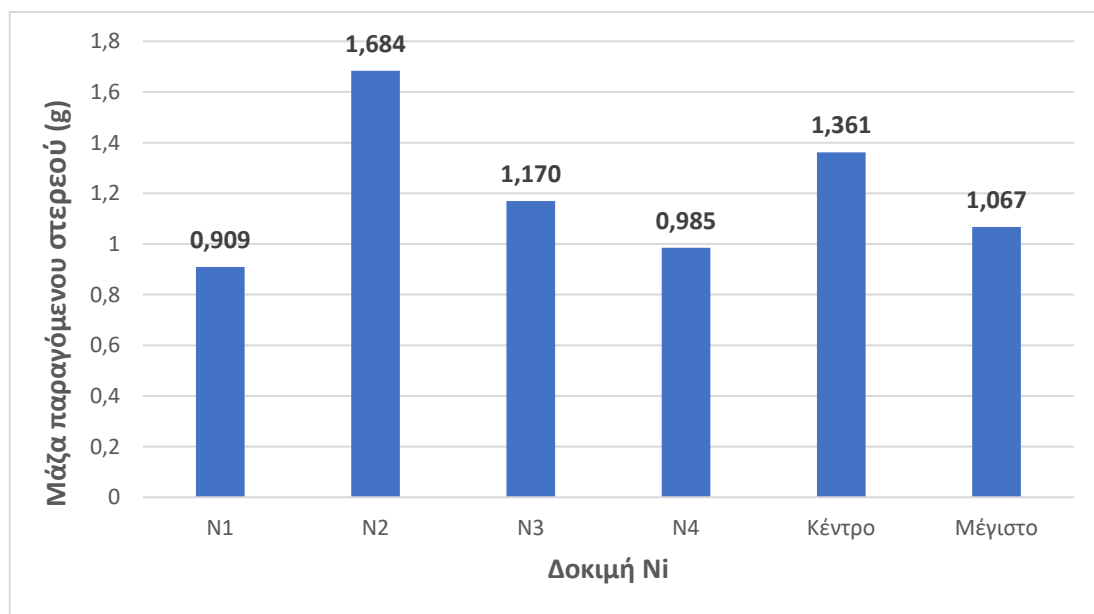
Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης 8.1 προκύπτει ότι για να αντιδράσει πλήρως το Mg²⁺ που περιέχεται σε 200 mL άλμης (συγκέντρωση 2225 mg/L) απαιτούνται 1.356 g Ca(OH)₂ και παράγονται 1.067 g Mg(OH)₂. Ωστόσο, η συγκέντρωση του Mg μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με την προέλευση του νερού που γίνεται η αφαλάτωση αλλά και να παρουσιάζει διαφορές από δείγμα σε δείγμα λόγω διαφορετικής τοπικής συγκέντρωσης στον όγκο της άλμης.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι μέγιστη απομάκρυνση Mg δίνουν τα πειράματα 4 και 7 (99.98% απομάκρυνση). Και στα δύο πειράματα έχει χρησιμοποιηθεί παραπάνω ποσότητα Ca(OH)₂ από τη στοιχειομετρική (1.492 g), με χρόνους ανάδευσης 15 min για το 7 και 45 min για το 4. Από το πείραμα 4 λαμβάνονται 1.716 g στερεού Mg(OH)₂, ενώ από το 7 παράγονται 1.030 g στερεού.

Στο επόμενο διάγραμμα, απεικονίζονται οι μέσες τιμές των απομακρύνσεων Mg που βρέθηκαν σε κάθε πειραματική δοκιμή, η μέση τιμή της απομάκρυνσης του κέντρου, καθώς και η μέγιστη απομάκρυνση με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Η απομάκρυνση υπολογίζεται από την απόλυτη τιμή της διαφοράς της συγκέντρωσης του Mg σε κάθε πείραμα (τελική) από την αντίστοιχη τιμή της συγκέντρωσης στο δείγμα άλμης (αρχική), προς την συγκέντρωση στο δείγμα άλμης (αρχική). Στο Διάγραμμα 9.2 αποτυπώνονται οι αντίστοιχες μέσες τιμές που αφορούν τη μάζα του στερεού Mg(OH)₂ που παράγεται.



Διάγραμμα 9.1: Μέση τιμή απομάκρυνσης Mg για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή



Διάγραμμα 9.2: Μάζα στερεού $Mg(OH)_2$ για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα και έχει ήδη διαπιστωθεί από τον πίνακα των αποτελεσμάτων, ορισμένες δοκιμές δίνουν περισσότερο στερεό από τη μέγιστη αναμενόμενη ποσότητα. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι το στερεό δεν περιλαμβάνει μόνο $Mg(OH)_2$ αλλά και κάποια άλλα άλατα, που θα εντοπισθούν με την ανάλυση σε XRD. Ακόμα, επισημαίνεται ότι κατά την πειραματική διαδικασία ενδέχεται να υπήρξαν μικρές απώλειες κατά τη συλλογή και τη μεταφορά των στερεών.

9.1.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος

Σε αυτή την παράγραφο θα εκτιμηθεί η τυπική απόκλιση των μετρήσεων καθώς επίσης και η ομοιογένεια των διακυμάνσεων των πειραματικών μετρήσεων. Αρχικά υπολογίζεται ποσοτικά η διασπορά s^2 των πειραματικών μετρήσεων, βάσει του Πίνακα 9.1. Ο Πίνακας 9.2 περιλαμβάνει τις μετρήσεις της απομάκρυνσης Mg για κάθε επανάληψη, τις μέσες τιμές των απομακρύνσεων κάθε δοκιμής, καθώς και τις διασπορές των δοκιμών αυτών. Ακόμα, αναγράφονται οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή και η συνολική διασπορά των πειραματικών μετρήσεων. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι οι εξής:

- $$Y_{\text{average}} = \frac{\sum_i^N Y_i}{n} \quad (9.1)$$

Όπου, Y_{average} : μέση τιμή κάθε δοκιμής

Y_i : %απομάκρυνση κάθε επανάληψης

n : επαναλήψεις για κάθε δοκιμή

- $$s_i^2 = \frac{\sum_i^N (Y_i - Y_{\text{average}})^2}{n-1} \quad (9.2)$$

- $$s^2 = \frac{\sum_i^m f_i s_i^2}{\sum_i^m f_i} \quad (9.3)$$

Όπου s_i^2 : κάθε μία από τις διακυμάνσεις του σχεδιασμού

f_i : αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας

Οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή, f_i , έχουν υπολογισθεί ως ο αριθμός της κάθε δοκιμής μείον ένα, ενώ οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος υπολογίζονται από τον τύπο:

$$f = N - (k+1)$$

όπου N οι δοκιμές του παραγοντικού σχεδιασμού και k οι ρυθμιστικές παράμετροι^[48, 49]. Άρα για το μοντέλο της παρούσας εργασίας, όπου $N=4$ και $k=2$ προκύπτει ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι $f=1$.

Πίνακας 9.2: Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απομάκρυνση Mg

A/A	Y _i (%)	Y _{average} (%)	S _i ²	f _i
1	86.88	87.17	0.000017	1
2	87.46			
3	99.98	99.80	0,000006	1
4	99.62			
5	86.91	86.78	0,000004	1
6	86.64			
7	99.98	99.58	0,000032	1
8	99.18			
9	94.39	94.46	0,000111	3
10	91.48			
11	95.30			
12	96.67			
S ² = 0.00006				

Από τη διασπορά, τώρα μπορεί να υπολογιστεί η τυπική απόκλιση από την εξίσωση 9.4 που ακολουθεί:

$$s = \sqrt{s^2} \quad (9.4)$$

Επομένως, προκύπτει: $s = 0.0075$

Ακολούθως, θα εξεταστεί η ομοιογένεια των διασπορών και για αυτό το σκοπό θα χρησιμοποιηθεί το κριτήριο Cochran. Για την εφαρμογή του κριτηρίου Cochran, αρχικά υπολογίζεται το πηλίκο της μεγαλύτερης διασποράς του Πίνακα 9.2, προς το άθροισμα όλων των διασπορών. Η εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$G_{\text{exp}} = \frac{s_{\text{max}}^2}{\sum_i^N s_i^2} \quad (9.5)$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση προκύπτει: $G_{\text{exp}} = 0.654$

Η τιμή αυτή συγκρίνεται με την αντίστοιχη τιμή, G_{tab} , του Πίνακα Cochran (Παράρτημα, Πίνακας I), λαμβάνοντας υπόψη ότι $N=4$ (αριθμός δοκιμών) και $f=3$ (βαθμοί ελευθερίας κέντρου, όπου εμφανίζεται η μεγαλύτερη διακύμανση). Προκειμένου να υπάρχει ομοιογένεια και να μην προκύψουν λανθασμένα συμπεράσματα, πρέπει η τιμή G_{exp} να είναι μικρότερη από την τιμή G_{tab} [48, 49]. Οι τιμές αυτές, καθώς και τα αποτελέσματα του κριτηρίου φαίνονται στον Πίνακα 9.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα κριτηρίου Cochran

Κριτήριο Cochran	
Ομοιογένεια: $G_{exp} < G_{tab}$	
G_{exp}	0.654
G_{tab}	0.684
Ομοιογένεια	ΝΑΙ

9.1.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

Στον παραγοντικό σχεδιασμό 2^2 είναι πολύ σημαντικός ο προσδιορισμός των συντελεστών του μοντέλου:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 \quad (9.6)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, τα X_1 και X_2 αποτελούν τους παράγοντες του σχεδιασμού, b_0 , b_1 , b_2 συντελεστές και Y η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης (% απομάκρυνση Mg) για κάθε δοκιμή. Για κάθε μία από τις 4 δοκιμές έχει υπολογιστεί η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης με την εκτέλεση 8 πειραμάτων, 2 για κάθε δοκιμή. Οι μέσες τιμές θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των συντελεστών b_1 , b_2 . Επίσης, θα υπολογισθεί ο συντελεστής b_{12} που φανερώνει τη σημασία της αλληλεπίδρασης των δύο παραμέτρων X_1X_2 .

Οι εξισώσεις από τις οποίες θα προκύψουν οι τιμές των παραπάνω συντελεστών είναι οι εξής:

$$b_0 = \frac{(+Y_1(+Y_2(+Y_3(+Y_4))}{4} \quad (9.7)$$

$$b_1 = \frac{(-Y_1(+Y_2(-Y_3(+Y_4))}{4} \quad (9.8)$$

$$b_2 = \frac{(-Y_1(+Y_2(+Y_3(-Y_4))}{4} \quad (9.9)$$

$$b_{12} = \frac{(+Y_1(+Y_2(-Y_3(-Y_4))}{4} \quad (9.10)$$

Οι κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των παραπάνω εξισώσεων καθώς και οι τιμές Y (% απομακρύνσεις) που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συντελεστών (b_0 , b_1 , b_2 , b_{12}) φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9.4.

Πίνακας 9.4: Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b_0 , b_1 , b_2 , b_{12}

N_o	$Y_{average}(\%)$	X_0	X_1	X_2	X_1X_2
1	87.17	1	-1	-1	1
2	99.80	1	1	1	1
3	86.78	1	-1	1	-1
4	99.58	1	1	-1	-1

Από τα παραπάνω δεδομένα και σύμφωνα με τις εξισώσεις (9.7-9.10) προκύπτουν οι τιμές των συντελεστών b_0, b_1, b_2, b_{12} οι οποίες καταγράφονται στον Πίνακα 9.5.

Πίνακας 9.5: Συντελεστές της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης

Συντελεστές b	
b_0	0.933
b_1	0.064
b_2	-0.0004
b_{12}	0.0015

Αντικαθιστώντας τις τιμές των συντελεστών, που αναγράφονται στον Πίνακα 9.5, στην εξίσωση 9.6 προκύπτει το εξής γραμμικό μοντέλο:

$$Y = 0.933 + 0.064X_1 - 0.0004X_2 \quad (9.11)$$

Από τις εξισώσεις 9.12 , 9.13 που ακολουθούν οι παράμετροι X_1 και X_2 μετατρέπονται στη φυσική τους υπόσταση.

$$X_1 = \frac{X - 1.356}{0.136} \quad (9.12)$$

$$X_2 = \frac{Z - 30}{15} \quad (9.13)$$

Όπου X: Προστιθέμενη μάζα Ca(OH)_2 (g)

Z: Χρόνος αντίδρασης/ανάδευσης (min)

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις 9.12 & 9.13 στην 9.11 προκύπτει η τελική εξίσωση για το γραμμικό μοντέλο:

$$Y = 0.294 + 0.47 \times X - 0.000027 \times Z \quad \text{όπου } 1.22 < X < 1.492 \text{ και } 15 < Z < 45$$

Από την παραπάνω εξίσωση μπορούν να εξαχθούν ορισμένα συμπεράσματα. Όσον αφορά τους συντελεστές των ρυθμιστικών παραμέτρων, αυτοί ανάλογα με το μέγεθος και το πρόσημο τους δείχνουν πώς θα μεταβληθεί η παράμετρος αριστοποίησης όταν μεταβάλλεται κάποια από τις ρυθμιστικές παραμέτρους. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παράμετρος αριστοποίησης είναι η % απομάκρυνση του Mg από άλμη, ενώ ρυθμιστικές παράμετροι η μάζα προστιθέμενου Ca(OH)_2 που θα αντιδράσει και ο χρόνος αντίδρασης (σε g και min αντίστοιχα). Η προστιθέμενη μάζα Ca(OH)_2 φαίνεται να επηρεάζει αρκετά την % απομάκρυνση Mg και συγκεκριμένα την αυξάνει, ενώ ο χρόνος αντίδρασης στο διάστημα 15-45 min φαίνεται να την επηρεάζει ελάχιστα. Τέλος, η αλληλεπίδραση των δύο παραμέτρων, που δε λαμβάνεται υπόψη στο γραμμικό μοντέλο, αυξάνει την απομάκρυνση Mg ($b_{12} > 0$).

9.1.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών

Στη συνέχεια, έχοντας ευρεθεί η τιμή των συντελεστών των X_1, X_2, X_{12} , θα γίνει έλεγχος για το αν είναι σημαντικός κάθε ένας από αυτούς. [48, 49] Ο έλεγχος σημαντικότητας κάθε συντελεστή θα γίνει χωριστά με χρήση του κριτηρίου κατανομής student-t με τη μέθοδο που παρουσιάζεται παρακάτω.

Αρχικά, από τη σχέση (9.14), γίνεται υπολογισμός της διασποράς των συντελεστών s_b^2 :

$$s_b^2 = \frac{S_Y^2}{N} \quad (9.14)$$

Όπου $N=4$, ο αριθμός δοκιμών

S_Y^2 : η διασπορά των πειραματικών μετρήσεων

Από τη σχέση 9.15 υπολογίζεται το διάστημα Δb :

$$\Delta b = t * (s_b^2)^{\frac{1}{2}} \quad (9.15)$$

Όπου:

t : η τιμή που προκύπτει από τον πίνακα κατανομής student-t για επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% και βαθμούς ελευθερίας 7 (όσους έχει η διασπορά S_Y^2)

S_b^2 : διασπορά των συντελεστών

Συνεπώς, από τις 9.14 και 9.15 προκύπτει η εξίσωση: $\Delta b = \pm t * \frac{S_Y}{\sqrt{N}}$ (9.16)

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 9.16 τις τιμές:

$t_{95,7} = 1.9$, από τον Πίνακα student-t (Πίνακας II, Παράρτημα)

$S_Y = \sqrt{S^2} = 0.0075$ (Εξίσωση 9.4)

$N = 4$, αριθμός δοκιμών

Προκύπτει ότι το διάστημα $\Delta b = 0.007$

Στον Πίνακα 9.6 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου σημαντικότητας. Για να κριθεί ένας συντελεστής σημαντικός θα πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από αυτή του διαστήματος εμπιστοσύνης, Δb .

Πίνακας 9.6: Αποτελέσματα ελέγχου σημαντικότητας των συντελεστών

Συντελεστές		Δb	Αποτέλεσμα
b_0	0.933	0.007 (πρέπει $ b_i > 0.007$)	Σημαντικός
b_1	0.064		Σημαντικός
b_2	-0.0004		Μη σημαντικός
b_{12}	0.0015		Μη σημαντικός

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, ο συντελεστής b_0 και ο συντελεστής b_1 , που αφορά την ποσότητα αντιδραστήριου που προστίθεται, κρίνονται σημαντικοί. Αντίθετα, ο συντελεστής b_2 δεν είναι σημαντικός και μπορεί να παραλειφθεί από το γραμμικό μοντέλο που εκτιμήθηκε, όπως και ο συντελεστής b_{12} που σχετίζεται με την ενδοδράση. Το τροποποιημένο γραμμικό μοντέλο που προκύπτει είναι:

$$Y = b_0 + b_1 X_1$$

Όπου $b_0 = 0.933$ και $b_1 = 0.064$

Και μετατρέπεται στη μορφή: $Y = 0.295 + 0.47X$ όπου $1.22 < X < 1.492$

9.1.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Προκειμένου να εξεταστεί το γραμμικό μοντέλο ως προς την επάρκειά του, αρχικά θα υπολογιστεί η διασπορά της επάρκειας, s_{ad}^2 , σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_i^N n_i (Y_{i,average} - Y_{calc})^2}{f} \quad (9.17)$$

Όπου: $Y_{i,average}$: Η μέση πειραματική τιμή για κάθε δοκιμή i

Y_{calc} : Η τιμή κάθε δοκιμής που υπολογίζεται θεωρητικά

n_i : Ο αριθμός των επαναλήψεων κάθε δοκιμής, i

f : Βαθμοί ελευθερίας του συστήματος. Ο υπολογισμός τους γίνεται από τη σχέση $f = N - (k+1)$, όπου N ο αριθμός δοκιμών και k ο αριθμός των ρυθμιστικών παραμέτρων. Επομένως, $f=1$.

Τα παραπάνω δεδομένα για τον υπολογισμό της s_{ad}^2 , μέσω της σχέσης 9.17, συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 9.7: Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας

N_0	$Y_{i,average}(\%)$	Y_{calc}	$(Y_{i,average} - Y_{calc})^2$
1	87.18	86.97	$3.78 \cdot 10^{-6}$
2	99.80	99.69	$1.21 \cdot 10^{-6}$
3	86.79	86.97	$3.78 \cdot 10^{-6}$
4	99.58	99.69	$1.21 \cdot 10^{-6}$
$s_{ad}^2 = 1.99 \cdot 10^{-5}$			

Στη συνέχεια, εφαρμόζεται το κριτήριο Fisher, για να ελεγχθεί η επάρκεια του γραμμικού μοντέλου. Για την εφαρμογή του κριτηρίου, υπολογίζεται ο λόγος Fisher από την εξίσωση 9.18 που ακολουθεί.

$$F = \frac{s_{ad}^2}{s_Y^2} \quad (9.18)$$

Ο πειραματικός λόγος Fisher, F_{exp} , που υπολογίζεται από την εξίσωση 9.18 συγκρίνεται με την τιμή του Πίνακα III, (Παράρτημα) 95% στατιστικής σημαντικότητας. Στην προκειμένη περίπτωση, το s_{ad}^2 έχει 1 βαθμό ελευθερίας ($f_1 = 1$), ενώ το s_Y^2 έχει 4 βαθμούς ελευθερίας, καθώς δεν λαμβάνεται υπόψη το κέντρο ($f_2 = 4$). Συνεπώς, η αντίστοιχη τιμή του Πίνακα είναι $F_{tab}(1,4) = 7.71$. Τα αποτελέσματα του κριτηρίου Fisher συνοψίζονται στον Πίνακα 9.8.

Πίνακας 9.8: Αποτελέσματα κριτηρίου Fisher

Κριτήριο Fisher	
Επάρκεια γραμμικού μοντέλου: $F < F_{tab}$	
F_{exp}	0.36
$F_{tab}(1,4)$	7.71
Γραμμικό μοντέλο	Επαρκές

Όπως φαίνεται και στον πίνακα, η τιμή του πειραματικού λόγου Fisher είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του Πίνακα ΙΙΙ (Παράρτημα) και κατά συνέπεια το γραμμικό μοντέλο πρώτου βαθμού που υπολογίστηκε είναι επαρκές. Αυτό σημαίνει ότι το γραμμικό μοντέλο μπορεί να δώσει μία ικανοποιητική πρόβλεψη της απομάκρυνσης του Mg από την άλμη μέσω αντίδρασης με $Ca(OH)_2$, μέσα στα όρια των συνθηκών που μελετήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα.

9.2 Δευτερογενή αποτελέσματα απομάκρυνσης Ca από άλμη

Αντίστοιχα, από τα αποτελέσματα της παραγράφου 8.2, προκύπτουν τα δευτερογενή αποτελέσματα που αφορούν την απομάκρυνση του Ca από την άλμη, όπως φαίνονται στον Πίνακα 9.9 που ακολουθεί.

Πίνακας 9.9: Δευτερογενή αποτελέσματα αφαίρεσης Ca από άλμη μέσω αντίδρασης με Na_2CO_3

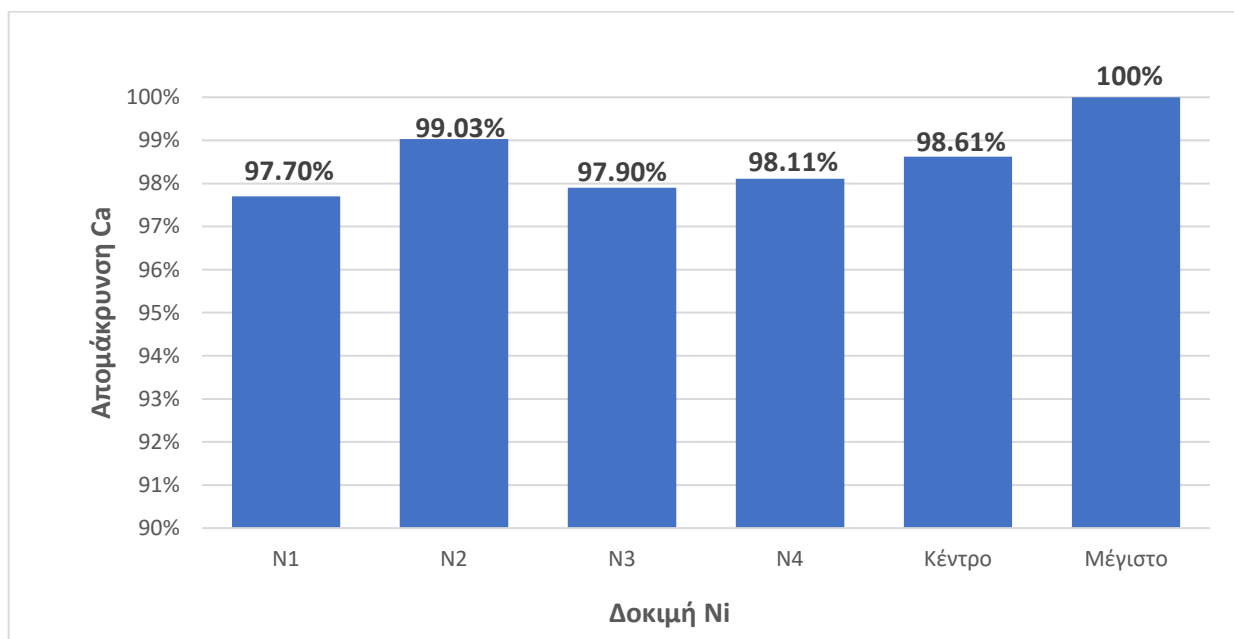
A/A	Ποσότητα Na_2CO_3 (g)	Χρόνος ανάδευσης (min)	Απομάκρυνση Ca (%)	Μάζα στερεού $CaCO_3$ (g)
1	4.341	15	97.10	1.890
2	4.341	15	98.30	1.920
3	5.305	45	99.25	2.074
4	5.305	45	98.81	2.074
5	4.341	45	96.36	2.033
6	4.341	45	99.44	2.109
7	5.305	15	98.08	1.870
8	5.305	15	98.14	1.940
Κέντρο (Επίπεδο 0)				
9	4.823	30	97.53	2.030
10	4.823	30	99.10	2.016
11	4.823	30	98.93	1.950
12	4.823	30	98.89	2.025
13	Μέγιστη απομάκρυνση Mg, βάσει στοιχειομετρίας		100.00	4.500

Για την πλήρη απομάκρυνση τόσο των Ca^{2+} που περιέχονται στην άλμη όσο και των ελεύθερων Ca^{2+} που προέκυψαν από την αντίδραση αφαίρεσης των Mg^{2+} απαιτούνται, βάσει της στοιχειομετρίας της αντίδρασης 8.2, 4.341 g σόδας (Na_2CO_3). Η θεωρητικά μέγιστη παραγόμενη ποσότητα στερεού $CaCO_3$ που μπορεί να παραχθεί είναι 4.5 g, ενώ από τα πειράματα η μάζα $CaCO_3$ που ζυγίστηκε ήταν κοντά στα 2 g.

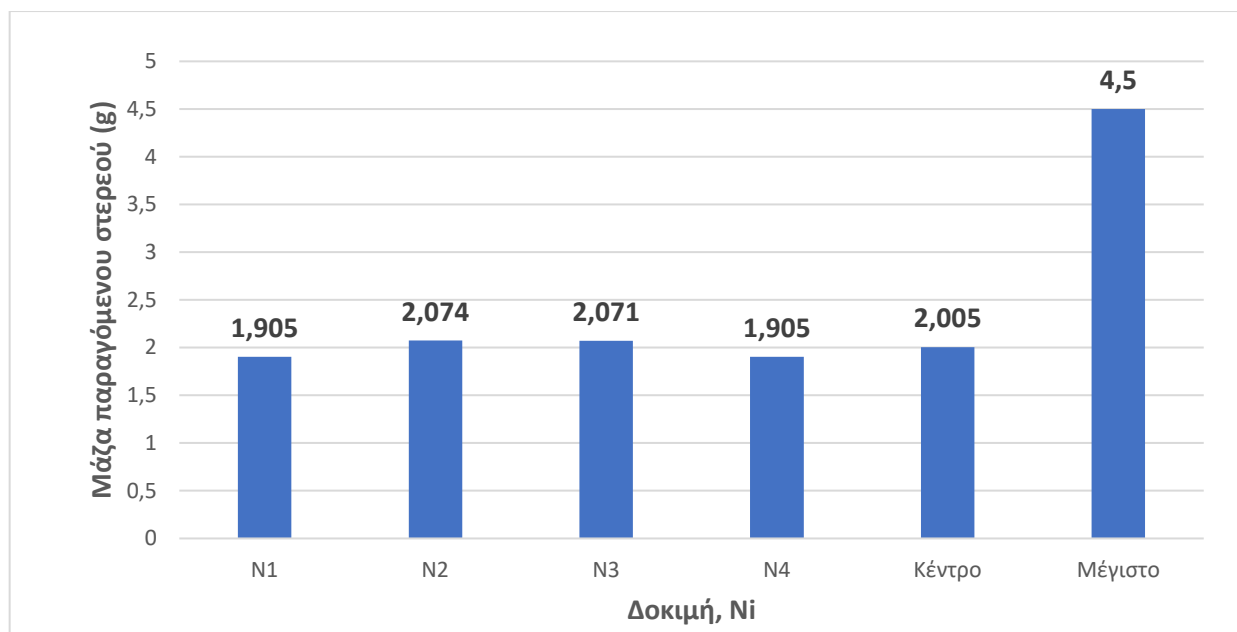
Αυτή η διαφορά ανάμεσα στη θεωρητική ποσότητα παραγόμενου στερεού και τη μετρούμενη, πιθανώς να φανερώνει υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης του Ca και συνεπώς μη ακριβή στοιχειομετρία. Επίσης, και σε αυτή την περίπτωση, η συγκέντρωση του Ca^{2+} στην άλμη ενδέχεται να εμφανίζει μεταβολές ανάλογα με την προέλευση του νερού αφαλάτωσης και την τοπική συγκέντρωση στον όγκο της άλμης.

Από τον Πίνακα 9.9 μπορεί εύκολα να φανεί ότι σχεδόν όλες οι δοκιμές και οι επαναλήψεις τους έδωσαν πολύ κοντά στη μέγιστη απομάκρυνση του Ca^{2+} . Και αυτό είναι ενδεικτικό του ότι πιθανώς χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα αντιδραστήριου, λόγω ανακριβούς στοιχειομετρίας. Τα πειράματα 3, 4 όπου χρησιμοποιήθηκε ποσότητα σόδας για αντίδραση 1.1 x στοιχειομετρική και χρόνος 45 min έδωσαν 99% απομάκρυνση Ca και 2.1 g στερεού CaCO_3 . Επίσης, το πείραμα 6 όπου ο χρόνος αντίδρασης ήταν και πάλι 45 min, ενώ η ποσότητα σόδας σε αυτό το πείραμα ήταν 0.9 x στοιχειομετρική, έδωσε 99% απομάκρυνση και 2.1 g στερεού.

Στη συνέχεια, παρατίθεται το διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι μέσες τιμές των απομακρύνσεων Ca που υπολογίστηκαν για κάθε πειραματική δοκιμή, η μέση τιμή της απομάκρυνσης του κέντρου, καθώς και η μέγιστη απομάκρυνση με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Η απομάκρυνση υπολογίζεται όπως και για την περίπτωση του Mg, με τη διαφορά ότι η αφαίρεση γίνεται από την συγκέντρωση Ca των δειγμάτων χωρίς Mg, και όχι από τα αρχικά δείγματα άλμης. Η συγκέντρωση του Ca είναι αυξημένη σε σχέση με τα αρχικά δείγματα άλμης, λόγω της προσθήκης $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Στο Διάγραμμα 9.3 αποτυπώνονται οι μέσες τιμές της μάζας του στερεού CaCO_3 για κάθε δοκιμή, για το κέντρο καθώς και η μέγιστη μάζα βάσει στοιχειομετρίας.



Διάγραμμα 9.3: Μέση τιμή απομάκρυνσης Ca για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή



Διάγραμμα 9.4: Μάζα στερεού CaCO_3 για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή

Όπως έχει επισημανθεί και επιβεβαιώνεται από το Διάγραμμα 9.4, οι μετρήσεις της μάζας του στερεού CaCO_3 διαφέρουν σημαντικά από τη μέγιστη τιμή βάσει στοιχειομετρίας. Ενδέχεται να υπήρξαν απώλειες κατά τη συλλογή του στερεού, όμως πιο πιθανή είναι η υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης του Ca στα δείγματα μετά την προσθήκη σε αυτά του $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

9.2.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος

Όπως και για το Mg, θα ακολουθήσει στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν για την απομάκρυνση του Ca από την άλμη. Στον Πίνακα 9.10 περιλαμβάνονται οι μετρήσεις της απομάκρυνσης Ca για κάθε επανάληψη, οι μέσες τιμές των απομακρύνσεων κάθε δοκιμής, καθώς και οι διασπορές των δοκιμών αυτών. Ακόμα, υπολογίζονται οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή ως ο αριθμός των επαναλήψεων μειωμένος κατά ένα. Στη συνέχεια υπολογίζεται η συνολική διασπορά s^2 και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι οι ίδιες που αναγράφονται στην Παράγραφο 9.1.1.

Σε αυτό το παραγοντικό πείραμα οι βαθμοί ελευθερίας θα είναι $f = N - (k+1)$, συνεπώς $f = 4 - (2+1) = 1$, αφού οι δοκιμές N είναι 4 και οι παράγοντες k είναι 2 (μάζα σόδας, χρόνος ανάδευσης).

Πίνακας 9.10: Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απομάκρυνση Ca

A/A	Y _i (%)	Y _{average} (%)	S _i ²	f _i
1	97.10	97.70	0.000073	1
2	98.30			
3	99.25	99.03	0.000010	1
4	98.81			
5	96.36	97.90	0.000473	1
6	99.44			
7	98.08	98.11	1.5 × 10 ⁻⁷	1
8	98.14			
9	97.53	98.61	0.000053	3
10	99.10			
11	98.93			
12	98.88			
S ² = 0.0001				

Σύμφωνα με την εξίσωση 9.4, από τη διασπορά s² υπολογίζεται η τυπική απόκλιση, s = 0.01

Στη συνέχεια, θα εξετασθεί, με χρήση του κριτηρίου Cochran, η ομοιογένεια των διασπορών. Σύμφωνα με την Εξίσωση 9.5, υπολογίζεται το πηλίκο της μεγαλύτερης διασποράς του Πίνακα 10, προς το άθροισμα όλων των διασπορών.

Προκύπτει η τιμή G_{exp} = 0.778

Προκειμένου να υπάρχει ομοιογένεια, πρέπει η τιμή G_{exp} να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του Πίνακα Ι (Παράρτημα), G_{tab}. Για την τιμή G_{tab} λαμβάνεται υπόψη N=4, ο αριθμός δοκιμών και f=1, οι βαθμοί ελευθερίας της δοκιμής με τη μεγαλύτερη διακύμανση.

Τα αποτελέσματα του ελέγχου με κριτήριο Cochran φαίνονται στον Πίνακα 9.11. Είναι φανερό ότι υπάρχει ομοιογένεια στις τιμές των διασπορών, που επιτρέπει να συνεχιστεί η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου.

Πίνακας 9.11: Αποτελέσματα κριτηρίου Cochran

Κριτήριο Cochran	
Ομοιογένεια: G _{exp} < G _{tab}	
G _{exp}	0.778
G _{tab}	0.907
Ομοιογένεια	ΝΑΙ

9.2.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

Στη συνέχεια, όπως και για την απομάκρυνση του Mg, θα γίνει προσδιορισμός των συντελεστών b_0 , b_1 , b_2 , του γραμμικού μοντέλου 9.6:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2$$

Όπου τα X_1 και X_2 αποτελούν τους παράγοντες του σχεδιασμού και Y η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης (% απομάκρυνση Ca) για κάθε μία από τις 4 δοκιμές. Οι συντελεστές b_0 , b_1 , b_2 καθώς και ο b_{12} , που είναι ενδεικτικός της αλληλεπίδρασης των παραγόντων X_1X_2 θα υπολογιστούν από τις σχέσεις (9.7-9.10) της παραγράφου 9.1.2 .

Στον Πίνακα 9.12 αναγράφονται οι μέσες τιμές της παραμέτρου αριστοποίησης (% απομάκρυνση Ca), Y_i , για κάθε δοκιμή και οι κωδικοποιημένες τιμές των παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν στις εξισώσεις (9.7-9.10).

Πίνακας 9.12: Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b

N_o	$Y_{average}(\%)$	X_0	X_1	X_2	X_1X_2
1	97.70	1	-1	-1	1
2	99.03	1	1	1	1
3	97.90	1	-1	1	-1
4	98.11	1	1	-1	-1

Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα και τις εξισώσεις 9.7-9.10 προκύπτουν οι τιμές των συντελεστών, όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.13 .

Πίνακας 9.13: Τιμές συντελεστών b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης

Συντελεστές b	
b_0	0.9818
b_1	0.0039
b_2	0.0028
b_{12}	0.0018

Το γραμμικό μοντέλο που προκύπτει από τις τιμές των συντελεστών του Πίνακα 9.13 με αντικατάσταση στην εξίσωση (9.6) είναι:

$$Y = 0.9818 + 0.0039X_1 + 0.0028X_2 \quad (9.19)$$

Ακολουθεί η μετατροπή των παραγόντων X_1 και X_2 στη φυσική τους υπόσταση μέσω των εξισώσεων:

$$X_1 = \frac{X - 4.823}{0.482} \quad (9.20)$$

$$X_2 = \frac{Y - 30}{15} \quad (9.21)$$

Όπου

X: μάζα προστιθέμενου Na_2CO_3 (σε g)

Y: Χρόνος ανάδευσης (αντίδρασης) (σε min)

Αντικαθιστώντας, τελικά προκύπτει η εξίσωση:

$$Y = 0.9372 + 0.0081 \times X + 0.0002 \times Y \quad (9.22) \quad \text{όπου } 4.341 < X < 5.305 \text{ \& } 15 < Y < 45$$

Το μέγεθος και το πρόσημο των συντελεστών της εξίσωσης δείχνουν πώς επηρεάζουν οι δύο εξεταζόμενοι παράγοντες την απομάκρυνση Ca από άλμη. Συγκεκριμένα, οι συντελεστές και των δύο παραγόντων έχουν θετικό πρόσημο, που σημαίνει ότι η απομάκρυνση Ca αυξάνεται τόσο με την αύξηση της προστιθέμενης μάζας αντιδραστήριου Na_2CO_3 όσο και με το χρόνο ανάδευσης στα όρια που μελετώνται. Επιπλέον, φαίνεται ότι η μάζα της σόδας που προστίθεται επηρεάζει περισσότερο την απομάκρυνση του Ca. Ωστόσο, η μικρή απόλυτη τιμή των συντελεστών αυτών προϋποθέτει ότι οι παράγοντες ενδέχεται να μην έχουν σημαντική επίδραση στο διάστημα που εξετάζονται, το οποίο θα μελετηθεί στην επόμενη παράγραφο. Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η καθαρότητα του στερεού CaCO_3 που λαμβάνεται, η οποία θα εξεταστεί παρακάτω μέσω διαγραμμάτων από ανάλυση XRD.

9.2.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών

Ο έλεγχος σημαντικότητας κάθε συντελεστή που υπολογίστηκε στην προηγούμενη παράγραφο θα γίνει με το κριτήριο κατανομής student-t, όπως και για την περίπτωση του Mg. Η μέθοδος και οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται έχουν παρουσιαστεί αναλυτικά στην παράγραφο 9.1.3, συνεπώς θα παρουσιαστούν συνοπτικά τα αποτελέσματα του κριτηρίου.

Συγκεκριμένα, η διασπορά των συντελεστών, s_b^2 υπολογίστηκε 0.00005 λαμβάνοντας $s_y^2 = 0.0001$ και $N=4$ (αριθμός δοκιμών).

Το διάστημα Δb υπολογίστηκε 0.0096, λαμβάνοντας τιμή του t από τον πίνακα κατανομής student-t για επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% και βαθμούς ελευθερίας 7 (όσους έχει η διασπορά S_y^2), $t_{95,7} = 1.9$ (Παράρτημα, Πίνακας II).

Στον Πίνακα 9.14 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου σημαντικότητας. Για να κριθεί ένας συντελεστής σημαντικός θα πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από αυτή του διαστήματος εμπιστοσύνης, Δb .

Πίνακας 9.14: Αποτελέσματα ελέγχου σημαντικότητας των συντελεστών

Συντελεστές		Δb	Αποτέλεσμα
b_0	0.9818	0.0096 (πρέπει $ b_i > 0.0096$)	Σημαντικός
b_1	0.0039		Μη σημαντικός
b_2	0.0028		Μη σημαντικός
b_{12}	0.0018		Μη σημαντικός

Από τα αποτελέσματα του πίνακα προκύπτει ότι μόνο ο συντελεστής b_0 είναι σημαντικός και κατά συνέπεια το παρόν μοντέλο είναι μηδενικού βαθμού. Δηλαδή, οι παράγοντες δεν επηρεάζουν σημαντικά την απομάκρυνση του Ca στα όρια που μελετήθηκαν, κάτι που εξηγείται από τις πολύ υψηλές τιμές της απομάκρυνσης που λαμβάνονται σε κάθε δοκιμή. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης του Ca και συνεπώς σε προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας Na_2CO_3 από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη για την πλήρη αντίδραση του, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Τα αποτελέσματα του ελέγχου σημαντικότητας ενδέχεται να επηρεάσουν την επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που έχει προσδιοριστεί.

9.2.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Η επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που προσδιορίστηκε στην προηγούμενη παράγραφο θα εξεταστεί με χρήση του κριτηρίου του Fisher. Αρχικά υπολογίζεται η διασπορά της επάρκειας, s_{ad}^2 , σύμφωνα με τη σχέση 9.17. Οι βαθμοί ελευθερίας f του συστήματος έχουν υπολογισθεί $f=1$.

Τα δεδομένα υπολογισμού της s_{ad}^2 συνοψίζονται στον Πίνακα 9.15 που ακολουθεί.

Πίνακας 9.15: Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας

N_0	$Y_{i,average}(\%)$	$Y_{calc}(\%)$	$(Y_{i,average} - Y_{calc})^2$
1	97.70	97.52	$3.23 \cdot 10^{-6}$
2	99.03	98.85	$3.23 \cdot 10^{-6}$
3	97.90	98.08	$3.23 \cdot 10^{-6}$
4	98.11	98.29	$3.23 \cdot 10^{-6}$
$s_{ad}^2 = 2.58 \cdot 10^{-5}$			

Στη συνέχεια υπολογίζεται η πειραματική τιμή για το λόγο Fisher, F_{exp} .

$$\text{Είναι: } F_{exp} = \frac{S_{ad}^2}{S_Y^2} = 0.25$$

Η τιμή F_{exp} που έχει προκύψει θα πρέπει να ακολουθεί κατανομή-F με επίπεδο σημαντικότητας 95% όπως φαίνεται από τον πίνακα Fisher (Πίνακας III, Παράρτημα). Σε αυτή την περίπτωση το s_{ad}^2 έχει 1 βαθμό ελευθερίας ($f_1=1$), ενώ το S_Y^2 θα έχει 4 βαθμούς ελευθερίας ($f_2=4$), καθώς το κέντρο δεν λαμβάνεται υπόψη. Τα αποτελέσματα του κριτηρίου Fisher συνοψίζονται στον Πίνακα 9.16.

Πίνακας 9.16: Αποτελέσματα κριτηρίου Fisher

Κριτήριο Fisher	
Επάρκεια γραμμικού μοντέλου: $F < F_{tab}$	
F_{exp}	0.25
$F_{tab}(1,4)$	7.71
Γραμμικό μοντέλο	Επαρκές

Όπως φαίνεται και στον πίνακα, η τιμή του πειραματικού λόγου Fisher είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του Πίνακα III (Παράρτημα) και κατά συνέπεια το γραμμικό μοντέλο πρώτου βαθμού που υπολογίστηκε είναι επαρκές. Αυτό σημαίνει ότι η Εξίσωση 9.22 μπορεί να δώσει μία ικανοποιητική πρόβλεψη της απομάκρυνσης του Ca από την άλμη μέσω αντίδρασης με Na_2CO_3 , μέσα στα όρια των συνθηκών που μελετήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα.

9.3 Έλεγχος καθαρότητας στερεών $\text{Mg}(\text{OH})_2$

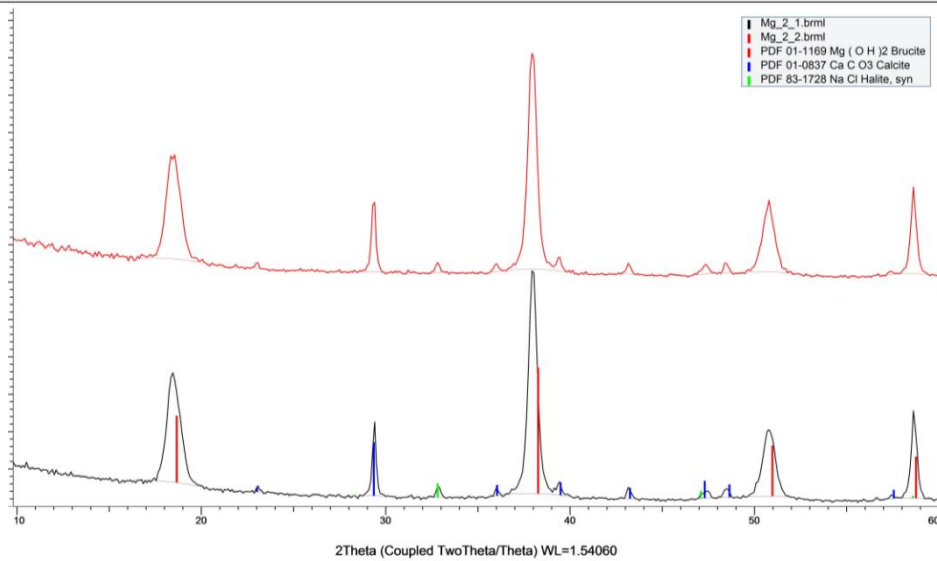
Όπως έχει διαπιστωθεί η αντίδραση του Mg της άλμης με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ οδήγησε στην παραγωγή στερεού $\text{Mg}(\text{OH})_2$, το οποίο μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από την άλμη. Με τον παραγοντικό σχεδιασμό εξετάστηκε ποιες συνθήκες ποσότητας αντιδραστηρίου και χρόνου αντίδρασης έδωσαν υψηλότερη απομάκρυνση Mg, καθώς και κατά πόσο σημαντικοί είναι οι παραπάνω παράγοντες στην απομάκρυνση του Mg. Στην παρούσα παράγραφο θα μελετηθεί ποια από τα πειράματα έδωσαν στερεό $\text{Mg}(\text{OH})_2$ μεγαλύτερης καθαρότητας προκειμένου να είναι αξιοποιήσιμο. Νωρίτερα επισημάνθηκε ότι ορισμένα στερεά που απομονώθηκαν έχουν μεγαλύτερη μάζα από την στοιχειομετρικά αναμενόμενη και πιθανώς δεν είναι υψηλής καθαρότητας. Αρχικά η ανάλυση θα γίνει ποιοτικά με XRD για να ευρεθεί ποιες ενώσεις περιέχονται στα στερεά και στη συνέχεια θα γίνει ποσοτικός υπολογισμός της καθαρότητας του $\text{Mg}(\text{OH})_2$ από τη μέτρηση της περιεκτικότητας των στερεών σε Mg με ατομική απορρόφηση.

9.3.1 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο XRD

Ο έλεγχος των δειγμάτων με XRD έγινε σε διαγράμματα ανά ζεύγη, ανάλογα με το ποια δείγματα παρήχθησαν κάτω από ίδιες πειραματικές συνθήκες (μάζα αντιδραστηρίου και χρόνος ανάδευσης). Επίσης τα τέσσερα δείγματα που προέκυψαν με τις συνθήκες του κέντρου τοποθετήθηκαν σε κοινό διάγραμμα. Συνεπώς προέκυψαν τα πέντε διαγράμματα που ακολουθούν.

Στο Διάγραμμα 9.5 φαίνεται η ανάλυση XRD για τα στερεά που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές 1 και 2. Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται η ανάλυση για το στερεό από τη δοκιμή 1 και με κόκκινο για το στερεό από τη δοκιμή 2. Η παραγωγή των στερεών 1 και 2 έγινε κάτω από ίδιες συνθήκες, δηλαδή σε χρόνο αντίδρασης 15 min και ποσότητα αντιδραστηρίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.9 x στοιχειομετρική.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

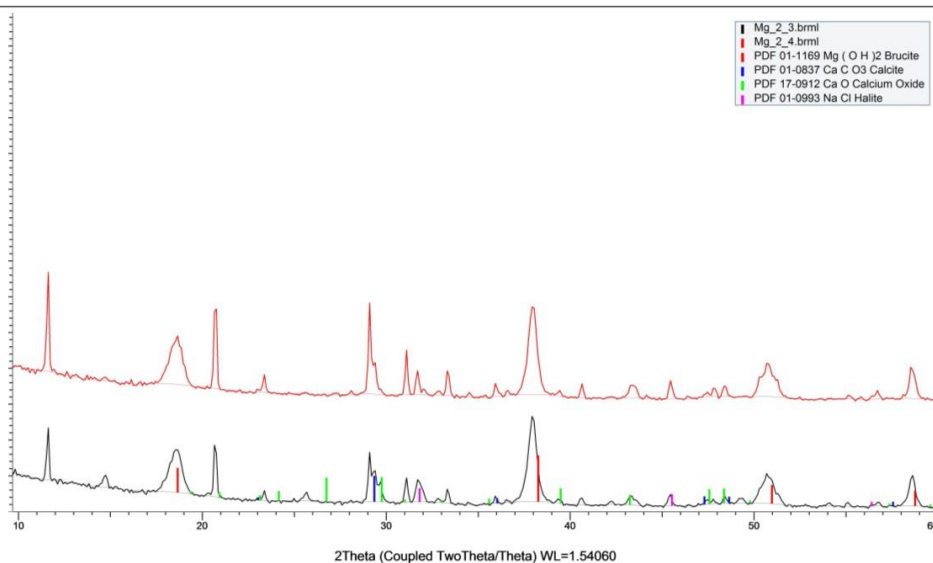


Διάγραμμα 9.5: Ανάλυση XRD για τα στερεά $Mg(OH)_2$ 1 και 2

Είναι φανερό ότι τα δύο σχήματα είναι πανομοιότυπα. Συγκεκριμένα, είναι ευδιάκριτη η παρουσία $Mg(OH)_2$ με τη μορφή βρουσίτη, ωστόσο παρατηρούνται και μικρότερες κορυφές που αντιστοιχούν σε $CaCO_3$ και $NaCl$, η παρουσία των οποίων δεν είναι επιθυμητή.

Στο Διάγραμμα 9.6 φαίνονται οι αναλύσεις για τα στερεά 3 και 4. Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται η ανάλυση του στερεού 3 και με κόκκινο χρώμα του στερεού 4. Οι δύο συγκεκριμένες σκόνες προέκυψαν από τις δοκιμές 3 και 4 υπό κοινές συνθήκες 45 min χρόνου ανάδευσης και μάζα αντιδραστηρίου 1.1 x στοιχειομετρική.

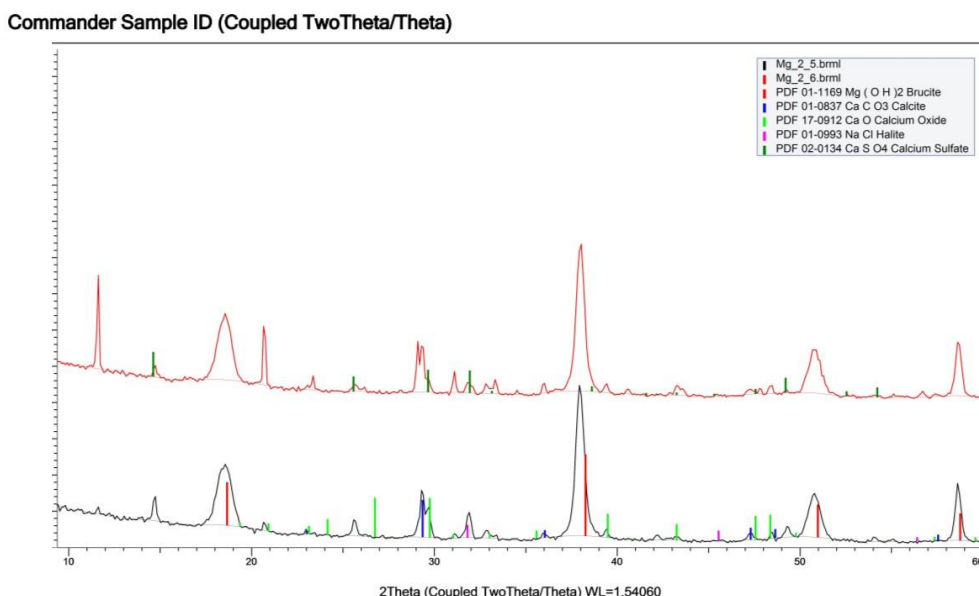
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 9.6: Ανάλυση XRD για τα στερεά $Mg(OH)_2$ 3 και 4

Και σε αυτό το διάγραμμα, φαίνεται οι δύο αναλύσεις να έχουν πολύ παρόμοια συμπεριφορά, εμφανίζοντας πολλές κορυφές. Με κόκκινο χρώμα φαίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο $Mg(OH)_2$. Ωστόσο, εμφανίζεται και πάλι το $CaCO_3$ (μπλε κορυφές) και το $NaCl$ (πράσινες κορυφές) καθώς και άλλες προσμίξεις που πιθανώς είναι CaO και γύψος ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Στο Διάγραμμα 9.7 φαίνονται οι αναλύσεις για τα στερεά 5 και 6. Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται η ανάλυση του στερεού 5 και με κόκκινο χρώμα του στερεού 6. Οι συγκεκριμένες σκόνες προέκυψαν από τις δοκιμές 5 και 6 υπό κοινές συνθήκες 45 min χρόνου ανάδευσης και μάζα αντιδραστηρίου 0.9 x στοιχειομετρική.

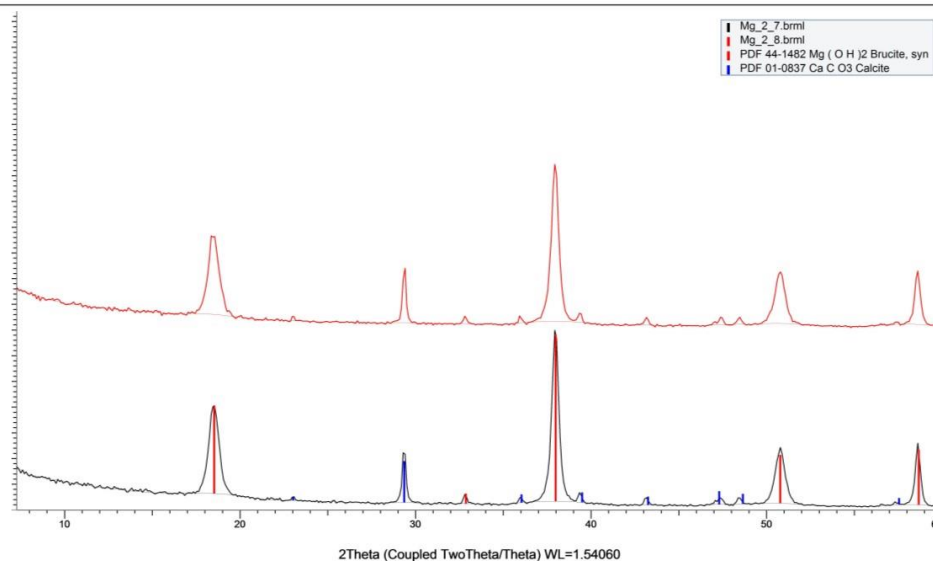


Διάγραμμα 9.7: Ανάλυση XRD για τα στερεά $Mg(OH)_2$ 5 και 6

Οι κορυφές για τα δύο στερεά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Στο σχήμα του στερεού 6 παρατηρούνται δύο έντονες κορυφές σε γωνίες 2θ 12° και 21° που πιθανώς οφείλονται στον γύψο και το CaO αντίστοιχα. Εκτός από την παρουσία του $Mg(OH)_2$ υπάρχουν και αρκετές κορυφές που οφείλονται σε παρουσία ακαθαρσιών, όπως $CaCO_3$, $NaCl$, γύψος, $CaSO_4$, CaO .

Ακολούθως, φαίνεται το Διάγραμμα 9.8 για τα στερεά 7 και 8. Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται η ανάλυση του στερεού 7 και με κόκκινο χρώμα του στερεού 8. Οι σκόνες προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές 7 και 8 στις οποίες ο χρόνος ανάδευσης ήταν 15 min και η ποσότητα του αντιδραστηρίου $Ca(OH)_2$ 1.1 x στοιχειομετρική.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

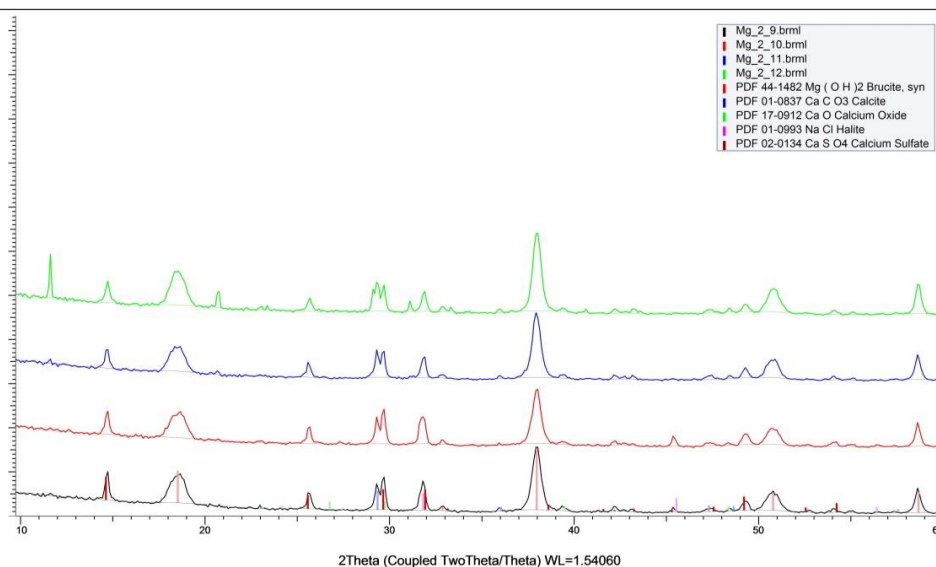


Διάγραμμα 9.8: Ανάλυση στερεών $Mg(OH)_2$ 7 και 8

Τα σχήματα των δύο αναλύσεων εμφανίζουν εξαιρετική ομοιότητα. Ξεχωρίζουν με κόκκινο χρώμα οι κορυφές που αντιστοιχούν στο $Mg(OH)_2$, ενώ με μπλε χρώμα οι κορυφές που αντιστοιχούν στο $CaCO_3$. Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν ανιχνεύθηκαν κορυφές για το $NaCl$ σε αντίθεση με τα προηγούμενα διαγράμματα.

Τέλος, στο Διάγραμμα 9.9 απεικονίζονται οι αναλύσεις XRD για τις τέσσερις πειραματικές δοκιμές του κέντρου, με συνθήκες: 30 min χρόνος ανάδευσης και στοιχειομετρική ποσότητα $Ca(OH)_2$. Με μαύρο χρώμα παρουσιάζεται η δοκιμή 9, με κόκκινο η 10, με μπλε η 11 και πράσινο η 12.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 9.9: Ανάλυση XRD για τα στερεά $Mg(OH)_2$ 9, 10, 11, 12

Τα αποτελέσματα για τις τέσσερις δοκιμές του κέντρου είναι παρόμοια, με πιο σημαντική διαφορά να αποτελεί η κορυφή σε γωνία $2\theta = 12^\circ$ του στερεού 12, που πιθανώς υποδηλώνει την παρουσία γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Οι κορυφές που οφείλονται στο $\text{Mg}(\text{OH})_2$ φαίνονται με κόκκινο χρώμα, ενώ υπάρχουν και αρκετές κορυφές που οφείλονται σε προσμίξεις όπως CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl , CaO .

Μία πρώτη εκτίμηση από τα παραπάνω διαγράμματα, που θα ελεγχθεί και στην επόμενη παράγραφο με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, είναι ότι τα στερεά 1,2,7 και 8 περιέχουν λιγότερες προσμίξεις και αναμένεται να έχουν μεγαλύτερη καθαρότητα. Το κοινό στοιχείο στις συνθήκες παραγωγής αυτών των στερεών είναι ο χρόνος ανάδευσης ή αντίδρασης του Mg της άλμης με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ο οποίος είναι 15 min στο κάθε ένα.

9.3.2 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο ατομικής απορρόφησης (AAS)

Για τον έλεγχο της καθαρότητας των στερεών $\text{Mg}(\text{OH})_2$ με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα από κάθε ζεύγος ίδιων συνθηκών και ένα δείγμα από το κέντρο, δηλαδή αναλύθηκαν τα στερεά 1, 3, 5, 7 και 9. Για την ανάλυση διαλυτοποιήθηκαν 200 mg από κάθε στερεό σε 25 mL υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος (AAS) και έγινε αραιώση $\times 1000$. Μετρήθηκε η συγκέντρωση των στοιχείων K, Na, Ca και Mg σε mg/L και τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9.17: Αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης για τα στερεά $\text{Mg}(\text{OH})_2$

A/A	K (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
1	0.0085	0.0143	0.455	1.7432
3	0.0009	0.0578	1.234	1.5700
5	0.0013	0.0055	0.971	1.8671
7	0.0001	0.0001	0.529	1.7858
9	0.0020	0.0475	1.298	2.0006

Από τα στοιχεία του πίνακα φαίνεται ότι σε όλα τα δείγματα κυρίαρχο στοιχείο είναι το Mg. Επίσης, υπάρχει σημαντική ποσότητα Ca, που ήταν αναμενόμενη, καθώς ανιχνεύθηκε CaCO_3 σε όλα τα στερεά από την ανάλυση XRD, καθώς και άλλες ενώσεις Ca όπως γύψος, CaO και CaSO_4 . Επιπλέον, υπάρχει Na σε μικρές συγκεντρώσεις λόγω του NaCl που ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα εκτός από τα 7 και 8. Το K όπως ήταν αναμενόμενο, έχει αμελητέα συγκέντρωση.

Από τις τιμές της συγκέντρωσης του Mg που μετρήθηκαν, υπολογίστηκε η καθαρότητα του $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ως ποσοστό της μάζας του στα 200 mg στερεού δείγματος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 9.18 .

Πίνακας 9.18: Καθαρότητα στερεών σε $\text{Mg}(\text{OH})_2$

A/A	%Καθαρότητα σε $\text{Mg}(\text{OH})_2$
1	86
3	67
5	76
7	85
9	71

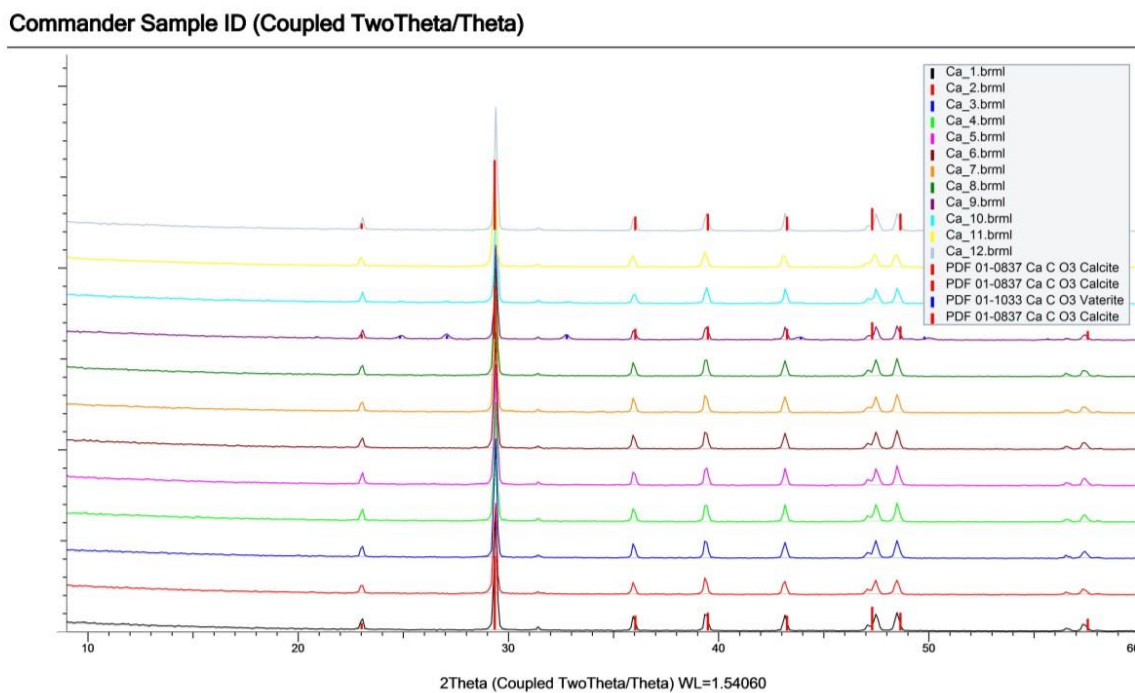
Η υψηλότερη καθαρότητα φαίνεται να επιτεύχθηκε στα στερεά 1 και 7, όπως ήταν αναμενόμενο από τα διαγράμματα XRD της Παραγράφου 9.3.1 (Διαγράμματα 9.5-9.9). Αντίθετα, στις μετρήσεις 3 και 9 το Ca έχει την πιο υψηλή συγκέντρωση, ενώ και στη δοκιμή 5 η συγκέντρωση του Ca μετρήθηκε σχετικά υψηλή παρατηρήσεις που συμβαδίζουν με την προηγούμενη ανάλυση XRD και τις καθαρότητες που υπολογίστηκαν. Γενικά, η καθαρότητα κυμαίνεται σε τιμές κοντά στο 70-80% και φτάνει μέχρι το 86%, τιμές που δεν είναι απόλυτα ικανοποιητικές και αυτό οφείλεται κυρίως στην παρουσία πρόσμιξης CaCO_3 .

9.4 Έλεγχος καθαρότητας στερεών CaCO_3

Από τον παραγοντικό σχεδιασμό των πειραματικών δοκιμών για την απομάκρυνση του Ca, όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 9.2, προέκυψε ότι όλα τα πειράματα έδωσαν υψηλή απομάκρυνση του Ca από την άλμη, με αποτέλεσμα να μην εξάγονται ξεκάθαρα συμπεράσματα για το ποιες συνθήκες είναι ιδανικές για την αντίδραση του ασβεστίου με τη σόδα. Σε αυτή την ενότητα θα εξεταστεί η καθαρότητα των στερεών, που λήφθηκαν από τις πειραματικές δοκιμές, σε CaCO_3 . Αντίστοιχα με την περίπτωση των στερεών $\text{Mg}(\text{OH})_2$, θα γίνει αρχικά ανάλυση με τη μέθοδο XRD για να ελεγχθεί ποιοτικά η παρουσία του CaCO_3 στα δείγματα, και πιθανώς άλλες προσμίξεις που μπορεί να υπάρχουν. Στη συνέχεια, μέσω ανάλυσης με ατομική απορρόφηση θα γίνει υπολογισμός της καθαρότητας των στερεών σε CaCO_3 , μετρώντας τη συγκέντρωση του Ca σε ορισμένη ποσότητα στερεού που διαλύεται.

9.4.1 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο XRD

Οι αναλύσεις XRD για όλα τα στερεά (12 συνολικά), τοποθετήθηκαν σε κοινό διάγραμμα καθώς παρουσιάζουν εξαιρετική ομοιότητα. Παρακάτω παρουσιάζεται το σχετικό διάγραμμα.



Διάγραμμα 9.10: Ανάλυση XRD για τις σκόνες CaCO_3 (1-12)

Είναι φανερό πως και στα 12 σχήματα εμφανίζονται κοινές κορυφές, οι οποίες έχουν σημειωθεί με κόκκινο χρώμα και αντιστοιχούν με το CaCO_3 ως καλσίτη, με εξαίρεση το δείγμα 9 όπου εμφανίζεται με τη μορφή βατερίτη. Πιο χαρακτηριστική είναι η ψηλή οξεία κορυφή που εμφανίζεται κοντά στις 29.5° . Η απουσία άλλων κορυφών σημαίνει ότι τα δείγματα είναι υψηλής καθαρότητας σε CaCO_3 , ενώ κάποιες πολύ χαμηλές κορυφές που εμφανίζονται πιθανώς οφείλονται σε μικρή ποσότητα NaCl . Αυτά τα πρωταρχικά συμπεράσματα θα ελεγχθούν στην επόμενη παράγραφο με ποσοτικά δεδομένα.

9.4.2 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο ατομικής απορρόφησης (AAS)

Για τον έλεγχο της καθαρότητας των στερεών CaCO_3 με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα από κάθε ζεύγος ίδιων συνθηκών και ένα δείγμα από το κέντρο. Δηλαδή, αναλύθηκαν τα στερεά 1, 3, 5, 7 και 9 όπως και για την περίπτωση του Mg. Για την ανάλυση διαλυτοποιήθηκαν 200 mg από κάθε στερεό σε 25 mL υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος 1.5% και έγινε αραίωση x1000. Μετρήθηκε η συγκέντρωση των στοιχείων K, Na, Ca και Mg σε mg/L και τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9.19: Αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης για τα στερεά CaCO_3

A/A	K (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
1	0.0026	0.1024	6.759	0.0001
3	0.0001	0.0382	6.239	0.0001
5	0.0009	0.0520	6.779	0.0001
7	0.0001	0.0752	7.327	0.0001
9	0.0045	0.0908	6.858	0.0001

Όπως ήταν αναμενόμενο, το Ca στα διαλύματα που προέκυψαν είναι σημαντικά υψηλότερο από τα υπόλοιπα στοιχεία που μετρήθηκαν με συγκέντρωση της τάξεως των 7 g/L. Το Mg που έχει ήδη αφαιρεθεί έχει πρακτικά μηδενική συγκέντρωση, το K είναι επίσης αμελητέο, ενώ υπάρχει μικρή ποσότητα Na με συγκέντρωση της τάξεως των 100 mg/L.

Από τις τιμές της συγκέντρωσης του Ca που μετρήθηκαν, υπολογίστηκε η καθαρότητα του CaCO_3 ως ποσοστό της μάζας του στα 200 mg στερεού δείγματος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 9.20 .

Πίνακας 9.20: Καθαρότητα στερεών σε CaCO_3

A/A	%Καθαρότητα σε CaCO_3
1	~99%
3	~99%
5	~99%
7	~99%
9	~99%

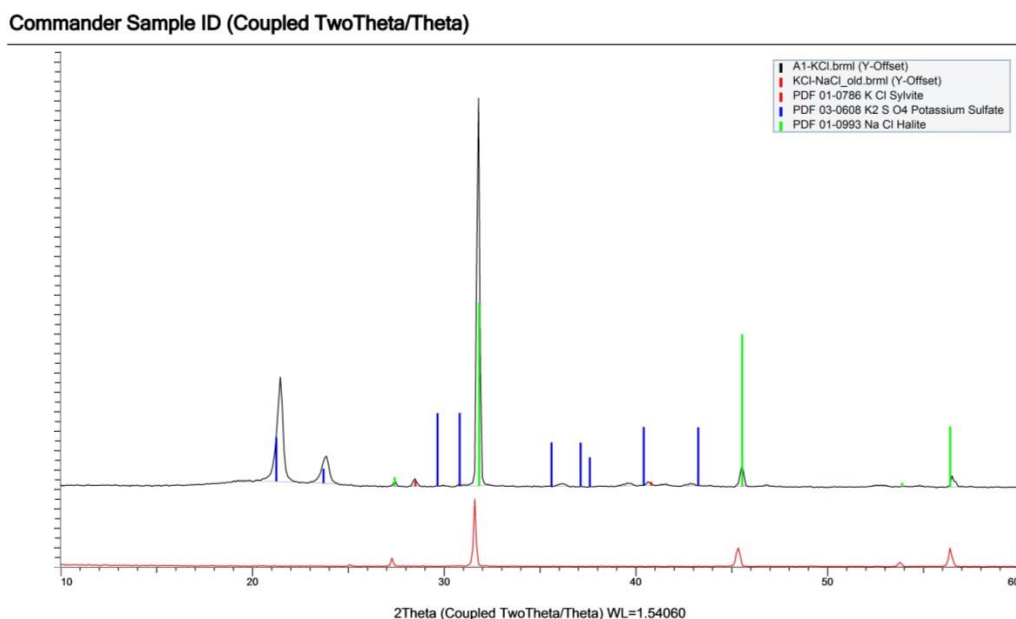
Προκύπτει πως όλα τα στερεά είναι πρακτικά καθαρό CaCO_3 . Συνεπώς, επιτεύχθηκε εξαιρετικά ικανοποιητική απομάκρυνση Ca από την άλμη, με ταυτόχρονη παραγωγή CaCO_3 υψηλής καθαρότητας που μπορεί να αξιοποιηθεί.

9.5 Έλεγχος καθαρότητας ανακτώμενων στερεών KCl

Αντίστοιχα με τις περιπτώσεις του $Mg(OH)_2$ και του $CaCO_3$, σε αυτή την ενότητα θα ελεγχθεί τόσο με ανάλυση XRD όσο και με ατομική απορρόφηση η καθαρότητα των στερεών που ανακτήθηκαν με την τεχνική της επίπλευσης (flotation) σε KCl. Όπως έχει επισημανθεί, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρία είδη μικτού άλατος με τις ονομασίες A, B και C, αυξανόμενης περιεκτικότητας σε KCl, του οποίου η ανάκτηση επιδιώκεται στην παρούσα μελέτη. Αρχικά, θα παρουσιαστεί η ανάλυση XRD για τα στερεά, όπου είναι επιθυμητή η ανίχνευση του KCl και η απουσία του NaCl. Στη συνέχεια, θα μετρηθεί με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης η περιεκτικότητα των στερεών σε K και θα υπολογιστεί με αυτό τον τρόπο η καθαρότητα τους σε KCl.

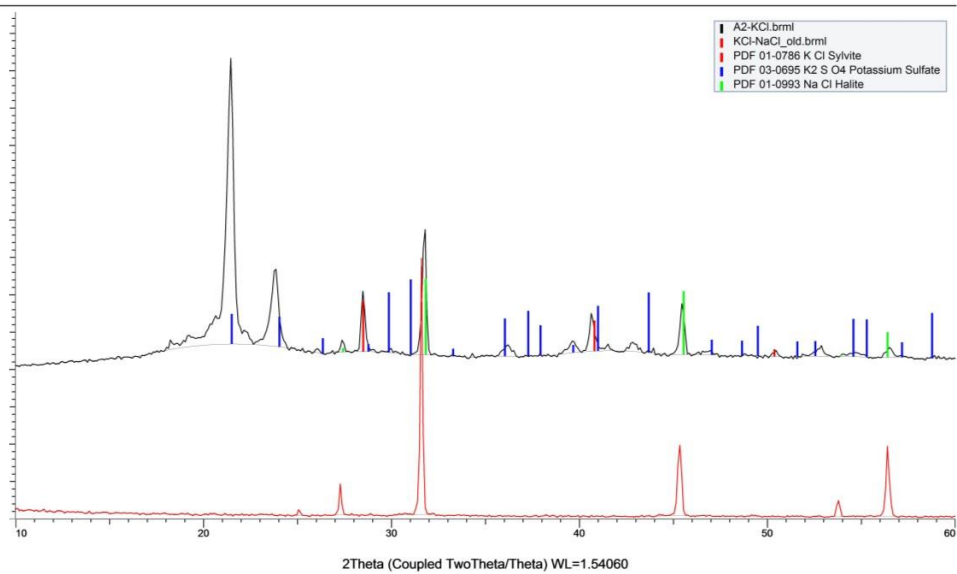
9.5.1 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο XRD

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 17 αναλύσεις XRD, όσες ήταν και οι πειραματικές δοκιμές. Κάθε μία θα παρουσιαστεί σε ξεχωριστό διάγραμμα και στη συνέχεια θα συζητηθούν οι παρατηρήσεις που μπορούν να εξαχθούν από αυτά. Τα στερεά συμβολίζονται με τα γράμματα A, B, C ανάλογα με το άλας από το οποίο προέκυψαν και δίπλα τον αύξοντα αριθμό της πειραματικής δοκιμής. Επίσης, κάθε διάγραμμα συνοδεύεται από την ανάλυση του αντίστοιχου αρχικού άλατος που παρουσιάστηκε στην Παράγραφο 8.3.3. Με αυτό τον τρόπο επιδιώκεται μία πρώτη σύγκριση του KCl που λαμβάνεται σε σχέση με αυτό που υπάρχει στο αρχικό άλας. Λήφθηκαν τα εξής διαγράμματα από το άλας A:



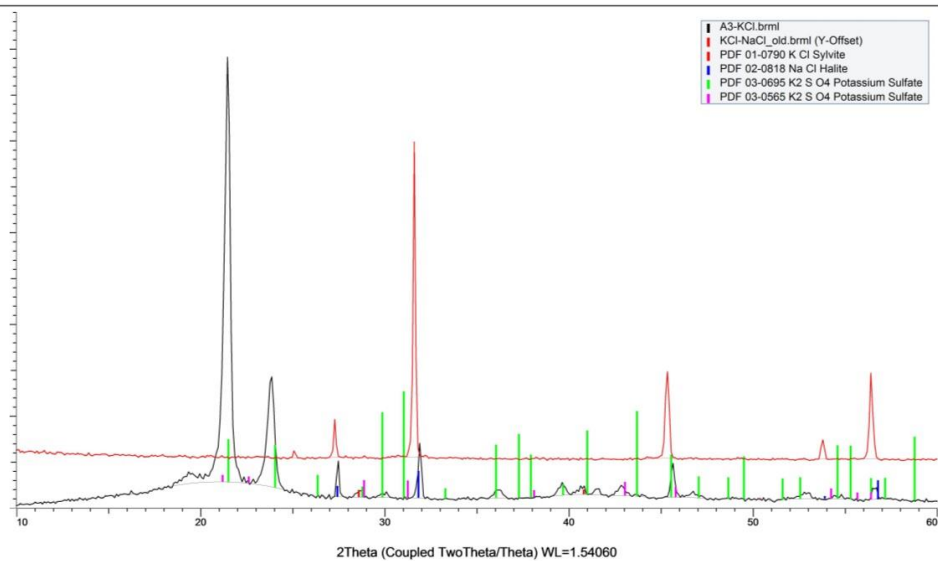
Διάγραμμα 9.11: Ανάλυση XRD για το στερεό A1

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



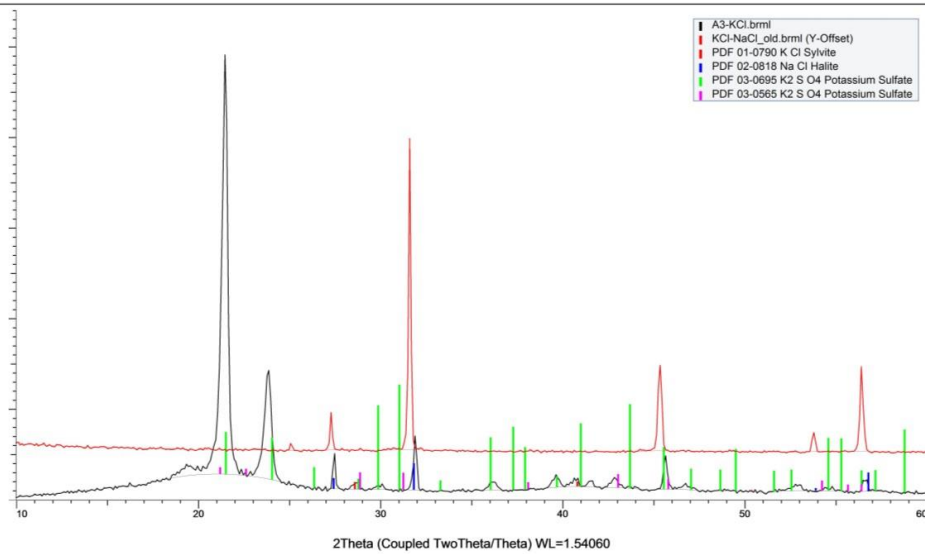
Διάγραμμα 9.12: Ανάλυση XRD για το στερεό A2

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



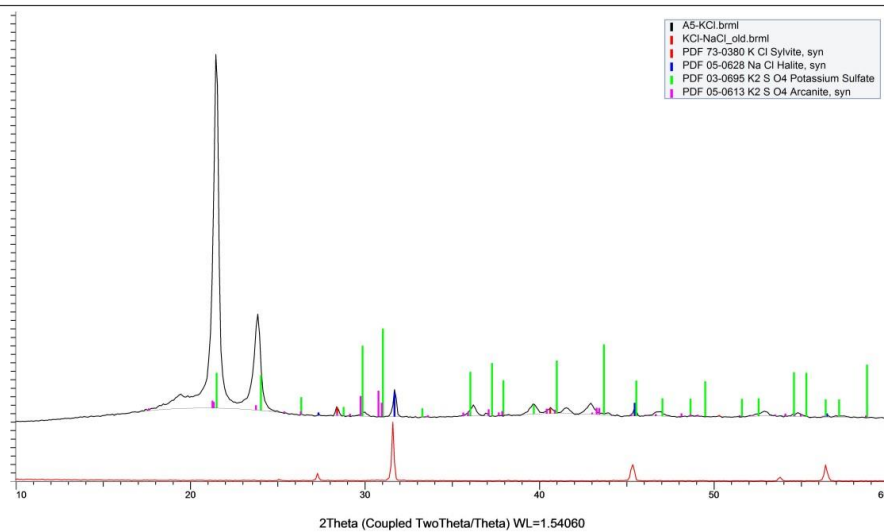
Διάγραμμα 9.13: Ανάλυση XRD για το στερεό A3

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 9.14: Ανάλυση XRD για το στερεό A4

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

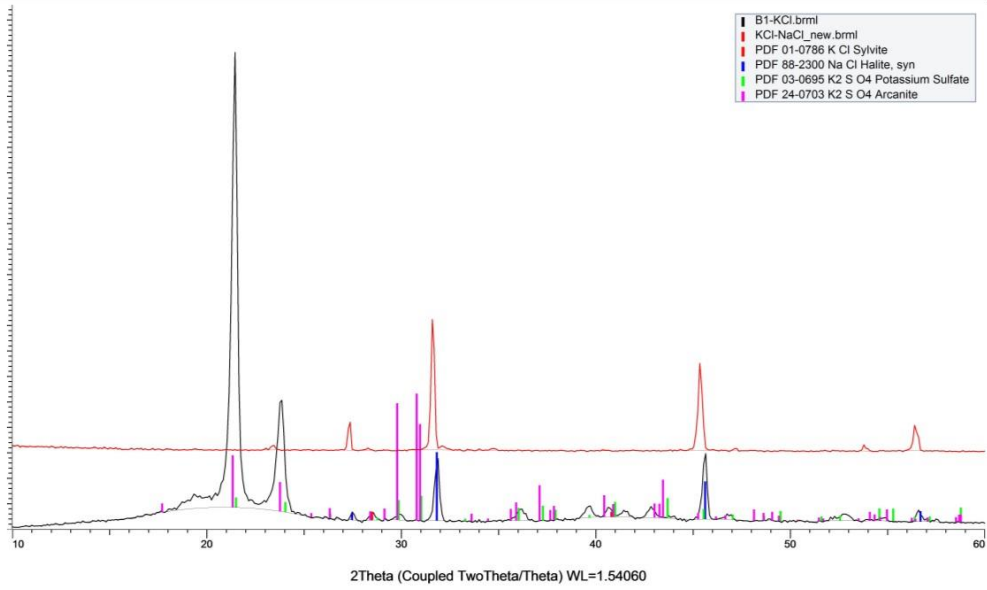


Διάγραμμα 9.15: Ανάλυση XRD για το στερεό A5

Στα Διαγράμματα 9.11-9.15 με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται η ανάλυση του αρχικού άλατος Α. Σε αυτό είναι εμφανείς μόνο οι κορυφές που αντιστοιχούν στο NaCl. Στην ανάλυση των στερεών είναι φανερή μία χαρακτηριστική κορυφή που αντιστοιχεί στο KCl σε γωνία περίπου 28.5°, η οποία είναι πιο ψηλή και οξεία στο στερεό Α2. Επίσης, η πολύ ψηλή και οξεία κορυφή του NaCl σε γωνία περίπου 31.5° φαίνεται να μειώνεται σημαντικά σε σχέση με το αρχικό διάγραμμα. Τέλος, η παρουσία άλλων κορυφών με πιο χαρακτηριστικές αυτές στις 21° και 24° είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στο θειικό κάλιο (K₂SO₄).

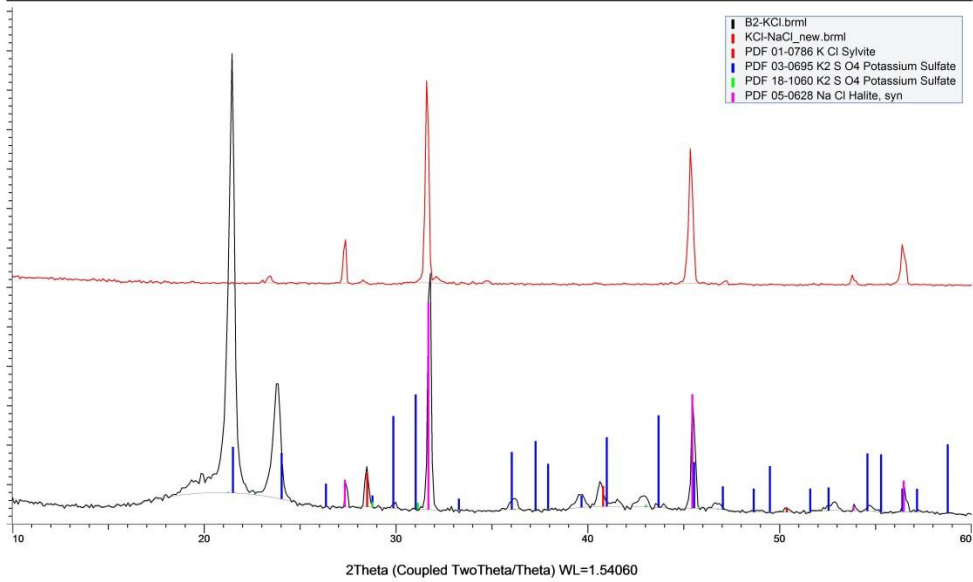
Ακολουθεί η ανάλυση XRD για τα στερεά που προέκυψαν από το άλας Β.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



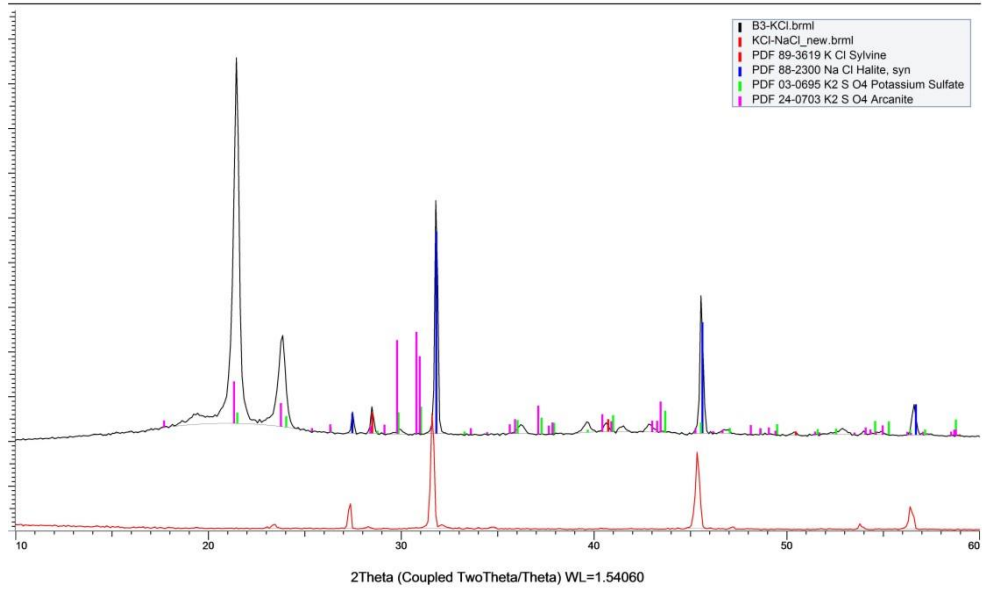
Διάγραμμα 9.16: Ανάλυση XRD για το στερεό B1

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



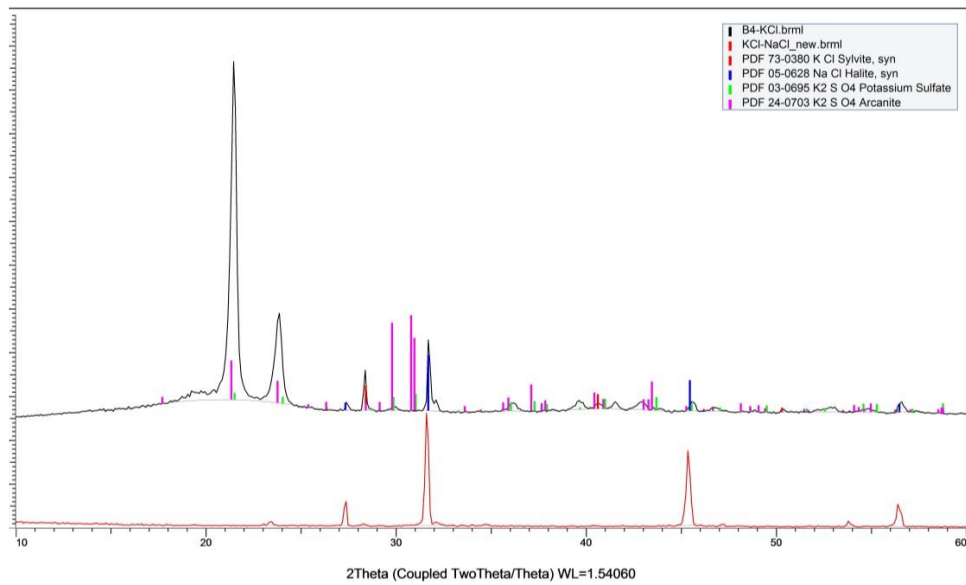
Διάγραμμα 9.17: Ανάλυση XRD για το στερεό B2

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



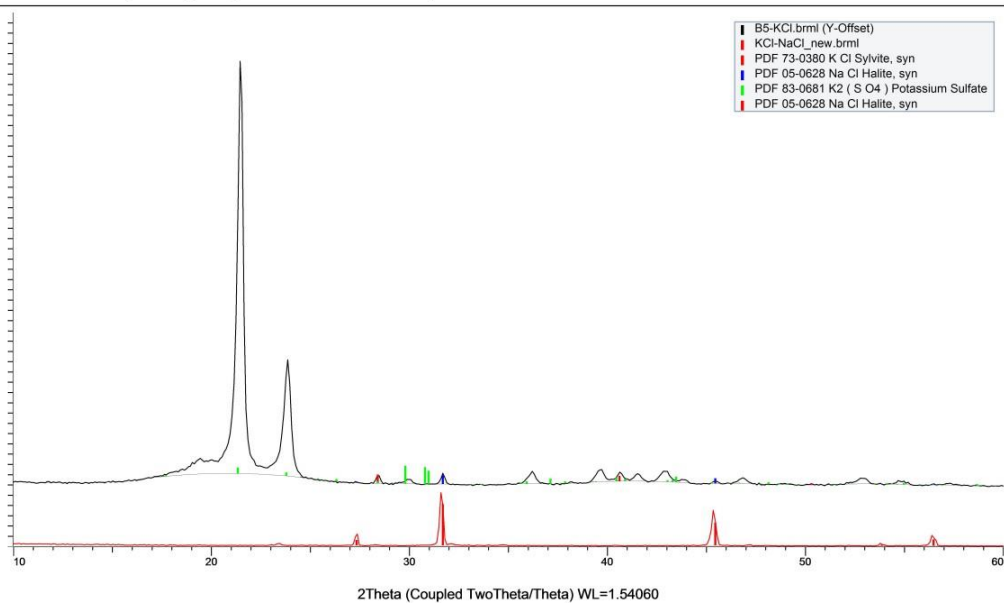
Διάγραμμα 9.18: Ανάλυση XRD για το στερεό B3

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



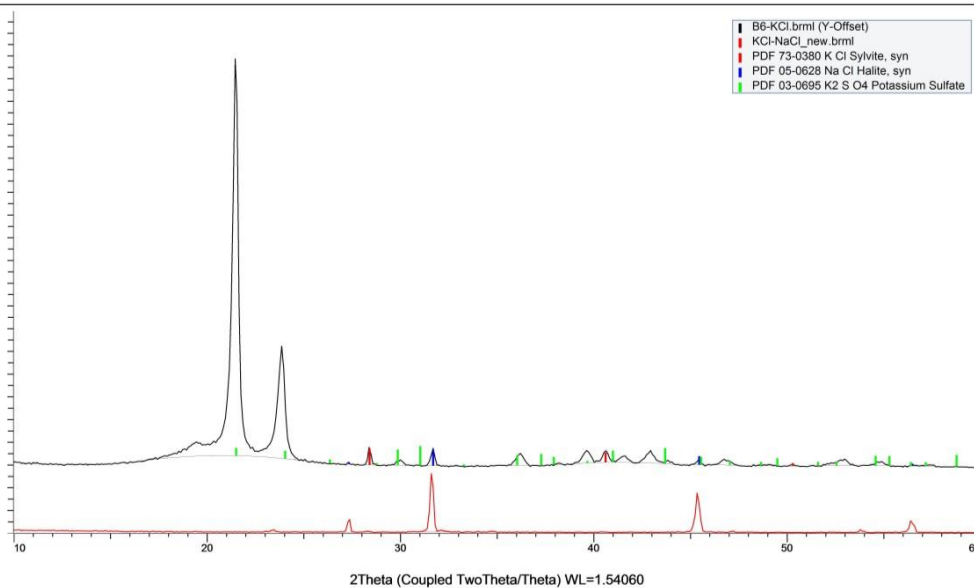
Διάγραμμα 9.19: Ανάλυση XRD για το στερεό B4

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



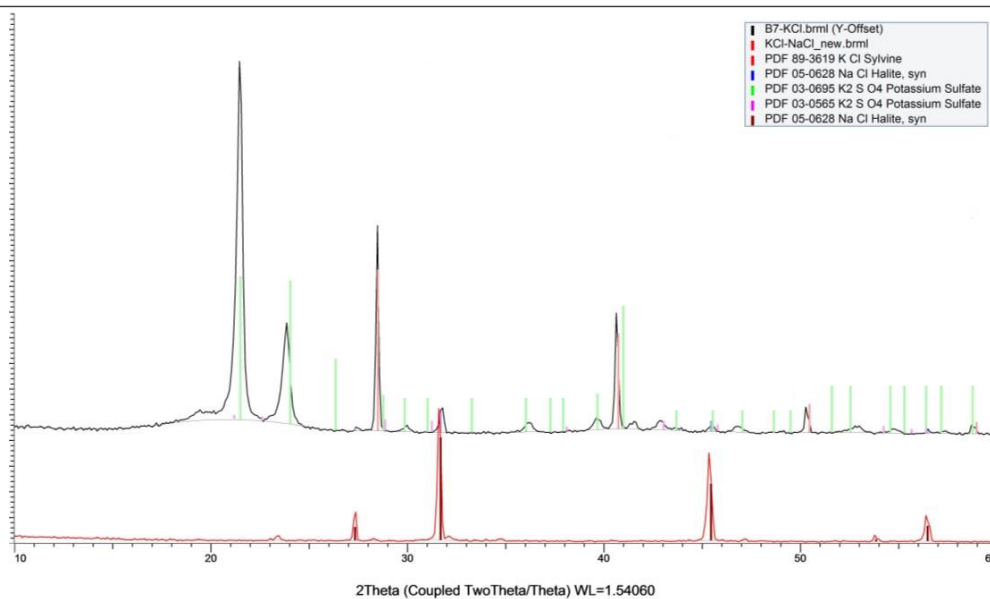
Διάγραμμα 9.20: Ανάλυση XRD για το στερεό B5

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



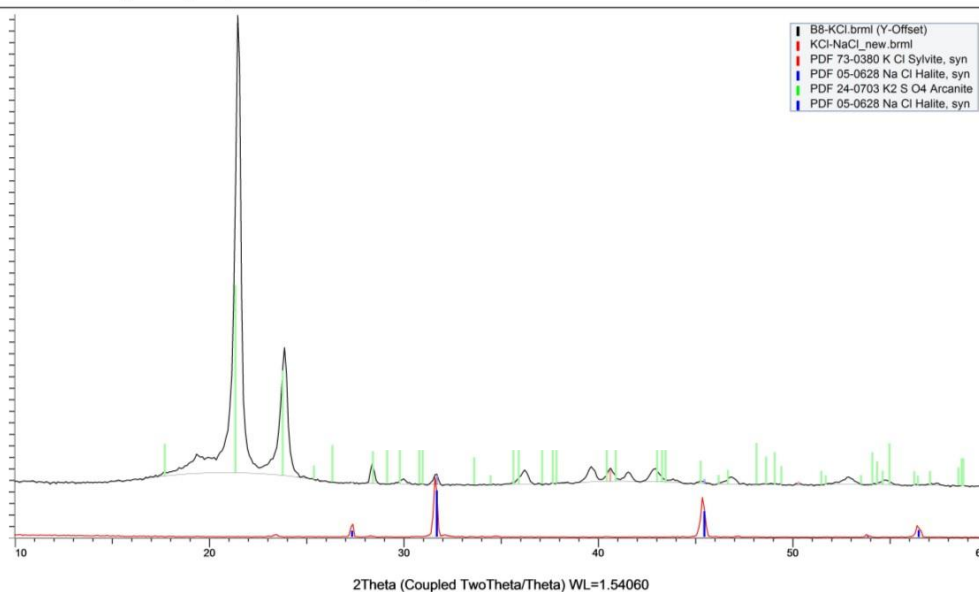
Διάγραμμα 9.21: Ανάλυση XRD για το στερεό B6

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 9.22: Ανάλυση XRD για το στερεό B7

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

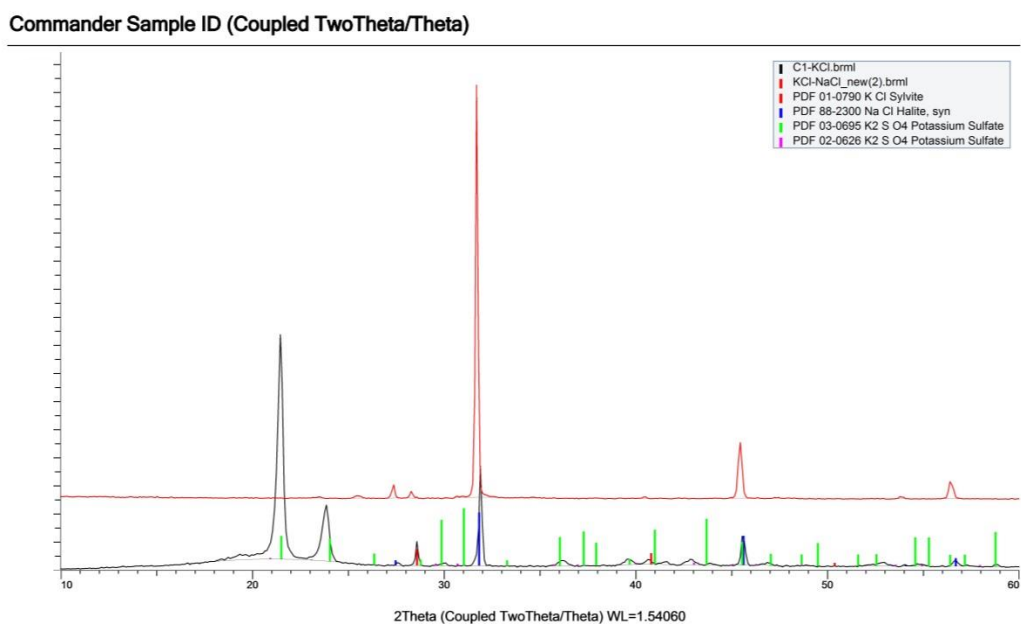


Διάγραμμα 9.23: Ανάλυση XRD για το στερεό B8

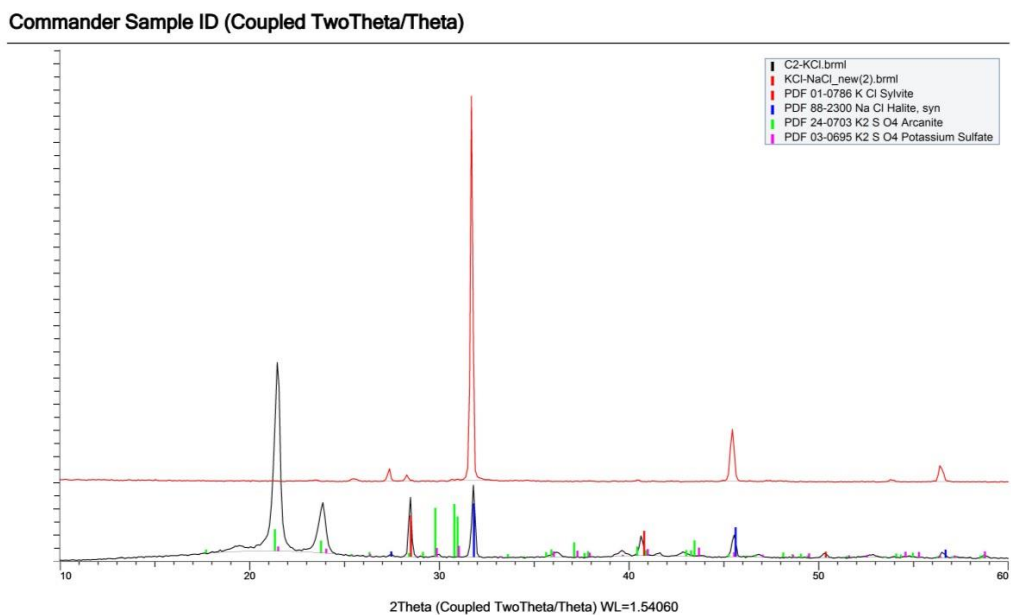
Στα Διαγράμματα 9.16-9.23 με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται η ανάλυση του αρχικού άλατος Β. Σε αυτό εκτός από τις κορυφές που αντιστοιχούν στο NaCl, είναι ορατή και η κορυφή στις 28.5° για το KCl. Στην ανάλυση για τα στερεά B1-B8 είναι εμφανές ότι η συγκεκριμένη κορυφή γίνεται ψηλότερη, ενώ οι αντίστοιχες του NaCl εμφανίζονται σημαντικά χαμηλότερες. Κυρίαρχες, ωστόσο, εμφανίζονται οι πρώτες

κορυφές στις 21° και 24° που πιθανώς οφείλονται στο θειικό κάλιο. Αξίζει να αναφερθεί ότι το στερεό B7 εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή κορυφή για το KCl και πολύ χαμηλή για το NaCl.

Τέλος, ακολουθεί η ανάλυση XRD για τα στερεά που προέκυψαν από το άλας C.

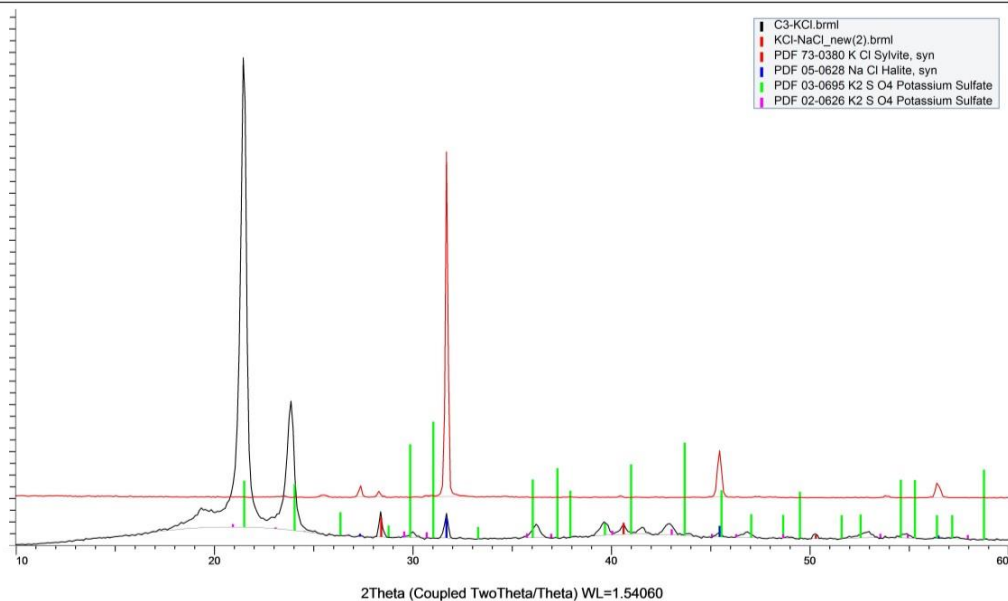


Διάγραμμα 9.24: Ανάλυση XRD για το στερεό C1



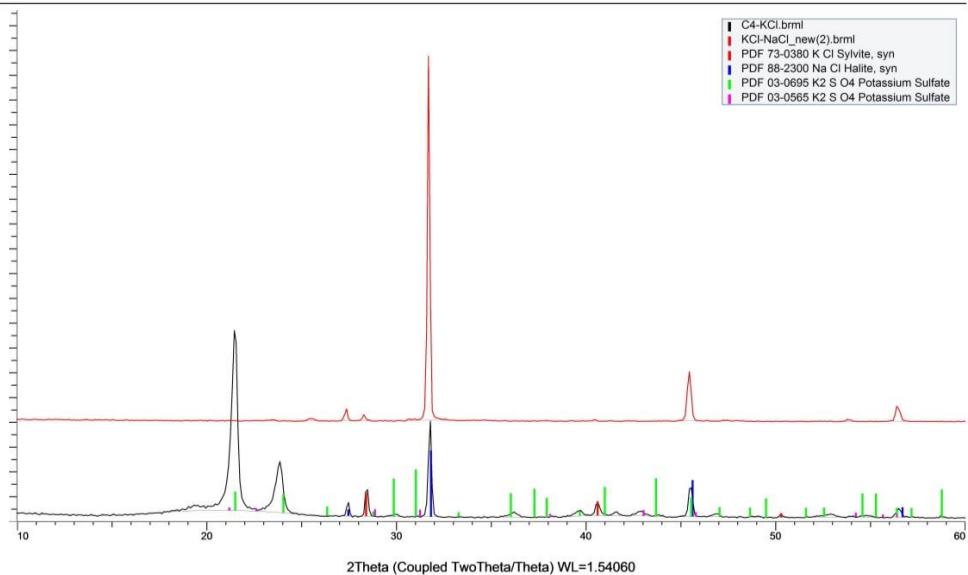
Διάγραμμα 9.25: Ανάλυση XRD για το στερεό C2

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 9.26: Ανάλυση XRD για το στερεό C3

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 9.27: Ανάλυση XRD για το στερεό C4

Αντίστοιχα συμπεράσματα ισχύουν και για τα στερεά από το άλας C, το οποίο είναι το πλουσιότερο σε KCl, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την κορυφή στις 28.5° που γίνεται πλέον ακόμα πιο ορατή. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται ψηλότερη στα στερεά C1-C4, αλλά κυρίως στο στερεό C2. Η κορυφή του NaCl στις 31.5°

πλέον εμφανίζεται μικρότερη και συγκρίσιμη με αυτή του KCl. Πολύ έντονες εμφανίζονται και πάλι οι πρώτες κορυφές στις 21° και 24° που πιθανώς οφείλονται στο θειικό κάλιο.

Οι παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν θα ελεγχθούν πιο λεπτομερώς στην ανάλυση με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Σε επόμενο κεφάλαιο θα παρουσιαστούν εκ νέου διαγράμματα XRD για τα στερεά που συλλέχθηκαν από το flotation όπου θα γίνεται σύγκριση μεταξύ τους για να ελεγχθεί η επίδραση των διαφόρων συνθηκών στην ανάκτηση KCl.

9.5.2 Έλεγχος με αναλυτική μέθοδο ατομικής απορρόφησης (AAS)

Όση ποσότητα από τα στερεά συλλέχθηκε από το φίλτρο διήθησης ζυγίστηκε εκ νέου και μετά την ανάλυση XRD διαλυτοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα νιτρικού οξέος 1.5% ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωση των στοιχείων K, Na, Ca και Mg με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Η μάζα των στερεών που συλλέχθηκε από τα φιλτράκια είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με αυτή που ζυγίστηκε και αναγράφεται στην Παράγραφο 8.3. Ανάλογα με τη μάζα που συλλέχθηκε από το κάθε στερεό έγινε και η αντίστοιχη αραιώση x10 ή x100 ή x1000 ώστε η συγκέντρωση των στοιχείων να είναι εντός των ορίων που ανιχνεύει το όργανο μέτρησης. Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφεται ο αύξων αριθμός του στερεού, όπου με A,B,C συμβολίζεται το άλας από το οποίο προέρχεται, η μάζα στερεού που συλλέχθηκε, το επίπεδο αραιώσης και η συγκέντρωση των στοιχείων που προαναφέρθηκαν σε mg/L.

Πίνακας 9.21: Μετρήσεις ατομικής απορρόφησης για τα στερεά δείγματα KCl

A/A	Μάζα στερεού (mg)	Αραιώση	K (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
A1	70	x1000	0.0916	0.8189	0.246	0.0001
A2	21	x100	1.0518	0.8835	0.082	0.0001
A3	57	x100	0.2271	6.1648	0.064	0.0037
A4	6	x10	3.6812	4.9705	0.070	0.0001
A5	2	x10	0.6078	2.2300	0.040	0.0001
B1	27	x100	0.3902	3.9352	0.019	0.0001
B2	27	x100	0.6783	2.8157	0.023	0.0001
B3	27	x100	0.3975	3.7197	0.016	0.0001
B4	18	x100	0.1997	2.7130	0.015	0.0001
B5	1.5	x10	0.5851	0.4081	0.065	0.0849
B6	1	x10	0.6794	0.3846	0.031	0.0001
B7	10	x10	11.9952	5.4080	0.232	0.0171
B8	0.5	x10	0.3977	0.2931	0.023	0.0031
C1	59.5	x100	0.8669	7.7236	0.013	0.0001
C2	7.5	x10	4.9855	7.0533	0.089	0.0025
C3	1	x10	0.9090	0.8953	0.081	0.0001
C4	6	x10	2.8082	6.1888	0.086	0.0029

Από τον Πίνακα 9.21 μπορούν να εξαχθούν κάποιες πρώτες παρατηρήσεις. Αρχικά, επιβεβαιώνεται η παρουσία Κ που είναι το επιθυμητό στοιχείο για ανάκτηση. Στις περισσότερες μετρήσεις, η συγκέντρωση του Na εμφανίζεται υψηλή, ωστόσο μέρος αυτής ενδέχεται να οφείλεται στην παρουσία τασιενεργού που δεν εκπλύθηκε και παρέμεινε στο φιλτράκι και όχι μόνο NaCl. Συνεπώς, οι ψηλές κορυφές που εντοπίστηκαν στα διαγράμματα XRD ενδέχεται να οφείλονται στο τασιενεργό (Sodium dodecyl sulfate, $C_{12}H_{25}SO_4Na$) Επίσης, υπάρχει μικρή ποσότητα Ca, πιθανότατα με τη μορφή γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) και $CaSO_4$. Η συγκέντρωση του Mg είναι αμελητέα σε όλα τα δείγματα.

Στη συνέχεια, με βάση τη συγκέντρωση του Κ και τη μάζα του κάθε στερεού, όπως αναγράφονται στον Πίνακα 9.21, υπολογίζεται η % καθαρότητα τους σε KCl, λαμβάνοντας υπόψη σαν υπόθεση ότι όλο το Κ που μετρήθηκε με ατομική απορρόφηση οφείλεται στην παρουσία KCl και όχι K_2SO_4 . Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9.22: Υπολογισμός καθαρότητας στερεών σε KCl

A/A	Μάζα στερεού στο φιλτράκι (mg)	Μάζα στερεού που διαλύθηκε σε 25 mL (mg)	Κ (mg/L)	Καθαρότητα x100%
A1	360	70	91.6	6.3
A2	150	21	105.2	23.9
A3	200	57	22.7	1.9
A4	80	6	36.8	28.8
A5	70	2	6.1	14.5
B1	110	27	39.0	6.9
B2	180	27	67.8	11.9
B3	140	27	39.8	7.1
B4	75	18	20.0	5.3
B5	60	1.5	5.9	19.3
B6	60	1	6.8	31.0
B7	80	10	120	57.3
B8	100	0.5	4.0	40.0
C1	180	59.5	86.7	7.0
C2	130	7.5	49.9	31.9
C3	70	1	9.1	44.0
C4	95	6	28.1	22.3

Όπως είναι φανερό, η μέγιστη καθαρότητα σε KCl που επιτεύχθηκε είναι 57%, πολύ αυξημένη συγκριτικά με την περιεκτικότητα του άλατος Β σε KCl (1.63%). Το στερεό στο οποίο επιτεύχθηκε η συγκεκριμένη καθαρότητα είναι το B7, η ανάλυση XRD του οποίου εμφάνιζε την πιο έντονη κορυφή για το KCl σε σύγκριση με τα διαγράμματα των άλλων δειγμάτων. Σχετικά υψηλή καθαρότητα φαίνεται να επιτεύχθηκε ακόμα στα στερεά C2, C3, B6 και A4. Γενικά, οι μετρήσεις με την ατομική απορρόφηση φαίνεται να

συμβαδίζουν με τις ενδείξεις από τα διαγράμματα XRD, ωστόσο ορισμένες μετρήσεις ενδέχεται να περιέχουν σφάλματα, πιθανώς κατά τις αραιώσεις, αλλά και λόγω της πολύ μικρής ποσότητας στερεού που συλλέχθηκε από ορισμένα δείγματα. Περισσότερα συμπεράσματα καθώς και συγκρίσεις αποτελεσμάτων θα παρουσιαστούν στο επόμενο κεφάλαιο για να διαπιστωθεί ποιες συνθήκες ενδεχομένως επηρεάζουν την τεχνική της επίπλευσης ως προς την ανακτώμενη ποσότητα KCl όσο και ως προς την καθαρότητα του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 | ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα γίνει σύνοψη των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στα Κεφάλαια 8 και 9 και θα εξαχθούν ορισμένα συμπεράσματα για την μελέτη που πραγματοποιήθηκε. Αρχικά, θα συζητηθούν τα αποτελέσματα για την απομάκρυνση του Mg και του Ca από την άλμη, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του παραγοντικού σχεδιασμού και των μεθόδων χημικής ανάλυσης XRD και AAS. Στη συνέχεια, θα γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάκτησης καλίου, με τη μορφή KCl, προκειμένου να διαπιστωθεί ποιες συνθήκες ευνοούν τον διαχωρισμό του KCl από το NaCl με την τεχνική της επίπλευσης.

10.1 Συμπεράσματα για την απομάκρυνση Mg και Ca από άλμη

Απομάκρυνση Mg

Για τη μελέτη της αφαίρεσης Mg από την άλμη, μέσω αντίδρασης με Ca(OH)_2 προς σχηματισμό στερεού Mg(OH)_2 , σχεδιάστηκε παραγοντικό πείραμα τεσσάρων δοκιμών, με δύο επαναλήψεις ανά δοκιμή, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της μάζας του Ca(OH)_2 που αντιδρά και ο χρόνος ανάδευσης ή αντίδρασης στην % απομάκρυνση του Mg. Ως κέντρο επιλέχθηκαν βάσει βιβλιογραφίας τα 30 min χρόνου αντίδρασης και η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα Ca(OH)_2 για την πλήρη αντίδραση με το Mg της άλμης που μετρήθηκε. Ως άνω όρια επιλέχθηκαν ο χρόνος 45 min και μάζα που ισούται με 1.1 x στοιχειομετρική και ως κάτω όρια 15 min και 0.9 x στοιχειομετρική, από το συνδυασμό των οποίων προέκυψαν και οι τέσσερις δοκιμές.

Τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού έδειξαν ότι από τους δύο παράγοντες που μελετήθηκαν σημαντικός είναι η μάζα του αντιδραστήριου Ca(OH)_2 που προστίθεται. Συγκεκριμένα, οι δοκιμές που περιλάμβαναν μάζα Ca(OH)_2 υψηλότερη από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη για αντίδραση (1.1 x στοιχειομετρική) έδωσαν αποτελέσματα απομάκρυνσης >99%, ανεξάρτητα από το χρόνο αντίδρασης. Αντίθετα, οι δοκιμές με χαμηλότερη μάζα Ca(OH)_2 από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη (0.9 x στοιχειομετρική), έδωσαν απομάκρυνση ~ 87%.

Ωστόσο, μελετήθηκε και η καθαρότητα των στερεών Mg(OH)_2 , η οποία είναι επιθυμητή για την δυνητική χρήση τους σε άλλες εφαρμογές. Η μελέτη έγινε τόσο με αναλυτική μέθοδο XRD όσο και με ατομική απορρόφηση. Το συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί αφορά την εξάρτηση της καθαρότητας κυρίως από το χρόνο αντίδρασης. Αν και σε όλα τα στερεά φάνηκε να υπάρχει σημαντική ποσότητα CaCO_3 αλλά και μικρή ποσότητα NaCl, τα στερεά που προέκυψαν με χρόνο αντίδρασης 15 min έδωσαν διαγράμματα XRD με πολύ λιγότερες κορυφές και μειωμένη συγκέντρωση Ca στην ατομική απορρόφηση.

Κατά συνέπεια των παραπάνω, τα πειράματα που έγιναν με χρόνο αντίδρασης 15 min και μάζα αντιδραστήριου Ca(OH)_2 ίση με 1.1 x στοιχειομετρική φαίνεται να επιτυγχάνουν τόσο σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του Mg από την άλμη όσο και σχετικά υψηλής καθαρότητας στερεό Mg(OH)_2 , με μόνη πρόσμιξη το CaCO_3 . Η καθαρότητα που επιτυγχάνεται, ωστόσο, είναι της τάξεως 85% και για αυτό το λόγο χρειάζεται παραπάνω μελέτη για το πώς μπορεί να επιτευχθεί επιλεκτική απομάκρυνση Mg χωρίς συγκαταβύθιση Ca.

Απομάκρυνση Ca

Αντίστοιχα με την περίπτωση του Mg, το Ca που περιέχεται στην άλμη, αλλά και αυτό που προέκυψε από την αντίδραση με $\text{Ca}(\text{OH})_2$, αντέδρασε με σόδα (Na_2CO_3) προς σχηματισμό στερεού CaCO_3 . Για τη μελέτη της συγκεκριμένης αντίδρασης σχεδιάστηκε νέο παραγοντικό πείραμα τεσσάρων δοκιμών, με δύο επαναλήψεις ανά δοκιμή. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν και σε αυτή την περίπτωση είναι η μάζα της προστιθέμενης σόδας και ο χρόνος ανάδευσης ή αντίδρασης ως προς την επίδραση τους στην % απομάκρυνση του Ca. Ως κέντρο επιλέχθηκαν βάσει βιβλιογραφίας τα 30 min χρόνου αντίδρασης και η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα Na_2CO_3 για την πλήρη αντίδραση με το Ca της άλμης που μετρήθηκε. Ως άνω όρια επιλέχθηκαν ο χρόνος 45 min και μάζα που ισούται με 1.1 x στοιχειομετρική και ως κάτω όρια 15 min και 0.9 x στοιχειομετρική, από το συνδυασμό των οποίων προέκυψαν και οι τέσσερις δοκιμές.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε απομάκρυνση Ca της τάξεως 98-99% ανεξάρτητα από τη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση. Συνεπώς, ο παραγοντικός σχεδιασμός έδειξε ότι οι παράγοντες στα συγκεκριμένα όρια που μελετήθηκαν δεν επηρεάζουν σημαντικά την απομάκρυνση του Ca. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης του Ca σε δείγμα άλμης όπου έχει προηγηθεί αντίδραση με $\text{Ca}(\text{OH})_2$, με αποτέλεσμα να προστίθεται περισσότερη σόδα από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη σε κάθε περίπτωση και να επιτυγχάνεται πρακτικά μέγιστη απομάκρυνση.

Όσον αφορά την καθαρότητα των στερεών CaCO_3 που μελετήθηκε, τόσο με τη μέθοδο XRD όσο και με ατομική απορρόφηση, φάνηκε ότι όλα τα δείγματα έχουν πολύ υψηλή καθαρότητα. Επίσης, η μάζα των δειγμάτων που προέκυψε από κάθε δοκιμή ήταν περίπου 2 g, χωρίς να παρουσιάζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Από τα παραπάνω, μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός που περιλαμβάνει τα κάτω όρια των παραγόντων που εξετάστηκαν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο ως προς την απομάκρυνση του Ca όσο και ως προς την καθαρότητα του παραγόμενου στερεού CaCO_3 . Οι συγκεκριμένες συνθήκες επιλέχθηκαν ως βέλτιστες για ταυτόχρονη εξοικονόμηση χρόνου και αντιδραστήριου. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε, πιθανώς η μάζα της σόδας που προστίθεται να πρέπει να μελετηθεί σε νέα όρια, με μεγαλύτερη ακρίβεια ως προς τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Εν κατακλείδι, για την απομάκρυνση του Mg και του Ca από την άλμη σχεδιάστηκαν δύο παραγοντικά πειράματα για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου αντίδρασης και της μάζας του αντιδραστήριου που προστίθεται σε κάθε περίπτωση. Όσον αφορά το Mg, η απόδοση στην αφαίρεση του φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως από τη μάζα του αντιδραστήριου, ενώ η καθαρότητα των στερεών που συλλέχθηκαν, από το χρόνο αντίδρασης. Η απόδοση στην απομάκρυνση του Ca και η καθαρότητα των στερεών δεν φάνηκε να επηρεάζεται ιδιαίτερα στα όρια που μελετήθηκαν οι δύο παράγοντες. Αξίζει να αναφερθεί ότι ενδέχεται να υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τις εξεταζόμενες μεταβλητές, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία και ο ρυθμός ανάδευσης, οι οποίοι ωστόσο δεν μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα.

10.2 Συμπεράσματα για την ανάκτηση Κ από άλμη

Προκειμένου να επιτευχθεί η ανάκτηση καλίου από την άλμη, με τη μορφή ΚCl, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της επίπλευσης (flotation). Η άλμη που υπέστη επεξεργασία, μετά την αφαίρεση του Mg και του Ca, οδηγήθηκε για πλήρη εξάτμιση. Ανάλογα με το επίπεδο συμπύκνωσης, προέκυψαν τρία είδη άλατος τα οποία πιθανώς διαφέρουν ως προς τη σύσταση. Ονομάστηκαν με τα γράμματα Α, Β, C και εμφανίζουν αυξανόμενη περιεκτικότητα σε ΚCl. Συλλέχθηκαν συνολικά 195 g μικτού άλατος, το οποίο είναι πλούσιο σε NaCl, περιέχει ΚCl και άλλες ενώσεις καλίου και ασβεστίου όπως K_2SO_4 , $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 17 πειράματα, στα οποία εξετάστηκαν διάφοροι παράγοντες ως προς την επίδραση τους στην ανακτώμενη ποσότητα στερεού και την καθαρότητα του σε ΚCl. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 10.1 .

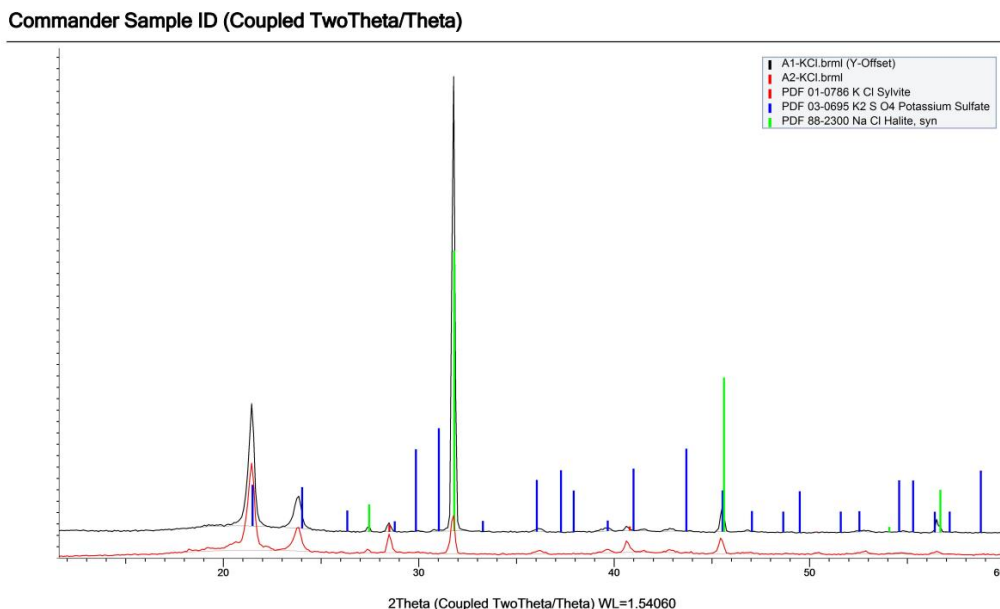
Πίνακας 10.1: Αποτελέσματα πειραμάτων επίπλευσης

Αριθμός πειράματος	Χρόνος Προεπεξεργασίας (min)	Χρόνος Επίπλευσης (min)	Όγκος Κορεσμένου δ/τος (mL)	Προστιθέμενη μάζα άλατος (g)	Όγκος δ/τος τασιενεργού (mL)	Κοκκομετρία (μm)	Ανακτώμενο στερεό (mg)	%Καθαρότητα στερεού
A1	5	5	40	10	5	-	360	6.3
A2	5	5	40	10	5	-	150	23.9
A3	5	5	40	10	2.5	-	200	1.9
A4	5	5	40	10	2.5	-	80	28.8
A5	5	5	40	12.1	1	-	70	14.5
B1	5	5	40	10	1	-	110	6.9
B2	5	5	40	10	5	-	180	11.9
B3	5	5	40	10	0.5	-	140	7.1
B4	5	5	40	10	0.5	-	80	5.3
B5	5	5	40	10	1	<180	60	19.3
B6	5	5	40	10	1	<180	60	31.0
B7	5	5	40	10	1	>180 & <1000	80	57.3
B8	5	5	40	10	1	>180 & <1000	100	40.0
C1	5	5	40	10	0.5	-	180	7.0
C2	5	3	40	10	0.5	-	130	31.9
C3	5	5	40	10	1	-	70	44.0
C4	5	3	40	13.5	1	-	100	22.3

Για να εκτιμηθεί η επίδραση των παραπάνω παραγόντων, θα μελετηθούν συγκριτικά διαγράμματα XRD και οι παρατηρήσεις που θα προκύψουν θα συσχετιστούν με τα δεδομένα του Πίνακα.

Σύγκριση στερεών A1-A2

Με μαύρο χρώμα παρουσιάζεται η ανάλυση του στερεού A1 και με κόκκινο του στερεού A2. Η ανάκτηση των συγκεκριμένων στερεών έγινε κάτω από τις ίδιες συνθήκες, με τη διαφορά ότι για το στερεό A1 έλαβε χώρα ανάδευση ταυτόχρονα με την επίπλευση, ενώ στο A2 δεν υπήρχε ανάδευση.

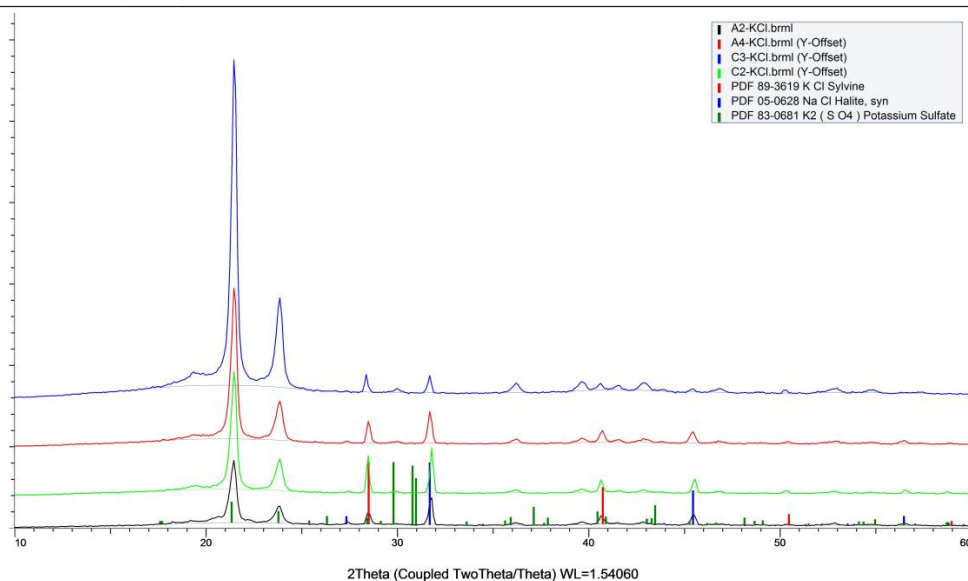


Διάγραμμα 10.1: Σύγκριση με XRD των στερεών A1-A2

Είναι φανερή η έντονη παρουσία του NaCl στο στερεό A1 που υποδηλώνεται από την πολύ υψηλή κορυφή στις 31.5°, ενώ η κορυφή που αντιστοιχεί στο KCl είναι πολύ χαμηλότερη. Αντίθετα, στο στερεό A2, οι δύο αντίστοιχες κορυφές είναι συγκρίσιμες. Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνονται και από την καθαρότητα των στερεών A1 (~6%) και A2 (~24%). Είναι αναμενόμενο, λόγω της ανάδευσης, να ανυψώθηκε μεγάλη ποσότητα του NaCl στην επιφάνεια του διαλύματος και συλλέχθηκε μαζί με τον αφρό. Συνεπώς, η ταυτόχρονη ανάδευση στη διαδικασία της επίπλευσης φαίνεται να επιδρά αρνητικά στην καθαρότητα του στερεού, παρόλο που συλλέχθηκε μεγαλύτερη ποσότητα στερεού A1.

Σύγκριση στερεών A2-A4-C2-C3

Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται η ανάλυση του στερεού A2, με κόκκινο του στερεού A4, με πράσινο του C2 και με μπλε του C3. Στα στερεά A2, A4, C2, C3 προστέθηκε διαφορετικός όγκος διαλύματος τασιενεργής ουσίας, συγκεκριμένα 5 mL, 2.5 mL, 1 mL και 0.5 mL αντίστοιχα.

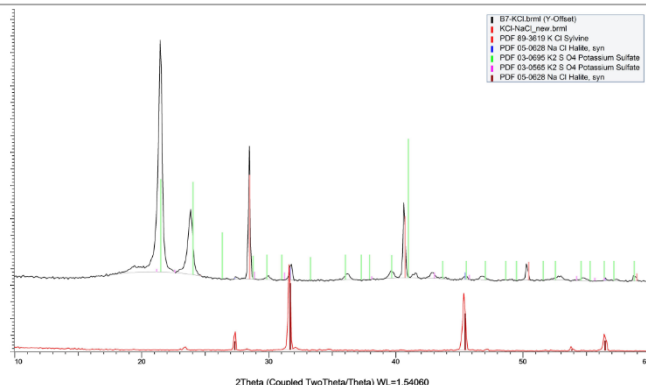
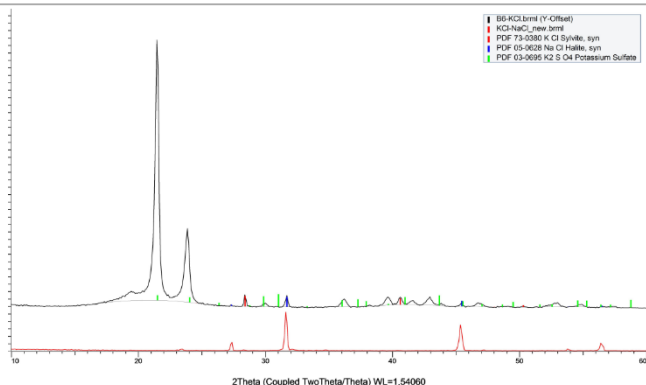


Διάγραμμα 10.2: Σύγκριση με XRD στερεών A2-A4-C2-C3

Από το Διάγραμμα 10.2 εξάγεται το συμπέρασμα ότι μεγαλύτερη καθαρότητα έχει το στερεό C2 όπου προστέθηκε 1 mL διαλύματος τασιενεργής ουσίας, ενώ μικρότερη καθαρότητα έχει το στερεό A2, όπου προστέθηκαν 5 mL διαλύματος τασιενεργού ουσίας. Συγκρίνοντας και με τα δεδομένα του Πίνακα 10.1 φαίνεται ότι γενικά με μεγαλύτερο όγκο διαλύματος τασιενεργού επιτυγχάνεται ανάκτηση μεγαλύτερης ποσότητας στερεού, όμως μικρότερης καθαρότητας. Αντίθετα, με μικρότερο όγκο τασιενεργού παράγεται λιγότερος αφρός για συλλογή, όμως το στερεό που προκύπτει έχει υψηλότερη καθαρότητα. Η βέλτιστη ποσότητα τασιενεργού φαίνεται να είναι το 1 mL καθώς στα συγκεκριμένα πειράματα επιτεύχθηκαν οι υψηλότερες καθαρότητες με τιμές 57%, 44%, 40%, 31%.

Σύγκριση στερεών B6-B7

Η διαφορά σε αυτά τα δύο ανακτώμενα στερεά αφορά στην κοκκομετρία του άλατος το οποίο υποβλήθηκε σε επίπλευση. Συγκεκριμένα, το άλας από το οποίο προέκυψε το στερεό B6 είχε κοκκομετρία <180 μm, ενώ το αντίστοιχο άλας για το B7 είχε κοκκομετρία >180 μm και <1000 μm. Στο αριστερό σχήμα φαίνεται η ανάλυση του στερεού B6 και στο δεξί σχήμα του στερεού B7.



Διάγραμμα 10.3: Αναλύσεις XRD στερεών B6 και B7

Όπως φαίνεται στις δύο αναλύσεις, η καθαρότητα του στερεού B7 είναι σημαντικά υψηλότερη και επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα του Πίνακα 10.1 (καθαρότητα 57% έναντι 31%). Αυτό γίνεται φανερό από την πολύ ψηλή και οξεία κορυφή που αντιστοιχεί στο KCl στο δεξιά διάγραμμα. Επιπλέον, με βάση τον Πίνακα 10.1 και συγκεκριμένα τις γραμμές που αφορούν τα στερεά B5, B6, B7, B8, φαίνεται ότι με μεγαλύτερη κοκκομετρία επιτυγχάνεται τόσο υψηλότερη καθαρότητα αλλά και μεγαλύτερη ανάκτηση στερεού.

Συνοψίζοντας, για την ανάκτηση K εφαρμόστηκε η τεχνική της επίπλευσης αφρού, ώστε να διαχωριστεί το KCl από NaCl που περιέχεται στην άλμη, με χρήση υδατικού διαλύματος Sodium dodecyl sulfate 1% ως τασιενεργού σε διάφορες αναλογίες με κορεσμένο διάλυμα KCl/NaCl. Από τους παράγοντες που μελετήθηκαν, φαίνεται να επηρεάζουν την ανάκτηση KCl και την καθαρότητα του ο όγκος του προστιθέμενου τασιενεργού διαλύματος και η κοκκομετρία του στερεού που οδηγείται για επεξεργασία. Όσον αφορά τον όγκο του τασιενεργού, όσο αυτός αυξάνεται φαίνεται να αυξάνεται η ανακτώμενη ποσότητα στερεού, αλλά συγχρόνως να μειώνεται η καθαρότητα του και αντίστροφα. Πιο συγκεκριμένα, υψηλότερη καθαρότητα (57%) επιτεύχθηκε με προσθήκη 1 mL διαλύματος τασιενεργού και σχετικά υψηλή με προσθήκη 0.5 mL (32%). Με προσθήκη 5 ή 2.5 mL η μέγιστη καθαρότητα που επιτεύχθηκε είναι <30%. Αυτό εξηγείται καθώς παράγεται περισσότερος αφρός ο οποίος αν δεν εκπλυθεί επαρκώς με ακετόνη αφήνει υπόλειμμα από το τασιενεργό στο τελικό στερεό. Όσον αφορά την κοκκομετρία του αρχικού άλατος, μέγεθος κόκκων στο εύρος 180-1000 μm παρείχε στερεά καθαρότητας 57% και 40% σε αντίθεση, ενώ για κόκκους <180 μm επιτεύχθηκε καθαρότητα 19.3% και 31%. Για την επίδραση της μάζας του αρχικού στερεού και της χρονικής διάρκειας της επίπλευσης δεν συλλέχθηκαν αρκετά δεδομένα ώστε να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα. Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα στερεά B7, B8, C2 και C3. Τα στερεά B6 και B7 προέκυψαν από επίπλευση με προσθήκη 1 mL διαλύματος τασιενεργού και άλας B με μέγεθος κόκκων από 180 έως 1000 μm. Συλλέχθηκαν 80 mg στερεού B7 57% καθαρότητας σε KCl και 100 mg στερεού B8 καθαρότητας 40%. Τα στερεά C2 και C3 ανακτήθηκαν από το αρχικό άλας C, υψηλότερης περιεκτικότητας σε KCl, με τυχαία κοκκομετρία. Ανακτήθηκαν 130 mg στερεού C2 καθαρότητας 32% και 70 mg στερεού C3 καθαρότητας 44%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 | ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Όσον αφορά την απομάκρυνση του Mg και του Ca με καταβύθιση, επιτεύχθηκαν πολύ υψηλά ποσοστά αφαίρεσης αυτών των δύο στοιχείων από την άλμη, με τη μορφή στερεών $Mg(OH)_2$ και $CaCO_3$ αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, μελλοντικές έρευνες θα πρέπει να εστιάσουν στην αποφυγή της συγκαταβύθισης Ca μαζί με το Mg, προκειμένου να λαμβάνεται $Mg(OH)_2$ υψηλής καθαρότητας που μπορεί να αξιοποιηθεί σε εμπορικές εφαρμογές όπως στη φαρμακευτική βιομηχανία, στην επεξεργασία νερού και λυμάτων, ως αντιπυρική ουσία και ως εδαφοβελτιωτικό. Στη συγκεκριμένη έρευνα επιτεύχθηκε καθαρότητα έως 85%, καθώς στις αναλύσεις που έγιναν εντοπίστηκαν προσμίξεις κυρίως $CaCO_3$, γύψου και NaCl. Κρίνεται σημαντικό να αυξηθεί η καθαρότητα σε επίπεδα >95% ώστε το παραγόμενο στερεό να είναι κατάλληλο για τις εφαρμογές που προαναφέρθηκαν.

Από τα πειράματα επίπλευσης που πραγματοποιήθηκαν, λήφθηκαν κάποια ενθαρρυντικά αποτελέσματα ως προς την ανάκτηση καλίου με τη μορφή KCl. Επιβεβαιώθηκε ότι το KCl μπορεί να ανακτηθεί από άλας πλούσιο σε NaCl με εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής. Συνεπώς, οι μελλοντικές έρευνες θα πρέπει να επιδιώξουν στη μεγιστοποίηση της εκλεκτικότητας της μεθόδου ως προς το KCl, εστιάζοντας στην ογκομετρική αναλογία του διαλύματος τασιενεργού, το είδος του τασιενεργού και στην κοκκομετρία του στερεού που επεξεργάζεται. Παράλληλα, για την αύξηση της καθαρότητας του προϊόντος είναι σημαντική η μελέτη αποτελεσματικών τρόπων έκπλυσης του τασιενεργού που συλλέγεται μαζί με τον αφρό. Ακόμα, για τη βιώσιμη εφαρμογή της επίπλευσης σε μεγάλη κλίμακα είναι σημαντικό να μελετηθεί η δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του κορεσμένου διαλύματος KCl/NaCl και οι ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου.

Τέλος, όσον αφορά το λίθιο, τα τελευταία χρόνια οι έρευνες έχουν στραφεί στην ανάκτηση του από το θαλασσινό νερό για να καλυφθεί η αυξανόμενη ζήτηση του λόγω της χρήσης ηλεκτροκίνητων οχημάτων και μπαταριών ιόντων λιθίου. Παρόλο που έχουν μελετηθεί πολλές τεχνικές για την ανάκτηση του λιθίου από άλμη θαλασσινού νερού, η χαμηλή συγκέντρωσή του σε αυτό τις καθιστά μη βιώσιμες σε μεγάλη κλίμακα. Συνεπώς, μελλοντικά οι έρευνες θα πρέπει να εστιάσουν στην προσυγκέντρωση του λιθίου στην άλμη και στην μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης, αξιοποιώντας ταυτόχρονα τις τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί και τη συνδυαστική εφαρμογή τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gude, V.G. Desalination and water reuse to address global water scarcity. *Rev Environ Sci Biotechnol* 16, 591–609 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9449-7>
2. 21. du Plessis, A. (2019). Current and Future Water Scarcity and Stress. In: *Water as an Inescapable Risk*. Springer Water. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-03186-2_2
3. Publications Office of the European Union. (2021). *Water Resources across Europe - confronting water stress: an updated assessment*.
4. Jordan Hristov, Jesus Barreiro-Hurle, Guna Salputra, Maria Blanco, Peter Witzke, Reuse of treated water in European agriculture: Potential to address water scarcity under climate change, *Agricultural Water Management*, Volume 251, 2021, 106872, ISSN 0378-3774, <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106872>
5. Zotalis, K., Dialynas, E., Mamassis, N., & Angelakis, A. (2014). Desalination Technologies: Hellenic experience. *Water*, 6(5), 1134–1150. <https://doi.org/10.3390/w6051134>
6. Zhang, X., Zhao, W., Zhang, Y., & Jegatheesan, V. (2021). A review of Resource Recovery from seawater desalination brine. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 20(2), 333–361. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09570-4>
7. Ortiz-Albo, P., Torres-Ortega, S., González Prieto, M., Urriaga, A., & Ibañez, R. (2019). Techno-economic feasibility analysis for minor elements valorization from desalination concentrates. *Separation and Purification Reviews*, 48(3), 220-241. <https://doi.org/10.1080/15422119.2018.1470537>
8. Diallo, M. S., Kotte, M. R., & Cho, M. (2015). Mining critical metals and elements from seawater: Opportunities and challenges. *Environmental Science & Technology*, 49(16), 9390–9399. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00463>
9. Αυλωνίτης, Σ. Α. (2006). Εισαγωγή στην τεχνολογία νερού και αφαλάτωσης. Εκδόσεις ΙΩΝ.
10. Thimmaraju, M. et al., 2018, 'Desalination of Water', in M. Eyvaz, E. Yüksel (eds.), *Desalination and Water Treatment*, IntechOpen, London. 10.5772/intechopen.78659.
11. Isah, A. S. , Takaijudin, H., Singh, B. S. M. , 2022, 'Principles and Modes of Distillation in Desalination Process', in V. Steffen (ed.), *Distillation Processes - From Solar and Membrane Distillation to Reactive Distillation Modelling, Simulation and Optimization*, IntechOpen, London. 10.5772/intechopen.100855.
12. Arampatzis, G., Kartalidis, A., DionysisAssimacopoulos, D., 2017, 'Responding to Water Challenges Through Desalination: Energy Considerations', in T. Yonar (ed.), *Desalination*, IntechOpen, London. 10.5772/intechopen.69956.
13. Fares, M. N., Al-Mayyahi, M. A., Rida, M. M., & Najim, S. E. (2019). Water desalination using a new humidification-dehumidification (HDH) technology. *Journal of Physics: Conference Series*, 1279(1), 012052. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1279/1/012052>

14. Curto, D., Franzitta, V., & Guercio, A. (2021). A review of the Water Desalination Technologies. *Applied Sciences*, 11(2), 670. <https://doi.org/10.3390/app11020670>
15. Younos, T., & Tulou, K. E. (2009). Overview of desalination techniques. *Journal of Contemporary Water Research & Education*, 132(1), 3–10. <https://doi.org/10.1111/j.1936-704x.2005.mp132001002.x>
16. «ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΟΔΑ ΕΡΓΑ» Μονάδα Οργάνωσης της Διαχείρισης Αναπτυξιακών Προγραμμάτων (ΜΟΔ) Α.Ε. , 2019.
17. Πασιπουλαρίδης Α. (2018). Διαχωρισμός αλάτων από την άλμη μονάδας αφαλάτωσης θαλάσσιου νερού. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Διπλωματική Εργασία.
18. Edward Jones, Manzoor Qadir, Michelle T.H. van Vliet, Vladimir Smakhtin, Seong-mu Kang, The state of desalination and brine production: A global outlook, *Science of The Total Environment*, Volume 657, 2019, Pages 1343-1356, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>.
19. Panagopoulos, A., Haralambous, K.-J., & Loizidou, M. (2019). Desalination brine disposal methods and Treatment Technologies - A Review. *Science of The Total Environment*, 693, 133545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.351>
20. Omerspahic M, Al-Jabri H, Siddiqui SA and Saadaoui I (2022) Characteristics of Desalination Brine and Its Impacts on Marine Chemistry and Health, With Emphasis on the Persian/ Arabian Gulf: A Review. *Front. Mar. Sci.* 9:845113. doi: 10.3389/fmars.2022.845113
21. Charisiadis, Christos. (2018). Brine Zero Liquid Discharge (ZLD) Fundamentals and Design; A guide to the basic conceptualization of the ZLD/MLD process design and the relative technologies involved. 10.13140/RG.2.2.19645.31205.
22. Kaddoura, Mustafa & Chosa, Matthew & Bhalekar, Prakash & Wright, Natasha. (2021). Mathematical modeling of a modular convection-enhanced evaporation system. *Desalination*. 510. 115057. 10.1016/j.desal.2021.115057.
23. Ahmed, Musfique & Anwar, Rifat. (2012). An Assessment of the Environmental Impact of Brine Disposal in Marine Environment. *International Journal of Modern Engineering Research*. 24. 2756-2761.
24. Ρόκκος Γ.(2020). Σύγχρονες τεχνολογίες παραγωγής πόσιμου νερού με συστήματα αφαλάτωσης. Ανάλυση και εκτίμηση του οικολογικού αποτυπώματός τους. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο: Διπλωματική Εργασία
25. Rodrigo Valladares Linares, Lijo Francis, Chapter 13 - Case Study: Oasys Water—Forward Osmosis, Editor(s): Sarper Sarp, Nidal Hilal, *Membrane-Based Salinity Gradient Processes for Water Treatment and Power Generation*, Elsevier, 2018, Pages 335-345, ISBN 9780444639615, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63961-5.00013-4>

26. Ghalavand, Younes & Hatamipour, Mohammad & Rahimi, Amir. (2014). A review on energy consumption of desalination processes. *Desalination and water treatment*. 54. 10.1080/19443994.2014.892837.
27. Heins, W.F., & Schooley, K.E. (2002). Achieving Zero Liquid Discharge In SAGD Heavy Oil Recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 43, 37-42.
28. Zero Liquid Discharge Plants and Waste Water Recovery. <http://www.waternext.it/solutions/>. (Τελευταία προβολή 08.02.2018).
29. J. Gilron, E. Ramon, N. Assaf, O. Kedem, Chapter 9 - Wind-Aided Intensified Evaporation (WAIV): An Environmentally Sustainable Method for Brine Management, Editor(s): Angelo Basile, Efrem Curcio, Inamuddin, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, 2019, Pages 215-241, ISBN 9780128135518, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813551-8.00009-7>.
30. Argyris Panagopoulos, Techno-economic assessment of zero liquid discharge (ZLD) systems for sustainable treatment, minimization and valorization of seawater brine, *Journal of Environmental Management*, Volume 306, 2022, 114488, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114488>
31. Sharkh, B. A., Al-Amoudi, A. A., Farooque, M., Fellows, C. M., Ihm, S., Lee, S., Li, S., & Voutchkov, N. (2022). Seawater desalination concentrate—a new frontier for sustainable mining of valuable minerals. *Npj Clean Water*, 5(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00153-6>
32. Tavares, Jaciomar & Moura, L. & Bernardo, Andre & Giulietti, Marco. (2017). Crystallization and separation of KCl from carnallite ore: Process development, simulation, and economic feasibility. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 24. 10.2298/CICEQ170119036T.
33. Dave, R. H., & Ghosh, P. K. (2006). Efficient recovery of potassium chloride from liquid effluent generated during preparation of schoenite from Kainite mixed salt and its reuse in production of potassium sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(5), 1551–1556. <https://doi.org/10.1021/ie050433g>
34. Fact.MR – potash fertilizers market analysis by form (solid, liquid), by product type (potassium chloride, sulphate of potash, potassium nitrate), by application technique (broadcast, fertigation, Foliar), by crop/application, by region - global insights 2022 to 2032. Fact.MR, Market Research Company. (n.d.). Retrieved September 8, 2022, from <https://www.factmr.com/report/684/potash-fertilizers-market>
35. Potash fertilizers market. Market Research Firm. (n.d.). Retrieved September 8, 2022, from <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/potash-fertilizer-market-35790308.html>
36. Epstein, J. A., Altaras, D., Feist, E. M., & Rosenzweig, J. (1975). The recovery of potassium chloride from Dead Sea brines by precipitation and solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 1(1), 39–50. [https://doi.org/10.1016/0304-386x\(75\)90013-4](https://doi.org/10.1016/0304-386x(75)90013-4)
37. Shin, S.; Jho, E.H.; Park, H.; Lee, S.; Kim, J.H. Potassium Recovery from Potassium Solution and Seawater Using Different Adsorbents. *Appl. Sci.* 2021, 11, 8660. <https://doi.org/10.3390/app11188660>

38. Rempel, Arthur M.; Berger, Kyra G.; Gensib, Elyssa A.; and Walker, Aspen N., "MgCl₂ and KCl Recovery from Brine Wastewater" (2016). Senior Design Reports (CBE). Paper 82
39. Christopher Blair Crawford, Brian Quinn, 9 - Microplastic separation techniques, Editor(s): Christopher Blair Crawford, Brian Quinn, Microplastic Pollutants, Elsevier, 2017, Pages 203-218, ISBN 9780128094068, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00009-8> .
40. Qinbo Cao, Hao Du, Jan D. Miller, Xuming Wang, Fangqin Cheng, Surface chemistry features in the flotation of KCl, Minerals Engineering, Volume 23, Issue 5, 2010, Pages 365-373, ISSN 0892-6875, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.11.010>.
41. Filippov, L. O., Filippova, I. V., Barres, O., Lyubimova, T. P., & Fattalov, O. O. (2021). Intensification of the flotation separation of potash ore using ultrasound treatment. Minerals Engineering, 171, 107092. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107092>
42. Zavahir, S., Elmakki, T., Gulied, M., Ahmad, Z., Al-Sulaiti, L., Shon, H. K., Chen, Y., Park, H., Batchelor, B., & Han, D. S. (2021). A review on lithium recovery using electrochemical capturing systems. Desalination, 500, 114883. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114883>
43. Khalil, A., Mohammed, S., Hashaikeh, R., & Hilal, N. (2022). Lithium recovery from brine: Recent developments and challenges. Desalination, 528, 115611. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115611>
44. Guiral, Juan. (2018). Textural and mineralogical characterization of Li-pegmatite deposit: Using microanalytical and image analysis to link micro and macro properties of Spodumene in drill cores Keliber Lithium Project, Finland.. 10.13140/RG.2.2.20597.22243.
45. Stringfellow, W.T.; Dobson, P.F. Technology for the Recovery of Lithium from Geothermal Brines. Energies 2021, 14, 6805. <https://doi.org/10.3390/en14206805>
46. Pandian Bothi Raja, Kabilashen Readdyi Munusamy, Veeradasan Perumal, Mohamad Nasir Mohamad Ibrahim, 5 - Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation, Editor(s): Hafiz M.N. Iqbal, Muhammad Bilal, Tuan Anh Nguyen, In Micro and Nano Technologies, Nano-Bioremediation : Fundamentals and Applications, Elsevier, 2022, Pages 57-83, ISBN 9780128239629, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4>.
47. Agiwaan, Hassan. (2014). Thesis: Thermal Stability of cubic and nanocrystalline arc evaporated TiCrAlN coatings.
48. Ρήγας, Φ. (1988). Στατιστικός Σχεδιασμός Πειραμάτων Και Αριστοποίηση Βιομηχανικών Διαδικασιών, Ε.Μ.Π, Αθήνα.
49. Πασσάδης Κ. (2019). Διερεύνηση δυναμικού παραγωγής βιοντήζελ από διάφορες πηγές βιοαποβλήτων: αστικών και βιομηχανικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Διπλωματική Εργασία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας I: Τιμές Cochran G με 95% στατιστική σημαντικότητα

N	f=n _i -1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0.999	0.975	0.939	0.906	0.877	0.853	0.833	0.816
3	0.967	0.871	0.798	0.746	0.707	0.677	0.653	0.633
4	0.907	0.768	0.684	0.629	0.590	0.560	0.637	0.518
5	0.841	0.684	0.598	0.544	0.507	0.478	0.456	0.439

*N=δοκιμές του σχεδιασμού, f=βαθμοί ελευθερίας

Πίνακας II: Τιμές πίνακα student-t

f	t.95	t.975	t.99	t.995
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.90	2.36	3.00	3.50

Πίνακας III: Τιμές λόγου Fisher (95% στατιστικής σημαντικότητας)

f ₂	f ₁	1	2	3	4
1		161	200	216	225
2		18.5	19.0	19.2	19.2
3		10.1	9.55	9.28	9.12
4		7.71	6.94	6.59	6.39
5		6.61	5.79	5.41	5.19
6		5.99	5.14	4.76	4.53
7		5.59	4.74	4.35	3.12