



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Δ.Π.Μ.Σ «Περιβάλλον και ανάπτυξη»

Τμήμα Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ανάκτηση θρεπτικών συστατικών από άλμες
αφαλάτωσης- μια προσέγγιση για τη παραγωγή
λιπασμάτων βιολογικής προέλευσης στα πλαίσια της
κυκλικής οικονομίας**

Κατσιώλης Σπυρίδων

Επιβλέπουσα καθηγήτρια

Μαρία Λοϊζίδου

Αθήνα, 2022

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στο τμήμα Χημικών Μηχανικών και συγκεκριμένα στο εργαστήριο Μονάδας Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας. Με την ολοκλήρωση της θα ήθελα να εκφράσω ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της. Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, κυρία Λοϊζίδου Μαρία για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε εξ' αρχής, αναθέτοντας μου το συγκεκριμένο θέμα. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Μουστάκα Κωνσταντίνο και τη κυρία Χαραλάμπους Αικατερίνη, μέλη της εξεταστικής επιτροπής αλλά και διδάσκοντες καθ' όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος, για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στη κυρία Jelica Novakovic, υπεύθυνη Ποιότητας και Αναλύσεων, και στη κυρία Κυριαζή Μαρία για την επιστημονική καθοδήγηση, τις υποδείξεις και τη συνεχή υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη καθηγήτρια, κυρία Δημοπούλου Έφη, διευθύντρια του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Π. «Περιβάλλον και Ανάπτυξη» καθώς και όλους τους καθηγητές για τη καθοδήγηση τους κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος.

Περίληψη

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα του σύγχρονου κόσμου είναι η λειψυδρία που αντιμετωπίζουν πολλές χώρες τόσο της Ευρώπης όσο και της Αμερικής και της Ανατολής. Μια τακτική που εφαρμόζεται ευρέως για την παραγωγή καθαρού νερού είναι η αφαλάτωση του θαλασσινού για την οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες τεχνικές. Από την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού όμως μπορούν εκτός από το νερό να ανακτηθούν χρήσιμα μέταλλα δίνοντας λύση στο πρόβλημα της εξόρυξης και εξάντλησης των ορυκτών πόρων. Η χρήση των μονάδων αφαλάτωσης είναι ευρεία και βρίσκουν εφαρμογή σε όλο τον κόσμο αλλά και ιδιαίτερα στην Ελλάδα λόγω της έντονης λειψυδρίας στα νησιά και του μεγάλου μήκους ακτογραμμής. Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών που έχουν αναπτυχθεί, κάποιες βασίζονται σε μεμβράνες και κάποιες στη θέρμανση του νερού τροφοδοσίας. Μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως είναι αυτή της αντίστροφης ώσμωσης. Ωστόσο, ένα από τα βασικότερα προβλήματα που προκύπτει από τις μονάδες αφαλάτωσης είναι η παραγωγή της άλμης και ο τρόπος διαχείρισης της. Η άλμη είναι το κύριο απόβλητο από τη διεργασία αφαλάτωσης και έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση αλάτων συγκριτικά με το νερό τροφοδοσίας. Οι μέθοδοι διάθεσης της ποικίλουν, με κάθε μια να εφαρμόζεται ανάλογα με τη τοποθεσία της μονάδας αφαλάτωσης, τα φυσικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος χώρου αλλά και τη τεχνική αφαλάτωσης που χρησιμοποιείται. Παράλληλα υπάρχουν αρκετές μέθοδοι επεξεργασίας της άλμης πριν από τη τελική της διάθεση με στόχο τη μείωση του όγκου της αλλά και την ανάκτηση των αλάτων που περιέχει. Πέραν των αλάτων υπάρχει δυνατότητα ανάκτησης ποσότητας νερού που θα κατέληγε ανεκμετάλλευτο στο σημείο τελικής απόρριψης. Η ανάγκη διαχείρισης της είναι μεγάλη καθώς η απόρριψη προκαλεί σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα. Οι βασικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις οφείλονται κατά κύριο λόγο στην απόρριψη της άλμης που παράγεται αλλά και στην ενέργεια που απαιτείται για τη λειτουργία των μονάδων. Μια νέα προσέγγιση που δύναται να λειτουργήσει ως λύση στο παραπάνω πρόβλημα είναι αυτή των Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (ZLD). Στόχος της είναι η ανάκτηση όλου του νερού αλλά και των αλάτων που εμπεριέχονται και μπορούν να αξιοποιηθούν, αφήνοντας μηδενικούς ρύπους για τελική διάθεση. Μεταξύ των σημαντικών αλάτων που μπορούν να ανακτηθούν από άλμες αφαλάτωσης είναι το μαγνήσιο, το ασβέστιο και το κάλιο τα οποία είναι ιδιαίτερα σημαντικά είτε γιατί μπορεί να χαρακτηρίζονται ως κρίσιμες πρώτες ύλες είτε μπορεί να έχουν εφαρμογή ως λιπάσματα βιολογικής προέλευσης. Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος “Walnut” και συνοψίζει την προκαταρκτική έρευνα που σκοπό έχει την ανάκτηση KCl , $Mg(OH)_2$, και $CaCO_3$, θρεπτικών συστατικών από άλμες αφαλάτωσης ως πολύτιμα μακρο και μικροθρεπτικά συστατικά. Τα δείγματα λαμβάνονται από μονάδα αφαλάτωσης αντίστροφης ώσμωσης νοτιοανατολικά της Αθήνας. Βασικός στόχος είναι η επεξεργασία άλμης υπό κατάλληλες συνθήκες προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη απομάκρυνση αλάτων υδροξειδίου του μαγνησίου, ανθρακικού ασβεστίου και χλωριούχου καλίου. Βασική συνεισφορά της παρούσας εργασίας είναι η απόκτηση τελικών προϊόντων που προσθέτουν υψηλή αξία στις υπάρχουσες μονάδες αφαλάτωσης καθώς και η ευθυγράμμιση με τις αρχές της Κυκλικής Οικονομίας. Αναλύονται οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν και οργανώθηκαν μέσω παραγοντικού σχεδιασμού προκειμένου να γίνει στατιστική αξιολόγηση των δοκιμών, αλλά και των αποτελεσμάτων. Την ίδια στιγμή εξετάζονται οι συνθήκες που επιλέχθηκαν και διερευνάται η απόδοση των πειραμάτων με σκοπό τη βέλτιστη καθαρότητα των αλάτων αλλά και τη μέγιστη δυνατή ανάκτηση τους ώστε να χρησιμοποιηθούν μετέπειτα ως βασικά συστατικά για βιολιπάσματα. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα προϊόντα που προέκυψαν από τα πειράματα και σχολιάζεται η απόδοσή τους.

Abstract

One of the major problems of modern world is water scarcity throughout many countries including Europe, US and East. A common method that is widely used to produce clean water is desalination carried out in specialized units and under different techniques. It is a method from which useful metals can be recovered, providing a solution to the problem of mining and depletion of mineral resources. The use of desalination units is wide and they find application all over the world but especially in Greece due to long coastline and water scarcity in the islands. Among the various techniques that have been developed, some are based on membranes and some on feedwater heating. One technique that is widely used is that of reverse osmosis. However, one of the main problems arising from desalination units is the production of waste brine and its management. Brine is the main waste from the desalination process and has a higher concentration of salts compared to the feed water. The disposal methods vary, with each being applied depending on the location of the desalination unit, the physical characteristics of the surrounding area and the desalination technique used. At the same time, there are several methods of processing the brine before its final disposal with the aim of reducing its volume and recovering the salts it contains. Beside the salts, there is the possibility of recovering a quantity of water that would end up unused at the point of final deposition. The need to manage brine is great as the deposition causes significant environmental impacts on aquatic ecosystems as well as on living organisms. The main environmental impacts are mostly due to the disposal of the brine produced but also to the energy required for the operation of the units. A new approach that can work as a solution to the above problem is that of Zero Liquid Discharge (ZLD). Its goal is to recover all the water as well as the useful salts contained, leaving zero pollutants for final disposal. Among the important salts that can be recovered from desalination brines are magnesium, calcium and potassium which are particularly important either because they may be characterized as critical raw materials or they may have application as bio-based fertilizers. This study is being studied within the framework of the European "Walnut" program and summarizes preliminary investigation to achieve recovery from desalination brine of KCl, $Mg(OH)_2$, and $CaCO_3$, as valuable macro and micro nutrients. Samples are taken from a reverse osmosis desalination plant at south-east Athens. Main aim is brine processing under proper conditions in order to achieve the optimal removal of salts such as magnesium hydroxide, calcium carbonate and potassium chloride. The main contribution of this work is the acquisition of end-products that add high value in the existing desalination plants, thus the alignment with Circular Economy Package. The experimental methods that were used, are analyzed and organized through factorial design in order to have a statistical evaluation of the tests and results. At the same time the chosen conditions are examined and the performance of the experiments is explored, aiming the optimal purity of salts and their maximum recovery, for their further use as key ingredients for bio-based fertilizers. Finally, results and final products that came up from the experiments are presented and their performance is being commented.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	3
Abstract	4
Κατάλογος πινάκων	8
Κατάλογος γραφημάτων	9
Κατάλογος εικόνων	10
Κατάλογος σχημάτων.....	11
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή	12
1.1 Σύνοψη ανασκόπηση του προβλήματος της λειψυδρίας παγκοσμίως με έμφαση στην ΕΕ	12
Κεφάλαιο 2 Αφαλάτωση.....	14
2.1 Τεχνικές αφαλάτωσης	15
2.1.1 Θερμική επεξεργασία	16
2.1.2 Αντίστροφη Ώσμωση	16
2.1.3 Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED).....	17
2.1.4 Πολυβάθμια Εκτόνωση (Multiple Stage Flashing, MSF)	18
2.1.5 Πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED)	18
2.1.6 Εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC).....	19
2.1.7 Ηλιακή απόσταξη (solar distillation).....	20
Κεφάλαιο 3 Άλμη από μονάδες αφαλάτωσης.....	21
3.1 Σύσταση άλμης.....	21
3.2 Διάθεση άλμης	21
3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	22
3.3.1 Αύξηση της θερμοκρασίας της θάλασσας	24
3.3.2 Αύξηση αλατότητας του υδάτινου αποδέκτη	24
3.3.3 Μείωση διαλυμένου οξυγόνου στο νερό	24
3.3.4 Χημική ρύπανση	24
3.4 Μέθοδοι επεξεργασίας άλμης.....	24
3.4.1 Ηλιακός ξηραντήρας	24
3.4.2 Χημική αποσκλήρυνση.....	25
3.4.3 Λίμνες εξάτμισης	25
3.4.4 Συμπυκνωτήρες άλμης.....	25
3.4.5 Κρυσταλλωτήρες	26
3.5 Κυκλική οικονομία-ευρωπαϊκές στρατηγικές, ανάκτηση πρώτων υλών, μηδενική ρύπανση, πράσινη συμφωνία	27
3.5.1 Ευρωπαϊκοί Κανονισμοί για βιολιπάσματα	27
3.5.2 Η σημασία των βιολιπασμάτων	28

3.5.3 Μέθοδοι παραγωγής καλίου	30
Κεφάλαιο 4 Παραγοντικός σχεδιασμός.....	33
4.1 Εισαγωγή.....	33
4.1.1 Βασικές αρχές και έννοιες για τον σχεδιασμό πειραμάτων	33
4.1.2 Παράμετροι αριστοποίησης.....	35
4.1.3 Παράγοντες σχεδιασμού.....	35
4.1.4. Μαθηματικά μοντέλα	36
4.2 Σχεδιασμός πρώτης τάξης.....	38
4.2.1 Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός.....	38
4.2.2 Μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων	38
4.2.3 Ιδιότητες ενός παραγοντικού πειράματος.....	39
4.2.4 Βαθμοί ελευθερίας και αλληλεπιδράσεις	40
4.3 Εκτέλεση του πειράματος.....	40
4.3.1 Σφάλματα επαναλήψεων και διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης	40
4.3.2 Έλεγχος ομοιογένειας διακυμάνσεων	41
4.3.3 Αντιμετώπιση σφαλμάτων	42
4.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων	42
4.4.1 Προϋποθέσεις	42
4.4.2 Υπολογισμός συντελεστών συνάρτησης απόκρισης	42
4.4.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών.....	44
4.4.4 Έλεγχος επάρκειας μαθηματικού μοντέλου	45
Κεφάλαιο 5 Πειραματικό μέρος.....	46
5.1 Σκοπός.....	46
5.2 Πειραματικό πρωτόκολλο.....	46
5.3 Αναλυτικές μέθοδοι και τεχνικές	47
5.3.1 Το φωτόμετρο	47
5.3.2 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση σε προεπιλεγμένο pH.....	50
5.3.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)	50
5.3.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ (XRD).....	52
5.4 Πειραματική διαδικασία.....	53
5.4.1 Απομάκρυνση Mg	54
5.4.2 Απομάκρυνση Ca	56
5.4.3 Ανάκτηση Καλίου	57
Κεφάλαιο 6 Πειραματικά αποτελέσματα	59
6.1 Χαρακτηρισμός δείγματος.....	59
6.2 Παραγοντικός σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών.....	59
6.2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση μαγνησίου από την άλμη	60
6.2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση ασβεστίου από την άλμη	62

6.3 Πρωτογενή αποτελέσματα	63
6.3.1 Απομάκρυνση Μαγνησίου από άλμη	63
6.3.2 Απομάκρυνση Ασβεστίου από άλμη	68
6.3.3 Αποτελέσματα ανάκτησης Καλίου	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων.....	74
7.1 Δευτερογενή αποτελέσματα απομάκρυνσης μαγνησίου από άλμη	74
7.1.1 Υπολογισμός μέσω των τιμών και του στατιστικού σφάλματος.....	76
7.1.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων.....	78
7.1.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών.....	80
7.1.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου	81
7.2 Δευτερογενή αποτελέσματα απομάκρυνσης Ca από άλμη	82
7.2.1 Υπολογισμός μέσω των τιμών και του στατιστικού σφάλματος.....	85
7.2.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων.....	87
7.2.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου	90
7.3 Έλεγχος καθαρότητας στερεών $Mg(OH)_2$ με ατομική απορρόφηση	91
7.4 Έλεγχος καθαρότητας στερεών $CaCO_3$ με ατομική απορρόφηση	93
8 Συμπεράσματα	95
8.1 Συμπεράσματα για την απομάκρυνση Mg και Ca από άλμη.....	95
8.1.1 Συμπεράσματα για την ανάκτηση Mg από άλμη	95
8.1.2 Συμπεράσματα για την ανάκτηση Ca από άλμη	96
8.1.3 Συμπεράσματα για την ανάκτηση K από άλμη	96
8.2 Αξιοποίηση αλάτων από άλμες αφαλάτωσης	96
8.3 Προοπτικές για μελλοντική έρευνα.....	97
Βιβλιογραφία.....	99
Παράρτημα	102

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά άλμης από διαφορετικές μονάδες αφαλάτωσης.....	21
Πίνακας 3.2: Πίνακας κοινών μετάλλων που περιέχουν κάλιο.....	31
Πίνακας 4.1: Μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων για ένα 2 ² παραγοντικό πείραμα.....	38
Πίνακας 4.2: Μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων για ένα 2 ³ πείραμα.....	39
Πίνακας 4.3: Αντιμετώπιση σφαλμάτων.....	42
Πίνακας 5.1: Καθορισμένες ποσότητες μετάλλων για παρασκευή προτύπου διαλύματος.....	51
Πίνακας 6.1: Φυσικά χαρακτηριστικά άλμης αφαλάτωσης.....	59
Πίνακας 6.2: Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα τους κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό για την απομάκρυνση Mg από άλμη.....	61
Πίνακας 6.3: Πειραματικός σχεδιασμός για απομάκρυνση Mg από άλμη.....	61
Πίνακας 6.4: Παράγοντες και επίπεδα σχεδιασμού παραγοντικού πειράματος.....	62
Πίνακας 6.5: Πειραματικός σχεδιασμός για απομάκρυνση Ca από την άλμη.....	63
Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα ανάλυσης AAS μετά την απομάκρυνση του μαγνησίου από την άλμη.....	64
Πίνακας 6.7: Ανακτώμενη ποσότητα άλατος ανά δοκιμή.....	67
Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα ανάλυσης AAS μετά την απομάκρυνση του ασβεστίου από την άλμη.....	69
Πίνακας 6.9: Ανακτώμενη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου ανά δοκιμή.....	71
Πίνακας 7.1: Δευτερογενή αποτελέσματα αφαίρεσης Mg(OH) ₂ από άλμη μέσω αντίδρασης με NaOH.....	74
Πίνακας 7.2: Συνθήκες ανά δοκιμή απομάκρυνσης υδροξειδίου του μαγνησίου.....	77
Πίνακας 7.3: Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απομάκρυνση Mg.....	77
Πίνακας 7.4: Έλεγχος ομοιογένειας διασπορών.....	78
Πίνακας 7.5: Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.....	79
Πίνακας 7.6: Συντελεστές της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.....	79
Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα ελέγχου σημαντικότητας των συντελεστών.....	80
Πίνακας 7.8: Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.....	81
Πίνακας 7.9: Αποτελέσματα ελέγχου επάρκειας του γραμμικού μοντέλου.....	82
Πίνακας 7.10: Δευτερογενή αποτελέσματα αφαίρεσης Ca από άλμη μέσω αντίδρασης με Na ₂ CO ₃	83
Πίνακας 7.11: Συνθήκες ανά δοκιμή απομάκρυνσης ανθρακικού ασβεστίου.....	83
Πίνακας 7.12: Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απομάκρυνση Ca.....	86
Πίνακας 7.13: Έλεγχος ομοιογένειας διακυμάνσεων.....	87
Πίνακας 7.14: Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.....	87
Πίνακας 7.15: Τιμές συντελεστών b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.....	87
Πίνακας 7.16: Αποτελέσματα ελέγχου σημαντικότητας των συντελεστών.....	87
Πίνακας 7.17: Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας.....	87
Πίνακας 7.18: Αποτελέσματα κριτηρίου Fisher.....	90
Πίνακας 7.19: Αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης για τα στερεά Mg(OH) ₂	90
Πίνακας 7.20: Ποσοστιαία καθαρότητα στερεών σε Mg(OH) ₂	91
Πίνακας 7.21: Ιδανική ποσοστιαία καθαρότητα στερεών σε Mg(OH) ₂	91
Πίνακας 7.22: Αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης για τα στερεά CaCO ₃	92
Πίνακας 7.23: Ποσοστιαία καθαρότητα στερεών σε CaCO ₃	93
Πίνακας 7.24: Ποσοστιαία καθαρότητα στερεών σε CaCO ₃ απουσία NaCl.....	93
Πίνακας 9.1: Ανακτώμενες ποσότητες από τη προς μελέτη άλμη.....	96
Πίνακας 9.2: Προσεγγιστική ανάκτηση αλάτων από τη παγκοσμίως παραγόμενη άλμη.....	96

Κατάλογος γραφημάτων

Γράφημα 2.1: Παγκόσμια ανάπτυξη της αφαλάτωσης (1960-2022).....	14
Γράφημα 3.1: Παγκόσμια κατανάλωση Κρίσιμων Πρώτων Υλών ανά χώρα	30
Γράφημα 5.1: Διάγραμμα ροής διεργασίας ανάκτησης αλάτων από άλμες αφαλάτωσης.....	53
Γράφημα 6.1: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής αλάτων από τις δοκιμές 1-4.....	65
Γράφημα 6.2: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής αλάτων από τις δοκιμές 5-8.....	65
Γράφημα 6.3: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής αλάτων από τις δοκιμές 9-12.....	66
Γράφημα 6.4: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής ανθρακικού ασβεστίου από τις δοκιμές 1-4	70
Γράφημα 6.5: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής ανθρακικού ασβεστίου από τις δοκιμές 5-8	71
Γράφημα 6.6: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής ανθρακικού ασβεστίου από τις δοκιμές 9-12	71
Γράφημα 6.7: XRD ανάλυση δομής κρυστάλλων KCl.....	73
Γράφημα 7.1: Μέση τιμή λόγου απομάκρυνσης Mg/Ca για κάθε δοκιμή και για το κέντρο	75
Γράφημα 7.2: Μάζα στερεού άλατος για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για το μέγιστο	76
Γράφημα 7.3: Μέση τιμή απομάκρυνσης Ca για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή.....	84
Γράφημα 7.4: Μάζα στερεού CaCO ₃ για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή.....	85
Γράφημα 7.5: Ανάλυση XRD στερεού δείγματος Mg(OH) ₂ για τις δοκιμές 1-4	92
Γράφημα 7.6: Ανάλυση XRD στερεού δείγματος CaCO ₃ για τις δοκιμές 5-8	94

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 2.1: Παγκόσμια κατανομή των λειτουργικών εγκαταστάσεων αφαλάτωσης και χωρητικότητας τους (>100m ³ /ημέρα) ανά τομέα χρήσης του παραγόμενου νερού.....	15
Εικόνα 2.2: Διαδικασία αντίστροφης ώσμωσης.....	17
Εικόνα 2.3: Μέθοδος αφαλάτωσης με ηλεκτροδιάλυση.....	17
Εικόνα 2.4: Τεχνολογία πολυβάθμιας εκτόνωσης.....	18
Εικόνα 2.5: Διαδικασία πολυβάθμιας εξάτμισης.....	19
Εικόνα 2.6: Απεικόνιση του συστήματος της εξάτμισης με επανασυμπίεση ατμών.....	20
Εικόνα 2.7: Σχηματική απεικόνιση της ηλιακής απόσταξης.....	20
Εικόνα 3.1: Περιβαλλοντικές επιπτώσεις μονάδων αφαλάτωσης.....	23
Εικόνα 3.2: Επεξεργασία άλμης με συμπυκνωτήρες.....	25
Εικόνα 3.3: Επεξεργασία άλμης με κρυσταλλωτήρες.....	26
Εικόνα 3.4: Χάρτης ανθρώπινου πληθυσμού για το έτος 2022.....	28
Εικόνα 3.5: Χάρτης ανθρώπινου πληθυσμού για το έτος 2100.....	28
Εικόνα 5.1: Φωτόμετρο βιοχημικών εργαστηρίων.....	47
Εικόνα 5.2: Τύπος του Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$	52
Εικόνα 5.3: Απεικόνιση λειτουργίας XRD.....	53
Εικόνα 5.4: Άλμη αφαλάτωσης.....	54
Εικόνα 5.5: Ακαθαρσίες στην άλμη.....	54
Εικόνα 5.6: Στερεό Mg(OH) ₂ σε μορφή σκόνης.....	56
Εικόνα 5.7: Στερεό CaCO ₃ σε μορφή σκόνης.....	57
Εικόνα 5.8: Μέθοδος επίπλευσης.....	58
Εικόνα 6.1: Προσθήκη NaOH με ψεκασμό και με καταβύθιση.....	67
Εικόνα 6.2: Σκόνη υδροξειδίου του μαγνησίου.....	70
Εικόνα 6.3: Κρύσταλλοι χλωριούχου καλίου που ανακτήθηκαν.....	73

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 2.1: Τεχνικές αφαλάτωσης.....	15
Σχήμα 3.1: Μέθοδοι ανάκτησης καλίου από διαφορετικές φυσικές πηγές.....	32
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα μαύρου κουτιού της κυβερνητικής.....	34
Σχήμα 4.2: Η δομή ενός πειράματος.....	34
Σχήμα 4.3: Γεωμετρική εικόνα ενός 2 ³ πειράματος.....	34
Σχήμα 4.4: Ανάλυση σφαλμάτων ενός πειράματος.....	41

Κεφάλαιο 1 | Εισαγωγή

Το νερό είναι ζωτικό στοιχείο της φύσης και απαραίτητο για την επιβίωση των οργανισμών. Λόγω της σημαντικότητας του πρέπει να διαχειρίζεται με βιώσιμο τρόπο καθώς αποτελεί αγαθό περιβαλλοντικό, κοινωνικό και οικονομικό (Le Dirach, 2005). Ωστόσο εξαιτίας της άνισης κατανομής του στη γη, αποτελεί συχνά αιτία γεωπολιτικών, γεωοικονομικών και γεωστρατηγικών ζητημάτων.

Η Μέση Ανατολή και η Νότια Αφρική βρίσκονται ενώπιον κρίσης όσον αφορά τα αποθέματα νερού και ενδέχεται να αντιμετωπίσουν σοβαρές ελλείψεις τα επόμενα χρόνια (Abou Dargham, 2018). Παράλληλα όμως τα προβλήματα αυτά επηρεάζουν χώρες της Ασίας, της Ευρώπης και του υπόλοιπου κόσμου γενικότερα.

Μια τακτική που εφαρμόζεται ευρέως για την παραγωγή καθαρού νερού είναι η αφαλάτωση που πραγματοποιείται σε εξειδικευμένες μονάδες. Βασίζεται στη τεχνική της αντίστροφης ώσμωσης από την οποία προκύπτει το πόσιμο νερό καθώς και ένα συμπύκνωμα, η άλμη που έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα. Οι σημερινές πρακτικές σε χώρες που χρησιμοποιούν μονάδες αφαλάτωσης μεγάλης κλίμακας είναι να απορρίπτουν την άλμη πίσω στη θάλασσα, οδηγώντας έτσι σε διάβρωση και υποβάθμιση της τοπικής θαλάσσιας χλωρίδας και πανίδας. Η ανάκτηση φρέσκου νερού καθώς και συστατικών όπως το Μαγνήσιο, το Ασβέστιο και το Κάλιο μπορούν να συμβάλλουν στην ένταξη της άλμης σε πλαίσιο κυκλικής διαχείρισης μειώνοντας έτσι το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των μονάδων αφαλάτωσης. Λόγω των μειωμένων γεωλογικών πηγών του, το Μαγνήσιο έχει χαρακτηριστεί ως Κρίσιμη Πρώτη Ύλη από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Παράλληλα για να επιτευχθεί μια βιώσιμη κυκλική οικονομία, η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του Καλίου είναι απαραίτητες προϋποθέσεις καθώς σύμφωνα με τη παρούσα κατανάλωση θα οδηγηθεί σε εξάντληση των αποθεμάτων του ως το 2111.

Τα άλατα που αναφέρθηκαν είναι πλούσια σε θρεπτικά στοιχεία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιολιπάσματα δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες για την μείωση της χρήσης των χημικών λιπασμάτων που ρυπαίνουν το περιβάλλον. Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η δυνατότητα ανάκτησης των θρεπτικών αυτών στοιχείων από τις άλμες αφαλάτωσης ώστε να χρησιμοποιηθούν μετέπειτα ως κύρια συστατικά βιολιπασμάτων.

1.1 Σύντομη ανασκόπηση του προβλήματος της λειψυδρίας παγκοσμίως με έμφαση στην ΕΕ

Δισεκατομμύρια άνθρωποι σε όλο τον κόσμο στερούνται τη πρόσβαση σε ένα από τα βασικότερα αγαθά που είναι το καθαρό νερό. Παρότι γίνονται προσπάθειες στήριξης των περιοχών που αντιμετωπίζουν προβλήματα λειψυδρίας, το φαινόμενο γίνεται ολοένα και πιο σοβαρό λόγω της υπερθέρμανσης του πλανήτη αλλά και της αύξησης των πληθυσμών. Η έλλειψη νερού μπορεί να διαφέρει από τόπο σε τόπο και αρκετές φορές δημιουργούνται προβλήματα στο τομέα της δημόσιας υγείας, της οικονομικής ανάπτυξης και του παγκόσμιου εμπορίου. Παράλληλα οδηγεί σε μαζικές μεταναστεύσεις και πυροδοτεί συγκρούσεις. Στις μέρες μας, αυξάνεται η πίεση στις διάφορες χώρες ώστε να εφαρμόσουν πιο βιώσιμες και καινοτόμες πρακτικές και μέσω της διεθνούς συνεργασίας να οδηγηθούν στη διαχείριση των υδάτων.

Η έλλειψη νερού προκύπτει όταν η ζήτηση για ασφαλές σε χρήση νερό σε μια περιοχή, υπερβαίνει τη προσφορά. Όσον αφορά τη ζήτηση, το 70% περίπου του φρέσκου παγκοσμίως νερού, χρησιμοποιείται για τη γεωργία ενώ το υπόλοιπο για βιομηχανικούς σκοπούς (19%) και οικιακές χρήσεις (11%), συμπεριλαμβανομένης και της ανθρώπινης κατανάλωσης (Council on Foreign Relations, 2022). Ως προσφορά θεωρούνται οι πηγές των επιφανειακών υδάτων όπως

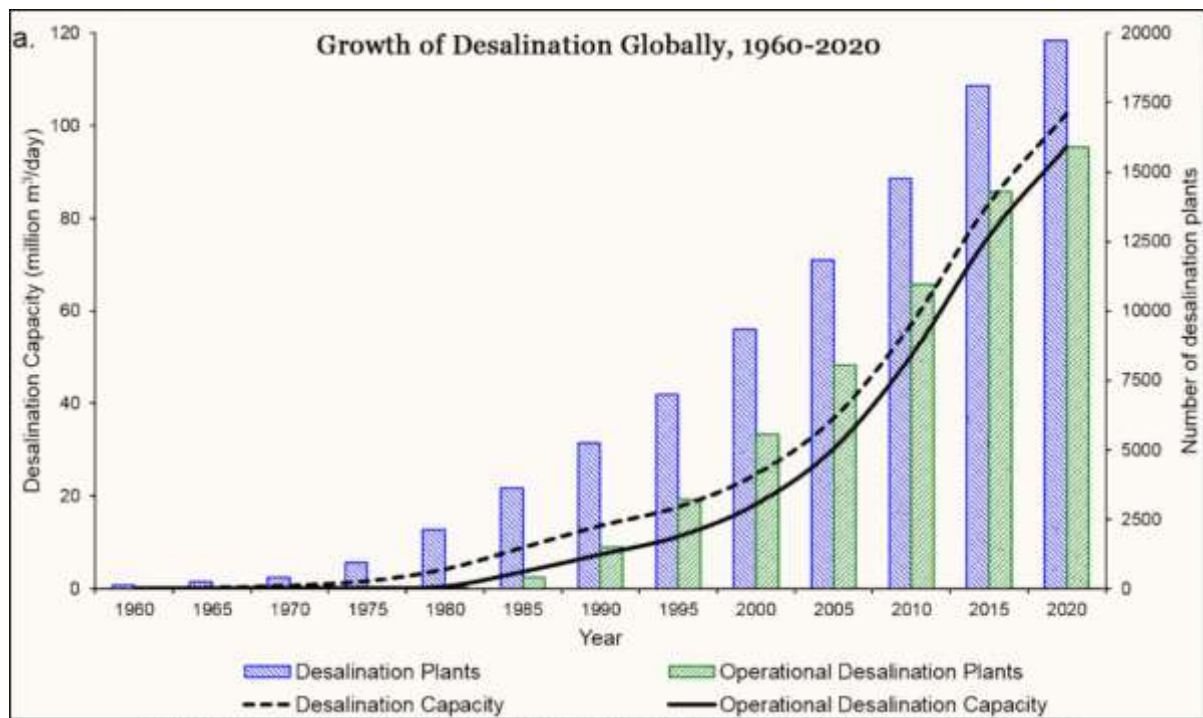
τα ποτάμια, οι λίμνες και οι ταμειευτήρες. Η έλλειψη νερού συχνά χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: φυσική έλλειψη λόγω τοπικών οικολογικών συνθηκών, και οικονομική όταν δεν υπάρχουν επαρκείς υποδομές νερού.

Οι δύο αυτές κατηγορίες συνδυαστικά προκαλούν το φαινόμενο της λειψυδρίας. Για παράδειγμα, μια περιοχή που αντιμετωπίζει προβλήματα έλλειψης νερού, μπορεί να πλήττεται από έλλειψη βροχοπτώσεων καθώς και από έλλειψη επαρκών εγκαταστάσεων αποθήκευσης νερού και αποχέτευσης. Πρόσφατο παράδειγμα αποτελεί ο πόλεμος στην Ουκρανία όπου καταστράφηκαν βασικές υποδομές, αφήνοντας έξι εκατομμύρια ανθρώπους με περιορισμένη ή και καθόλου πρόσβαση σε ασφαλές νερό το 2022 (Unicef, 2022). Την ίδια στιγμή, υπάρχουν περιοχές όπως το Ομάν και οι νοτιοδυτικές Ηνωμένες Πολιτείες που υποφέρουν από φυσική έλλειψη νερού λόγω γεωγραφίας και κλίματος, ωστόσο έχουν την υποδομή που επιτρέπει στους πληθυσμούς που βρίσκονται εκεί να ευδοκιμήσουν. Η Μέση Ανατολή και η Νότια Αφρική είναι οι περιοχές που επηρεάζονται περισσότερο από τη λειψυδρία που προκαλείται από φυσικά αίτια. Κυρίως λόγω της χαμηλής συχνότητας βροχοπτώσεων και της γρήγορης αύξησης των πληθυσμών, υπάρχει μεγάλη ανάγκη σε νερό. Ωστόσο, κάποιες οικονομικά αναπτυγμένες χώρες σε αυτές τις περιοχές καλύπτουν τις ανάγκες τους σε νερό καθώς στηρίζονται στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού που υπάρχει άφθονο.

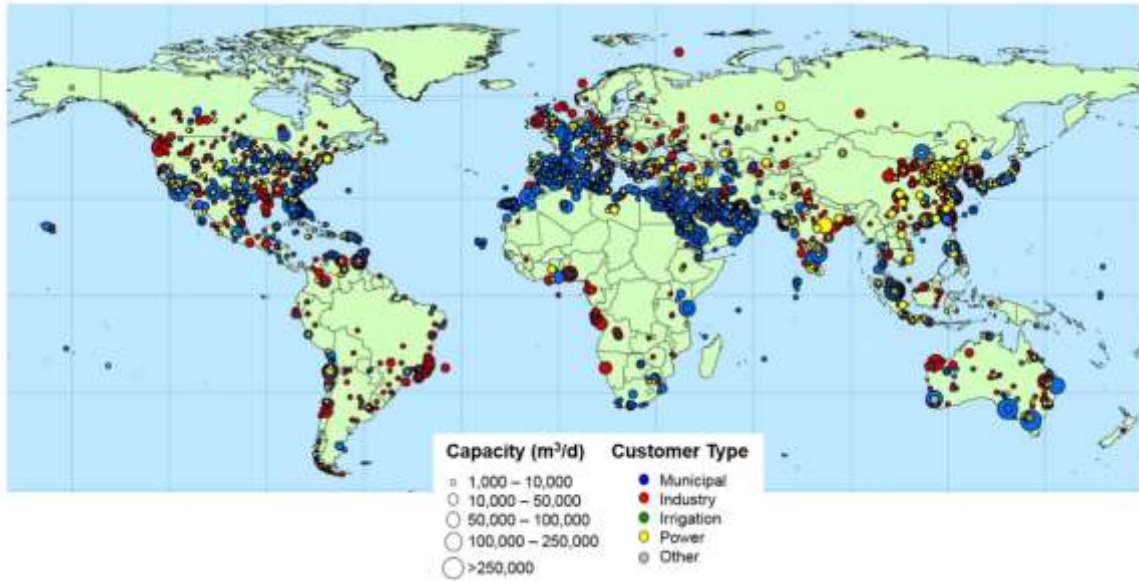
Η διαρκής έλλειψη πρόσβασης σε νερό προκαλεί καταστροφικές επιπτώσεις στη δημόσια υγεία και την οικονομική ανάπτυξη. Πέραν του ότι υπάρχουν πολλοί άνθρωποι που στερούνται νερό προς ασφαλή κατανάλωση, υπάρχει κίνδυνος στην υγιεινή τους καθώς μεταδίδονται ασθένειες όπως η χολέρα, ο τύφος, η ηπατίτιδα Α κ.α. (World Health Organization, 2022). Την ίδια στιγμή, η λειψυδρία καθιστά δύσκολη τη γεωργία, απειλώντας έτσι τη πρόσβαση κάποιων κοινοτήτων σε φαγητό. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας μέχρι το 2025 ο μισός πληθυσμός παγκοσμίως θα ζει υπό συνθήκες λειψυδρίας. Η ξηρασία και η λειψυδρία δεν αποτελούν πλέον σπάνια ή ακραία φαινόμενα στην Ευρώπη. Περίπου το 20% της ευρωπαϊκής επικράτειας και το 30% των Ευρωπαίων πλήττονται από έλλειψη νερού κατά τη διάρκεια ενός μέσου έτους (European Environment Agency, 2021.). Υπολογίζεται ότι πάνω από το ένα τρίτο της ΕΕ θα βρίσκεται υπό «υψηλό στρες» μέχρι τη δεκαετία του 2070 όπου και ο αριθμός των επιπλέον ανθρώπων που θα επηρεάζονται (σε σύγκριση με το 2007) αναμένεται να αυξηθεί σε 16-44 εκατομμύρια (United Nations, 2022). Παγκοσμίως κάθε αύξηση κατά 1° C που προκαλείται από την υπερθέρμανση του πλανήτη προβλέπεται να έχει ως αποτέλεσμα μείωση κατά 20% των ανανεώσιμων υδατικών πόρων, επηρεάζοντας ένα επιπλέον 7% του πληθυσμού (Blanca E, et al., 2014). Κυβερνήσεις όπως της Πορτογαλίας και της Ιταλίας καλούν τους πολίτες να περιορίσουν τη χρήση του νερού στο ελάχιστο. Ωστόσο ακόμα και αυτό σε ορισμένα μέρη, δεν είναι αρκετό (Schauenberg, 2022). Η Ευρώπη συνολικά θα πρέπει να ενισχύσει την ανθεκτικότητα των οικοσυστημάτων της και να καθιερώσει μια πιο αποτελεσματική χρήση του νερού ώστε να ελαχιστοποιήσει τις επιπτώσεις της λειψυδρίας στους ανθρώπους και το περιβάλλον. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος υπάρχουν πολιτικές και κανονισμοί σε ευρωπαϊκό επίπεδο για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών ωστόσο η εφαρμογή και η αποτελεσματικότητα τους πρέπει να βελτιωθούν. Οι οδηγίες της ΕΕ για την αντιμετώπιση της λειψυδρίας βρίσκονται σε προτεραιότητα προκειμένου να υπάρξει πρόληψη και αντιμετώπιση. Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία και η Νέα Στρατηγική της ΕΕ για τη προσαρμογή στη κλιματική αλλαγή έχουν μεγάλες δυνατότητες ώστε να ενσωματώσουν τις πολιτικές και να αυξήσουν την ετοιμότητα και την ανθεκτικότητα της Ευρώπης (European Environment Agency, 2021).

Κεφάλαιο 2 | Αφαλάτωση

Η αφαλάτωση είναι μια μέθοδος που μπορεί να βοηθήσει στον κίνδυνο της λειψυδρίας που ήδη πλήττει τον κόσμο. Μέσω αυτής της διεργασίας χρησιμοποιείται το θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό προκειμένου να παραχθεί καθαρό και ασφαλές προς κατανάλωση νερό. Πέρα από το καθαρό νερό παράγεται και το ρεύμα της άλμης το οποίο θεωρείται απόβλητο και απορρίπτεται. Η εφαρμογή των μονάδων αφαλάτωσης ολοένα και αναπτύσσεται με το πέρασ των χρόνων και αυξάνεται ο αριθμός τους ανά τον κόσμο.



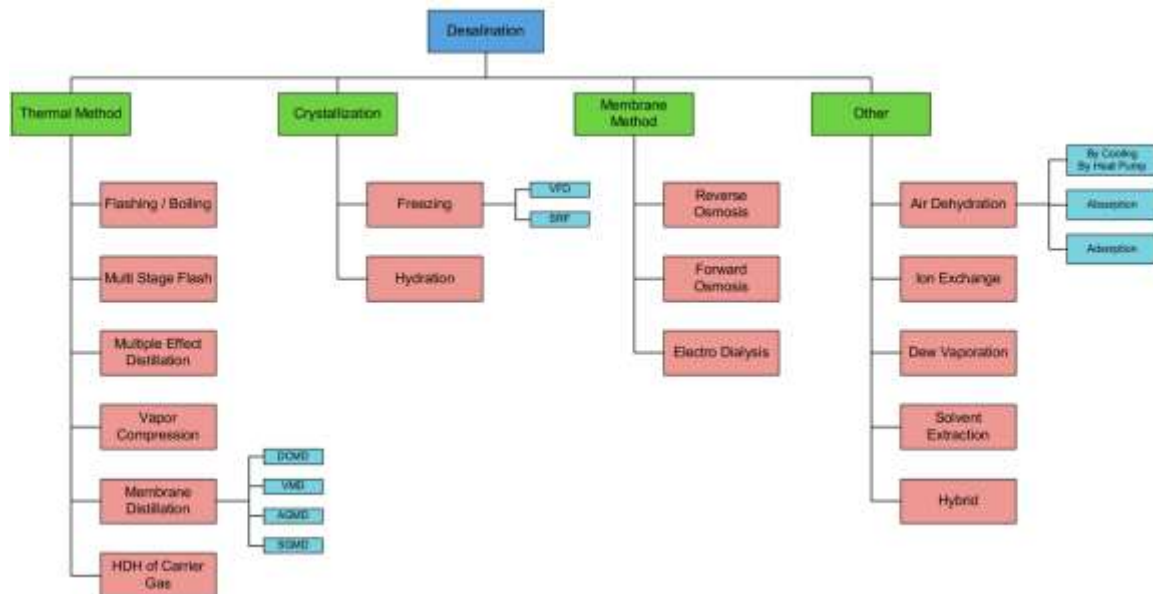
Γράφημα 2.1: Παγκόσμια ανάπτυξη της αφαλάτωσης (1960-2022) (Jones et al, 2019)



Εικόνα 2.1: Παγκόσμια κατανομή των λειτουργικών εγκαταστάσεων αφαλάτωσης και χωρητικότητά τους (>100m³/ημέρα) ανά τομέα χρήσης του παραγόμενου νερού (Jones et al., 2018)

2.1 Τεχνικές αφαλάτωσης

Η διαδικασία βασίζεται είτε σε θερμικές μεθόδους είτε στη χρήση μεμβρανών (αντίστροφη ώσμωση). Στο σχήμα (2.1) παρουσιάζονται σχηματικά οι διάφορες μέθοδοι αφαλάτωσης.



Σχήμα 2.1: Τεχνικές αφαλάτωσης (Younes Ghalavand, 2014)

2.1.1 Θερμική επεξεργασία

Στη θερμική επεξεργασία απαιτείται θερμότητα προκειμένου να απομακρυνθούν τα άλατα. Συγκεκριμένα μιμείται τη φυσική διαδικασία του κύκλου του νερού (εξάτμιση από τον ωκεανό, συσσώρευση στην ατμόσφαιρα, συμπύκνωση ως βροχή ή χιόνι και συλλογή) και γίνεται εξάτμιση του ώστε να ληφθεί καθαρός ατμός και έπειτα γίνεται συμπύκνωση του για τη συλλογή του αφαλατωμένου νερού. Οι διεργασίες που περιλαμβάνονται σε αυτή τη κατηγορία είναι η μέθοδοι της πολυβάθμιας εκτόνωσης (Multiple Stage Flashing, MSF), η πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED) και η εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC) (Πασιπουλαρίδης, 2018).

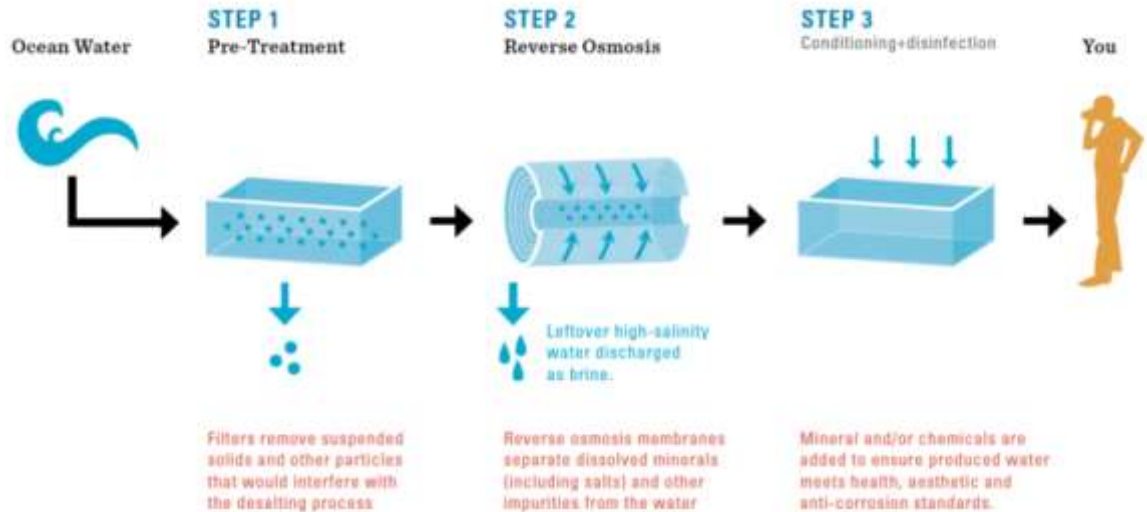
Ωστόσο, το μεγαλύτερο ποσοστό του νερού που εισέρχεται στο σύστημα, εξέρχεται ως συμπύκνωμα άλμης. Σε συνδυασμό με το ότι απαιτείται μεγάλη ποσότητα θέρμανσης και ενέργειας για το στάδιο της ατμοποίησης, καθιστά τη διεργασία αυτή πιο ακριβή και λιγότερο αποτελεσματική συγκριτικά με τη μέθοδο αντίστροφης ώσμωσης. Οι θερμικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις πετρελαιοπαραγωγούς χώρες όπου οι ενεργειακοί πόροι υπάρχουν σε αφθονία, ενώ στις υπόλοιπες χώρες επικρατεί η μέθοδος της αντίστροφης ώσμωσης.

2.1.2 Αντίστροφη Ώσμωση

Η αντίστροφη ώσμωση είναι η πιο συνήθης και αποτελεσματική μέθοδος αφαλάτωσης όπου το 50% περίπου του θαλασσινού νερού που εισέρχεται στο σύστημα, μετατρέπεται σε πόσιμο νερό. Συγκεκριμένα, μια αντλία υψηλής πίεσης διοχετεύει διαρκώς με θαλασσινό νερό έναν θάλαμο όπου του ασκείται τεχνητή πίεση ώστε το διάλυμα να περάσει μέσα από τους πόρους μιας ημι-διαπερατής μεμβράνης προς ένα θάλαμο καθαρού νερού. Ουσιαστικά το νερό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση αλάτων ωθείται προς το θάλαμο με τη μικρότερη συγκέντρωση με αποτέλεσμα να διηθείται και να διέρχεται μόνο το καθαρό νερό, ενώ τα άλατα παραμένουν στο θάλαμο του αλατούχου διαλύματος (συμπύκνωμα άλμης).

Η διαδικασία αυτή αποτελείται από τα παρακάτω στάδια:

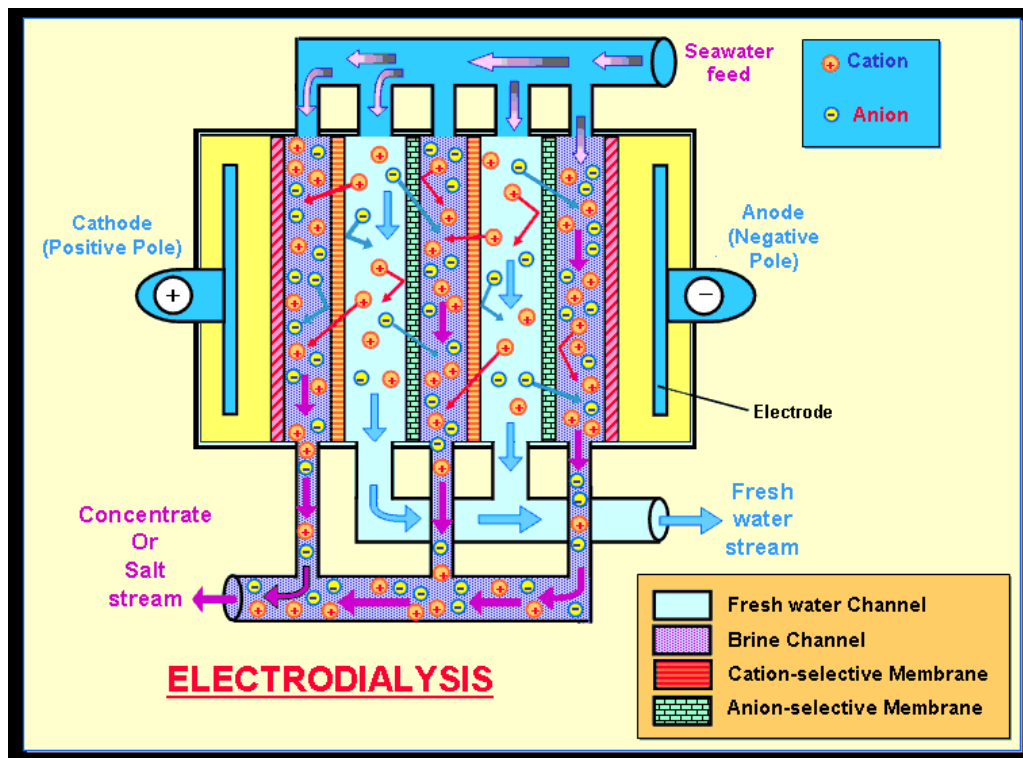
1. στάδιο προεπεξεργασίας
2. στάδιο αντίστροφης ώσμωσης
3. τελικό στάδιο επεξεργασίας



Εικόνα 2.2: Διαδικασία αντίστροφης ώσμωσης (sdcwa.org2022)

2.1.3 Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

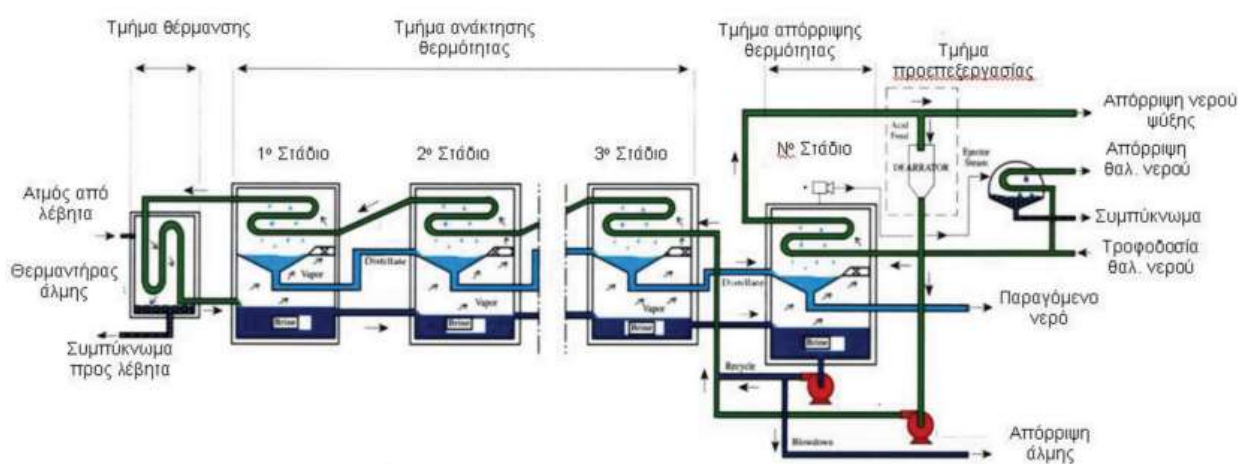
Η ηλεκτροδιάλυση είναι μία μέθοδος αφαλάτωσης όπου γίνεται διαχωρισμός των διαλυτών συστατικών του νερού με τη βοήθεια μεμβρανών ηλεκτροδιάλυσης και υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Συγκεκριμένα το εισερχόμενο νερό περνά εναλλάξ ανάμεσα από μεμβράνες που είναι είτε φορτισμένες θετικά είτε αρνητικά. Τα ιόντα προσκολλώνται στις μεμβράνες και με αυτό το τρόπο προκύπτει το νερό απαλλαγμένο από άλατα.



Εικόνα 2.3: Μέθοδος αφαλάτωσης με ηλεκτροδιάλυση ((Kumar, 2017)

2.1.4 Πολυβάθμια Εκτόνωση (Multiple Stage Flashing, MSF)

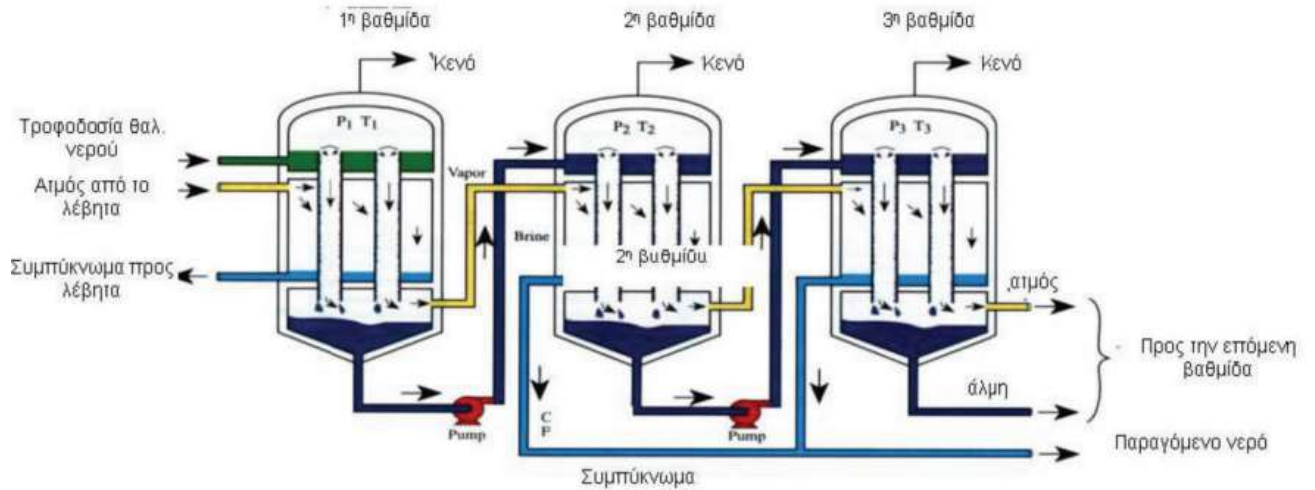
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί θαλασσινό νερό και έχει τη δυνατότητα να παράγει υψηλής ποιότητας γλυκό νερό με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε άλατα ($\approx 10\text{ppm}$ να αλλαχθεί το σύμβολο) ενώ είναι κατάλληλη και για εφαρμογές μεγάλου μεγέθους ($1.000-60.000\text{ m}^3$) (Μπούτσικου et al, 2019). Κατά τη διεργασία αυτή το θαλασσινό νερό βρίσκεται υπό ορισμένη πίεση και σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο βρασμού. Έπειτα εισέρχεται στον πρώτο θάλαμο ο οποίος βρίσκεται σε χαμηλότερη πίεση από αυτή του διαλύματος με αποτέλεσμα το νερό να ατμοποιείται. Ο απότομος αυτός βρασμός και ο σχηματισμός ατμών προκαλεί ψύξη του διαλύματος. Ο ατμός έρχεται σε επαφή με τους σωλήνες που μεταφέρουν το κρύο θαλασσινό νερό, υγροποιείται και συλλέγεται ως καθαρό νερό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και στους επόμενους θαλάμους όπου στον κάθε επόμενο πρέπει η πίεση να είναι σε χαμηλότερη από αυτή που αντιστοιχεί στο σημείο βρασμού του διαλύματος στο προηγούμενο στάδιο.



Εικόνα 2.4: Τεχνολογία πολυβάθμιας εκτόνωσης (Μπούτσικου, 2019).

2.1.5 Πολυβάθμια εξάτμιση (Multiple Effect Distillation, MED)

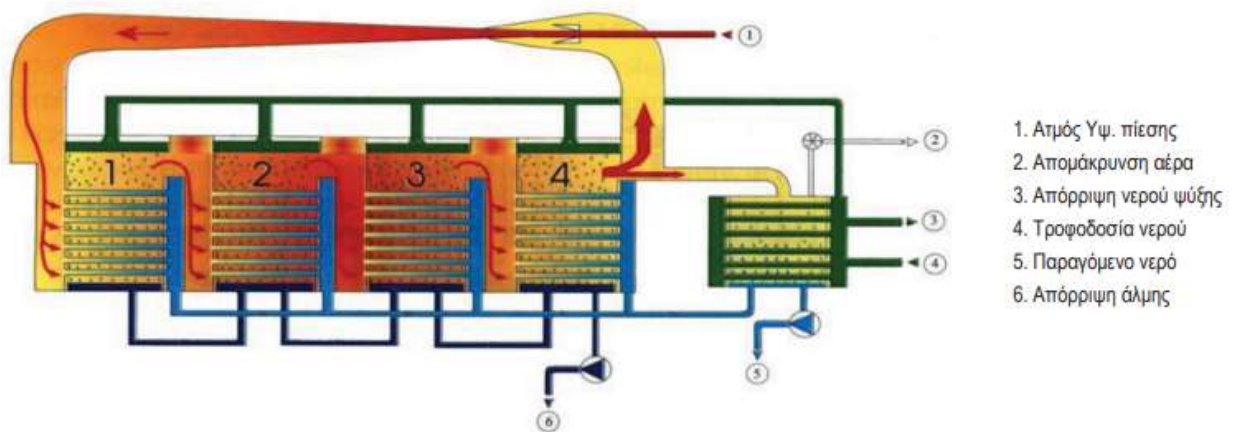
Τα συστήματα αφαλάτωσης πολυβάθμιας εξάτμισης αποτελούνται από πολλούς εξατμιστήρες στη σειρά ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη αξιοποίηση της θερμότητας του συστήματος. Ο ατμός θέρμανσης εισάγεται μόνο στην πρώτη βαθμίδα, όπου θερμαίνεται το αλμυρό νερό μέχρι την θερμοκρασία βρασμού του. Οι ατμοί που σχηματίζονται στην πρώτη βαθμίδα χρησιμοποιούνται ως ατμός θέρμανσης στην δεύτερη βαθμίδα, η οποία πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλότερη πίεση από την πρώτη ώστε το διάλυμα να βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (Πασιπουλαρίδης, 2018).



Εικόνα 2.5: Διαδικασία Πολυβάθμιας εξάτμισης (Μπούτσικου, 2019).

2.1.6 Εξάτμιση με επανασυμπίεση ατμών (Vapor Compression, VC)

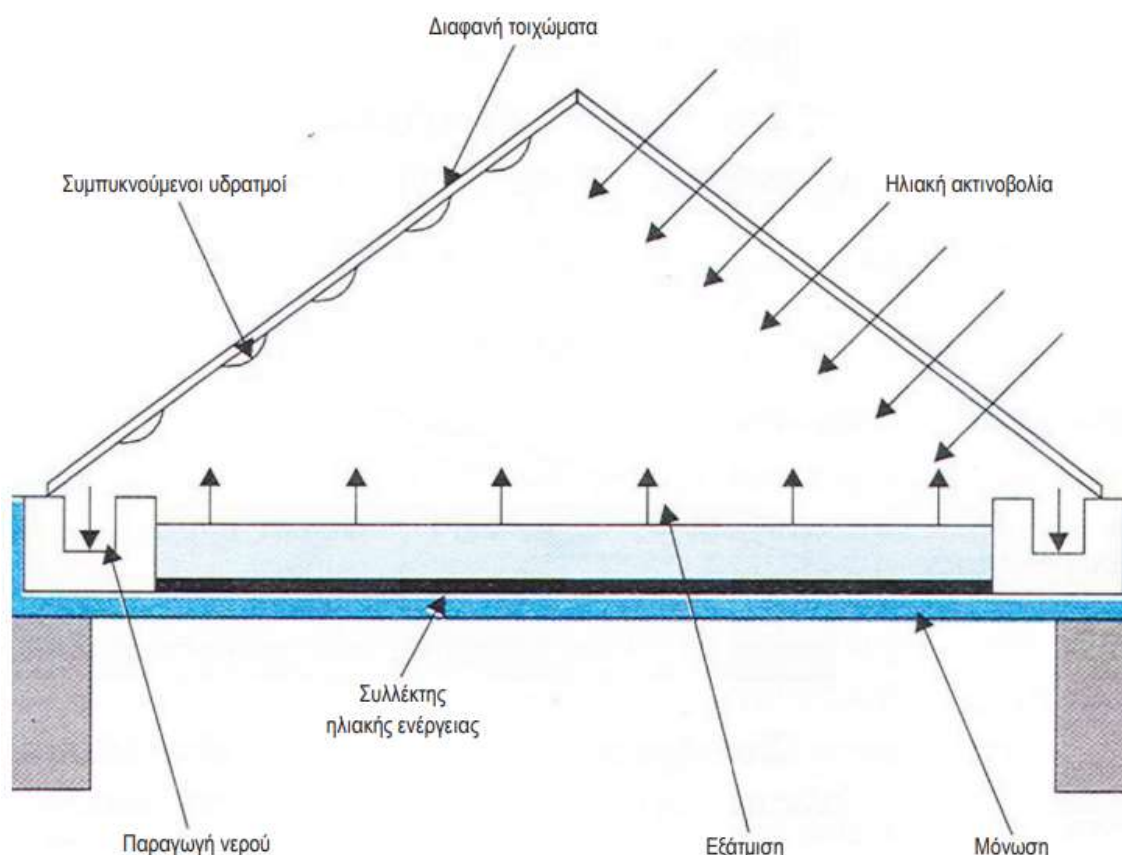
Η τεχνολογία αυτή συνήθως χρησιμοποιείται για μικρού και μεσαίου μεγέθους μονάδες αφαλάτωσης και παράγει μέχρι και 3000m^3 / ημέρα (Συσκάκη, 2013). Όσον αφορά τη διαδικασία, το θαλασσινό νερό ψεκάζεται πάνω στους σωλήνες οι οποίοι θερμαίνονται με ατμό, θερμαίνεται με τη σειρά του και έπειτα εξατμίζεται με τη βοήθεια αεροσυμπιεστή που δημιουργεί υποπίεση. Ο συμπιεστής αυτός μαζεύει τους υδρατμούς του καθαρού νερού και τους εκτοξεύει με πίεση μέσα στους σωλήνες όπου έρχονται σε επαφή με το ψυχρό θαλασσινό νερό συμπυκνώνονται και λαμβάνονται ως προϊόν. Η μέθοδος αυτή λειτουργεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οπότε δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη πηγής θερμότητας και αυτή είναι η βασική διαφορά της από τις προηγούμενες δυο μεθόδους. Η εξάτμιση δηλαδή προκαλείται αποκλειστικά και μόνο από τη χαμηλή πίεση (Μαθιουδάκης, 2011).



Εικόνα 2.6: Απεικόνιση του συστήματος της εξάτμισης με επανασυμπίεση ατμών (mou.gr)

2.1.7 Ηλιακή απόσταξη (solar distillation)

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην αρχή του θερμοκηπίου και χρησιμοποιεί την ηλιακή ενέργεια. Κατά το φαινόμενο αυτό η φωτεινή ακτινοβολία εισέρχεται στο στεγασμένο χώρο (γυάλινη και διαφανή κατασκευή), απορροφάται εν μέρει, διαχέεται και επανεκπέμπεται (Μπούτσικου et al, 2019). Οι ακτίνες του ήλιου διέρχονται μέσα από μια διαφανή οροφή και θερμαίνουν το θαλασσινό νερό που βρίσκεται στον πυθμένα. Έπειτα αυτό εξατμίζεται και ανεβαίνει στην οροφή που είναι κεκλιμένη, όπου συμπυκνώνεται πάλι και συλλέγεται ως προϊόν



Εικόνα 2.7: Σχηματική απεικόνιση της ηλιακής απόσταξης (mou.gr)

Η απόδοση τέτοιων εγκαταστάσεων είναι σχετικά χαμηλή, μόλις 3,5 lt καθαρό νερό ανά m^2 εδάφους, και μάλιστα νερό όχι απαλλαγμένο από μικροοργανισμούς, πράγμα που σημαίνει ότι απαιτείται και περαιτέρω επεξεργασία (Καραχάλιος, 2010). Οι μονάδες αυτές έχουν ελάχιστο κόστος λειτουργίας εφόσον δεν χρησιμοποιούν κανενός είδους καύσιμο και δεν ρυπαίνουν σημαντικά το περιβάλλον.

Η επιλογή της μεθόδου αφαλάτωσης, βασίζεται σε ένα συνδυασμό παραγόντων, όπως η ποιότητα του θαλασσινού ή του υφάλμυρου νερού τροφοδοσίας, η απαιτούμενη ποιότητα του παραγόμενου νερού, το μέγεθος της μονάδας, το κόστος της ηλεκτρικής ή της θερμικής ενέργειας, τα χαρακτηριστικά του χερσαίου και θαλάσσιου περιβάλλοντα χώρου, οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί, κτλ. Αυτές οι εγκαταστάσεις αφαλάτωσης έχουν υψηλές απαιτήσεις σε θερμική, ηλεκτρική και μηχανική ενέργεια. Πέρα από τη χρήση του δικτύου παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, υπάρχουν αρκετοί συνδυασμοί των τεχνολογιών αφαλάτωσης και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Αυτές μπορεί να επιφέρουν ενεργειακή αυτονομία (σε μικρής δυναμικότητας εγκαταστάσεις) ή να αποτελέσουν μία συμπληρωματική πηγή ενέργειας.

Κεφάλαιο 3 | Άλμη από μονάδες αφαλάτωσης

3.1 Σύσταση άλμης

Η άλμη είναι ένα υποπροϊόν της διαδικασίας αφαλάτωσης που προκαλεί σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον κυρίως λόγω της υψηλής συγκέντρωσης της σε άλατα. Η σύσταση της επηρεάζεται από τα χημικά που χρησιμοποιούνται κατά το στάδιο προεπεξεργασίας του νερού τροφοδοσίας (ρύθμιση PH, αποχλωρίωση του νερού κ.α.) (M. Amin Abdel-Fatah, 2020). Ο πίνακας (3.1) παρουσιάζει χαρακτηριστικά άλμης που λήφθηκε από διαφορετικές μονάδες. Όπως φαίνεται στον πίνακα υπάρχουν διαφορές στη σύνθεση των ιόντων της κάθε διαφορετικής άλμης. Αυτό πιθανώς συμβαίνει λόγω της διακύμανσης του νερού τροφοδοσίας, των χημικών που χρησιμοποιούνται και των διαφορετικών συνθηκών λειτουργίας στα στάδια επεξεργασίας. Επιπλέον αξίζει να αναφερθεί πως η άλμη που προκύπτει από το θαλασσινό νερό περιέχει μεγάλες ποσότητες Na^+ και Cl^- , με άλλα ιόντα όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} και SO_4^{2-} , σε μικρές διακυμάνσεις ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού και τη δυνατότητα ανάκτησης των μονάδων. Από την άλλη, η άλμη από το υφάλμυρο νερό έχει διαφορετική σύνθεση ανάλογα με τη προέλευση του νερού τροφοδοσίας, τη συγκέντρωση των αλάτων και τη δυνατότητα ανάκτησης της μονάδας αφαλάτωσης (Panagoroulos et al., 2019).

Source	Technology	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)
Brackish water	RO	-	7500	1032	318	991	-	2823	1553	576	0.4
	RO	-	17,500	819	386	5130	-	8960	1920	223	2
	RO	15.54	10,927.72	959.4	378.5	2024	70.4	4817	2560.3	-	-
	RO	11.5	7890	1030	515	879	-	3346	991	1013	-
	RO	19.2	14,800	612	326	3922	62	4440	3964	1354	-
	RO	24.9	21,035	1371	1348	3858	33	8018	4811	1362	0.8
	EDR	13.1	9579	960	344	1150	422	3443	1344	885	-
	RO	38.7	34,885	1855	1556	7359	241	14,428	8366	863	0.6
Seawater	RO	-	50,200	625	2020	15,500	-	20,250	-	199	-
	RO	85.2	79,660	960	2867	25,237.28	781.82	41,890	6050	1829	-
	MSF	76.8	57,400	521	1738	18,434	491	32,127	4025	-	2.5
	RO	-	55,000	879	1864	15,270	-	31,150	5264	432	-
	RO	-	70,488	790	2479	21,921	743	38,886	5316	173	-
	RO	-	68,967	845	2550	21,070	784	38,014	5342	274	-
	RO	-	80,028.4	891.2	2877.7	24,649.2	888	43,661.5	6745.1	315.3	-
	MSF	93.7	81,492	725.4	2504.8	20,993.4	739.7	35,377.9	-	-	-

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά άλμης από διαφορετικές μονάδες αφαλάτωσης (Panagoroulos et al., 2019)

3.2 Διάθεση άλμης

Ποικιλία παρουσιάζουν οι διάφορες μέθοδοι εναπόθεσης της άλμης. Ανάλογα με τη διαφορετική τοποθεσία της κάθε μονάδας αφαλάτωσης αλλά και τις τεχνικές που εφαρμόζει μπορεί η διάθεση να πραγματοποιείται στη θάλασσα, σε γεωτρήσεις, σε χώρους υγειονομικής ταφής, σε λίμνες εξάτμισης κ.α. (Πασιπουλαρίδης, 2018)

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος διαχείρισης της άλμης είναι η απευθείας απόρριψη της στις παράκτιες περιοχές, κοντά στα σημεία όπου βρίσκονται και οι μονάδες αφαλάτωσης. Η πρακτική αυτή προκαλεί σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την υποβάθμιση έως και απώλεια οικοσυστημάτων και θαλάσσιων ειδών. Κύριος λόγος είναι πως η άλμη είναι πυκνότερη από το θαλασσινό νερό και έτσι προκύπτουν επικαθίσεις αλάτων και

υποβαθμίζεται η τοπική χλωρίδα και πανίδα (Marshall, 2018). Παράλληλα η θερμοκρασία της άλμης είναι συνήθως μεγαλύτερη μειώνοντας έτσι το διαλυμένο οξυγόνο που βρίσκεται στη θάλασσα και είναι απαραίτητο για την επιβίωση των ζωικών και φυτικών υδρόβιων οργανισμών. Τέλος, οι επιπτώσεις αυτές ενισχύονται και από τα χημικά συστατικά που περιέχονται στην άλμη από τη προεπεξεργασία του θαλασσινού νερού και τη πλύση των μεμβρανών (Μαθιουδάκης, 2011).

Φαίνεται λοιπόν πως είναι επιτακτική η ανάγκη διαχείρισης της άλμης ώστε να διαφυλαχθεί το υδατικό περιβάλλον και οι οργανισμοί που επιβιώνουν σε αυτό. Με την επεξεργασία της επιτυγχάνεται η μείωση του όγκου της αλλά δίνεται και δυνατότητα ανάκτησης των αλάτων που περιέχει. Επίσης μπορεί να ανακτηθεί μεγάλο ποσοστό νερού μειώνοντας και τον όγκο της αλλά και το ποσοστό του δυνητικά αξιοποιήσιμου νερού που καταλήγει στη θάλασσα. Όσον αφορά τα άλατα που περιέχει, είναι πλούσια σε μέταλλα και ορυκτά με κάποια από αυτά να είναι πολύ σπάνια στη γη και αρκετά κοστοβόρα. Τέλος, κάποια από αυτά αποτελούν θρεπτικά συστατικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα βιολογικής προέλευσης.

Η διάθεση της παραγόμενης άλμης πραγματοποιείται σε διάφορους αποδέκτες. Στα επιφανειακά ύδατα, σε πηγάδια-γεωτρήσεις, σε λίμνες εξάτμισης, σε συστήματα αποχέτευσης-βιολογικό καθαρισμό αλλά και σε παράκτια νερά όπως το θαλάσσιο οικοσύστημα. (Shalaby, S. Et al., 2021).

Η διάθεση της άλμης σε παράκτια νερά είναι ευρέως διαδεδομένη και μπορεί να γίνει με τις παρακάτω δύο μεθόδους (Μαθιουδάκης, 2011):

- A. Διάθεση μαζί με την εκροή των υγρών αποβλήτων από τη μονάδα επεξεργασίας.
- B. Απευθείας διάθεση μέσω υποθαλάσσιου αγωγού.

Η επιλογή της τεχνικής διάθεσης της άλμης εξαρτάται κυρίως από τη τοποθεσία της μονάδας αφαλάτωσης. Για παράδειγμα, η απόρριψη στη θάλασσα χρησιμοποιείται σε όλες τις αφαλατώσεις θαλασσινού νερού. Από την άλλη, η διάθεση σε γεωτρήσεις χρησιμοποιείται από μονάδες που βρίσκονται στην ενδοχώρα. Πέραν όμως από τη τοποθεσία, η ποιότητα και ο όγκος έχουν επίσης μεγάλη σημασία στην επιλογή της μεθόδου απόρριψης. Τέλος, το κόστος της διάθεσης της άλμης είναι βασικός παράγοντας επιλογής της μεθόδου ειδικότερα στις αναπτυσσόμενες χώρες (Shalaby, S. Et al., 2021).

3.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Ανεξάρτητα από τον τρόπο λειτουργίας τους, οι μονάδες αφαλάτωσης παρουσιάζουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις που οφείλονται είτε στη χρήση της ενέργειας είτε στην απόρριψη της άλμης. Παράλληλα οι επιπτώσεις διακρίνονται κατά το στάδιο της λειτουργίας των μονάδων αλλά και κατά το στάδιο κατασκευής (ηχορύπανση, υποβάθμιση χρήσης γης-αισθητική ρύπανση, υψηλή χρήση χημικών).

Για τη λειτουργία των μονάδων απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Παράλληλα η χρήση ορυκτών καυσίμων προκαλεί αέριους ρύπους αυξάνοντας τα επίπεδα εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.



Εικόνα 3.1: Περιβαλλοντικές επιπτώσεις μονάδων αφαλάτωσης (Dhakal et al., 2022)

Παρότι η παραγωγή καθαρού νερού είναι επιτακτική ανάγκη για να αντιμετωπιστεί το παγκόσμιο φαινόμενο λειψυδρίας, εντούτοις είναι αναγκαίο να ενταχθεί η λειτουργία των μονάδων αφαλάτωσης σε μια κυκλική ροή προκειμένου να διαφυλαχτεί το περιβάλλον. Συγκεκριμένα θα πρέπει να συνδυαστούν τεχνολογίες που αξιοποιούν τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας ώστε να υπάρχει η βέλτιστη απόδοση των μονάδων αφαλάτωσης με μηδενικές εκπομπές. Αντίστοιχα θα πρέπει να διερευνηθούν τρόποι αξιοποίησης της παραγόμενης άλμης καθώς ρυπαίνει το περιβάλλον λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αλάτων αλλά και της μεγαλύτερης θερμοκρασίας που διαθέτει.

Οι μονάδες αφαλάτωσης σε όλα τα στάδια παραγωγής προκαλούν επιπτώσεις που επιβαρύνουν το περιβάλλον. Αρχικά στο στάδιο της τροφοδοσίας της μονάδας με το θαλασσινό νερό, εντοπίζεται θνησιμότητα σε μικρούς οργανισμούς (πλαγκτόν, μικρά ψάρια) αλλά και σε μεγαλύτερα ψάρια λόγω απορρόφησης τους στον αγωγό εισροής. Έπειτα στο στάδιο της προεπεξεργασίας και της τελικής επεξεργασίας η χρήση χημικών είναι ιδιαίτερα επιβλαβής ενώ τέλος απαιτούνται σημαντικά ποσοστά ενέργειας για τις διεργασίες. Ωστόσο η μέθοδος της Αντίστροφης Ώσμωσης είναι η λιγότερο απαιτητική σε ενέργεια συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους.

Τα βασικότερα προβλήματα αφορούν στη διάθεση της άλμης πίσω στον υδροφόρο ορίζοντα καθώς καταστρέφεται η χλωρίδα του βυθού και η θαλάσσια πανίδα λόγω υψηλής συγκέντρωσης σε άλατα. Πέραν αυτού όμως, η άλμη έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία από τη θάλασσα επηρεάζοντας έτσι της συνθήκες της. Έπειτα λόγω έκπλυσης των μεμβρανών παρατηρείται χημική ρύπανση ενώ τέλος η άλμη είναι πυκνότερη από το θαλασσινό νερό και κατακάθεται στον πυθμένα.

Αναλυτικότερα οι σημαντικότερες επιπτώσεις που προκαλούνται από την άλμη στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι οι παρακάτω:

3.3.1 Αύξηση της θερμοκρασίας της θάλασσας

Η άλμη που απορρίπτεται στη θάλασσα έχει υψηλότερη θερμοκρασία από το νερό που βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο σημείο απόρριψης της άλμης η θερμοκρασία φτάνει έως και τους 40 °C ενώ η διακύμανση της επηρεάζεται άμεσα από τη τεχνική αφαλάτωσης που εφαρμόζει η εκάστοτε μονάδα.

3.3.2 Αύξηση αλατότητας του υδάτινου αποδέκτη

Η συνεχής απόρριψη της άλμης στη θάλασσα διαταράσσει τα επίπεδα αλατότητας της. Κατά την απόρριψη δημιουργείται ένα στρώμα νερού αυξημένης συγκέντρωσης αλάτων, που λόγω υψηλότερης πυκνότητας βυθίζεται προς τον πυθμένα και μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό το θαλάσσιο οικοσύστημα. Η άλμη που προέρχεται από διαφορετικές μονάδες έχει και διαφορετική αλατότητα. Για παράδειγμα όταν εφαρμόζεται η τεχνική των μεμβρανών ή αντίστροφη όσμωση θαλασσινού νερού, η αλατότητα είναι υψηλότερη από τις θερμικές μονάδες όπως οι MSF και MED.

3.3.3 Μείωση διαλυμένου οξυγόνου στο νερό

Λόγω αύξησης της θερμοκρασίας και της αλατότητας της θάλασσας μειώνεται το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό επηρεάζοντας τη πανίδα και χλωρίδα στο υδάτινο οικοσύστημα. Παράλληλα οι χημικές ουσίες που περιέχονται στην άλμη από τη διαδικασία της προεπεξεργασίας του νερού καταναλώνουν οξυγόνο επηρεάζοντας την υγεία των ζωντανών οργανισμών.

3.3.4 Χημική ρύπανση

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στην άλμη περιέχονται χημικές ουσίες από το στάδιο προεπεξεργασίας, τον καθαρισμό των μεμβρανών και τα προϊόντα διάβρωσης. Αυξάνεται έτσι η θολερότητα του νερού η οποία εμποδίζει το ηλιακό φως να διεισδύσει στο βυθό επηρεάζοντας αρνητικά τους ζωντανούς οργανισμούς. Τέλος, επηρεάζεται η αλκαλικότητα και το pH του υδάτινου αποδέκτη.

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αναφερθεί πως οι παραπάνω επιπτώσεις και το μέγεθος της αλλοίωσης που θα προκαλέσουν εξαρτώνται από τη σύσταση της άλμης και τη διασπορά που θα γίνει στο σημείο απόρριψης. 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.

3.4 Μέθοδοι επεξεργασίας άλμης

3.4.1 Ηλιακός ξηραντήρας

Σε μια μονάδα αφαλάτωσης μικρής δυναμικής ιδανικά η επεξεργασία των αποβλήτων πραγματοποιείται με τη μέθοδο του ηλιακού ξηραντήρα όπου απαιτείται μικρή έκταση σε γη αλλά και ελάχιστες ανάγκες σε νερό. Με τη βοήθεια ξηραντήρα, ο οποίος τροφοδοτείται ενεργειακά από τον ήλιο επιτυγχάνεται η υψηλή συμπύκνωση της άλμης ενώ την ίδια στιγμή πραγματοποιείται ανάκτηση άλατος (Manukkandy et al., 2019).

3.4.2 Χημική αποσκλήρυνση

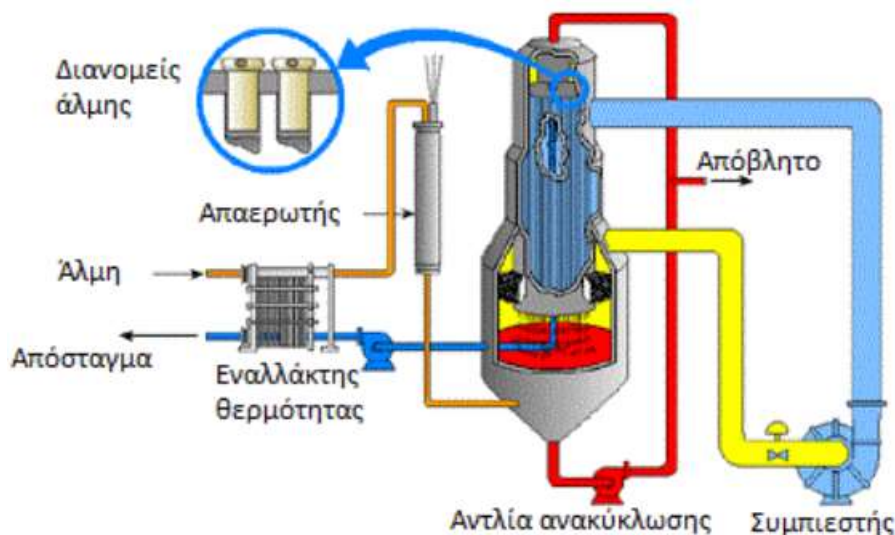
Πρόκειται για ένα συνδυασμό φυσικοχημικών διεργασιών που έχει ως στόχο την μέγιστη δυνατή ανάκτηση άλμης η οποία προκύπτει από την αφαλάτωση αντίστροφης ώσμωσης. Με τη μέθοδο αυτή, προστίθενται στην άλμη χημικές ενώσεις με σκοπό τη καθίζηση μετάλλων. Η προσθήκη συνδυασμού πολυάριθμων χημικών ενώσεων και η μεγάλη περιεκτικότητα σε διαλυμένα στερεά αποτελούν τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου. (Καλλής, 2018)

3.4.3 Λίμνες εξάτμισης

Μόλις η άλμη έχει συμπυκνωθεί σε ένα διαχειρίσιμο επίπεδο, οδηγείται σε λίμνες εξάτμισης οι οποίες χρησιμοποιούν ηλιακή ενέργεια για τη θέρμανση και την εξάτμιση του νερού, εναποθέτοντας τα άλατα στον πυθμένα της λίμνης. Η διαθεσιμότητα ηλιακής ενέργειας, η έκταση και οι ευνοϊκές κλιματικές συνθήκες επηρεάζουν το ρυθμό εξάτμισης (Backer, 2022) .

3.4.4 Συμπυκνωτήρες άλμης

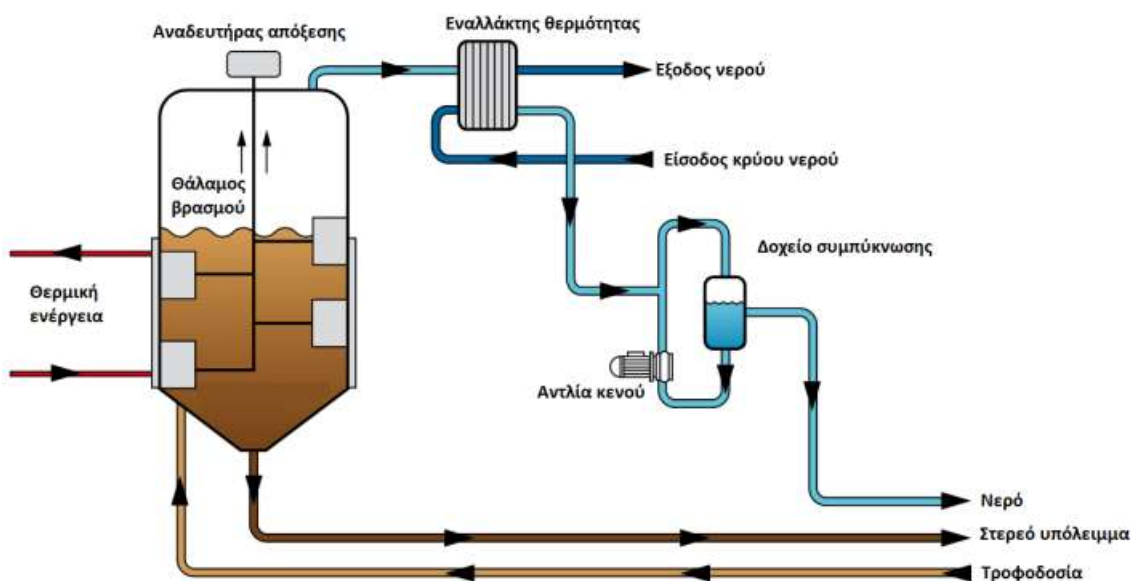
Οι συμπυκνωτήρες άλμης είναι μηχανικοί εξατμιστήρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως για την περαιτέρω συμπύκνωση της άλμης. Οι περισσότεροι χρησιμοποιούν ατμό για να θερμάνουν την άλμη και να προάγουν έτσι την εξάτμιση του νερού ή λειτουργούν με έναν ηλεκτρικό ατμοσυμπιεστή. Η θερμότητα που απελευθερώνεται από τη συμπύκνωση του ατμού μεταφέρεται στην άλμη μέσω ενός εναλλακτή θερμότητας, ο οποίος προκαλεί τον βρασμό της. Οι συμπυκνωτήρες άλμης μπορούν να χρησιμοποιούν πολλαπλά στάδια για να αυξήσουν τη συνολική απόδοση της διαδικασίας, παράγοντας με αυτό το τρόπο αποσταγμένο νερό υψηλής καθαρότητας.



Εικόνα 3.2: Επεξεργασία άλμης με συμπυκνωτήρες (Griffin S., 2018)

3.4.5 Κρυσταλλωτήρες

Σε περίπτωση που η διάθεση σε πηγάδια και λεκάνες εξάτμισης ή η ηλιακή ξήρανση δεν είναι εφικτές λύσεις, τότε χρησιμοποιούνται οι κρυσταλλωτήρες. Γενικότερα η εφαρμογή τους συναντάται και σε βιομηχανικές διαδικασίες με σκοπό τη περαιτέρω συμπύκνωση της άλμης. Το νερό που προκύπτει είναι καθαρό και κατάλληλο για επαναχρησιμοποίηση στη μονάδα και τα στερεά κατάλληλα για διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής είτε για χρήση ως άλατα κατά των πάγων. Αυτές οι μονάδες έχουν κατακόρυφα κυλινδρικά δοχεία που θερμαίνονται από συμπιεστές ατμών ή από παροχή θερμού ατμού. Οι κρυσταλλωτήρες μπορούν να λειτουργήσουν και σε συνδυασμό με έναν συμπυκνωτήρα άλμης ώστε το συμπύκνωμα να έχει στερεή μορφή με αποτέλεσμα η μέθοδος να θεωρείται ZLD. (Πασιπουλαριδης, 2018).



Εικόνα 3.3: Επεξεργασία άλμης με κρυσταλλωτήρες (waternext.it)

Η επιλογή των μεθόδων επεξεργασίας της άλμης εξαρτάται από τη μέθοδο αφαλάτωσης που χρησιμοποιείται σε μια περιοχή, τους ισχύοντες κανόνες απόρριψης, τη διαθεσιμότητα των μεθόδων διάθεσης, και την οικονομική δυνατότητα διαχείρισης της άλμης. Βασικός στόχος είναι η μείωση των παραγόμενων ρύπων αλλά και η αξιοποίηση των συστατικών που περιέχει η άλμη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συστήματα διαχείρισης της άλμης με μηδενική απόρριψη υγρών αποβλήτων (ZLD). Σημαντική καινοτομία στο πλαίσιο αυτό αποτελεί το σύστημα SOL-BRINE, ένα πιλοτικό σύστημα επεξεργασίας άλμης από μονάδα αφαλάτωσης, το οποίο είναι εγκαταστημένο στον Άγιο Φωκά στην Τήνο.

Βασικός στόχος του έργου ήταν ο σχεδιασμός, η ανάπτυξη, η λειτουργία, η επίδειξη, η βελτιστοποίηση και η αξιολόγηση ενός ενεργειακά αυτόνομου πιλοτικού συστήματος με σκοπό την επεξεργασία της άλμης από μονάδες αφαλάτωσης, παράγοντας νερό υψηλής ποιότητας και στερεό άλας εμπορικής αξίας (Xevgenos et. Al., 2014).

Τέλος, υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης εδαφοβελτιωτικού από την άλμη καθώς σε αυτήν εμπεριέχονται θρεπτικά συστατικά που είναι κατάλληλα για χρήση στη γεωργία λειτουργώντας ως λιπάσματα βιολογικής προέλευσης (saltworkstech, 2017).

3.5 Κυκλική οικονομία-ευρωπαϊκές στρατηγικές, ανάκτηση πρώτων υλών, μηδενική ρύπανση, πράσινη συμφωνία

Η κλιματική αλλαγή, ο αυξανόμενος πληθυσμός, οι περιορισμένοι διαθέσιμοι φυσικοί πόροι και η υποβάθμιση του εδάφους, είναι προκλήσεις που εκτείνονται σε όλες τις χώρες και τις ηπείρους. Παράλληλα η παγκόσμια κατανάλωση υλικών όπως η βιομάζα, τα ορυκτά καύσιμα, τα μέταλλα και τα ορυκτά αναμένεται να διπλασιαστεί τα επόμενα σαράντα χρόνια, ενώ η ετήσια παραγωγή αποβλήτων προβλέπεται να αυξηθεί κατά 70% έως το 2050 (European Commission, 2015).

Το 50% των συνολικών εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και περισσότερο από το 90% της απώλειας της βιοποικιλότητας και της λειψυδρίας προκαλείται λόγω της εξόρυξης και επεξεργασίας των πόρων. Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία είναι ένα σύνολο πολιτικών πρωτοβουλιών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής με στόχο να αντιμετωπιστούν οι προκλήσεις της κλιματικής αλλαγής και να μετατραπεί η ΕΕ σε μια σύγχρονη, αποδοτική ως προς τη χρήση των πόρων και ανταγωνιστική οικονομία ως το 2050 (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2022).

Βασικοί στόχοι είναι να εξασφαλιστούν τα παρακάτω:

- μηδενικές καθαρές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ως το 2050
- οικονομική ανάπτυξη χωρίς τη χρήση πόρων
- να μην υπάρχουν άνθρωποι και περιοχές στο περιθώριο

Προκειμένου να επιτευχθούν αυτοί οι στόχοι περιλαμβάνει πολιτικές από διάφορους τομείς όπως τη στρατηγική «Από το αγρόκτημα στο πιάτο», τη βιώσιμη γεωργία, τη μείωση της ρύπανσης, τη δράση για το κλίμα και τη βιώσιμη βιομηχανία.

Αυτή η μετάβαση σε ένα πιο βιώσιμο οικονομικό σύστημα αποτελεί μέρος της «Νέας Βιομηχανικής Στρατηγικής» της Ευρώπης (European Commission, 2022). Μελέτη που διεξήχθη το 2018 εκτιμά ότι η εφαρμογή αρχών της κυκλικής οικονομίας σε ολόκληρη την οικονομία της ΕΕ μπορεί να αυξήσει το ΑΕΠ της κατά 0,5% επιπλέον έως το 2030 δημιουργώντας περίπου 700.000 νέες θέσεις εργασίας (Cambridge Econometrics, Trinomics, and ICF, 2018).

Βασικές αρχές που διέπουν τη κυκλική οικονομία είναι η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση των πρώτων υλών. Πέραν των πλαστικών, αφορά και τις οργανικές ύλες καθώς υπάρχει τεράστια ανάγκη αξιοποίησης τους στη γεωργία, τη κτηνοτροφία και σε παρόμοιους τομείς. Ενώ τα γεωργικά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή βιοκαυσίμων, ζωοτροφών κλπ, είναι αρκετά συχνή η χρήση τους στη κατασκευή λιπασμάτων ή βιολιπασμάτων.

3.5.1 Ευρωπαϊκοί Κανονισμοί για βιολιπάσματα

Η ΕΕ υιοθετεί νέους κανόνες για τη εισαγωγή των λιπασμάτων στην ευρωπαϊκή αγορά. Αυτοί οι κανόνες θα εξασφαλίζουν πως μόνο τα λιπάσματα που ανταποκρίνονται σε υψηλή ποιότητα και ασφάλεια και πληρούν τις απαιτήσεις και τα στάνταρ της ΕΕ, μπορούν να πωλούνται ελεύθερα εντός της. Τα Ευρωπαϊκά λιπάσματα που φέρουν τη «σήμανση CE (Conformité Européenne)» θα πρέπει να πληρούν ορισμένες απαιτήσεις για να επωφεληθούν από την ελεύθερη κυκλοφορία στην εσωτερική αγορά της ΕΕ. Αυτές οι απαιτήσεις αφορούν:

- Ορισμό των μεγίστων επιπέδων μόλυνσης
- Χρήση καθορισμένων συστατικών
- Κατάλληλη σήμανση

Οι κατασκευαστές λιπασμάτων που δεν φέρουν τη σήμανση CE θα εξακολουθήσουν να έχουν τη δυνατότητα να τα διαθέσουν στην εθνική τους αγορά (European Council, 2019). Βασικότερος σκοπός είναι να ενθαρρυνθεί η παραγωγή βιολιπασμάτων σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιώντας οργανικά συστατικά λειτουργώντας στο πλαίσιο της Κυκλικής Οικονομίας και μετατρέποντας τα απόβλητα σε θρεπτικά στοιχεία για τις καλλιέργειες (Hurtado, 2021).

Οι κανονισμοί για τις περισσότερες εισροές γεωργικών προϊόντων συνήθως δημιουργούν καθυστερήσεις και δεν είναι ιδιαίτερα ευέλικτοι ώστε να προσαρμόζονται στη συνεχή ανάπτυξη των καινοτόμων προϊόντων. Για το λόγο αυτό η ΕΕ πρόσφατα αναβάθμισε τη νομοθεσία της ώστε να καλύπτει τα οργανικά λιπάσματα και τα υπόλοιπα υλικά βιολογικής προέλευσης (European Council, 2019).

Ο προηγούμενος κανονισμός για τα λιπάσματα εξασφάλιζε την ελεύθερη κυκλοφορία των παραδοσιακών λιπασμάτων από ορυκτές ή συνθετικές πρώτες ύλες. Ως αποτέλεσμα, αυτά που παράγονταν από οργανικά υλικά ή ανακυκλωμένα βιολογικά απόβλητα έμεναν μόνο στη χώρα παραγωγής τους, γεγονός που παρεμπόδιζε την έρευνα και καινοτομία στο τομέα των βιολιπασμάτων αλλά και τις επενδύσεις (European Commission, 2016).

Οι νέοι κανόνες, που δημοσιεύθηκαν στην Επίσημη Εφημερίδα της ΕΕ τον Ιούνιο του 2019, ισχύουν πλήρως από τις 16 Ιουλίου 2022 (Official Journal of the European Union, 2019). Με βάση αυτούς, τα οργανικά λιπάσματα θα σημαίνονται ως «CE» και θα διατίθενται στην αγορά ελεύθερα ώστε να πωλούνται σε όλα τα κράτη μέλη της ΕΕ.

3.5.2 Η σημασία των βιολιπασμάτων

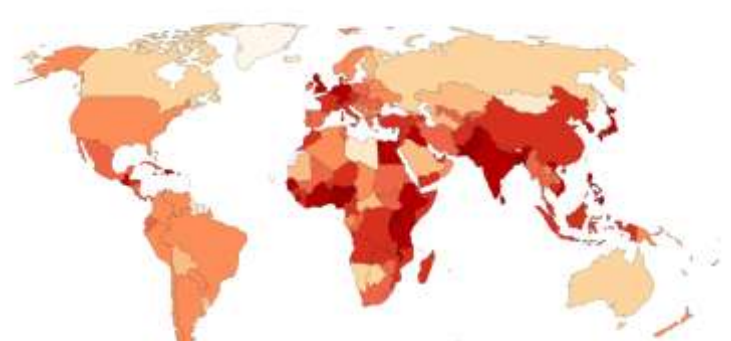
Στο πέρασμα των δύο προηγούμενων αιώνων ο παγκόσμιος πληθυσμός από 1 δισεκατομμύριο έχει αυξηθεί στα 7.7 (Rosser et al., 2013), γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη κατανάλωση ενέργειας και σε χρήση μη ανανεώσιμων πόρων. Συγκεκριμένα, μαζί με το πληθυσμό αυξάνονται και οι ανάγκες παραγωγής αγροτικών προϊόντων προκειμένου να καλυφθεί η ζήτηση σε τρόφιμα. Συνεπώς οι καλλιέργειες πρέπει να γίνουν πιο παραγωγικές και ανθεκτικές στις κλιματικές αλλαγές.

Population density, 2022
The number of people per km² of land area.



Εικόνα 3.4: Χάρτης ανθρώπινου πληθυσμού για το έτος 2022 (Πηγή: United Nations, 2019)

Our World in Data
Population density, 2100
The number of people per km² of land area.



Εικόνα 3.5: Χάρτης ανθρώπινου πληθυσμού για το έτος 2100 (Πηγή: United Nations, 2019)

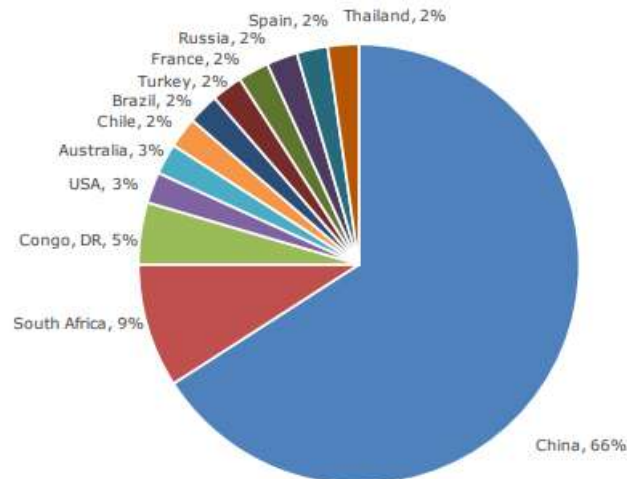
Όσον αφορά τη παραγωγή διατροφικών προϊόντων, η σημερινή οικονομία ακολουθεί ένα γραμμικό πρότυπο. Όπως αναφέρθηκε, η εκτεταμένη εκμετάλλευση των πρώτων υλών εξαντλεί τους παγκόσμιους πόρους με ταχύ ρυθμό, γεγονός που οδηγεί σε άνοδο της τιμής τους. Φαίνεται λοιπόν πως υπάρχει μεγάλη ανάγκη ανάπτυξης βιώσιμων τεχνικών είτε για τη διεύρυνση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων είτε για τη χρήση λιπασμάτων που δεν επιβαρύνουν και δεν αλλοιώνουν το φυσικό περιβάλλον.

Η ένταξη της γεωργίας στο πλαίσιο της Κυκλικής Οικονομίας είναι ιδιαίτερα σημαντική προκειμένου να αντιμετωπιστούν περιβαλλοντικά και κοινωνικά ζητήματα. Μια εφαρμογή που αξίζει να διερευνηθεί είναι η χρήση λιπασμάτων βιολογικής προέλευσης με στόχο καλλιέργειες πιο βιώσιμες αποτρέποντας τη διάχυση των χημικών λιπασμάτων στο περιβάλλον και τη μετατροπή τους σε ρύπους (Scholtz, 2017). Με αυτό τον τρόπο μειώνεται ο ευτροφισμός των επιφανειακών υδάτων που προκύπτει από νιτρικές και φωσφορικές ενώσεις που βρίσκονται στα λιπάσματα αγροτικών χωραφιών. Παράλληλα η ενθάρρυνση της χρήσης των λιπασμάτων βιολογικής προέλευσης θέτει τις βάσεις για μια Ευρώπη γεωπολιτικά ανεξάρτητη που δεν έχει ανάγκη τις εισαγωγές ορυκτών μετάλλων από άλλες χώρες.

Μια ιδιαίτερη καινοτομία στο τομέα παραγωγής λιπασμάτων βιολογικής προέλευσης είναι η επεξεργασία άλμης από αφαλατώσεις με σκοπό την ανάκτηση στοιχείων όπως το Μαγνήσιο, το Ασβέστιο και το Κάλιο που αποτελούν θρεπτικά συστατικά για εδαφοβελτιωτικές εφαρμογές. Τα στοιχεία αυτά είναι ιδιαίτερα σημαντικά για τις καλλιέργειες καθώς βοηθούν στην εξουδετέρωση των οργανικών οξέων, που σχηματίζονται κατά τον μεταβολισμό των κυττάρων στα φυτά (Mosaic, 2022).

3.5.2.1 Μαγνήσιο

Το μαγνήσιο είναι το 8^ο σε αφθονία στοιχείο στη γη και η οικονομική του σημασία έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Η μεγάλη διαλυτότητα του ιόντος του στο νερό, το καθιστά το τρίτο πιο άφθονο διαλυμένο ιόν του θαλασσινού νερού, μετά από αυτά του νατρίου και του χλωρίου. Η πρόσβαση σε αυτό είναι παγκοσμίως μια αυξανόμενη ανησυχία σε αρκετούς βιομηχανικούς κλάδους (Alliance Magnesium, 2022). Με την αυξανόμενη χρήση τεχνολογιών χαμηλών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, ιδίως για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής και τη μετάβαση σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το μαγνήσιο είναι ένα από τα πιο κρίσιμα και στρατηγικά υλικά. Λόγω της οικονομικής του σημασίας και των υψηλών κινδύνων που μπορεί να προκαλέσουν περιορισμούς στον εφοδιασμό του, χαρακτηρίζεται ως κρίσιμο υλικό. Όσον αφορά τον συνολικό αριθμό των Κρίσιμων Πρώτων Υλών, η Κίνα είναι παγκοσμίως ο μεγαλύτερος προμηθευτής του 66% αυτών. (European Commission, 2020).



Γράφημα 3.1: Παγκόσμια κατανάλωση Κρίσιμων Πρώτων Υλών ανά χώρα (European Commission, 2020)

Η κατανάλωση μαγνησίου στην ΕΕ και τη Βόρεια Αμερική εξαρτάται σχεδόν εξ ολοκλήρου από εισαγωγές από την Κίνα. Οι Ηνωμένες Πολιτείες και η Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν συμπεριλάβει το μαγνήσιο στους αντίστοιχους καταλόγους ορυκτών που θεωρούνται απαραίτητα για την οικονομική και εθνική τους ασφάλεια (Alliance Magnesium, 2022).

Όσον αφορά την χρήση του σε εφαρμογές βιολιπασμάτων είναι βασικό συστατικό του μορίου της χλωροφύλλης, με κάθε μόριο της να περιέχει 6,7 τοις εκατό μαγνήσιο. Η χλωροφύλλη είναι η πράσινη χρωστική ουσία στα φυτά, είναι υπεύθυνη για τη φωτοσύνθεση και χωρίς αυτή τα φυτά δεν θα μπορούσαν να παράγουν τροφή.

3.5.2.2 Ασβέστιο

Ο βασικός ρόλος του ασβεστίου είναι να εξασφαλίσει τη δημιουργία ισχυρών κυτταρικών τοιχωμάτων στα φυτά. Παράλληλα, βοηθά τις καλλιέργειες να έχουν καλή ανάπτυξη και ποιοτική παραγωγή. (Mosaic, 2022) Συντελεί στην βέλτιστη ανάπτυξη των φυτών καθώς συμμετέχει στη σύνθεση βασικών τους ορμονών.

3.5.2.3 Κάλιο

Το Κάλιο είναι το 7ο σε αφθονία στοιχείο στη γη αντιπροσωπεύοντας το 2.4% του φλοιού της κατά μάζα. Είναι ένα από τα τρία κύρια στοιχεία που χρειάζονται τα φυτά μαζί με το άζωτο και τον φώσφορο ως λίπασμα για να είναι υγιή και να έχουν πλούσια και ποιοτική παραγωγή. Παράλληλα είναι σημαντικό διότι ρυθμίζει τον μεταβολισμό και τη μεταφορά θρεπτικών στοιχείων σε διάφορα μέρη των φυτών. Η παγκόσμια ζήτηση σε Κάλιο αυξάνεται σταθερά όλα αυτά τα χρόνια (prnewswire, 2022). Σε όλο το κόσμο παράγεται σε ποσότητες που ξεπερνούν τους 90 εκατομμύρια τόνους ετησίως, κυρίως για χρήση σε λιπάσματα. Επίσης είναι το 6^ο σε αφθονία στοιχείο στο θαλασινό νερό και η ανάκτηση του από αυτό παρότι φαίνεται μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος, εντούτοις ακόμα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο (Shahmansouri, Min, Jin and Bellona, 2015). Ωστόσο, έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες σχετικά με την ανάκτηση του Καλίου από το θαλασινό νερό και από άλμες αφαλάτωσης.

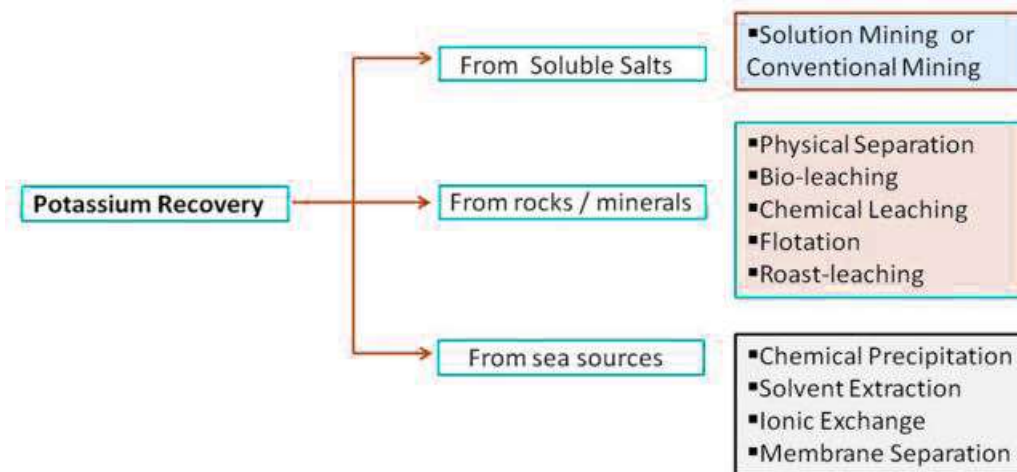
3.5.3 Μέθοδοι παραγωγής καλίου

Το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής Καλίου (53%) λαμβάνει χώρα στον Καναδά ενώ άλλες χώρες που χαρακτηρίζονται ως μεγάλοι παραγωγοί είναι η Ρωσία, η Λευκορωσία, η Γερμανία, το Ισραήλ και η Ιορδανία. Την ίδια στιγμή οι χώρες με τη μεγαλύτερη κατανάλωση σε Κάλιο είναι η Κίνα, η Λατινική Αμερική, η Βόρεια Αμερική και η Ινδία. Τα κυριότερα ορυκτά του καλίου, από τα οποία μπορεί να ληφθεί καθαρό μέταλλο, είναι ο καρναλλίτης [$KMgCl_3 \cdot 6(H_2O)$] και ο συλβίτης (KCl). Παρακάτω φαίνονται κάποια κοινά ορυκτά που περιέχουν κάλιο.

Ορυκτό	Σύνθεση	K ₂ O ~%
<u>Χλωρίδια</u>		
Συλβινίτης	KCl·NaCl	28
Συλβίτης	KCl	63
Καρναλίτης	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	17
Καινίτης	4KCl·4MgSO ₄ ·11H ₂ O	18
<u>Θειικά</u>		
Πολυαλίτης	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O	15
Λανγκβινίτης	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O	22
Schoenite	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O	23
<u>Νιτρικά</u>		
Νίτρον	KNO ₃	46

Πίνακας 3.2: Πίνακας κοινών ορυκτών που περιέχουν κάλιο

Η επιλογή της μεθοδολογίας για την ανάκτηση Καλίου μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τις πηγές απ' όπου προέρχεται δηλαδή από τη θάλασσα ή από ορυκτά. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργασίες ανάκτησης



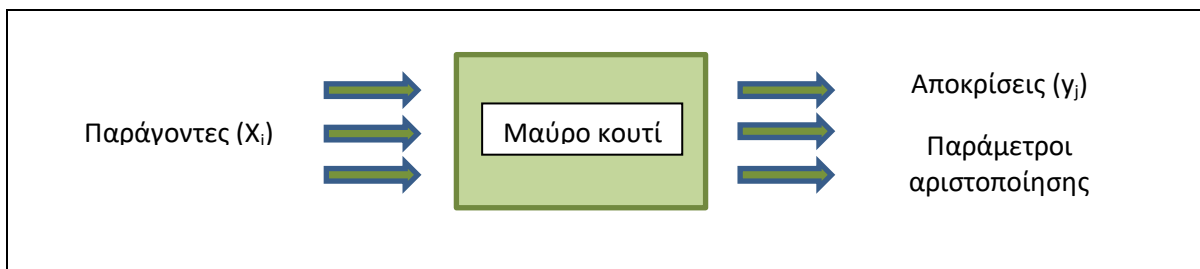
Σχήμα 3.1: Μέθοδοι ανάκτησης Καλίου από διαφορετικές φυσικές πηγές

Οι διάφορες μέθοδοι ανάκτησης του Καλίου από το θαλασσινό νερό περιλαμβάνουν μεθόδους χημικής καθίζησης, εκχύλισης διαλύτη, διαχωρισμού μέσω μεμβρανών και ιοντικής ανταλλαγής. Το χλωριούχο νάτριο που υπάρχει στο θαλασσινό νερό συμπυκνώνεται και λαμβάνεται με εξάτμιση, ενώ τα ιόντα του Μαγνησίου και Καλίου ανακτώνται με ηλεκτρόλυση. Ωστόσο η ηλεκτρόλυση δεν είναι κατάλληλη για τον διαχωρισμό ιόντων χαμηλής συγκέντρωσης. Στη μέθοδο διαχωρισμού μεμβράνης το θαλασσινό νερό διέρχεται μέσω μιας μεμβράνης η οποία δεσμεύει επιλεκτικά τα ιόντα ανάλογα με τη φύση των λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν σε αυτό. Στη συνέχεια αυτά τα ιόντα εκροφούνται χρησιμοποιώντας κατάλληλες χημικές ουσίες και έπειτα συμπυκνώνονται με τεχνικές καθίζησης ή ηλεκτρόλυσης. Όσον αφορά τα ορυκτά, οι μέθοδοι φυσικού εμπλουτισμού (όπως ο μαγνητικός διαχωρισμός, η συγκέντρωση της βαρύτητας, η υδροκυλόνη, η επίπλευση) και οι μέθοδοι χημικού εμπλουτισμού (έκπλυση με οξύ, το καβούρδισμα έπειτα από έκπλυση και βιοαπόπλυση) είναι δύο διαφορετικές προσεγγίσεις που πραγματοποιούνται προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός του Καλίου από τη σύνθετη δομή των ορυκτών. Η σύγκριση των δύο μεθόδων εμπλουτισμού των μετάλλων δείχνει την αποτελεσματικότερη ανάκτηση του Καλίου με την εφαρμογή της μεθόδου χημικού εμπλουτισμού συγκριτικά με τη μέθοδο του φυσικού.

Κεφάλαιο 4 | Παραγοντικός σχεδιασμός

4.1 Εισαγωγή

Κατά τον σχεδιασμό ενός στατιστικού πειράματος, επιλέγεται ο αριθμός των μετρήσεων (επί μέρους πειραμάτων) και των συνθηκών εκτέλεσης τους που είναι στοιχεία αναγκαία και ικανά για τη λύση του προβλήματος που διερευνάται. Προκειμένου να ερευνηθεί το αντικείμενο είναι απαραίτητος ο ακριβής προσδιορισμός του και γι' αυτό έχει υιοθετηθεί η αρχή του "μαύρου κουτιού" της Κυβερνητικής (Σχήμα 4.1). Ένας πειραματιστής θα πρέπει να διαμορφώσει το πρόβλημα του σύμφωνα με την αρχή αυτή προκειμένου να χρησιμοποιήσει μεθόδους σχεδιασμού.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα μαύρου κουτιού της κυβερνητικής (Ρήγας, 1988)

Ο παραγοντικός πειραματικός σχεδιασμός όπως καλείται, επιτρέπει στον ερευνητή να παρατηρήσει την επιρροή που ασκεί η εκάστοτε παράμετρος αλλά και ο συνδυασμός των επιμέρους, στο υπό εξέταση πείραμα. Στη παρούσα μελέτη επιλέχθηκε παραγοντικός σχεδιασμός δύο επιπέδων για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων καθώς για τη ποσοτικοποίηση και οπτικοποίηση τους.

4.1.1 Βασικές αρχές και έννοιες για τον σχεδιασμό πειραμάτων

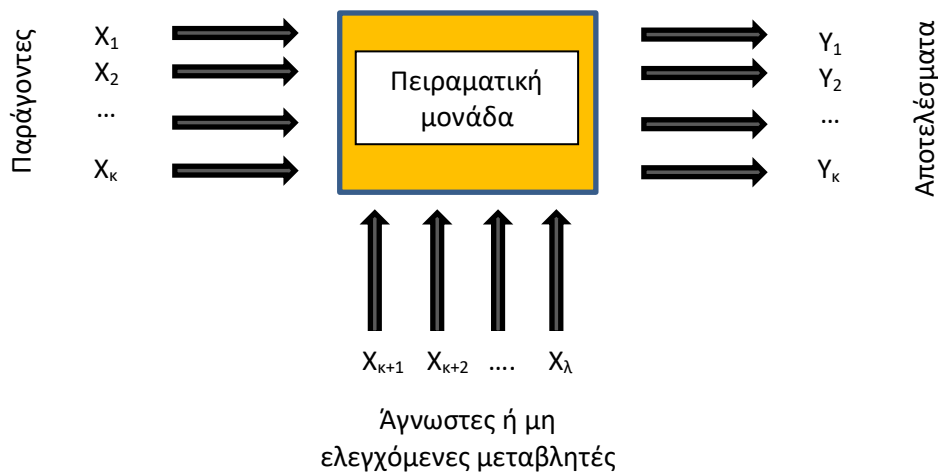
Ο στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων είναι μία εξακριβωμένη τεχνική που εφαρμόζεται ευρέως τόσο στη βιομηχανική αριστοποίηση των διεργασιών όσο και σε κάθε ερευνητική πειραματική εργασία.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι τα εξής:

- Προσφέρει τις περισσότερες πληροφορίες, ανά πείραμα, από οποιαδήποτε μη σχεδιασμένη προσέγγιση. Την ίδια στιγμή ελαχιστοποιείται ο χρόνος της έρευνας και υπάρχει μεγάλη αποτελεσματικότητα σε συστήματα που επηρεάζονται από πολλές μεταβλητές.
- Παρέχει οργάνωση στη συλλογή και ανάλυση των πληροφοριών που προκύπτουν και έτσι τα συμπεράσματα είναι πιο σαφή και αξιόπιστα χωρίς να απαιτείται εκτενής στατιστική ανάλυση.
- Οπτικοποιεί τα αποτελέσματα ενός σχεδιασμού, και μπορεί εύκολα κάποιος αναγνώστης να ελέγξει την αξιοπιστία τους εφαρμόζοντας κοινώς παραδεκτά κριτήρια ελέγχου.
- Παρέχει τη δυνατότητα να υπολογιστούν ποσοτικά οι αλληλοεπιδράσεις των πειραματικών μεταβλητών.

Η βασική ιδέα του σχεδιασμού των πειραμάτων στηρίζεται στο γεγονός ότι μπορεί να αντικατασταθεί οποιοδήποτε φαινόμενο από ένα μαθηματικό μοντέλο κάνοντας το πιο εύκολο να μελετηθεί και να διερευνηθεί. Στην πραγματικότητα ποτέ δεν μπορεί να ταυτίζεται ένα φαινόμενο με το μοντέλο του το οποίο αποτελεί μία αφαίρεση ή απλοποίηση της πραγματικότητας. Το πρόβλημα όμως είναι να επιλεγθεί το κατάλληλο μοντέλο με τον κατάλληλο τρόπο ώστε η προσέγγιση της πραγματικότητας, στην πράξη, να γίνεται με ικανοποιητικό τρόπο. Ένα πείραμα αποτελεί μία δοκιμή και αποτελείται από μία πειραματική μονάδα, μία σειρά μεταβλητών εισόδου και μία σειρά μεταβλητών εξόδου. Οι μεταβλητές εισόδου είναι παράμετροι που η μεταβολή των τιμών τους επηρεάζουν το αποτέλεσμα και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Αυτές που μπορούν να προσδιοριστούν και να ελεγχθούν και ονομάζονται παράγοντες και τις αυτές που είναι είτε άγνωστες είτε μη ελεγχόμενες.

Οι παράγοντες παίρνουν καθορισμένες τιμές οι οποίες μπορούν να παραμείνουν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το σύνολο των διαφορετικών τιμών που μπορούν να πάρουν οι παράγοντες ονομάζεται πειραματική περιοχή. Η δομή ενός πειράματος φαίνεται στο Σχήμα (4.2). Η διεξαγωγή ενός πειράματος απαιτεί όλοι οι παράγοντες να λάβουν μία καθορισμένη τιμή. Οι μεταβλητές εξόδου ενός πειράματος είναι μία σειρά αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την διεξαγωγή του πειράματος. Η μεταβλητή εξόδου που μας ενδιαφέρει να αριστοποιήσουμε προσδιορίζοντας τις κατάλληλες τιμές των παραγόντων, ονομάζεται παράμετρος αριστοποίησης. Η πειραματική μονάδα μπορεί να παρομοιαστεί με ένα «μαύρο κουτί» στο οποίο δεν μπορούμε να αναγνωρίσουμε τις άμεσες πραγματικές σχέσεις μεταξύ των επιδράσεων και των ανταποκρίσεων, αλλά μπορούμε να τις μετρήσουμε και να τις συσχετίσουμε με κάποια μαθηματικά μοντέλα. Ο πειραματικός σχεδιασμός αποτελείται από έναν αριθμό δοκιμών (πειραμάτων) που πραγματοποιούνται με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση των παραγόντων, σε μία πειραματική περιοχή τιμών, στις μεταβλητές εξόδου.



Σχήμα 2.2: Η δομή ενός πειράματος (Ρήγας, 1988)

Ωστόσο, ένα πείραμα συμπεριλαμβάνει και μία σειρά αγνώστων ή μη ελεγχόμενων μεταβλητών που επίσης επιδρούν στο αποτέλεσμα. Αυτή η επίδραση είναι μία πηγή συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων τα οποία τείνουν να καλύψουν τις πραγματικές επιδράσεις των παραγόντων στο αποτέλεσμα. Παράδειγμα συστηματικών σφαλμάτων μπορεί να είναι: τα διαφορετικά όργανα μέτρησης της ίδιας παραμέτρου, οι μεταβολές στη πρώτη ύλη, οι αλλαγές των συνθηκών λειτουργίας ενώ μερικά τυχαία σφάλματα μπορεί να είναι τα σφάλματα μέτρησης του βάρους και ανάγνωσης του οργάνου.

4.1.2 Παράμετροι αριστοποίησης

Κατά τον σχεδιασμό αριστοποίησης, είναι πολύ σημαντικό να προσδιοριστούν οι μεταβλητές εξόδου που πρέπει να αριστοποιηθούν. Ο τελικός σκοπός της έρευνας πρέπει να προσδιοριστεί πολύ καθαρά και πρέπει επίσης να καθοριστούν οι παράμετροι ως τα χαρακτηριστικά του τελικού σκοπού εκφρασμένα ποσοτικά. Είναι η αντίδραση της συμπεριφοράς του συστήματος στην δράση των παραγόντων. Η αντίδραση αυτή είναι συνήθως πολύπλευρη και μπορεί να εκφραστεί με πλήθος μορφών. Η εκλογή της μορφής που έχει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι μία πολύ δύσκολη και κρίσιμη φάση του σχεδιασμού και αποτελεί έκφραση του τελικού σκοπού. Χαρακτηρίζοντας μία μεταβλητή εξαγωγής σαν παράμετρο αριστοποίησης πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Να είναι αποτελεσματική ως προς τον χαρακτηρισμό του επιδιωκόμενου τελικού σκοπού. Αυτή η αναγκαιότητα ταυτίζεται με την σαφήνεια προσδιορισμού του προβλήματος. Σύμφωνα με την ανάγκη αποτελεσματικότητας, μία παράμετρος αριστοποίησης, μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με την πορεία της έρευνας. Έτσι για παράδειγμα μία έρευνα ενώ μπορεί ξεκινώντας να χρησιμοποιεί την παραγωγή του προϊόντος σαν παράμετρο αριστοποίησης, ωστόσο από κάποιο σημείο και έπειτα πιθανώς το ενδιαφέρον της αριστοποίησης μπορεί να μετατοπιστεί στην ποιότητα του προϊόντος. Δηλαδή υπάρχει μία δυναμική σχέση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν με τον επιδιωκόμενο σκοπό κατά την διάρκεια ενός πειραματικού σχεδιασμού.
2. Να έχει μία διεθνή υπόσταση δηλαδή να εκφράζεται σε μονάδες ή να μετράται με μεθόδους διεθνώς αποδεκτές.
3. Να έχει ποσοτική έκφραση και να παρουσιάζεται με ένα απλό νούμερο. Στη περίπτωση που είναι δύσκολο να εκφραστεί ποσοτικά τότε πρέπει να χρησιμοποιηθεί μία μέθοδος προσεγγιστικής κλίμακας.
4. Πρέπει να έχει «στατιστική αποτελεσματικότητα» δηλαδή πρέπει να επιλεγεί μία παράμετρος αριστοποίησης που να προσδιορίζεται με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.
5. Πρέπει να έχει μία φυσική οντότητα που να εκφράζεται απλά και να υπολογίζεται εύκολα. Πολλές φορές όταν μία παράμετρος αριστοποίησης, ενώ έχει απλή φυσική σημασία δεν έχει στατιστική αποτελεσματικότητα, τότε καταφεύγουμε σε τεχνικές μαθηματικού μετασχηματισμού της παραμέτρου όπως ημ(Υ) ή \sqrt{Y} όπου πλέον η διασπορά των τιμών της αποκτά μεγαλύτερη ομοιογένεια.
6. Να υπάρχει σε όλα τα στάδια του σχεδιασμού.

4.1.3 Παράγοντες σχεδιασμού

Μετά την επιλογή των παραγόντων αριστοποίησης, πρέπει να επιλεγούν όλοι οι παράγοντες που είναι γνωστό πως επηρεάζουν την λύση του προβλήματος. Η παράλειψη ενός σημαντικού παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε τελείως λανθασμένα αποτελέσματα. Ένας παραλειπόμενος παράγοντας παίρνει τυχαίες τιμές, ώστε να αυξάνει το σφάλμα του πειράματος. Αν όμως ο αριθμός των παραγόντων είναι πολύ μεγάλος τότε είναι απαραίτητο να καταφύγουμε σε μεθόδους εξάλειψης των μη σπουδαιών παραγόντων. Γενικά η επιτυχία της αριστοποίησης εξαρτάται από την επιτυχημένη επιλογή των παραγόντων. Το πεδίο τιμών ενός παράγοντα μπορεί να είναι συνεχές ή ασυνεχές. Στα προβλήματα όμως του σχεδιασμού των πειραμάτων χρησιμοποιείται πάντοτε ασυνεχές πεδίο τιμών. Έτσι για μερικούς παράγοντες που έχουν συνεχή περιοχή προσδιορισμού, όπως είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος, η ποσότητα κ.ά. επιλέγονται ασυνεχή υποσύνολα επίπεδων. Στη πράξη, το πεδίο τιμών των παραγόντων είναι περιορισμένο.

Οι παράγοντες διαχωρίζονται σε ποιοτικούς και ποσοτικούς. Αν και με την έννοια της ποιοτικής αντίληψης, στους ποιοτικούς παράγοντες δεν αντιστοιχεί μία αριθμητική κλίμακα, εντούτοις είναι δυνατόν να δημιουργηθεί μία βολική κλίμακα αριθμητικής προτεραιότητας των ποιοτικών χαρακτηριστικών. Πολλές φορές τα όρια μεταξύ ποιοτικών και ποσοτικών παραγόντων είναι αρκετά συγκεχυμένα. Χαρακτηρίζοντας μία μεταβλητή εισαγωγής σαν παράγοντα πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Πρέπει να μπορεί να ρυθμιστεί ώστε η τιμή του να διατηρείται σταθερή, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, στο επιθυμητό επίπεδο.
2. Πρέπει να είναι σαφής η μέθοδος μέτρησης του, το όργανο που θα χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση του καθώς επίσης και οι μονάδες που θα εκφράζεται. Όταν είναι δυνατόν να διευκρινιστούν όλα τα παραπάνω τότε ο παράγοντας αυτός λέγεται λειτουργικός.
3. Η μέτρηση του παράγοντα πρέπει να γίνεται με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Βέβαια αυτή η ακρίβεια εξαρτάται από την κάθε περίπτωση. Δεν έχει νόημα για παράδειγμα σε εποχιακά πειράματα η μέτρηση του χρόνου με ακρίβεια δευτερολέπτου ασχέτως αν μπορεί αυτό να επιτευχθεί. Αν είναι δύσκολο να διατηρηθεί ο παράγοντας σε σταθερό επίπεδο, κατά την διάρκεια του πειράματος, τότε πρέπει να εφαρμοστεί ειδική ανάλυση που ονομάζεται συμβολική ανάλυση.
4. Ένας παράγοντας πρέπει να δρα απ' ευθείας στο αποτέλεσμα δηλαδή πρέπει να είναι σαφής. Είναι δύσκολο να ελεγχθεί ένας παράγοντας που είναι συνάρτηση άλλου. Ωστόσο κάποιες φορές επιβάλλεται κάτι τέτοιο. Για παράδειγμα αν η θερμοκρασία μέσα σε έναν αντιδραστήρα μεταβάλλεται γραμμικά τότε ως παράγοντας μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κλίση ή η παράγωγος της ευθείας.
5. Η αρμονία των παραγόντων είναι μία άλλη αναγκαιότητα. Για παράδειγμα σε ένα πείραμα δε δίνονται τιμές τέτοιες ώστε να γίνει έκρηξη στα όργανα και τις πειραματικές συσκευές. Η αρμονία επιτυγχάνεται με τον ξεκάθαρο προσδιορισμό του πεδίου τιμών των παραγόντων.
6. Επίσης πρέπει να εξασφαλίζεται η ανεξαρτησία των παραγόντων. Για παράδειγμα σε ένα κλειστό θερμοδυναμικό σύστημα δεν μπορεί ταυτόχρονα να αποτελούν παράγοντες η πίεση, η θερμοκρασία και ο όγκος, τη στιγμή που το ένα είναι συνάρτηση των άλλων δύο.

4.1.4. Μαθηματικά μοντέλα

Τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται συνήθως σε στατιστικές προσομοιώσεις διαφόρων φαινομένων είναι πολυώνυμα μέχρι δευτέρου βαθμού, για λόγους απλότητας των εξισώσεων και ικανοποιητικής προσέγγισης. Τα μοντέλα αυτά είναι:

- Μηδενικού Βαθμού: $y=b_0$
- Πρώτου Βαθμού: $y=b_0+\sum_i^k b_i x_i$
- Δευτέρου Βαθμού: $y=b_0+\sum_i^k b_i x_i + \sum_i^k \sum_j^k b_{ij} x_i x_j$

Οι συντελεστές των μοντέλων που πρέπει να προσδιορισθούν (άγνωστοι) είναι 1 στο μοντέλο μηδενικής τάξης (b_0) και $k+1$ στο πρώτης τάξης. Στο μοντέλο δεύτερης τάξης οι συντελεστές για προσδιορισμό είναι το άθροισμα αυτών του μοντέλου πρώτης τάξης, των αλληλεπιδράσεων και των τετραγωνικών όρων:

$$k + 1 + \frac{k!}{2!(k-2)!} + k = \frac{(k+1)(k+2)}{2} \quad (4.1)$$

4.1.4.1 Δυνατότητες

Το μοντέλο μηδενικού βαθμού δείχνει ότι οι παράγοντες δεν επηρεάζουν την παράμετρο αριστοποίησης, μια κατάσταση που δεν έχει νόημα, αφού σκοπός της έρευνας είναι να βρεθεί και να καθορισθεί ποσοτικά αυτή η επίδραση. Το μοντέλο αυτό είναι αποτέλεσμα συνήθως ενός κακού σχεδιασμού ή μιας κακής εκτέλεσης του πειράματος.

Το μοντέλο πρώτου βαθμού είναι χρήσιμο και εύχρηστο. Έχει μεγάλη αξιοπιστία μέσα στα όρια σχεδιασμού του, και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μοντέλο παρεμβολής, δεν μπορεί να δώσει καμία πρόβλεψη έξω από αυτά τα όρια. Χρησιμοποιείται για εντοπισμό του αρίστου με κίνηση κατά την παράγωγο.

Στη περίπτωση αδυναμίας αυτού του μοντέλου να περιγράψει το αντικείμενο της έρευνας, γίνεται νέος σχεδιασμός δεύτερης τάξης για την επίτευξη μοντέλου δευτέρου βαθμού. Οι προβλέψεις των σχεδιασμών δεύτερης τάξης συνήθως είναι αναξιόπιστες έξω από τα όρια σχεδιασμού, επειδή όμως είναι εξαιρετικά καλές μέσα σε αυτά τα όρια, σπάνια είναι απαραίτητο να εξετασθούν πολυώνυμα τρίτου ή ανωτέρου βαθμού.

4.1.4.2 Αποφάσεις πριν το σχεδιασμό

Πριν τη πρώτη σειρά μετρήσεων προηγείται η φάση της λήψης ορισμένων μη τυποποιημένων αποφάσεων για την επιλογή της τοπικής περιοχής μεταβολής κάθε παράγοντα. Τα όρια των πεδίων ορισμού του συνόλου των παραγόντων προσδιορίζονται, είτε με αξιωματικούς περιορισμούς, είτε με τεχνικοοικονομικές θεωρήσεις. Ο καθορισμός των περιοχών αυτών σχετίζεται με την προσεκτική ανάλυση γνωστών πληροφοριών από τη βιβλιογραφία, ή από προκαταρκτικά πειράματα, για τις μεταβολές των παραγόντων και για την καμπυλότητα της επιφάνειας απόκρισης. Η τοπική περιοχή εκτέλεσης ενός πειράματος επιλέγεται με τους προσδιορισμούς του βασικού επίπεδου και των διαστημάτων μεταβολής. Το βασικό (μηδενικό) επίπεδο είναι ένα πολυδιάστατο σημείο του χώρου των παραγόντων. Ο σχεδιασμός ενός πειράματος συνίσταται στην επιλογή πειραματικών σημείων που να είναι συμμετρικά ως προς το βασικό επίπεδο. Σαν βασικό επίπεδο επιλέγεται γενικά το καλύτερο σημείο της βιβλιογραφίας ή των προκαταρκτικών πειραμάτων.

Αφού έχει επιλεγεί ένα σημείο σαν βασικό επίπεδο πρέπει να οριστεί μια υποπεριοχή γύρω από το βασικό επίπεδο και μάλιστα συμμετρικά, κατάλληλη ώστε η επιφάνεια του Y που περικλείεται στην υποπεριοχή αυτή να μπορεί να αντικατασταθεί με ένα γραμμικό μοντέλο. Η αποτυχία της σωστής επιλογής της υποπεριοχής αυτής μπορεί να μας αναγκάσει να ξαναγουρίσουμε μετά από τον σχεδιασμό ξανά από την αρχή.

Η υποπεριοχή αυτή έχει για κάθε περίπτωση ένα ανώτερο και ένα κατώτερο επίπεδο. Είναι απαραίτητο να κωδικοποιήσουμε τις τιμές που περικλείονται μέσα στην υποπεριοχή αυτή έτσι ώστε να απλοποιηθούν οι πράξεις μας. Το βασικό επίπεδο το αντιστοιχούμε με 0 , το ανώτερο επίπεδο με $+1$ και το κατώτερο με -1 . Επομένως κάθε τιμή της υποπεριοχής ενός παράγοντα κωδικοποιείται με τον παρακάτω τύπο:

$$x_j = \frac{\bar{x}_j - x_{j0}}{J_j} \quad (4.2)$$

Όπου:

x_j = η κωδικοποιημένη τιμή του παράγοντα

\bar{x}_j = η φυσική τιμή του παράγοντα

x_{j0} = η φυσική τιμή του βασικού επιπέδου

J_j = το μέγεθος υποπεριοχής

j = ο αύξων αριθμός του παράγοντα.

4.2 Σχεδιασμός πρώτης τάξης

4.2.1 Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός

Ένα πείραμα στο οποίο πραγματοποιούνται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί λέγεται παραγοντικό πείραμα (ή πλήρες παραγοντικό πείραμα). Εάν ο αριθμός των παραγόντων είναι k και ο αριθμός των επιπέδων 2 , τότε το πλήθος των μετρήσεων θα είναι:

$$N=2^k$$

με συντεταγμένες, σε γεωμετρική παράσταση, τις κορυφές ενός υπερκύβου στο χώρο των k -διαστάσεων.

4.2.2 Μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων

Οι συνθήκες ενός πειράματος μπορούν να γραφούν στη μορφή ενός πίνακα, του οποίου οι γραμμές να αντιστοιχούν σε διαφορετικές μετρήσεις και οι στήλες στις τιμές των παραγόντων. Τέτοιοι πίνακες ονομάζονται μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων. Η μήτρα σχεδιασμού ενός 2^2 παραγοντικού πειράματος φαίνεται στο πίνακα (4.1).

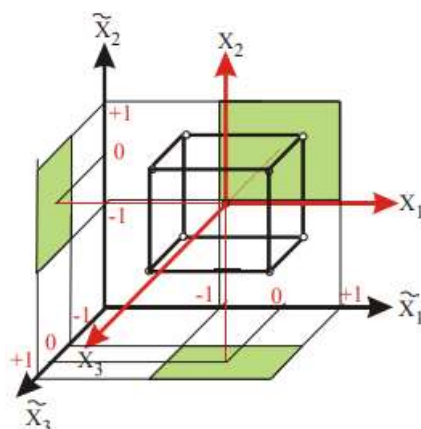
No μέτρησης	X_1	X_2	X_1X_2
1	+1	+1	+1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1

Πίνακας 4.1: Μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων για ένα 2^2 παραγοντικό πείραμα

Στον παραπάνω πίνακα οι τιμές +1 και -1 είναι οι κωδικοποιημένες τιμές των παραγόντων και οι συνδυασμοί αυτών των επιπέδων καθορίζουν τις συνθήκες εκτέλεσης κάθε πειράματος. Στο εξής, στους σχεδιασμούς πρώτης τάξης, οι τιμές αυτές αντικαθίστανται με + και - αντίστοιχα. Η τελευταία στήλη του πίνακα (4.1) χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αλληλεπίδρασης των δύο παραγόντων και προκύπτει σαν αλγεβρικό γινόμενο των αντίστοιχων στοιχείων των στηλών των παραγόντων. Αντίστοιχα, η μήτρα και η γραφική παράσταση ενός παραγοντικού πειράματος 2^3 απεικονίζονται στο πίνακα (4.2) και στην εικόνα (4.3) αντίστοιχα.

No μέτρησης	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
1	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	-	+	-	-	-
3	+	-	+	-	+	-	-
4	+	-	-	-	-	+	+
5	-	+	+	-	-	+	-
6	-	+	-	-	+	-	+
7	-	-	+	+	-	-	+
8	-	-	-	+	+	+	-

Πίνακας 4.2: Μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων για ένα 2^3 πείραμα



Σχήμα 4.3: Γεωμετρική εικόνα ενός 2^3 πειράματος

Σαν στήλη υπολογισμού του όρου μηδενικού βαθμού (b_0) θεωρείται γενικά μια στήλη με στοιχεία μόνο +1.

4.2.3 Ιδιότητες ενός παραγοντικού πειράματος

Οι ιδιότητες ενός παραγοντικού σχεδιασμού είναι :

- Συμμετρία ως προς το κέντρο του σχεδιασμού : $\sum_i^N x_{ji} = 0$
Όπου: j = αριθμός του παράγοντα (1,2,...,k) και
 i = αριθμός μέτρησης (1,2,...,N)
- Κανονικότητα της μήτρας σχεδιασμού που εκφράζεται από τη σχέση:
 $\sum_i^N x_{ji}^2 = N$
Αυτό είναι το αποτέλεσμα της χρήσης κωδικοποιημένων τιμών (+1,-1) στη μήτρα σχεδιασμού.
- Ορθογωνικότητα της μήτρας σχεδιασμού που έχει σχέση με σύνθετες στήλες και πληρούνται με την ισχύ της εξίσωσης: $\sum_i^N x_{ji}x_{ui} = 0$
Όπου: $j \neq u$ και $j,u=0,1,2,...,k$
- Περιστροφικότητα που προϋποθέτει ότι η ακρίβεια πρόβλεψης των τιμών της παραμέτρου αριστοποίησης είναι ίδια σε ίσες αποστάσεις από το κέντρο του σχεδιασμού και δεν εξαρτάται από την κατεύθυνση.

4.2.4 Βαθμοί ελευθερίας και αλληλεπιδράσεις

Ο αριθμός των συντελεστών μηδενικού και πρώτου βαθμού που πρέπει να προσδιορισθούν σε ένα παραγοντικό μοντέλο πρώτης τάξης είναι $k+1$.

Η διαφορά μεταξύ του αριθμού των μετρήσεων και του αριθμού των συντελεστών (σταθερών) ενός μοντέλου ονομάζεται αριθμός των βαθμών ελευθερίας στη στατιστική, f :

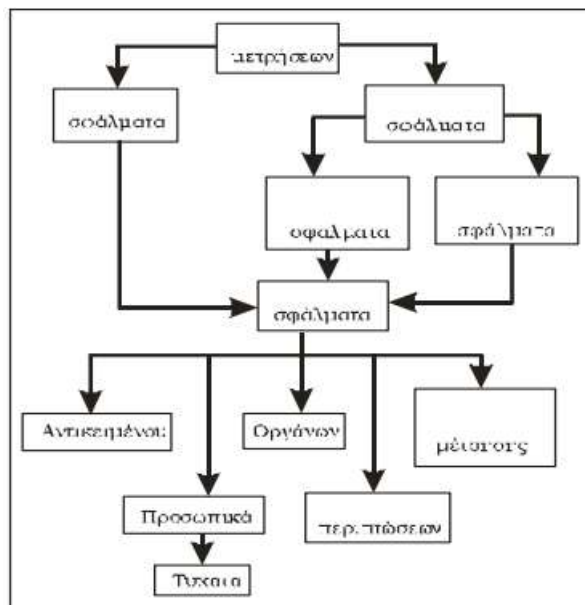
$$f=N-(k+1)$$

Οι βαθμοί ελευθερίας ενός παραγοντικού πειράματος ισούνται με το πλήθος των αλληλεπιδράσεων του πειράματος.

4.3 Εκτέλεση του πειράματος

4.3.1 Σφάλματα επαναλήψεων και διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης

Το σφάλμα μιας μέτρησης είναι το άθροισμα μιας σειράς μερικών σφαλμάτων, όπως είναι τα σφάλματα στη σταθεροποίηση των παραγόντων, στη μέτρηση της παραμέτρου αριστοποίησης, σφάλματα που οφείλονται στη γήρανση της συσκευής ή μιας από τις πρώτες ύλες. Κάθε ένα από τα σφάλματα αυτά, επίσης, μπορεί να διαιρεθεί στα συστατικά του. Μια κατάταξη των σφαλμάτων δίνεται στο σχήμα (4.4).



Σχήμα 4.4: Ανάλυση σφαλμάτων ενός πειράματος

Τα σφάλματα διαιρούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα συστηματικά και τα τυχαία. Τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται σε αιτίες που επενεργούν συνήθως προς μια ορισμένη κατεύθυνση. Πολύ συχνά αυτά τα σφάλματα μπορούν να μελετηθούν και να προσδιορισθούν ποσοτικά. Εάν τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται σε εξωτερικές συνθήκες (μεταβολές της θερμοκρασίας, ποιότητα της πρώτης ύλης) είναι απαραίτητο να αντισταθμιστεί αυτή η

επίδοση. Τα τυχαία σφάλματα είναι αυτά που εμφανίζονται ακανόνιστα, των οποίων οι αιτίες είναι άγνωστες και τα οποία είναι αδύνατο να εκτιμηθούν από πριν. Τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα αποτελούνται από άλλα στοιχειώδη. Από αυτά, όσα οφείλονται σε σφάλματα συσκευών, μπορούν να μειωθούν σημαντικά με έλεγχο των συσκευών πριν την παρατήρηση, μερικές φορές κατά την παρατήρηση και χωρίς αμφιβολία μετά την παρατήρηση. Εμφανίζονται και σφάλματα κατά την εκτέλεση της παρατήρησης που μπορεί να οφείλονται σε μη ομοιόμορφη θέρμανση του συστήματος, σε διαφορετικούς τρόπους θέρμανσης κ.α. Σε επαναλήψεις των μετρήσεων, τέτοια σφάλματα μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα μεγάλη διασπορά των πειραματικών σφαλμάτων.

Δεν επιτρέπεται να γίνονται αυθαίρετες διορθώσεις στις επαναλήψεις κάθε μέτρησης. Για την απαλλαγή των μετρήσεων από εσφαλμένες παρατηρήσεις χρησιμοποιείται το κριτήριο t του Student.

Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο μια ύποπτη για μεγάλη απόκλιση επανάληψη συγκρίνεται με τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση των υπόλοιπων τιμών, σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση:

$$t_{\text{exp}} = \frac{y_i - y_{\text{μέσο}}}{s_i} \quad (4.3)$$

Μία παρατήρηση απορρίπτεται, εάν η απόλυτη πειραματική τιμή t_{exp} είναι μεγαλύτερη από την τιμή του πίνακα Student t_{tab} για τον ίδιο βαθμό ελευθερίας και με στατιστική σημαντικότητα 95%. Αυτή η στατιστική σημαντικότητα είναι γενικά αποδεκτή για εργαστηριακά και βιομηχανικά χημικά πειράματα και με αυτή τη βάση γίνονται όλες οι στατιστικές εκτιμήσεις που ακολουθούν. Οι βαθμοί ελευθερίας των επαναλήψεων όπως σημειώθηκε και προηγουμένως ισούται με το πλήθος των επαναλήψεων μείον ένα.

Με τους ίδιους βαθμούς ελευθερίας εκτιμάται και η διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης σύμφωνα με τη σχέση:

$$s_y^2 = \frac{\sum_i^n (y_i - y_{\text{μέσο}})^2}{n - 1} \quad (4.4)$$

Αυτή η σχέση είναι αρκετή για τη περίπτωση της εκτίμησης του σφάλματος προσδιορισμού της παραμέτρου αριστοποίησης από ένα μόνο σημείο του χώρου των παραγόντων, όπως το κέντρο του σχεδιασμού. Στην περίπτωση όμως, που υπάρχουν επαναλήψεις και στις μετρήσεις του σχεδιασμού, περίπτωση που είναι και προτιμότερη γιατί επισημαίνει έγκαιρα μεγάλα σφάλματα, η διακύμανση πρέπει να υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$s_y^2 = \frac{\sum_i^{nm} f_i s_i^2}{\sum_i^m f_i} \quad (4.5)$$

Όπου s_i^2 είναι κάθε μία από τις διακυμάνσεις του σχεδιασμού που χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της S_y^2 και f_i οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας.

4.3.2 Έλεγχος ομοιογένειας διακυμάνσεων

Ο έλεγχος της ομοιογένειας των διακυμάνσεων γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων στατιστικών κριτηρίων. Το απλούστερο από αυτά είναι ο λόγος F (λόγος του Fisher) που έχει σχεδιασθεί για τη σύγκριση δύο διακυμάνσεων. Ο λόγος F είναι ο λόγος της μεγαλύτερης διακύμανσης προς τη μικρότερη. Η τιμή που προκύπτει συγκρίνεται με την αντίστοιχη τιμή του πίνακα των λόγων Fisher. Εάν ο λόγος F που υπολογίζεται είναι μεγαλύτερος από την τιμή που δίνεται στον πίνακα για τους αντίστοιχους βαθμούς ελευθερίας και την επιθυμητή στατιστική

σημαντικότητα, αυτό σημαίνει ότι οι διακυμάνσεις διαφέρουν σημαντικά, δηλαδή δεν είναι ομοιογενείς.

Εάν ο αριθμός των διακυμάνσεων που συγκρίνονται είναι μεγαλύτερος από δύο και μια διακύμανση είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τις άλλες μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο του Cochran. Αυτό είναι χρήσιμο σε περιπτώσεις που υπάρχει ο ίδιος αριθμός επαναλήψεων σε όλα τα σημεία. Το κριτήριο του Cochran είναι ο λόγος της μεγαλύτερης διακύμανσης προς το άθροισμα όλων των διακυμάνσεων:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_i^N s_i^2} \quad (4.6)$$

Η υπόθεση της ομοιογένειας των διακυμάνσεων επιβεβαιώνεται, όταν η πειραματική τιμή του G δεν ξεπερνά την αντίστοιχη τιμή του πίνακα.

4.3.3 Αντιμετώπιση σφαλμάτων

Για την αντιμετώπιση των τυχαίων σφαλμάτων το κριτήριο του Student βοηθάει στην απόρριψη των πιο απίθανων (εσφαλμένων) τιμών. Αυτό σε συνδυασμό με την εκτέλεση νέων επαναλήψεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των τυχαίων σφαλμάτων.

Για τη μείωση της επίδρασης των συστηματικών σφαλμάτων που οφείλονται σε εξωτερικές συνθήκες, συνίσταται η τυχαία σειρά εκτέλεσης των μετρήσεων της μήτρας σχεδιασμού.

Η αντιμετώπιση λοιπόν των σφαλμάτων προσδιορισμού της παραμέτρου αριστοποίησης γίνεται κατά το σχήμα(4.3):

Σφάλματα	Αντιμετώπιση
Τυχαία →	Επαναλήψεις μετρήσεων
Συστηματικά	Τυχαιοποίηση μετρήσεων

Πίνακας 4.3: Αντιμετώπιση σφαλμάτων

4.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

4.4.1 Προϋποθέσεις

Οι προϋποθέσεις για να γίνει η επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι οι ακόλουθες:

α) Η παράμετρος αριστοποίησης είναι μια τυχαία ποσότητα που υπακούει στο νόμο της κανονικής κατανομής.

β) Η διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης δεν εξαρτάται από την τιμή της (υπάρχει ομοιογένεια διακυμάνσεων).

γ) Οι τιμές των παραγόντων δεν είναι τυχαίες ποσότητες, δηλαδή η τοποθέτηση και σταθεροποίηση κάθε παράγοντα στο προκαθορισμένο επίπεδο είναι πιο ακριβείς από το σφάλμα αναπαραγωγής.

4.4.2 Υπολογισμός συντελεστών συνάρτησης απόκρισης

Για τον υπολογισμό των συντελεστών μιας συνάρτησης απόκρισης χρησιμοποιείται ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis). Εξετάζεται πρώτα η απλή περίπτωση ενός γραμμικού μοντέλου με ένα παράγοντα :

$$y = b_0 + b_1 x_1$$

Στόχος εδώ είναι ο προσδιορισμός των αγνώστων συντελεστών b_0 και b_1 μετά την εκτέλεση ενός στατιστικού πειράματος και με τη χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων του.

Εάν όλα τα πειραματικά σημεία βρισκόντουσαν πάνω στην ευθεία που εκφράζεται με την παραπάνω εξίσωση, τότε θα ίσχυε η ακόλουθη εξίσωση για κάθε ένα από αυτά:

$$y_i - b_0 - b_1 x_{1i} = 0$$

όπου, $i=1,2,\dots,N$ ο αριθμός κάθε μέτρησης. Σε αυτή την περίπτωση δεν θα υπήρχε πρόβλημα. Στην πράξη όμως αυτή η εξίσωση δεν ισχύει αλλά παίρνει τη μορφή:

$$y_i - b_0 - b_1 x_{1i} = \xi_i$$

όπου ξ_i είναι η διαφορά μεταξύ πειραματικής, y_i , και υπολογισμένης με την αρχική εξίσωση τιμής του, y_i^* .

$$\xi_i = y_i - y_i^*$$

Η ποσότητα ξ αναφέρεται συχνά σαν υπόλοιπο.

Για ελαχιστοποίηση των αποκλίσεων (υπολοίπων) η πιο διαδεδομένη, ευρείας εφαρμογής μέθοδος είναι αυτή των ελάχιστων τετραγώνων, όπως αναπτύχθηκε πριν από περισσότερα από 150 χρόνια από τους A. Legendre και K. Gauss, και αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται στη συνέχεια. Σύμφωνα με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση των τετραγώνων των υπολοίπων, δηλαδή:

$$\sum_{i=1}^N \xi_i^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i})^2 = \min$$

Το ελάχιστο μιας συνάρτησης, εάν υπάρχει, βρίσκεται με το σύγχρονο μηδενισμό των μερικών παραγώγων ως προς κάθε άγνωστο. Στη παρούσα περίπτωση:

$$\frac{\partial(\xi_i^2)}{\partial b_0} = \frac{\partial(\xi_i^2)}{\partial b_1} = 0$$

Από αυτές τις εξισώσεις προκύπτουν:

$$\begin{aligned} -2 \sum_{i=1}^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i}) &= 0 \\ -2 \sum_{i=1}^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i}) x_{1i} &= 0 \end{aligned}$$

Η ιδιότητα της συμμετρίας της μήτρας σχεδιασμού δίνει όμως:

$$\sum_{i=1}^N x_{1i} = 0$$

Οπότε οι προηγούμενες εξισώσεις γίνονται:

$$b_0 = \frac{\sum_i^N y_i}{N} \quad (4.7)$$

$$b_1 = \frac{\sum_i^N y_i x_{1i}}{\sum_i^N x_{1i}^2} \quad (4.8)$$

Ο προσδιορισμός των συντελεστών μιας γραμμικής συνάρτησης απόκρισης με k παράγοντες:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k$$

Γίνεται με όμοιο τρόπο με την εφαρμογή πολλαπλής παλινδρόμησης.

Επομένως ακολουθώντας πάλι την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση των τετραγώνων των υπολοίπων:

$$\sum_i^N \xi_i^2 = \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i} - \dots - b_k x_{ki})^2 = \min$$

Παίρνοντας k+1 μερικές παραγώγους ως προς τους αγνώστους $b_0, b_1, b_2, \dots, b_k$, εξισώνοντάς τις με μηδέν και ανακατατάσσοντας, προκύπτουν οι k+1 εξισώσεις πολλαπλής παλινδρόμησης από τις οποίες τελικά προκύπτει:

$$b_0 = \frac{\sum_i^N y_i}{N} \quad (4.7)$$

$$b_j = \frac{\sum_i^N y_i x_{ji}}{\sum_i^N x_{ji}^2} \quad (4.9)$$

Όπου $j=1,2,\dots,k$ ο αριθμός του παράγοντα. Στο σχεδιασμό πρώτης τάξης ισχύει επίσης η ιδιότητα της κανονικότητας της μήτρας σχεδιασμού, οπότε η εξίσωση (4.9) μετασχηματίζεται σε:

$$b_j = \frac{\sum_i^N y_i x_{ji}}{N} \quad (4.9)$$

Οι συντελεστές των αλληλεπιδράσεων υπολογίζονται όμοια από τη σχέση:

$$b_{uj} = \frac{\sum_i^N y_i x_{ui} x_{ji}}{N} \quad (4.10)$$

Όπου $u, j=1,2,\dots$, είναι οι αριθμοί των παραγόντων ($u \neq j$).

4.4.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών

Για τον έλεγχο σημαντικότητας των συντελεστών του μαθηματικού μοντέλου, υπολογίζονται πρώτα οι διακυμάνσεις των συντελεστών από τη σχέση:

$$s_{bj}^2 = \frac{s_y^2}{\sum_i^N x_{ji}^2} = \frac{s_y^2}{N} \quad (4.11)$$

Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι σε μοντέλα πρώτης τάξης οι διακυμάνσεις όλων των συντελεστών είναι ίσες μεταξύ τους. Το διάστημα εμπιστοσύνης με το οποίο θα συγκριθούν οι συντελεστές ώστε να ελεγχθεί η σημαντικότητα τους υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\Delta b_j = \pm t \cdot s_{bj} = \frac{t \cdot s_y}{\sqrt{N}} \quad (4.12)$$

Όπου t είναι η τιμή του πίνακα Student με στατιστική σημαντικότητα 95% και για τους βαθμούς ελευθερίας υπολογισμού της s_y . Ένας συντελεστής είναι σημαντικός, εάν η απόλυτη τιμή του είναι μεγαλύτερη από το διάστημα εμπιστοσύνης του

4.4.4 Έλεγχος επάρκειας μαθηματικού μοντέλου

Το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών των μεσών πειραματικών τιμών της παραμέτρου αριστοποίησης ($y_{i, μέσο}$) από τις αντίστοιχες υπολογισμένες τιμές με βάση το μαθηματικό μοντέλο που κατασκευάστηκε (y^*), δίνει το υπόλοιπο άθροισμα των τετραγώνων. Ο λόγος του υπολοίπου του αθροίσματος τετραγώνων με τους βαθμούς ελευθερίας ενός πειράματος δίνει τη διακύμανση υπολοίπων, ή διακύμανση επάρκειας (s_{ad}^2):

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_i^N n_i (y_{i, μέσο} - y^*)^2}{f} \quad (4.13)$$

Όπου: n_i = ο αριθμός επαναλήψεων στην i -στη σειρά της μήτρας σχεδιασμού πειραμάτων

F = βαθμοί ελευθερίας του σχεδιασμού

Για τον έλεγχο της επάρκειας ενός γραμμικού μαθηματικού μοντέλου χρησιμοποιείται το γνωστό κριτήριο του Fisher, όπου ο λόγος F στην περίπτωση αυτή είναι:

$$F = \frac{s_{ad}^2}{s_y^2} \quad (4.14)$$

Κεφάλαιο 5 | Πειραματικό μέρος

Στα πλαίσια της παρούσας εργασία πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις που έλαβαν χώρα στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στη παρούσα εργασία είναι άλμη που προέρχεται από μια μονάδα αφαλάτωσης αντίστροφης ώσμωσης που βρίσκεται νότια της Αθήνας. Το δείγμα μεταφέρεται στις εγκαταστάσεις του Ε.Μ.Π και αποθηκεύεται σε δροσερό και σκιερό σημείο απ' όπου λαμβάνεται η εκάστοτε προς επεξεργασία ποσότητα. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα παρουσιαστεί λεπτομερώς 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.

5.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας πειραματικής διαδικασίας είναι η επίδειξη ανάκτησης KCl από άλμη αφαλάτωσης θαλασσινού νερού και ερευνάται ο τρόπος όπου αυτή η ένωση μπορεί να διαχωριστεί από το NaCl που βρίσκεται σε αφθονία στην άλμη. Για να επιτευχθεί αυτό αναπτύσσονται τεχνικές ανάκτησης Μαγνησίου, Ασβεστίου από άλμες αφαλάτωσης, στοιχεία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μετέπειτα σε εδαφοβελτιωτικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα ερευνάται ο πιο αποδοτικός τρόπος σταδιακής ανάκτησης του εκάστοτε στοιχείου τόσο ώστε να υπάρχει η μέγιστη απομάκρυνση από την άλμη αλλά και να προκύπτει επαρκής ποσότητα ανακτημένου καθαρού στερεού αλατος. Για τη πιο εύληπτη απόδοση της διαδικασίας πραγματοποιήθηκε παραγοντικός πειραματικός σχεδιασμός για τη φάση απομάκρυνσης του Μαγνησίου και έπειτα εκ νέου για την απομάκρυνση του Ασβεστίου. Τέλος για την ανάκτηση του KCl ακολουθήθηκε μια μέθοδος επίπλευσης ώστε να επιτευχθεί επιτυχής διαχωρισμός του από το NaCl.

5.2 Πειραματικό πρωτόκολλο

Πριν από την έναρξη κάθε πειραματικής διαδικασίας ανάκτησης αλάτων από την άλμη αφαλάτωσης πραγματοποιούνται τα εξής βήματα:

1. Το αρχικό δείγμα άλμης διηθείται ώστε να απομακρυνθούν πιθανοί ρύποι.
2. Καθαρίζεται σχολαστικά ο εξοπλισμός που θα χρησιμοποιηθεί ώστε να μην υπάρχουν άλατα και ρύποι που θα επηρεάσουν σημαντικά τα τελικά αποτελέσματα. Όσον αφορά τον εξοπλισμό πρόκειται για δοχεία ζέσεως, falcons, ογκομετρικούς κυλίνδρους, δοχεία διήθησης, πορσελάνινες κάψες.
3. Ετοιμάζονται τα διαλύματα που θα αντιδράσουν με την άλμη σε κάθε στάδιο, οι διαλύτες και τα οξέα ώστε να καθιζάνει το επιθυμητό προϊόν. Συγκεκριμένα ετοιμάζονται καυστικό νάτριο (NaOH) 2M, διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέως HNO₃ και διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl) 2M.
4. Μετράται το pH του αρχικού δείγματος άλμης.

Με το πέρας κάθε πειράματος σειρά έχουν τα εξής βήματα:

1. Τα άλατα που ανακτώνται σε μορφή γαλακτώματος αφήνονται στο φούρνο στους 105° C και έπειτα θρυμματίζεται χρησιμοποιώντας ένα γουδί.
2. Ζυγίζονται οι κάψες όπου θα τοποθετηθούν τα άλατα ώστε να σημειωθεί το ολικό βάρος των στερεών.
3. Συλλέγονται τα διηθητικά φίλτρα με τα άλατα και αφήνονται αντίστοιχα στους 105° C για ξήρανση και για να γίνει ανάλυση τους στη πορεία.
4. Μετράται το pH της άλμης έπειτα από τις εκάστοτε αντιδράσεις.
5. Λαμβάνεται δείγμα από το υγρό υπόλειμμα άλμης σε κάθε φάση, το οποίο αραιώνεται και έπειτα αναλύεται με τη μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης AAS.
6. Τα άλατα που ανακτήθηκαν ζυγίζονται και οδηγούνται σε ανάλυση XRD.

5.3 Αναλυτικές μέθοδοι και τεχνικές

Για τις ανάγκες της παρούσας εργαστηριακής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν ορισμένες μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω. Αναφορικά, χρησιμοποιήθηκε το φωτόμετρο και η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των ιόντων που περιέχονται στην άλμη, ενώ πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD) για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των στερεών προϊόντων.

5.3.1 Το φωτόμετρο

Το φωτόμετρο αποτελεί το πιο διαδεδομένο όργανο των βιοχημικών εργαστηρίων. Χρησιμοποιείται για την μέτρηση της συγκέντρωσης ουσιών μέσα σε ένα υγρό διάλυμα. Αυτό επιτυγχάνεται καθώς το όργανο αξιοποιεί μία από τις βασικές ιδιότητες του φωτός. Αυτή είναι η απορρόφηση τμήματος του φωτός όταν αυτό διέρχεται μέσα από ένα διάλυμα.



Εικόνα 8: Φωτόμετρο βιοχημικών εργαστηρίων

Για τη παρούσα ανάλυση, το φωτόμετρο χρησιμοποιήθηκε ώστε να προσδιορισθεί η συγκέντρωση των κύριων ανιόντων που περιέχονται στην άλμη που είναι τα Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ,

PO₄³⁻. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση κάθε ανιόντος ξεχωριστά, παρουσιάζεται παρακάτω.

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 για το σχηματισμό κόκκινου θειοκυανιούχου σιδήρου 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 αναμιγνύουμε.
3. Προστίθεται 0.5 mL αντιδραστηρίου Cl-2 και αναμιγνύουμε.
4. Αναμένεται 1 λεπτό και φωτομετρείται στην κυψελίδα των 10 mm

Για τη μέτρηση στην περιοχή 10 – 250 mg/L Cl⁻

Σε ένα φιαλίδιο ανάπτυξης χρώματος:

1. Μεταγγίζονται τα 1 mL του προετοιμαζόμενου δείγματος.
2. Προστίθενται 2.5 mL αντιδραστηρίου Cl-1 και αναμιγνύουμε.
3. Προστίθεται 0.5 mL αντιδραστηρίου Cl-2 και αναμιγνύουμε.
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 μετρείται στο φωτόμετρο (θολοσιμετρική μέθοδος).

Διαδικασία

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

Ακολουθούνται τα πιο κάτω βήματα:

1. Στα έτοιμα φιαλίδια ανάπτυξης χρώματος προστίθενται 5 mL διηθημένου δείγματος που είναι αραιωμένο κατάλληλα.
2. Προστίθεται ένα κουταλάκι αντιδραστήριου SO4-1K και αναμειγνύεται το διάλυμα
3. χρόνος αναμονής, για την μέτρηση αμέσως μετά την προσθήκη του αντιδραστήριου SO4-1K πρέπει να είναι ακριβώς 2 λεπτά.

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 οποίο προσδιορίζεται φωτομετρικά.

Διαδικασία

Η ανάλυση πραγματοποιείται αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Πρώτα ελέγχεται η τιμή των χλωριόντων και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (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 αντιδραστήριου NO₃⁻¹
2. Προστίθεται 1.0 ml κατάλληλα αραιωμένου δείγματος, χωρίς να αναμειγνύεται.
3. Προστίθεται 1.5 ml αντιδραστήριου NO₃⁻², χωρίς να αναμειγνύεται. Αναμονή 15 λεπτά.
4. Στη συνέχεια προστίθενται δύο δόσεις από το αντιδραστήριο NO₃⁻³, τοποθετείται πώμα και αναμειγνύεται. 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 για 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 PO_4^{2-} , τοποθετείται πώμα και γίνεται ανάμιξη. Αναμονή 5 λεπτά.

4. Γεμίζουμε την κυψελίδα μέτρησης με το υγρό και γίνεται μέτρηση στο φωτόμετρο NOVA 60.

5.3.2 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 προχοϊδας και διαλύματος H_2SO_4 0.05M (0.1 N) . Η τιτλοδότηση τερματίζεται όταν το pH κυμαίνεται από 4.3 έως 4.7, καταγράφοντας τον όγκο 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^-

5.3.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Για τον προσδιορισμό των κύριων κατιόντων στα δείγματα άλμης χρησιμοποιείται το Φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS). Η διαδικασία αυτή βασίζεται στη μέτρηση της ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος που απορροφούν οι ατμοποιημένες μορφές μετάλλων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Στη παρούσα πειραματική διαδικασία μετρήθηκαν τα ιόντα των μετάλλων Καλίου, Νατρίου, Μαγνησίου και Ασβεστίου.

Η ατομική απορρόφηση βασίζεται στη μέτρηση της ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος που απορροφούν οι ατμοποιημένες 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 ατμοποίηση, 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.

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

Πίνακας 5.1: Καθορισμένες ποσότητες μετάλλων για παρασκευή προτύπου διαλύματος

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

Ανάλυση FAAS

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

$C_{\text{μεταλ.}} = CAAS \cdot \text{Χαραίωσης}$, όπου

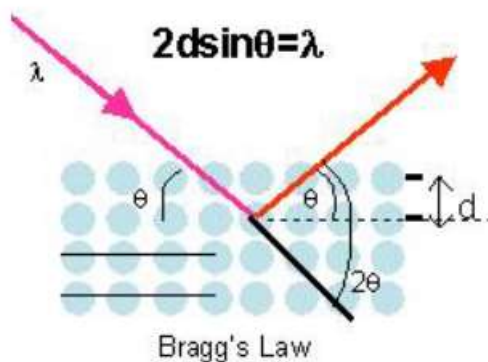
C = συγκέντρωση μετάλλου στο δείγμα (σε ppm)

CAAS = συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα αραιώσης (σε ppm)

X = συντελεστής αραιώσης

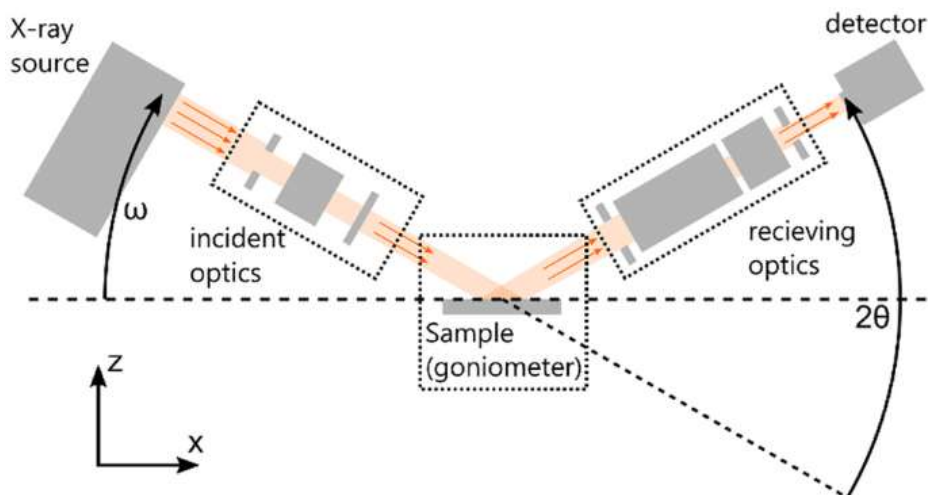
5.3.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD)

Για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των στερεών προϊόντων που προέκυψαν από τις πειραματικές διαδικασίες, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάλυσης κρυσταλλικών φάσεων με περιθλασιομετρία ακτινών-X (X-RAY Diffraction, XRD). Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την αναγνώριση της φάσης μιας κρυσταλλικής δομής. Η μέθοδος στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X γνωστού μήκους κύματος (λ) πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των εξεταζόμενων δειγμάτων και στην συνέχεια στον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος (Εικ. 17), που είναι μοναδικά για κάθε ένα προσδιοριζόμενο ορυκτό.



Εικόνα 5.2: Τύπος του Bragg $n\lambda = 2d\eta\theta$, όπου $n=1,2,3\dots$ n τάξη περίθλασης

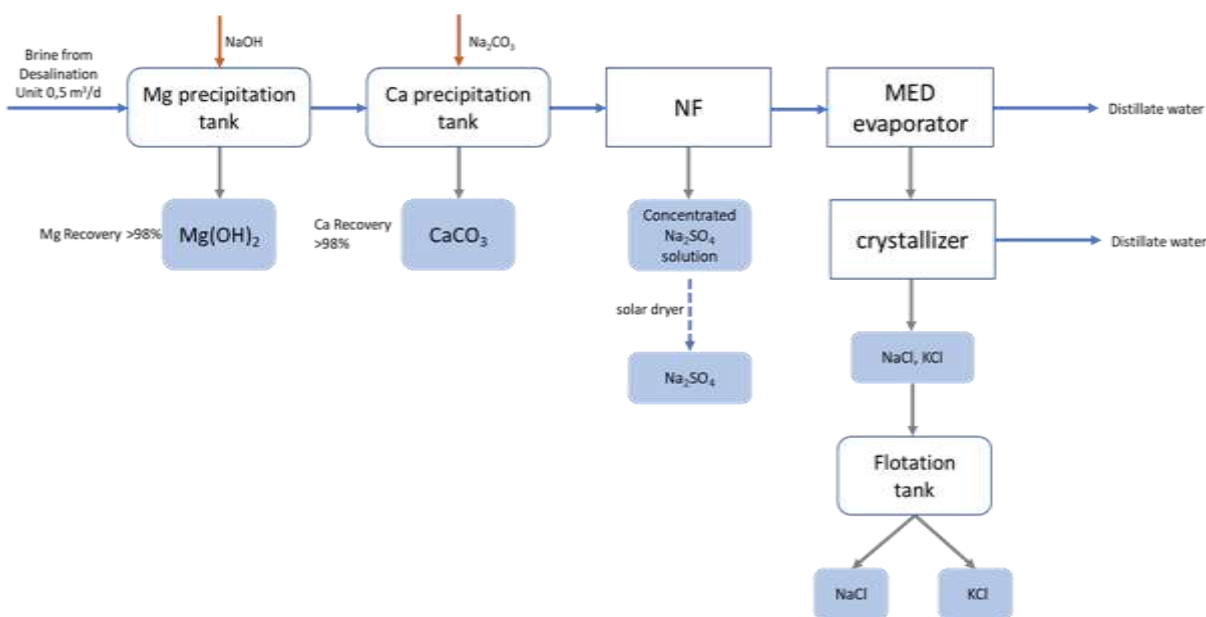
Όσον αφορά τη συγκεκριμένη διαδικασία, το προς ανάλυση υλικό αλέθεται σε πολύ λεπτή μορφή, ομογενοποιείται και προσδιορίζεται η σύνθεση του. Έπειτα εισέρχεται σε ειδικούς υποδοχείς. Ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που προκύπτουν από το ακτινοδιάγραμμα (στάδιο αποτίμησης), πραγματοποιείται με αναζήτηση σε έντυπους καταλόγους/καρτέλες που υπάρχουν για κάθε πρότυπο ορυκτό ή μέσω σύγχρονων λογισμικών (software, π.χ. EVA), που ανατρέχουν σε ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων (π.χ. PDF-4 του International Centre for Diffraction Data). Σχετικά με τη λειτουργία της μεθόδου, 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 ακτινών που διασκορπίζονται σε διαφορετικές γωνίες υλικού σχεδιάζονται για να εμφανίσουν ένα σχέδιο περίθλασης. Η ένταση της περιθλώμενης 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.



Εικόνα 9: Απεικόνιση λειτουργίας XRD (Harrington,2021)

5.4 Πειραματική διαδικασία

Η παρούσα πειραματική διαδικασία αφορά την ανάκτηση των επιθυμητών αλάτων και πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια. Πρώτο βήμα ήταν ο χαρακτηρισμός της άλμης ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωση των κύριων ανιόντων και κατιόντων που εμπεριέχονται σε αυτή. Αμέσως μετά σειρά είχε η απομάκρυνση του υδροξειδίου του μαγνησίου από τη προς μελέτη άλμη. Συνεχίζοντας πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες διαδικασίες για τη καταβύθιση του ανθρακικού ασβεστίου. Έπειτα τα δείγματα αφέθηκαν σε φούρνο για συμπύκνωση μέχρι ξηρού και προέκυψε ένα μικτό άλας πλούσιο σε χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο κάλιο. Το άλας αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία της επίπλευσης όπου προστέθηκε σε κορεσμένο μείγμα NaCl και KCl που παρασκευάστηκε εργαστηριακά. Η κρυσταλλική δομή των αλάτων σε κάθε πειραματικό στάδιο επιβεβαιώνεται μέσω ανάλυσης XRD. Παρακάτω παρατίθεται αναλυτική περιγραφή κάθε πειραματικού σταδίου καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

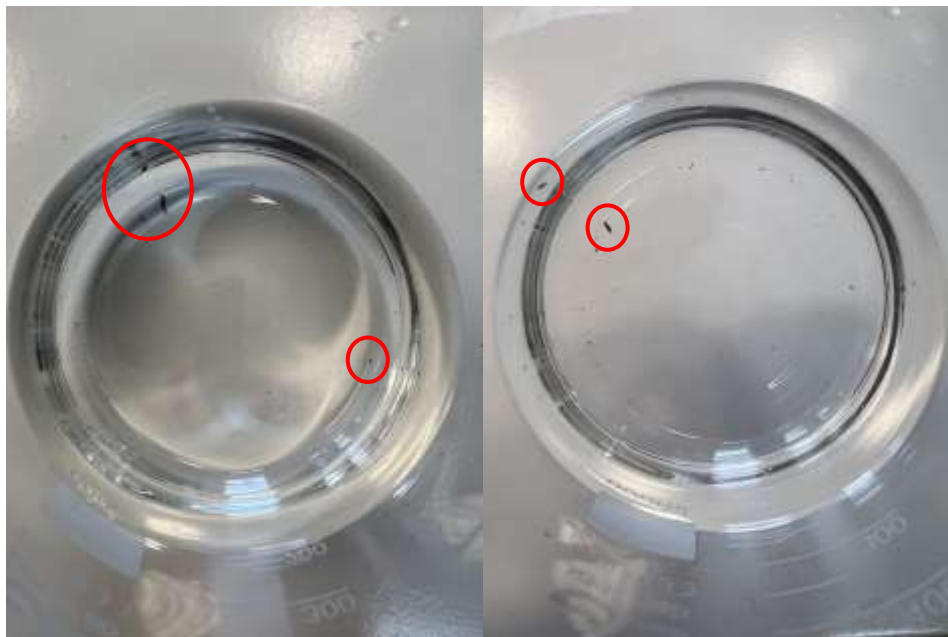


Γράφημα 5.1: Διάγραμμα ροής διεργασίας ανάκτησης αλάτων από άλμες αφαλάτωσης

Στην αρχή λαμβάνεται μια επιθυμητή ποσότητα άλμης σε δοχείο ζέσεως η οποία υποβάλλεται σε διήθηση ώστε να συγκρατηθούν πιθανές ακαθαρσίες.



Εικόνα 5.4: Άλμη αφαλάτωσης

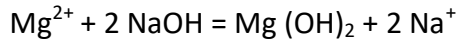


Εικόνα 10: Ακαθαρσίες στην άλμη

Στη συνέχεια πραγματοποιείται χαρακτηρισμός της άλμης ώστε να προσδιορισθεί η σύνθεση της και να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης για τη μετέπειτα απομάκρυνση των αλάτων.

5.4.1 Απομάκρυνση Mg

Για τη διαδικασία απομάκρυνσης του Υδροξειδίου του Μαγνησίου από την άλμη λήφθηκαν 200 ml δείγματος όπου προστέθηκε ποσότητα Καυστικού Νατρίου (NaOH) υπό μαγνητική ανάδευση σε συγκεκριμένο χρόνο ώστε να καταβυθιστεί το Mg(OH)₂. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε για 12 δείγματα υπό διαφορετικές συνθήκες (ποσότητα NaOH και χρόνος ανάδευσης). Η αντίδραση στην οποία βασίστηκαν τα πειράματα είναι η παρακάτω:



Στη συνέχεια το δείγμα θα χωριστεί σε falcons των 50ml και θα υποστεί φυγοκέντριση (10 min, 3500 rpm) ώστε να γίνει καλύτερος διαχωρισμός του υπολειπόμενου υγρού από το στερεό.

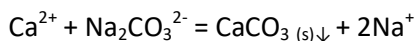
Το υγρό θα περάσει από διήθηση ώστε να συγκρατηθούν πιθανά αιωρούμενα στερεά και θα αναλυθεί με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης αφού τα δείγματα αραιωθούν με διάλυμα νιτρικού οξέος 1,5%. Με τον τρόπο αυτό θα μετρηθεί η τελική συγκέντρωση σε μαγνήσιο και θα υπολογισθεί το ποσοστό απομάκρυνσης του. Όσον αφορά το στερεό άλας που ανακτήθηκε, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και ακολουθεί φυγοκέντριση του. Έπειτα τοποθετείται σε κάψες και αφήνεται στους 105° C έως ότου ξυραθεί εντελώς. Τέλος ζυγίζεται, θρυμματίζεται με γουδί και ακολουθεί η ανάλυση XRD προκειμένου να εκτιμηθεί η κρυσταλλική του δομή.



Εικόνα 11: Στερεό $\text{Mg}(\text{OH})_2$ σε μορφή σκόνης

5.4.2 Απομάκρυνση Ca

Στο στάδιο αυτό χρησιμοποιείται ως αρχικό δείγμα, το υγρό υπόλειμμα από τη παραπάνω διαδικασία όπου απομακρύνθηκε το Υδροξείδιο του Μαγνησίου. Στόχος στη παρούσα φάση είναι η καθίζηση του άλατος του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) η οποία πραγματοποιήθηκε από την αντίδραση της άλμης με ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) με βάση τη παρακάτω αντίδραση:



Σε αυτό το πειραματικό στάδιο προστέθηκε στο αρχικό δείγμα άλμης ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου και έγινε μαγνητική ανάδευση του μείγματος για συγκεκριμένο χρόνο. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 12 δείγματα υπό διαφορετικές συνθήκες. Ως αποτέλεσμα ήταν η καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου και περνώντας το μείγμα από διήθηση συγκρατήθηκε το άλας στο διηθητικό φίλτρο. Έπειτα αφέθηκε στους 105°C ώστε να ξηραθεί και να αναλυθεί με τη μέθοδο XRD. Αντίστοιχα και σε αυτό το στάδιο λαμβάνονται από το υγρό υπόλειμμα δείγματα και γίνονται αραιώσεις με διάλυμα νιτρικού οξέως 1,5% ώστε να γίνει μέτρηση της συγκέντρωσης των Ca^{2+} και να υπολογιστεί η απομάκρυνση του.



Εικόνα 12: Στερεό CaCO_3 σε μορφή σκόνης

Το υγρό υπόλειμμα από το προηγούμενο στάδιο συλλέγεται και οδηγείται για μέτρηση του pH και εξουδετέρωση με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) 2M. Με αυτό τον τρόπο το pH μεταβάλλεται από ≈ 10 σε ≈ 7 ώστε να εξουδετερωθούν τα Διττανθρακικά. Έπειτα το δείγμα αφέθηκε στους 105°C ώστε να συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Το άλας που κρυσταλλώνεται, συλλέγεται, μετατρέπεται σε μικρότερους κόκκους με ένα γουδί και χρησιμοποιείται στη διαδικασία ανάκτησης του KCl. Παράλληλα μικρή ποσότητα αυτού οδηγείται σε ανάλυση XRD που φανερώνει ότι η σύνθεση του αποτελείται από NaCl σε πλειονότητα και σε σχετικά μικρές ποσότητες KCl.

5.4.3 Ανάκτηση Καλίου

Τα άλατα που προέκυψαν από τη προηγούμενη διεργασία υπόκεινται στη διαδικασία της επίπλευσης με σκοπό την ανάκτηση του Καλίου. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου και χλωριούχου νατρίου διαλύοντας 217g KCl και 359g NaCl σε 1 λίτρο

απιονισμένο νερό. Με αυτό τον τρόπο τα άλατα αναμειγνύονται με το κορεσμένο δείγμα χωρίς να διαλύονται και υπάρχει σαφής διαχωρισμός τους από το υγρό στοιχείο. Στη συνέχεια προστίθεται μια τασιενεργή ουσία (λαουρυλοθειικό νάτριο) και γίνεται ανάδευση για περίπου 10' μέχρι να διαλυθεί. Έπειτα εισάγεται αέρας μέσω συσκευής εμφύσησης ώστε να δημιουργηθούν φυσαλίδες λόγω του τασιενεργού και να μεταφέρουν στην επιφάνεια του υγρού, το χλωριούχο κάλιο. Αυτό συμβαίνει λόγω της υδρόφοβης φύσης του χλωριούχου καλίου που το κάνει να προσκολλάται στις φυσαλίδες αέρα και να μεταφέρεται στην επιφάνεια, σχηματίζοντας έτσι έναν αφρό που μπορεί να αφαιρεθεί, ενώ τα υδρόφιλα υλικά παραμένουν στην υγρή φάση.



Εικόνα 13: Μέθοδος επίπλευσης

Έτσι στη συνέχεια, με κατάλληλο σκεύος συλλέγεται από την επιφάνεια ο αφρός που έχει δημιουργηθεί όπου και περιέχεται το χλωριούχο κάλιο και οδηγείται σε διήθηση. Προκειμένου να απομακρυνθεί η σαπουνάδα και να παραμείνει στο διηθητικό χαρτί μόνο το άλας που ανακτήθηκε, θα χρησιμοποιηθεί μεθανόλη για να «ξεπλύνει» το προϊόν που βρίσκεται στο διηθητικό φίλτρο. 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 στεγνοί πλέον κρύσταλλοι οδηγούνται σε ανάλυση XRD ώστε να επιβεβαιωθεί η κρυσταλλική δομή του άλατος με τη παρουσία KCl.

Κεφάλαιο 6 | Πειραματικά αποτελέσματα

Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων επιχειρείται η απομάκρυνση $Mg(OH)_2$ και $CaCO_3$ από τα δείγματα άλμης. Πριν και μετά από κάθε στάδιο αναλύεται η συγκέντρωση των δειγμάτων σε K, Ca και Mg με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης ώστε να εντοπιστούν τα ποσοστά απομάκρυνσης των αλάτων. Παράλληλα από κάθε δείγμα λαμβάνεται το στερεό υπόλειμμα το οποίο ξηραίνεται και αναλύεται η κρυσταλλική του δομή με τη μέθοδο XRD. Έπειτα από 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 το οποίο πρέπει να διαχωριστεί.

6.1 Χαρακτηρισμός δείγματος

Η άλμη (brine) που χρησιμοποιήθηκε για τα εργαστηριακά πειράματα της παρούσας εργασίας αναλύθηκε με βάση τα φυσικοχημικά της χαρακτηριστικά με τη χρήση φωτόμετρου και με τη μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης AAS. 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 Κάλιο (K^+), Νάτριο (Na^+), Ασβέστιο (Ca^{2+}) και Μαγνήσιο (Mg^{2+}). Επίσης, με εξουδετέρωση μέχρι τη τιμή $pH=4.4$ μετρήθηκαν τα διττανθρακικά ιόντα (HCO_3^-). Η σύσταση της όπως προέκυψε από τις μετρήσεις παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Ιόντα	Μονάδα μέτρησης
K^+	813 mg/L
Na	19674 mg/L
Ca^{2+}	1552 mg/L
Mg^{2+}	2736 mg/L
Cl^-	35400 mg/L
SO_4^{2-}	3820 mg/L
HCO_3^-	238 mg/L
PO_4^{3-}	0.08 mg/L
NO_3^-	<0.01 mg/L
TDS	6.85 g/100ml
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	64.2 mS/cm ²
pH	7.77

Πίνακας 6.1: Φυσικά χαρακτηριστικά άλμης αφαλάτωσης

Σημειώνεται πως υπάρχουν διαφοροποιήσεις ανάλογα τη 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.

6.2 Παραγοντικός σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών

Στο παρόν πείραμα η απομάκρυνση αλάτων μαγνησίου και ασβεστίου από άλμη αφαλάτωσης σχεδιάζεται παραγοντικά με στόχο τα βέλτιστα αποτελέσματα. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η επίδραση κάποιων σημαντικών παραμέτρων στην απόδοση του πειράματος (παραμέτρος αριστοποίησης) και εξετάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Στη παρούσα φάση υπάρχουν δύο στάδια απομάκρυνσης για το κάθε άλας συνεπώς θα υπάρχουν και δύο ξεχωριστοί παραγοντικοί σχεδιασμοί. Στον πρώτο, στόχος είναι η μέγιστη απομάκρυνση μαγνησίου με τη ταυτόχρονη ελάχιστη δυνατή απομάκρυνση του ασβεστίου. Για το συγκεκριμένο πείραμα οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση ανάκτησης αλάτων είναι η ποσότητα του καυστικού νατρίου που αντιδρά με την άλμη καθώς και ο χρόνος ανάδευσης του μείγματος. Το δεύτερο στάδιο αποσκοπεί στη πλήρη απομάκρυνση του υπολειπόμενου ασβεστίου και για να επιτευχθεί αυτό οι κύριες παράμετροι που συμβάλουν είναι η ποσότητα της ανθρακικής σόδας που αντιδρά με την άλμη που υπολείπεται από την προηγούμενη διαδικασία, καθώς και ο χρόνος ανάδευσης. Συνεπώς και για τα δύο πειράματα οι παράμετροι που τα επηρεάζουν είναι δύο και καλούνται «ρυθμιστικές παράμετροι». Γενικότερα, μέσω ενός 2^η παραγοντικού πειράματος, οι ρυθμιστικές παράμετροι συσχετίζονται με την παράμετρο αριστοποίησης μέσω ενός κατάλληλου γραμμικού μοντέλου. Η σημαντικότητα των παραμέτρων αυτών μπορεί να εκτιμηθεί και αξιολογηθεί. Στις παραπάνω περιπτώσεις η επίδραση των ρυθμιστικών παραμέτρων στη παράμετρο αριστοποίησης εκτιμήθηκε μέσω ενός 2² παραγοντικού πειράματος.

6.2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση μαγνησίου από την άλμη

Σε αυτό το στάδιο, στόχος είναι η μέγιστη απομάκρυνση μαγνησίου με τη ταυτόχρονη ελάχιστη δυνατή απομάκρυνση του ασβεστίου. Για το λόγο αυτό προέκυψε ένα παραγοντικό πείραμα 2² με τους εξής δύο παράγοντες:

- Ποσότητα καυστικού νατρίου (NaOH) 2M σε ml που προστίθεται στην άλμη προκειμένου να επιτευχθεί καθίζηση του μαγνησίου.
- Χρόνος ανάδευσης του μείγματος (μετρημένος σε λεπτά).

Η χημική αντίδραση στην οποία βασίστηκε η διαδικασία ώστε να καθιζάνει το μαγνήσιο ως στερεό από το δείγμα είναι η παρακάτω:



Ως αρχικό δείγμα λήφθηκε ποσότητα 200ml άλμης με συγκέντρωση 2,74g/L σε μαγνήσιο. Αντίστοιχα η μάζα του στη συγκεκριμένη ποσότητα φαίνεται ως $m(\text{Mg}^{2+}) = C * V = 2,74\text{g/L} * 0,2\text{L} = 0.55\text{g Mg}^{2+}$

Επίσης στα 200ml άλμης βρίσκονται: $n(\text{Mg}^{2+}) = m/M = 0.55\text{g}/24(\text{g/mol}) = 0,022\text{mol Mg}^{2+}$

Με βάση την αντίδραση (1) φαίνεται πως για να τα 0,045mol Mg²⁺ απαιτείται διπλάσια ποσότητα καυστικού Νατρίου NaOH.

Άρα $n(\text{NaOH}) = 2 * 0,022 = 0,045 \text{ mol NaOH}$

Υπολογίζουμε τον όγκο του NaOH συγκέντρωσης 2M που απαιτείται για τη καταβύθιση του Μαγνησίου που περιέχεται σε 400 ml άλμης:

$$V = n/C = 0,045 / 2 = 0,0225 \text{ L} = 22.5 \text{ ml}$$

Μέσα από μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων ορίσθηκαν τα επίπεδα των παραγόντων. Ως κέντρο επιλέχθηκε η στοιχειομετρική ποσότητα 22.5 ml NaOH που απαιτείται για να αντιδράσει με το μαγνήσιο που εμπεριέχεται στα 200ml της άλμης που χρησιμοποιείται ως αρχικό δείγμα. Ο χρόνος που αφορούσε το επίπεδο του κέντρου επιλέχθηκε να είναι τα 30'. Βέβαια για τον παραγοντικό σχεδιασμό πέραν του κέντρου είναι σημαντικό να οριστεί το χαμηλότερο και το υψηλότερο επίπεδο. Έτσι με βάση τη συμμετρία ορίσθηκαν οι άνω και κάτω ακραίες τιμές των επιπέδων. Συγκεκριμένα στο άνω επίπεδο (+1) η ποσότητα που αντιστοιχεί είναι το 110% της στοιχειομετρικής με χρόνο ανάδευσης τα 45' ενώ στο κάτω (-1), ορίσθηκε ποσότητα του 90% της στοιχειομετρικής με χρόνο τα 15'. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα δεδομένα που επιλέχθηκαν για τον παραγοντικό σχεδιασμό του πειράματος.

Παράγοντες Σχεδιασμού			Επίπεδα Σχεδιασμού		
	Μονάδα		-1	0	+1
Ποσότητα NaOH	ml	X1	20.25	22.5	24.75
Χρόνος ανάδευσης	min	X2	15	30	45

Πίνακας 6.2: Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα τους κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό για τη απομάκρυνση Mg από άλμη

Η επίδραση των 2 αυτών παραγόντων σχεδιασμού στη μεταβλητή της απόκρισης προσδιορίστηκε πραγματοποιώντας ένα παραγοντικό πείραμα 2^2 . Πραγματοποιώντας όλους τους δυνατούς συνδυασμούς μεταξύ των επιλεγμένων δύο επιπέδων όλων των παραγόντων, προέκυψαν 12 πειράματα και με βάση τα αποτελέσματα τους μετρήθηκαν οι τιμές των παραμέτρων αριστοποίησης. Για τα άνω και κάτω όρια πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές με δύο επαναλήψεις για το καθένα. Επίσης, ολοκληρώθηκαν 4 επαναλήψεις με τις συνθήκες του κέντρου για στατιστικούς λόγους. Οι συνδυασμοί παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα όπου παρουσιάζονται με τυχαία σειρά.

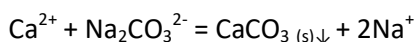
Πειράματα A/A	Ποσότητα NaOH ml	Χρόνος ανάδευσης min
1	20.25	15'
2	20.25	15'
3	24.75	45'
4	24.75	45'
5	20.25	45'
6	20.25	45'
7	24.75	15'
8	24.75	15'
9	22.5	30'
10	22.5	30'
11	22.5	30'
12	22.5	30'

Πίνακας 6.3: Πειραματικός σχεδιασμός για απομάκρυνση Mg από άλμη

6.2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός για την απομάκρυνση ασβεστίου από την άλμη

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται ανάκτηση άλατος του ανθρακικού ασβεστίου από την άλμη που προέκυψε στο προηγούμενο πείραμα όπου απομακρύνθηκε το υδροξείδιο του μαγνησίου. Κύριος στόχος είναι η απομάκρυνση της μέγιστης δυνατής ποσότητας ασβεστίου από την άλμη.

Η ποσότητα άλμης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 200ml και σε αυτή προστέθηκε ποσότητα ανθρακικού νατρίου με βάση τη παρακάτω αντίδραση:



Υπολογισμός μάζας του ασβεστίου:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 916,9\text{mg/L} * 0,2\text{L} = 183,38\text{mg} = 0,183\text{g}$$

Υπολογισμός mol ασβεστίου στο διάλυμα:

$$n = m/M = 183,38(\text{mg}) / 40 (\text{g/mol}) = 0,0045\text{mol Ca}^{2+} \text{ στο διάλυμα.}$$

Η ζητούμενη ποσότητα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) που πρέπει να προστεθεί στα 200ml άλμης είναι:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n * M = 0,0045(\text{mol}) * 106(\text{g/mol}) = 0,48\text{g Na}_2\text{CO}_3$$

Έχοντας τη στοιχειομετρική ποσότητα που απαιτείται για τη καθίζηση του άλατος του ανθρακικού ασβεστίου μπορεί να γίνει ο παραγοντικός σχεδιασμός ώστε να επιλεχθούν οι συνθήκες εκείνες που φέρουν το καλύτερο αποτέλεσμα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το συγκεκριμένο πείραμα είναι 2 και προκύπτει συνεπώς ένα παραγοντικό πείραμα 2^2 με τους εξής:

- Ποσότητα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) σε g που προστίθεται στην άλμη προκειμένου να επιτευχθεί καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου.
- Χρόνος ανάδευσης του μείγματος (μετρημένος σε λεπτά).

Μέσα από μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων ορίστηκαν τα επίπεδα των παραγόντων. Ως κέντρο επιλέχθηκε η στοιχειομετρική ποσότητα 0,48g Na_2CO_3 που απαιτείται για να αντιδράσει με το ανθρακικό ασβέστιο που εμπεριέχεται στα 200ml της άλμης. Ο χρόνος που αφορούσε το επίπεδο του κέντρου επιλέχθηκε να είναι τα 30'. Αντίστοιχα ορίστηκαν με βάση τη συμμετρία οι άνω και κάτω ακραίες τιμές των επιπέδων. Συγκεκριμένα στο άνω επίπεδο (+1) η ποσότητα που αντιστοιχεί είναι τα 0,528 γραμμάρια με χρόνο ανάδευσης τα 45' ενώ στο κάτω (-1), ορίστηκε ποσότητα 0,432 γραμμάρια με χρόνο τα 15'.

Παράγοντες Σχεδιασμού			Επίπεδα Σχεδιασμού		
	Μονάδα		-1	0	+1
Ποσότητα Na_2CO_3	g	X1	0.432	0.48	0.528
Χρόνος ανάδευσης	min	X2	15	30	45

Πίνακας 6.4: Παράγοντες και επίπεδα σχεδιασμού παραγοντικού πειράματος

Η επίδραση των 2 αυτών παραγόντων σχεδιασμού στη μεταβλητή της απόκρισης προσδιορίστηκε πραγματοποιώντας ένα παραγοντικό πείραμα 2². Πραγματοποιώντας όλους τους δυνατούς συνδυασμούς μεταξύ των επιλεγμένων δύο επιπέδων, προέκυψαν 12 πειράματα. Με τα αποτελέσματα τους μετρήθηκαν οι τιμές των μεταβλητών ή παραμέτρων απόκρισης ή αριστοποίησης. Επίσης, ολοκληρώθηκαν 4 επαναλήψεις με τις συνθήκες του κέντρου με σκοπό τον προσδιορισμό του πειραματικού σφάλματος της σειράς πειραμάτων. Οι συνδυασμοί παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα όπου παρουσιάζονται με τυχαία σειρά.

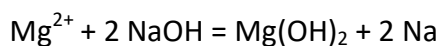
Πειράματα A/A	Ποσότητα Na ₂ CO ₃ g	Χρόνος ανάδευσης min
1	0.432	15'
2	0.432	15'
3	0.528	45'
4	0.528	45'
5	0.432	45'
6	0.432	45'
7	0.528	15'
8	0.528	15'
9	0.48	30'
10	0.48	30'
11	0.48	30'
12	0.48	30'

Πίνακας 6.5: Πειραματικός σχεδιασμός για απομάκρυνση Ca από την άλμη

6.3 Πρωτογενή αποτελέσματα

6.3.1 Απομάκρυνση Μαγνησίου από άλμη

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



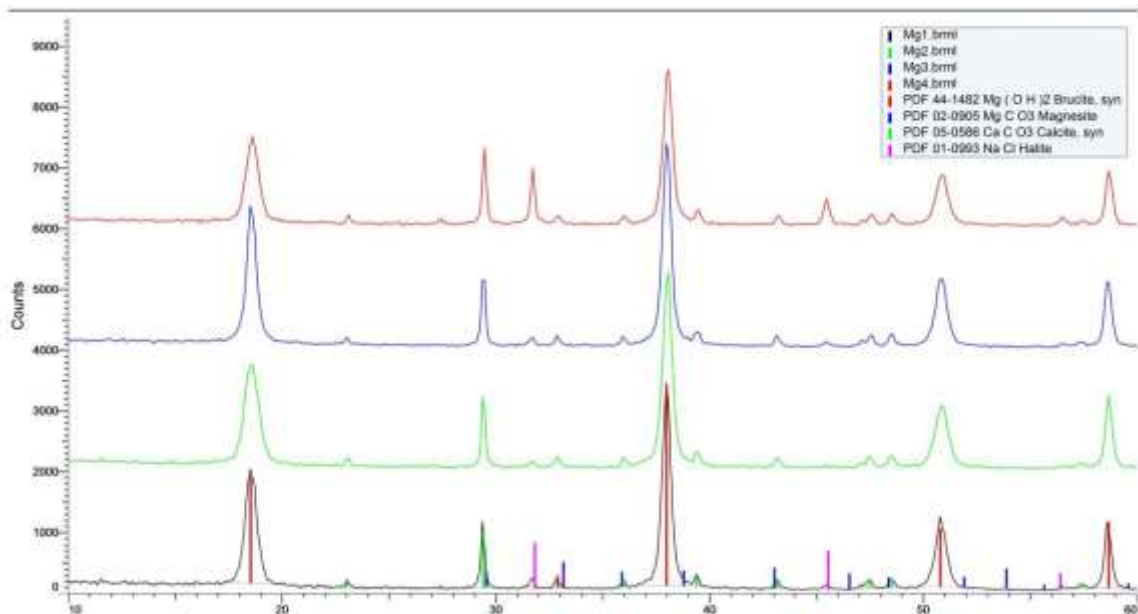
Με βάση τη συγκέντρωση 2967 mg Mg²⁺/L που μετρήθηκε, υπολογίζεται ότι σε 200 mL άλμης, η στοιχειομετρική ποσότητα 2M NaOH που απαιτείται για πλήρη αντίδραση είναι 22,5 ml. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε 12 πειράματα με διάφορες συνθήκες βάσει του παραγοντικού σχεδιασμού 2². Στη συνέχεια, γίνεται φυγοκέντριση για την απομάκρυνση του στερεού και έκπλυση του.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον παραγοντικό σχεδιασμό περιλαμβάνουν τις μετρήσεις για τα στοιχεία K, Ca, Mg που εμπεριέχονται στα 12 δείγματα που πραγματοποιήθηκε το κάθε πείραμα. Υπολογίζεται η απομάκρυνση του μαγνησίου και επίσης αναγράφεται η μάζα του στερεού Mg(OH)₂ που παράχθηκε από κάθε δείγμα, καθώς και το pH κάθε δείγματος μετά την προσθήκη NaOH. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

A/A	NaOH (ml)	Χρόνος ανάδευσης (min)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Μάζα στερεού (g)	pH
Brine	-	-	924.8	1690	2967	-	7.7
1	20.25	15	612	554	2.82	0.76	8.02
2	20.25	15	632.1	690	0.24	0.87	7.65
3	24.75	45	619.3	300	-0.18	0.9	9.6
4	24.75	45	648.9	493	1.97	1.1	9.84
5	20.25	45	701.9	865	1.87	0.6	9.89
6	20.25	45	714.4	783	9.09	1.07	9.42
7	24.75	15	690.6	520	35.25	0.97	12.21
8	24.75	15	667.5	577	-0.43	0.83	12.43
9	22.5	30	651.8	767	9.63	0.84	9.9
10	22.5	30	697.0	850	12.3	0.93	9.7
11	22.5	30	686.2	837	15.5	0.85	9.85
12	22.5	30	685.8	824	14.3	0.87	9.89
13	Μέγιστη απομάκρυνση Mg		-	-	0.0	1.276	-

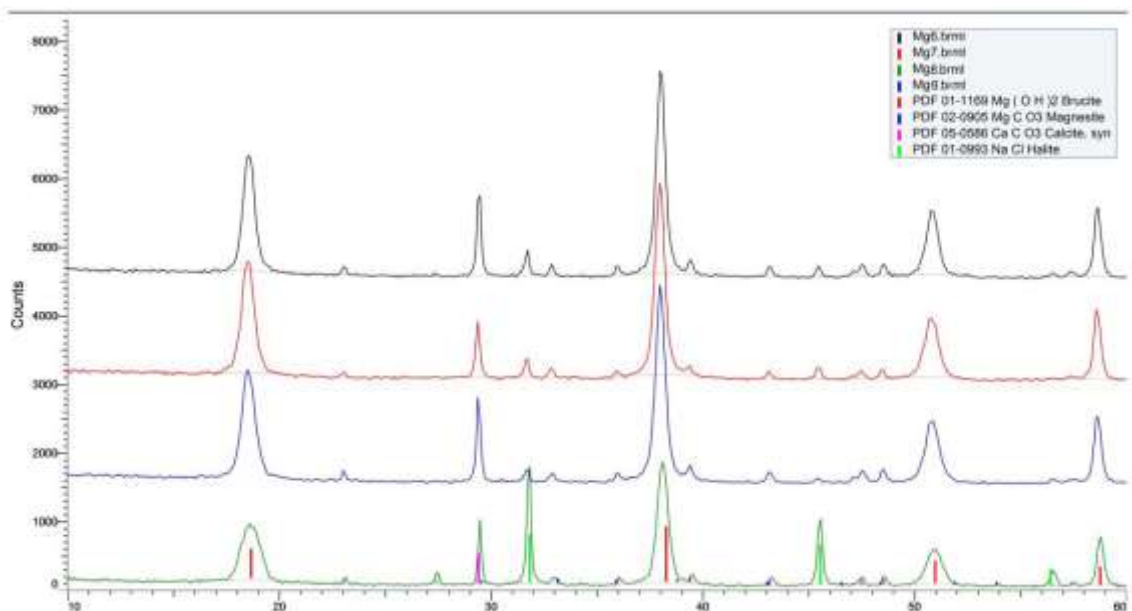
Πίνακας 3.6: Αποτελέσματα ανάλυσης AAS μετά την απομάκρυνση του Μαγνησίου από την άλμη

Όπως φαίνεται από τον πίνακα η συγκέντρωση του Mg σε όλα τα δείγματα είναι αρκετά μειωμένη σε σχέση με το αρχικό δείγμα άλμης. Παράλληλα παρατηρείται μείωση ποσότητας ασβεστίου η οποία έχει καθιζάνει ως άλας μαζί με το μαγνήσιο. Επιπλέον φαίνεται πως στις δοκιμές 1-5 και 6 παρατηρείται ικανοποιητική απομάκρυνση μαγνησίου όπου είτε η ποσότητα NaOH είτε ο χρόνος λαμβάνουν ακραίες τιμές. Στη δοκιμή 7 παρότι αποτελεί επανάληψη της δοκιμής 8 έχει παραμείνει περισσότερη ποσότητα Μαγνησίου, γεγονός που ίσως οφείλεται σε λόγους μη καθαρότητας των σκευών που χρησιμοποιήθηκαν. Όσον αφορά το στερεό άλας που συλλέχθηκε, θρυμματίστηκε με γουδί και οδηγήθηκε σε ανάλυση XRD για να εξεταστεί η κρυσταλλική του δομή. Σε αυτή τη διαδικασία υποβλήθηκαν τα άλατα που ανακτήθηκαν από κάθε μια από τις 12 διαφορετικές δοκιμές για να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη μαγνησίου και ασβεστίου.



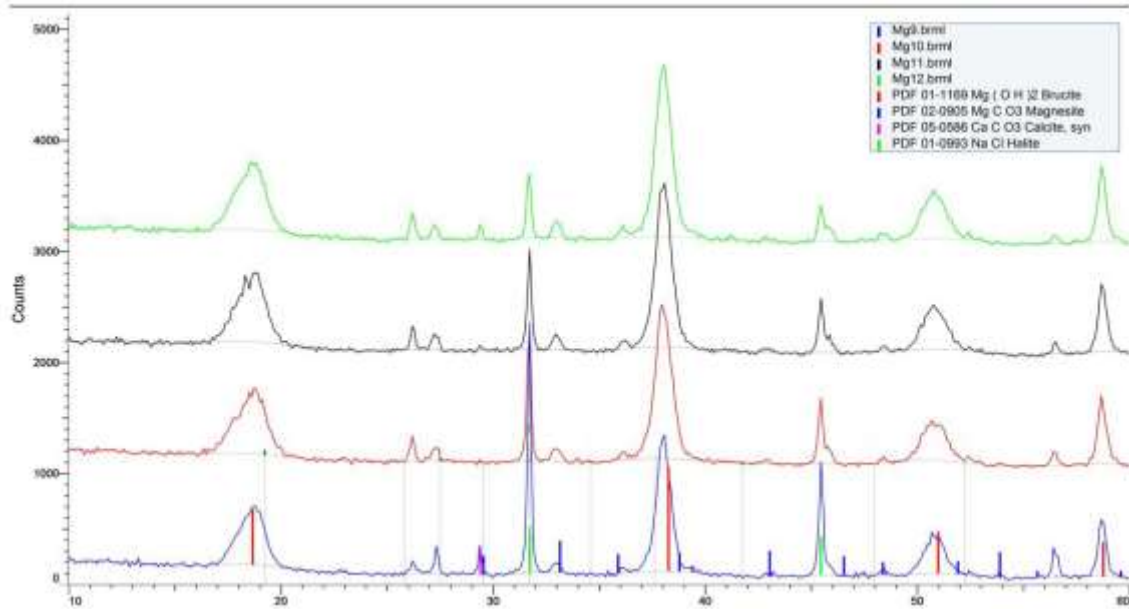
Γράφημα 6.1: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής αλάτων από τις δοκιμές 1-4

Στις δοκιμές από 1 έως 4 φαίνεται παρόμοια η σύσταση των αλάτων με ύπαρξη μαγνησίου υπό τη μορφή Βρουσίτη ($Mg(OH)_2$ κόκκινες κορυφές) και Μαγνησίτη ($MgCO_3$ μπλε κορυφές), παρουσία ασβεστίου με τη μορφή Καλσίτη ($CaCO_3$ πράσινες κορυφές) αλλά και Χλωριούχου Νατρίου με τη μορφή Αλίτη ($NaCl$ ροζ κορυφές).



Γράφημα 6.2: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής αλάτων από τις δοκιμές 5-8

Στις δοκιμές 5 έως 9 η κρυσταλλική δομή των αλάτων φαίνεται σχεδόν πανομοιότυπη με τις δοκιμές 1,2,3 και 4. Στη περίπτωση αυτή η ύπαρξη μαγνησίου φανερώνεται υπό τη μορφή Βρουσίτη ($Mg(OH)_2$ κόκκινες κορυφές) και Μαγνησίτη ($MgCO_3$ μπλε κορυφές), παρουσία ασβεστίου με τη μορφή Καλισίτη ($CaCO_3$ ροζ κορυφές) αλλά και χλωριούχου νατρίου με τη μορφή Αλίτη ($NaCl$ πράσινες κορυφές).



Γράφημα 6.3: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής αλάτων από τις δοκιμές 9-12

Στις δοκιμές από 9 έως 12 υπάρχουν ομοιότητες με τις προηγούμενες δοκιμές όσον αφορά τη κρυσταλλική δομή των αλάτων. Γενικότερα σε όλες τις δοκιμές επιβεβαιώνεται πως τα ανακτώμενα άλατα αποτελούνται από μαγνήσιο και ασβέστιο καθώς και από χλωριούχο νάτριο.

Οι ποσότητες των αλάτων που ανακτήθηκαν ανά δοκιμή παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πειράματα A/A	Ανακτώμενη ποσότητα άλατος σε g
1	0.76
2	0.87
3	0.9
4	1.1
5	0.6
6	1.07
7	0.97
8	0.83
9	0.84

10	0.93
11	0.85
12	0.87

Πίνακας 6.7: Ανακτώμενη ποσότητα άλατος ανά δοκιμή

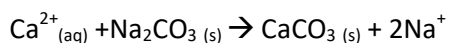
Στο σημείο αυτό να αναφερθεί πως δοκιμάστηκαν διάφοροι τρόποι αντίδρασης της άλμης με το καυστικό νάτριο με σκοπό να εξεταστεί αν κάποια μέθοδος προκαλεί πιο γρήγορη καθίζηση των παραγόμενων αλάτων. Συγκεκριμένα δοκιμάστηκε η μέθοδος της κροκίδωσης όπου η ανάμειξη του δείγματος πραγματοποιήθηκε υπό πολύ έντονη ανάδευση. Ωστόσο, δε παρατηρήθηκε κάποια διαφορά στη ποσότητα του άλατος που παράχθηκε αλλά ούτε και στο χρόνο καθίζησης. Έπειτα δοκιμάστηκε η προσθήκη του καυστικού νατρίου μέσω ψεκασμού με σταθερή συχνότητα και παρατηρήθηκε πως σε αυτή τη περίπτωση η καταβύθιση του παραγόμενου άλατος έγινε με ταχύτερο τρόπο. Στη παρακάτω φωτογραφία φαίνονται δύο ογκομετρικοί κύλινδροι όπου περιέχουν την ίδια ποσότητα σε άλμη και NaOH και αφέθηκαν την ίδια στιγμή σε στάσιμη κατάσταση προκειμένου να διαχωριστεί το άλας από το υγρό στοιχείο. Παρατηρήθηκε πως στο διάστημα των 2,5 ωρών στον αριστερό σωλήνα όπου και εφαρμόστηκε ο ψεκασμός, πραγματοποιήθηκε πιο γρήγορα ο διαχωρισμός υγρών από στερεά.



Εικόνα 6.1: Προσθήκη NaOH με ψεκασμό (αριστερά) και χωρίς ψεκασμό (δεξιά)

6.3.2 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 Na_2CO_3 . Η στοιχειομετρική ποσότητα Na_2CO_3 που απαιτείται για την αντίδραση 200 ml άλμης είναι 0.48 g και η μέγιστη ποσότητα στερεού CaCO_3 που μπορεί να παραχθεί είναι περίπου 0.45g. Όπως και για το Mg, η αντίδραση πραγματοποιείται σε 12 πειράματα με διάφορες συνθήκες βάσει του παραγοντικού σχεδιασμού 2². Το στερεό που προκύπτει συλλέγεται, εκπλένεται και ξηραίνεται.

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

A/A	Μάζα Na_2CO_3 (g)	Χρόνος ανάδευσης (min)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Απομάκρυνση Ca(%)	Μάζα στερεού CaCO_3 (g)
Brine	-	-	1099	9.33	916.9		-
1	0.432	15	679.2	2.03	27.8	97.0%	0.33
2	0.432	15	683.9	0.93	18.5	98.0%	0.35
3	0.528	45	647.7	0.12	10.9	98.8%	0.39
4	0.528	45	703.6	1.67	17.4	98.1%	0.34
5	0.432	45	703.9	1.46	11.4	98.8%	0.37
6	0.432	45	705.9	1.16	10.5	98.9%	0.38
7	0.528	15	689.6	0.31	13.7	98.5%	0.33
8	0.528	15	768.1	2.47	12	98.7%	0.37
9	0.48	30	643.6	0.44	16.7	98.1%	0.32
10	0.48	30	610.0	0.07	11.6	98.8%	0.35
11	0.48	30	697.1	0.18	14.8	98.3%	0.33
12	0.48	30	659.5	0.44	10.6	98.8%	0.37
13	Μέγιστη απομάκρυνση Ca		=		0.0	100.0%	0.45

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα ανάλυσης AAS μετά την απομάκρυνση του Ασβεστίου από την άλμη

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται άριστη απομάκρυνση του ασβεστίου και υπολειπόμενου μαγνησίου σε όλες τις πειραματικές δοκιμές. Ωστόσο μπορεί να αναφερθεί πως επιτυγχάνεται σχεδόν 100% απομάκρυνση σε όλες τις δοκιμές.

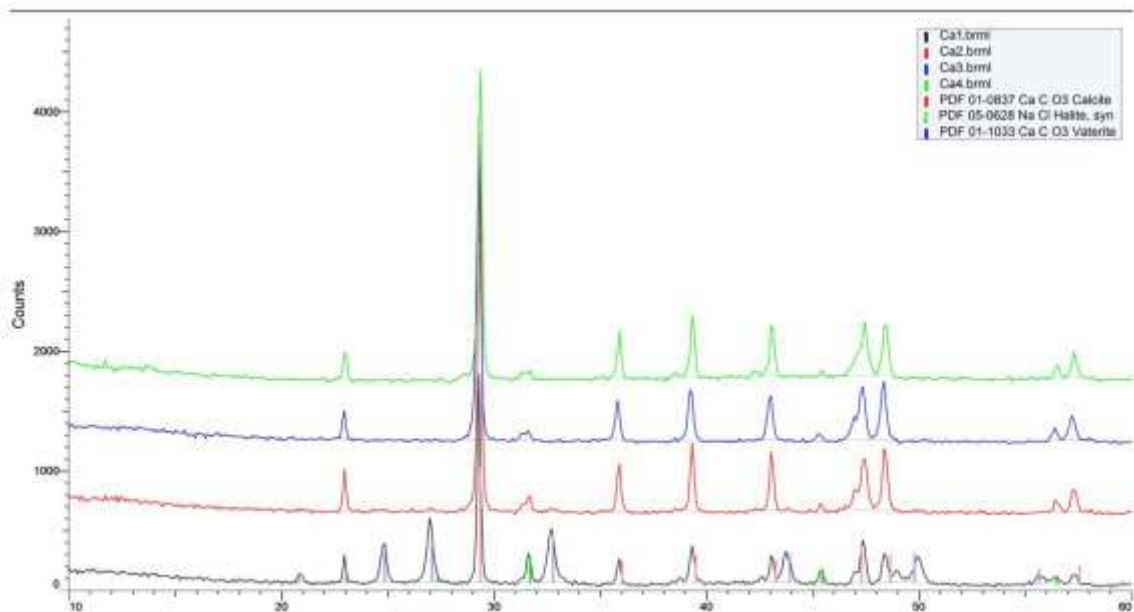
Όπως φαίνεται, σε όλα τα πειράματα η απομάκρυνση ασβεστίου είναι σχεδόν πλήρης και η μάζα του στερεού CaCO_3 δεν παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση.

Τα άλατα που ανακτήθηκαν σε αυτό το στάδιο, μετατράπηκαν σε σκόνη χρησιμοποιώντας ένα γουδί και αναλύθηκαν με τη μέθοδο XRD για να προσδιορισθεί η κρυσταλλική τους δομή. Στη παρακάτω εικόνα φαίνεται το άλας του ανθρακικού ασβεστίου που ανακτήθηκε.



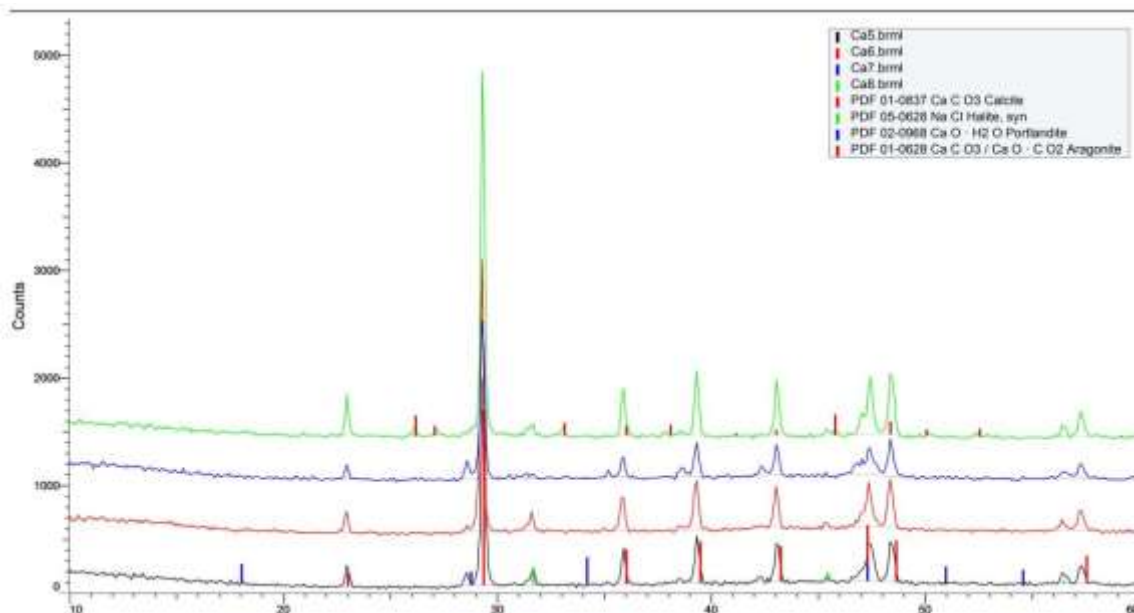
Εικόνα 14: Σκόνη Υδροξειδίου του μαγνησίου

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής του ανθρακικού ασβεστίου.

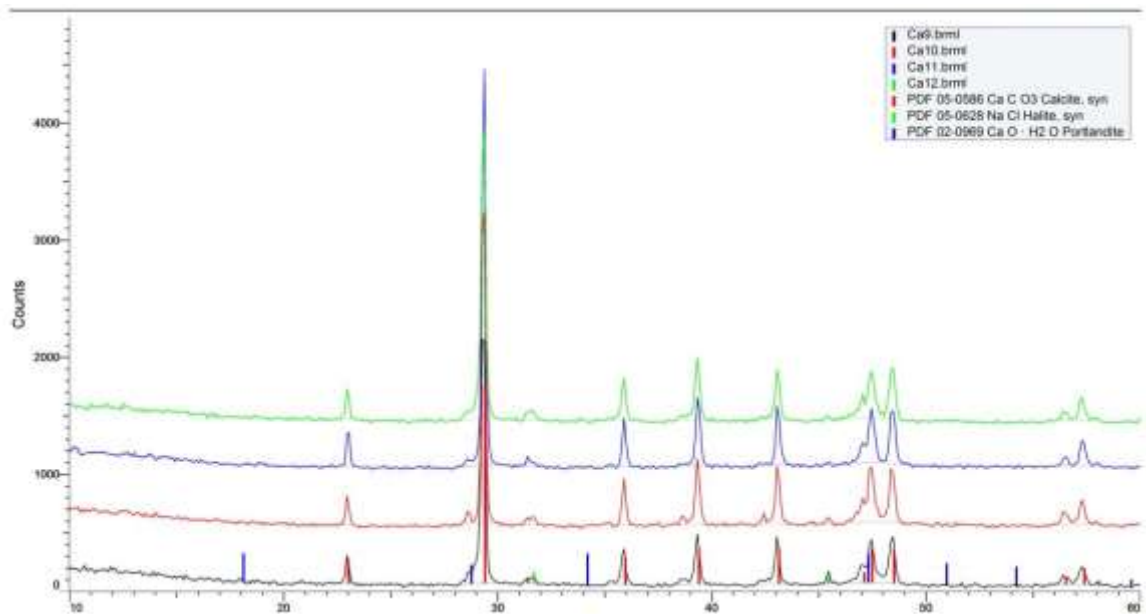


Γράφημα 6.4: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής ανθρακικού ασβεστίου από τις δοκιμές 1-4

Σε όλες τις δοκιμές παρατηρείται μια παρόμοια δομή του άλατος ανθρακικού ασβεστίου. Βέβαια στις δοκιμές από 1 έως 4 φαίνεται να υπάρχει σε λίγο υψηλότερη ένταση του NaCl ιδίως στη δοκιμή 1, συγκριτικά πάντα με τις υπόλοιπες δοκιμές 5-12. Πέραν αυτού επιβεβαιώνεται σαφώς σε υψηλή συγκέντρωση η παρουσία ασβεστίου υπό τη μορφή Καλσίτη, CaCO_3 .



Γράφημα 6.5: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής ανθρακικού ασβεστίου από τις δοκιμές 5-8



Γράφημα 6.6: Ανάλυση κρυσταλλικής δομής ανθρακικού ασβεστίου από τις δοκιμές 9-12

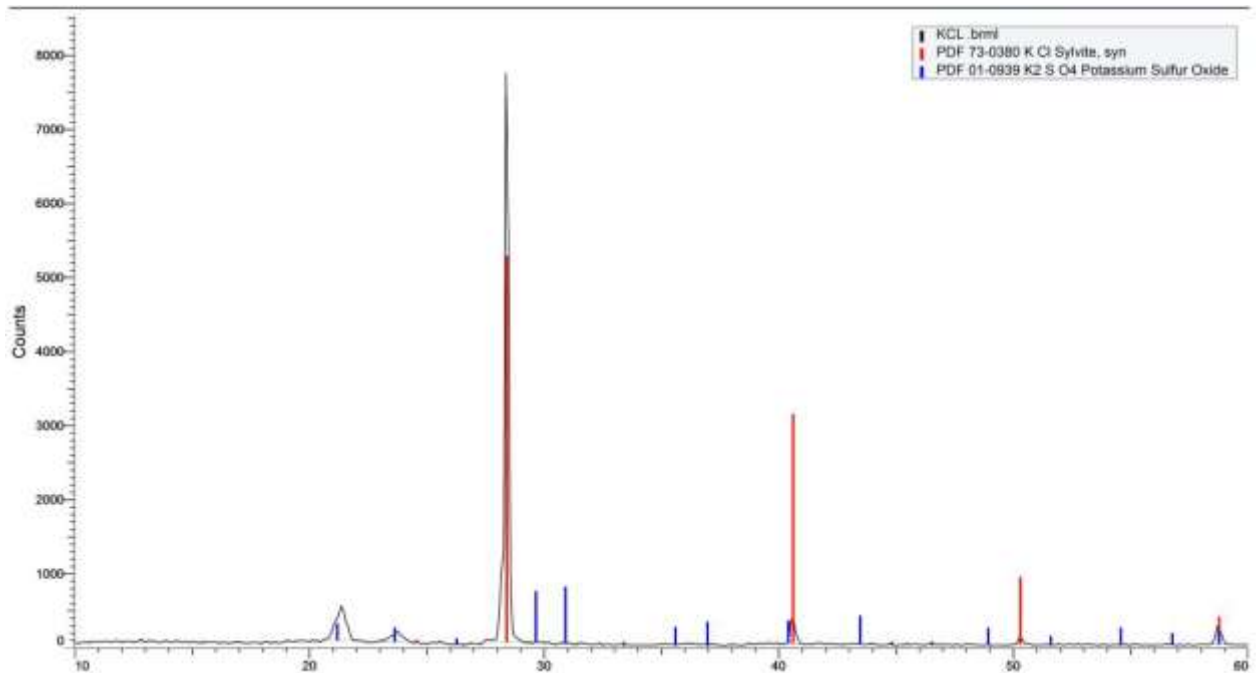
Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι ποσότητες στερεού που ανακτήθηκαν και εξετάστηκαν στην ανάλυση XRD για την διαπίστωση ύπαρξης CaCO_3 .

Πειράματα A/A	Ανακτώμενη ποσότητα CaCO_3 σε g
1	0.33
2	0.35
3	0.39
4	0.34
5	0.37
6	0.38
7	0.33
8	0.37
9	0.32
10	0.35
11	0.33
12	0.37

Πίνακας 6.5: Ανακτώμενη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου ανά δοκιμή

6.3.3 Αποτελέσματα ανάκτησης Καλίου

Αφού προηγήθηκε η αφαίρεση του μαγνησίου και του ασβεστίου από την άλμη, σειρά έχει η ρύθμιση του pH της περίπου στο 7. Στη συνέχεια οδηγείται σε φούρνο στους 105 °C έως ότου συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Έπειτα οι κρύσταλλοι που συλλέγονται θρυμματίζονται και χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του χλωριούχου καλίου μέσω επίπλευσης. Από τη μέθοδο της επίπλευσης επιτεύχθηκε διαχωρισμός του χλωριούχου καλίου από το χλωριούχο νάτριο. Οι κρύσταλλοι που συλλέχθηκαν από την επιφάνεια του κορεσμένου δείγματος αναλύθηκαν με τη μέθοδο XRD και επιβεβαιώθηκε πως πρόκειται για χλωριούχο κάλιο. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD. Παρατηρείται πως το μεγαλύτερο μέρος της σύνθεσης αφορά σε χλωριούχο κάλιο (Συλβίτης) και ένα μικρό ποσοστό σε θειικό κάλιο. Η μάζα του στερεού που ανακτήθηκε ανέρχεται στα 30,9mg για τα 10 γραμμάρια μεικτού άλατος που χρησιμοποιήθηκε.



Γράφημα 6.7: XRD ανάλυση δομής κρυστάλλων KCL



Εικόνα 15: Κρύσταλλοι χλωριούχου καλίου που ανακτήθηκαν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 | Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

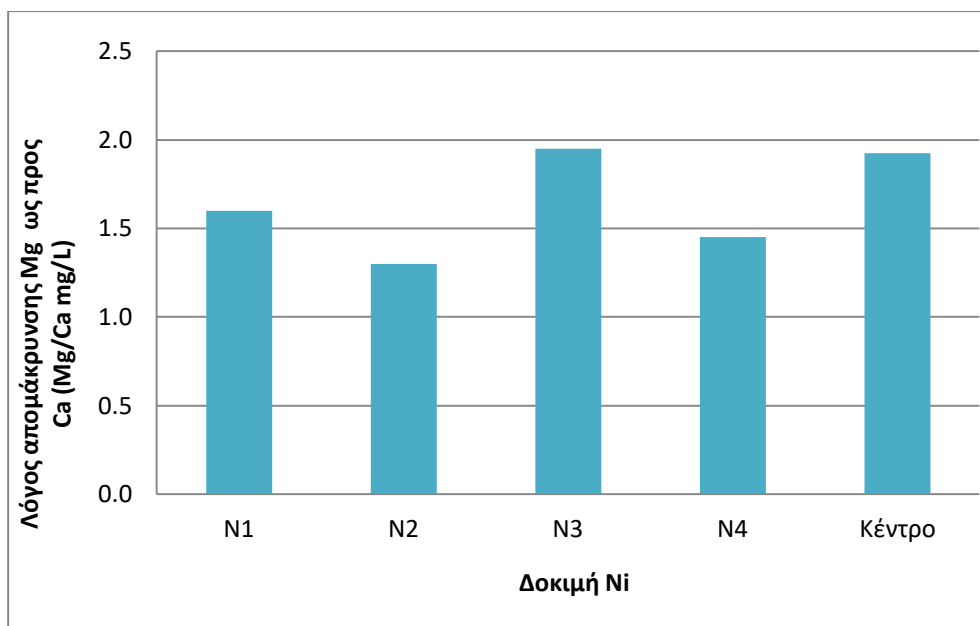
7.1 Δευτερογενή αποτελέσματα απομάκρυνσης μαγνησίου από άλμη

Η επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων του πίνακα (6.6) οδηγεί στα δευτερογενή και πιο σημαντικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα (πίνακας 7.1).

Πειράματα A/A	Ποσότητα NaOH (ml)	Χρόνος ανάδευσης (min)	%Απομάκρυνση Mg	%Απομάκρυνση Ca	Mg / Ca	Μάζα ανακτώμενου άλατος (g)
1	20.25	15'	99.9%	67.2%	1.5	0.76
2	20.25	15'	100.0%	59.1%	1.7	0.87
3	24.75	45'	100.0%	82.3%	1.2	0.9
4	24.75	45'	99.9%	70.8%	1.4	1.1
5	20.25	45'	99.9%	48.8%	2.0	0.6
6	20.25	45'	99.7%	53.6%	1.9	1.07
7	24.75	15'	98.8%	69.2%	1.4	0.97
8	24.75	15'	100.0%	65.9%	1.5	0.83
Κέντρο (επίπεδο 0)						
9	22.25	30'	92.0%	54.6%	1.8	0.84
10	22.25	30'	86.5%	49.7%	2	0.93
11	22.25	30'	90.5%	50.5%	2.0	0.85
12	22.25	30'	89.7%	51.2%	1.9	0.87
13	Μέγιστη απομάκρυνση Mg βάσει στοιχειομετρίας		100.00	-	-	1.276

Πίνακας 6: Δευτερογενή αποτελέσματα αφαίρεσης $Mg(OH)_2$ από άλμη μέσω αντίδρασης με NaOH

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται πως από τις διαφορετικές δοκιμές επετεύχθη καλύτερη απομάκρυνση υδροξειδίου του μαγνησίου με ταυτόχρονη ελάχιστη δυνατή απομάκρυνση του ανθρακικού ασβεστίου, στη περίπτωση των δοκιμών 5 και 6. Στις συγκεκριμένες, εισήχθη το 90% της στοιχειομετρικής ποσότητας του αντιδρώντος με τη μέγιστη ανάδευση των 45'. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται παραστατικά η απόδοση των διαφορετικών ομάδων επανάληψης των πειραματικών δοκιμών.



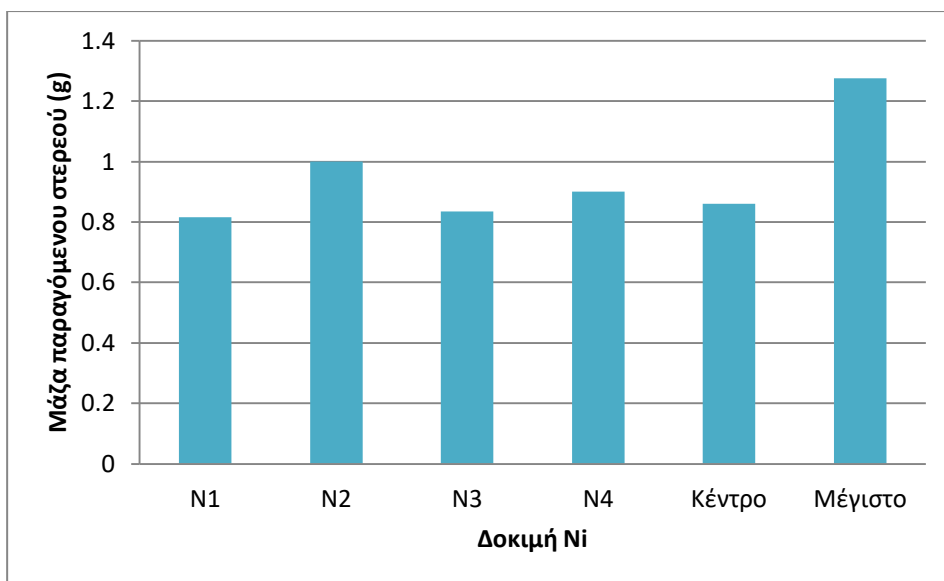
Γράφημα 7.1: Μέση τιμή λόγου απομάκρυνσης Mg / Ca για κάθε δοκιμή, για το κέντρο

Από το γράφημα 7.1 φαίνεται πως η ζητούμενη συνθήκη ικανοποιείται καλύτερα στις συνθήκες του ζεύγους N3 όπου η ποσότητα αντιδρώντος είναι η ελάχιστη και ο χρόνος ανάδευσης ο μέγιστος. Επίσης παρατηρείται παρόμοια απόδοση και από τις συνθήκες του κέντρου που αφορά τη στοιχειομετρία.

Παράλληλα παρατίθεται ο πίνακας που αφορά τις συνθήκες που επικρατούν στις διαφορετικές δοκιμές.

Δοκιμές	Ποσότητα NaOH (ml)	Χρόνος ανάδευσης (min)
N1	20.25	15
N2	24.75	45
N3	20.25	45
N4	24.75	15
Κέντρο	22.25	30
Μέγιστο	Στοιχειομετρία	

Πίνακας 7.2: Συνθήκες ανά δοκιμή απομάκρυνσης υδροξειδίου του μαγνησίου



Γράφημα 7.2: Μάζα στερεού άλατος για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για το μέγιστο

Από το γράφημα 7 διαπιστώνεται πως η δοκιμές με μέγιστη ποσότητα αντιδραστηρίου και μέγιστο χρόνο (N2) έδωσαν τη μεγαλύτερη ποσότητα αλάτων. Φαίνεται πως η ποσότητα στερεού που προέκυψε από το ζεύγος δοκιμών N2 είναι αρκετά κοντά στην θεωρητική και πιθανότατα αν δεν υπήρχαν απώλειες κατά τη συλλογή του στερεού, να υπήρχε και μεγαλύτερη ταύτιση.

7.1.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος

Η επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων του παραπάνω πίνακα οδηγεί στα δευτερογενή και σημαντικότερα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα. Σε αυτό το στάδιο εκτιμάται το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων καθώς και η ομοιογένεια των διακυμάνσεων των πειραματικών σφαλμάτων.

Πριν από τον υπολογισμό του τυπικού σφάλματος (s) πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η διασπορά (S_y^2) των πειραματικών μετρήσεων. Η διασπορά υπολογίστηκε ποσοτικά βάση του παρακάτω πίνακα 18. Στον πίνακα στη πρώτη στήλη απεικονίζεται ο αριθμός της κάθε επανάληψης. Στη δεύτερη στήλη απεικονίζονται οι μετρήσεις της απόδοσης για κάθε επανάληψη. Στη τρίτη στήλη παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της απόδοσης κάθε δοκιμής ενώ στην τέταρτη στήλη απεικονίζονται οι διασπορές των τριών αυτών δοκιμών. Στη πέμπτη στήλη αναγράφονται οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή και τέλος, στη τελευταία γραμμή υπολογίζεται η συνολική διασπορά των πειραματικών μετρήσεων. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον πίνακα 10.2 και τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι οι εξής:

$$\triangleright Y_{\text{μέσο}} = \frac{\sum_i^N Y_i}{N} \quad (7.1)$$

Όπου, Y_i : η απόδοση κάθε επανάληψης

N: οι επαναλήψεις για κάθε δοκιμή

$$\triangleright S_i^2 = \frac{\sum_1^n (Y_i - Y_{\text{μέσο}})^2}{n-1} \quad (7.2)$$

$Y_{\text{μέσο}}$ η μέση τιμή κάθε δοκιμής και n το πλήθος επαναλήψεων ($n=2$)

$$\triangleright S_Y^2 = \frac{\sum_1^m f_i s_i^2}{\sum_1^m f_i} \quad (7.3)$$

Όπου S_i^2 : κάθε μια από τις διακυμάνσεις σχεδιασμού

f_i : οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας.

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. Άρα για το μοντέλο της παρούσας εργασίας, όπου $N=4$ και $k=2$ προκύπτει ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι $f=1$.

A/A	Y_i	$Y_{\text{μέσο}}$	S_i^2	f_i
1	1.49	1.59	0.021	1
2	1.69			
3	1.22	1.31	0.019	1
4	1.41			
5	2.05	1.95	0.018	1
6	1.86			
7	1.43	1.47	0.004	1
8	1.52			
9	1.80	1.93	0.006	3
10	2.00			
11	2.00			
12	1.90			
$S_Y^2=0.0114$				

Πίνακας 7.3: Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απομάκρυνση Mg

Με τον υπολογισμό της διασποράς S_Y^2 υπολογίζεται η τυπική απόκλιση ή τυπικό σφάλμα σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση:

$$s = \sqrt{s^2} \quad (7.4)$$

Συνεπώς $s=0.1067$

Έπειτα πρέπει να εξεταστεί η ομοιογένεια των διασπορών καθώς σε περίπτωση που δεν είναι ομοιογενείς μπορεί να προκύψουν εσφαλμένα συμπεράσματα. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι το κριτήριο Cochran.

Στο κριτήριο Cochran υπολογίζεται το πηλίκο της μεγαλύτερης διασποράς με το άθροισμα όλων των διασπορών (G_{exp}). Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο λόγος είναι:

$$G = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N s_i^2} \quad (7.5)$$

Άρα: $G_{exp} = 0.021 / (0.021 + 0.019 + 0.018 + 0.004 + 0.006) = 0.308$

Για να υπάρχει ομοιογένεια πρέπει η τιμή αυτή να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη (G_{tab}) του πίνακα Cochran (πίνακας στο Παράρτημα). Για το G_{tab} λαμβάνουμε υπόψη τη τιμή του πίνακα για $N=4$ δόκιμες και $f=1$ βαθμούς ελευθερίας. Στον πίνακα παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα του κριτηρίου. Παρατηρείται ομοιογένεια στις τιμές διασπορών και συνεπώς η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου μπορεί να συνεχιστεί.

Κριτήριο Cochran	
Ομοιογένεια $G_{exp} < G_{tab}$	
$G_{exp} =$	0.308
$G_{tab} =$	0.907
Ομοιογένεια	ΝΑΙ

Πίνακας 7.4: Έλεγχος ομοιογένειας διασπορών

7.1.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

Βασικός στόχος του παραγοντικού σχεδιασμού 2^2 είναι η προσέγγιση των συντελεστών του μοντέλου:

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_{12} * X_1 X_2 \quad (7.6)$$

Όπου $X_1 X_2$ οι παράγοντες σχεδιασμού, b_1 b_2 οι αντίστοιχοι συντελεστές τους και Y ο μέσος όρος της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή. Σε αυτόν το σχεδιασμό η παράμετρος αριστοποίησης είναι η απόδοση κάθε δοκιμής. Με τη πραγματοποίηση των 8 πειραμάτων, δύο για κάθε δοκιμή του 2^2 πειράματος, υπολογίζεται η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή ώστε να υπολογιστούν στη συνέχεια οι αντίστοιχοι συντελεστές b_1 , b_2 και b_{12} . Ο συντελεστής b_{12} είναι ο συντελεστής της αλληλεπίδρασης των παραμέτρων $X_1 X_2$ ο οποίος υπολογίζεται καθώς δείχνει τη σημασία της ενδοδράσης.

Οι συντελεστές προκύπτουν από τις παρακάτω εξισώσεις: (7.7)

$$b_0 = \frac{(+Y1)(+Y2)(+Y3)(+Y4)}{4}$$

$$b_1 = \frac{(-)Y1(+Y2)(-)Y3(+Y4)}{4}$$

$$b_2 = \frac{(-)Y1(+Y2)(+)Y3(-)Y4}{4}$$

$$b_{12} = \frac{(+Y1)(+)Y2(-)Y3(-)Y4}{4}$$

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες δημιουργήθηκαν οι παραπάνω εξισώσεις καθώς και οι τιμές Y (αποδόσεις) που χρειάστηκαν για τον υπολογισμό τους.

N_o	$Y_{\text{μέσο}}$	X_0	X_1	X_2	X_1X_2
1	1.59	1	-1	-1	1
2	1.31	1	1	1	1
3	1.95	1	-1	1	-1
4	1.47	1	1	-1	-1

Πίνακας 7.5: Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b

Στον πίνακα καταγράφονται οι τιμές των συντελεστών b που προέκυψαν σύμφωνα με τις εξισώσεις και τα δεδομένα του πίνακα.

Συντελεστές b	
b_0	1.58
b_1	-0.19
b_2	0.05
b_{12}	-0.13

Πίνακας 7.6: Συντελεστές της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης

Το γραμμικό μοντέλο που προκύπτει από την εύρεση των συντελεστών του πίνακα και αντικαθιστώντας τους στην εξίσωση πιο πάνω είναι το εξής:

$$Y = 1.55 - 0.19X_1 - 0.13X_1X_2 \quad (7.8)$$

Με τη μετατροπή των παραμέτρων X_1 και X_2 στη φυσική τους υπόσταση μέσω της παρακάτω εξίσωσης έχουμε:

$$x_j = \frac{\bar{x}_j - x_{j0}}{J_j} \quad (7.9)$$

Όπου:

x_j = η κωδικοποιημένη τιμή του παράγοντα

\bar{x}_j = η φυσική τιμή του παράγοντα

x_{j0} = η φυσική τιμή του βασικού επιπέδου

J_j = το μέγεθος υποπεριοχής

j = ο αύξων αριθμός του παράγοντα.

$$X_1 = \frac{X - 22.25}{2.25}$$

$$X_2 = \frac{Z - 30}{15}$$

Όπου

X: η ποσότητα αντιδρώντος

Z: ο χρόνος ανάδευσης του μείγματος

Τελικά με την αντικατάσταση των εξισώσεων X_1 και X_2 στην εξίσωση (7.8) προκύπτει η τελική:

$$Y = -2.228 + 0.102X + 0.077Z - 0.003XZ, \quad 20.25 < X < 24.75 \text{ και } 15 < Z < 45$$

Το μέγεθος των συντελεστών δείχνει πόση σημασία έχουν στο τελικό αποτέλεσμα της παραμέτρου αριστοποίησης, δηλαδή της μέγιστη απομάκρυνση του $Mg(OH)_2$ με τη ταυτόχρονη ελάχιστη δυνατή απομάκρυνση $CaCO_3$. Το πρόσημο τους δείχνει πως θα μεταβληθεί η απόδοση σε πιθανή αύξηση ή μείωση κάποιας ρυθμιστικής παραμέτρου. Στο πείραμα αυτό η παράμετρος X_1 , η ποσότητα αντιδρώντος, όσο αυξάνεται προκαλείται αύξηση της απόδοσης όπως συμβαίνει και με τη δεύτερη παράμετρο. Παράλληλα η ποσότητα επηρεάζει περισσότερο τη διαμόρφωση του αποτελέσματος συγκριτικά με το χρόνο ανάδευσης του μείγματος. Όσον αφορά τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση φαίνεται και πως αυτή συνδυαστικά μπορεί να επιφέρει καλύτερο αποτέλεσμα.

7.1.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών

Μετά την εύρεση των συντελεστών των X_1 , X_2 και X_1X_2 ακολουθεί ο έλεγχος για το αν είναι σημαντικός καθένας από αυτούς τους συντελεστές. Η σημαντικότητα κάθε συντελεστή ελέγχεται χωριστά χρησιμοποιώντας το κριτήριο κατανομής student-t με τη παρακάτω μέθοδο.

Αρχικά υπολογίζεται από τη σχέση η διασπορά των συντελεστών S_b^2 :

$$s_b^2 = \frac{s_Y^2}{N} \quad (7.10)$$

Όπου:

N: αριθμός των δοκιμών N=4

S_b^2 : η διασπορά των πειραματικών μετρήσεων

Έπειτα υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση το διάστημα Δb :

$$\Delta b = t * S_b^{1/2}, \quad (7.11)$$

Όπου:

t: η τιμή από τον πίνακα κατανομής student-t για επίπεδο σημαντικότητας 95% και βαθμούς ελευθερίας 7 όσους έχει η διασπορά S_y^2

S_b^2 , η διασπορά των πειραματικών μετρήσεων.

Η τιμή $t_{95,7}=1.9$

Η τιμή του $S_b^{1/2}$ υπολογίζεται από τη παραπάνω σχέση ως

$$S_b^2 = 0.011$$

Άρα

$$\Delta b = 0.10$$

Για να είναι ο συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το Δb . Στον πίνακα παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

Συντελεστές		Δb	Αποτέλεσμα
b ₀	1.58	Συνθήκη σημαντικότητας $ b_i > 0.10$	Σημαντικός
b ₁	-0.19		Σημαντικός
b ₂	0.05		Μη σημαντικός
b ₁₂	-0.13		Σημαντικός

Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα ελέγχου σημαντικότητας των συντελεστών

Όπως προκύπτει από τον πίνακα, η ποσότητα αντιδρώντος καθώς και η αλληλεπίδραση της με τον χρόνο ανάδευσης του μείγματος κρίνονται σημαντικοί παράγοντες.

7.1.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Για να εκτιμηθεί η επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που προσδιορίστηκε, αρχικά πρέπει να υπολογιστεί η διασπορά της επάρκειας S_{ad}^2 σύμφωνα με τη σχέση (7.12):

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_i^N (Y_i - Y_{\theta_{εωρ}})^2}{f} \quad (7.12)$$

Όπου

Y_i : η μέση πειραματική τιμή για κάθε δοκιμή i

$Y_{\theta_{εωρ}}$: η θεωρητική τιμή της i δοκιμής που υπολογίζεται από τη γραμμική σχέση

f : οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος που υπολογίζονται από τη σχέση $f=N-(k+1)$ όπου N ο αριθμός των δοκιμών και k ο αριθμός των παραγόντων. Συνεπώς $f=1$.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το S_{ad}^2 μέσω της παραπάνω σχέσης:

N	Yi	Yθεωρ	(Yi-Yθεωρ)^2
1	1.58893639	1.63985184	0.002592383
2	1.31328871	1.26237326	0.002592383
3	1.95275527	1.90183982	0.002592383
4	1.4734458	1.52436124	0.002592383
Sad^2= 0.021			

Πίνακας 7.8: Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας

Για τον έλεγχο της επάρκειας του γραμμικού μοντέλου (7.8) εφαρμόζεται το κριτήριο Fisher κατά το οποίο υπολογίζεται ο λόγος του Fisher σύμφωνα με τη σχέση 7.13 :

$$F = S_{ad}^2 / s_y^2 \quad (7.13)$$

Η τιμή που θα προκύψει από τη σχέση (7.12) πρέπει να ακολουθεί τη κατανομή-F με επίπεδο σημαντικότητας 95% που φαίνεται στο πίνακα Fisher (Πίνακας 3 στο παράρτημα) . Επισημαίνεται ότι το S_{ad}^2 έχει 1 βαθμό ελευθερίας ενώ για το S_y^2 όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι βαθμοί ελευθερίας είναι 4 καθώς το κέντρο δε λαμβάνεται υπόψη. Στον πίνακα παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα του κριτηρίου Fisher.

Κριτήριο Fisher	
Επάρκεια γραμμικού μοντέλου όταν $F < F_{tab}$	
F	1.82
F_{tab}	7.71
Επαρκές	ΝΑΙ

Πίνακας 7.9: Αποτελέσματα ελέγχου επάρκειας του γραμμικού μοντέλου

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.8, η τιμή του πειραματικού λόγου Fisher είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του Πίνακα 3 (Παράρτημα) και κατά συνέπεια το γραμμικό μοντέλο πρώτου βαθμού που υπολογίστηκε είναι επαρκές. Αυτό σημαίνει ότι η εξίσωση

$$Y = -2.228 + 0.102X + 0.077Z - 0.003XZ$$

μπορεί να δώσει μία ικανοποιητική πρόβλεψη της απομάκρυνσης του Mg από την άλμη μέσω αντίδρασης με NaOH, μέσα στα όρια των συνθηκών που μελετήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα.

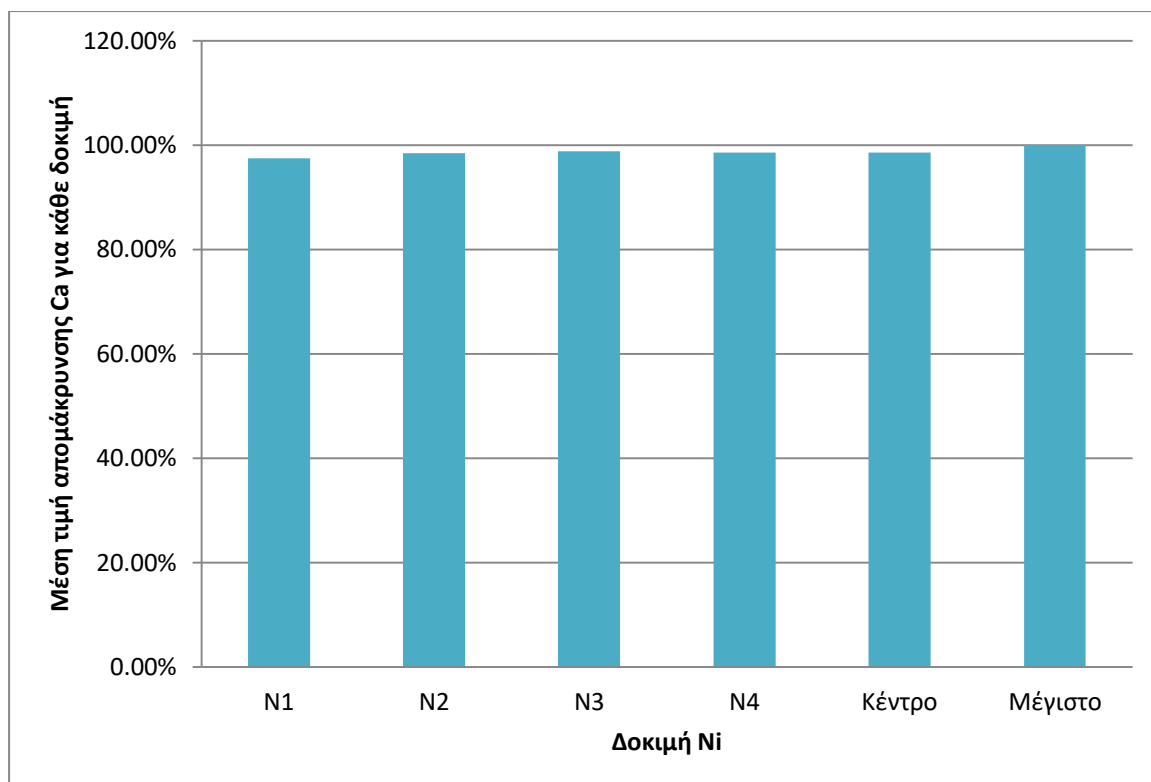
7.2 Δευτερογενή αποτελέσματα απομάκρυνσης Ca από άλμη

Η επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων του πίνακα (6.8) οδηγεί στα δευτερογενή και πιο σημαντικά αποτελέσματα που αφορούν την απομάκρυνση του Ca από την άλμη που παρουσιάζονται στον πίνακα (7.9):

Πειράματα Α/Α	Ποσότητα Na ₂ CO ₃ (g) σε σχέση με τη στοιχειομετρική	Χρόνος ανάδευσης (min)	%Απομάκρυνση Ca (Mg/L)	Μάζα στερεού CaCO ₃ (g)
1	0.9	15'	97%	0.33
2	0.9	15'	98%	0.35
3	1.1	45'	99%	0.39
4	1.1	45'	98%	0.34
5	0.9	45'	99%	0.37
6	0.9	45'	99%	0.38
7	1.1	15'	99%	0.33
8	1.1	15'	99%	0.37
Κέντρο (επίπεδο 0)				
9	1	30'	98%	0.32
10	1	30'	99%	0.35
11	1	30'	98%	0.33
12	1	30'	99%	0.37
13	Μέγιστη απομάκρυνση Ca βάσει στοιχειομετρίας		100.00	0.45

Πίνακας 7.10: Δευτερογενή αποτελέσματα αφαίρεσης Ca από άλμη μέσω αντίδρασης με Na₂CO₃

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται πως από όλες τις διαφορετικές δοκιμές επετεύχθη ιδανική απομάκρυνση του ανθρακικού ασβεστίου σε ποσοστό περίπου 99% κατά μέσο όρο.

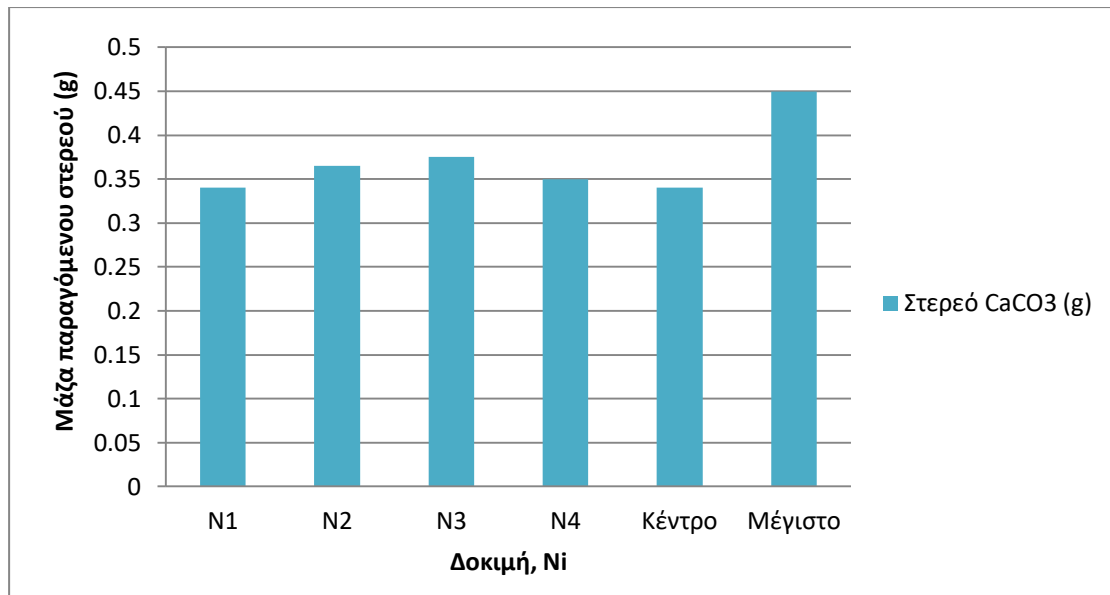


Γράφημα 7.3: Μέση τιμή απομάκρυνσης CaCO₃ για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή

Παράλληλα παρατίθεται ο πίνακας που αφορά τις συνθήκες που επικρατούν στις διαφορετικές δοκιμές.

Δοκιμές	Μάζα Na ₂ CO ₃ (g)	Χρόνος ανάδευσης (min)
N1	0.432	15'
N2	0.528	45'
N3	0.432	45'
N4	0.528	15'
Κέντρο	0.48	30'
Μέγιστο	Στοιχειομετρία	

Πίνακας 7.11: Συνθήκες ανά δοκιμή απομάκρυνσης ανθρακικού ασβεστίου.



Γράφημα 2.4: Μάζα στερεού CaCO₃ για κάθε δοκιμή, για το κέντρο και για τη μέγιστη τιμή

Όσον αφορά το διάγραμμα 9 παρατηρείται πως οι δοκιμές 5 και 6 δίνουν τη μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου. Παράλληλα φαίνεται πως υπάρχουν κάποιες μικρές απώλειες κατά τη συλλογή του στερεού καθώς η θεωρητική ποσότητα που θα έπρεπε να έχει ληφθεί με βάση το παραπάνω διάγραμμα είναι μεγαλύτερη. Ωστόσο η μέγιστη του παρόντος πειράματος και η θεωρητική ποσότητα έχουν μικρή απόκλιση.

7.2.1 Υπολογισμός μέσω των τιμών και του στατιστικού σφάλματος

Σε αυτό το σημείο θα εκτιμηθεί το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων καθώς και η ομοιογένεια των διακυμάνσεων των πειραματικών σφαλμάτων. Πριν από τον υπολογισμό του τυπικού σφάλματος (s) πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η διασπορά (S_v^2) των πειραματικών μετρήσεων. Η διασπορά υπολογίστηκε ποσοτικά σύμφωνα με τον πίνακα 25. Στον πίνακα στη πρώτη στήλη απεικονίζεται ο αριθμός της κάθε επανάληψης. Έπειτα στη δεύτερη φαίνονται οι μετρήσεις της απόδοσης για κάθε επανάληψη. Στη τρίτη στήλη παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της απόδοσης κάθε δοκιμής ενώ στην τέταρτη στήλη αποδίδονται οι διασπορές των τριών αυτών δοκιμών. Στη πέμπτη στήλη αναγράφονται οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή και τέλος, στη τελευταία γραμμή υπολογίζεται η συνολική διασπορά των πειραματικών μετρήσεων. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον πίνακα και τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι οι εξής:

$$\triangleright \gamma_{\text{μέσο}} = \frac{\sum_i^N \gamma_i}{N} \quad (7.14)$$

Όπου,

γ_i : η απόδοση κάθε επανάληψης

N : οι επαναλήψεις για κάθε δοκιμή

$$\triangleright s_i^2 = \frac{\sum_1^n (Y_i - \gamma_{\text{μέσο}})^2}{n-1} \quad (7.15)$$

$\gamma_{\text{μέσο}}$: η μέση τιμή κάθε δοκιμής

n: το πλήθος επαναλήψεων (n=2)

$$\triangleright s_Y^2 = \frac{\sum_i^m f_i s_i^2}{\sum_i^m f_i} \quad (7.16)$$

Όπου,

s_i^2 : κάθε μια από τις διακυμάνσεις σχεδιασμού

f_i : οι 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. Άρα για το μοντέλο της παρούσας εργασίας, όπου N=4 και k=2 προκύπτει ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι f=1.

A/A	Yi	γμέσο	Si2	fi
1	0.97	0.975	5.1E-05	1
2	0.98			
3	0.99	0.985	2.5E-05	1
4	0.98			
5	0.99	0.988	4.8E-07	1
6	0.99			
7	0.99	0.986	1.7E-06	1
8	0.99			
9	0.98	0.985	9.5E-06	3
10	0.99			
11	0.98			
12	0.99			
$S_Y^2 = 1.53183 \cdot 10^{-5}$				

Πίνακας 7.12: Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απομάκρυνση Ca

Με τον υπολογισμό της διασποράς S_Y^2 υπολογίζεται εύκολα η τυπική απόκλιση σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση:

$$s = \sqrt{s^2} \quad (7.17)$$

Συνεπώς $s=0.0039$

Στη συνέχεια εξετάζεται η ομοιογένεια των διασπορών με βάση το κριτήριο Cochran. Στο κριτήριο αυτό υπολογίζεται το πηλίκο της μεγαλύτερης διασποράς με το άθροισμα όλων των διασπορών (G_{exp}). Στη περίπτωση αυτή ο λόγος είναι:

$$G = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N s_i^2} \quad (7.18)$$

Άρα: $G_{exp} = 5.1E-05 / (5.1E-05 + 2.5E-05 + 4.8E-07 + 1.7E-06 + 9.5E-06) = 0.58$

Για να υπάρχει ομοιογένεια πρέπει η τιμή αυτή να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη (G_{tab}) του πίνακα Cochran (πίνακας στο Παράρτημα). Για το G_{tab} λαμβάνουμε υπόψη τη τιμή του πίνακα για $N=4$ δόκιμες και $f=1$ βαθμούς ελευθερίας.

Κριτήριο Cochran	
Ομοιογένεια $G_{exp} < G_{tab}$	
$G_{exp} =$	0.58
$G_{tab} =$	0.91
Ομοιογένεια	ΝΑΙ

Πίνακας 7.13: Έλεγχος ομοιογένειας διακυμάνσεων

7.2.2 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:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 X_2$$

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 b_{12} , που είναι ενδεικτικός της αλληλεπίδρασης των παραγόντων $X_1 X_2$ θα υπολογιστούν από τις σχέσεις 7.7.

Στον πίνακα 7.12 φαίνονται οι κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες δημιουργήθηκαν οι παραπάνω εξισώσεις καθώς και οι τιμές Y (αποδόσεις) που χρειάστηκαν για τον υπολογισμό τους.

N_o	$Y_{average}(\%)$	X_0	X_1	X_2	$X_1 X_2$
1	0.974	1	-1	-1	1
2	0.985	1	1	1	1
3	0.988	1	-1	1	-1
4	0.986	1	1	-1	-1

Πίνακας 7.14: Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b

Στον πίνακα καταγράφονται οι τιμές των συντελεστών b που προέκυψαν σύμφωνα με τις εξισώσεις και τα δεδομένα του πίνακα

Συντελεστές b	
b_0	0.9833
b_1	0.0019
b_2	0.0029
b_{12}	-0.0036

Πίνακας 7.15: Τιμές συντελεστών b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης

Το γραμμικό μοντέλο που προκύπτει από τις τιμές των συντελεστών του Πίνακα 7.13 με αντικατάσταση στην εξίσωση είναι:

$$Y = 0.9833 + 0.019X_1 + 0.0029X_2 - 0.0036X_1X_2$$

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

$$X_1 = \frac{X - 0.48}{0.048}$$

$$X_2 = \frac{Y - 30}{15}$$

Τελικά με την αντικατάσταση των εξισώσεων X_1 και X_2 προκύπτει η εξίσωση:

$$Y = -0.1108 + 0.189X + 0.0019Z - 0.005XZ, \quad 0.432 < X < 0.528 \text{ και } 15 < Z < 45$$

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 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. Παράλληλα τα αποτελέσματα φαίνεται να επηρεάζονται και από την ενδοδράση των δύο παραγόντων. Στην επόμενη παράγραφο μελετάται η σημαντικότητα των συντελεστών αυτών και αν εν τέλει επηρεάζουν τη πειραματική διαδικασία.

7.2.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών

Μετά την εύρεση των συντελεστών των X_1 , X_2 και X_1X_2 ακολουθεί ο έλεγχος για το αν είναι σημαντικός καθένας από αυτούς τους συντελεστές. Η σημαντικότητα κάθε συντελεστή ελέγχεται χωριστά χρησιμοποιώντας το κριτήριο κατανομής student-t με τη παρακάτω μέθοδο.

Αρχικά υπολογίζεται από τη σχέση η διασπορά των συντελεστών S_b^2 :

$$s_b^2 = \frac{s_Y^2}{N}$$

Όπου:

N: αριθμός των δοκιμών N=4

S_b^2 : η διασπορά των πειραματικών μετρήσεων

Έπειτα υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση το διάστημα Δb:

$$\Delta b = t * S_b^{1/2},$$

Όπου:

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

S_b^2 , η διασπορά των πειραματικών μετρήσεων.

Η τιμή $t_{95,7}=1.9$

Η τιμή του $S_b^{1/2}$ υπολογίζεται από τη παραπάνω σχέση ως

$$S_b^{1/2} = 3.83E-06$$

Άρα

$$\Delta b = 0.0037$$

Συντελεστές		Δb	Αποτέλεσμα
b_0	0.9833	0.0037 (πρέπει $ b_i > 0.0037$)	Σημαντικός
b_1	0.0019		Μη σημαντικός
b_2	0.0029		Μη σημαντικός
b_{12}	-0.0036		Μη σημαντικός

Πίνακας 7.16: Αποτελέσματα ελέγχου σημαντικότητας των συντελεστών

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα προκύπτει ότι μόνο ο συντελεστής b_0 είναι σημαντικός, δηλαδή ότι 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. Τα αποτελέσματα του ελέγχου

σημαντικότητας ενδέχεται να επηρεάσουν την επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που έχει προσδιοριστεί.

7.2.4 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

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_i^N (Y_i - Y_{\theta\epsilon\omega\rho})^2}{f}$$

Οι βαθμοί ελευθερίας f του συστήματος έχουν υπολογισθεί $f=1$. Τα δεδομένα υπολογισμού της s_{ad}^2 συνοψίζονται στον Πίνακα ... που ακολουθεί.

N_0	$Y_{i,average}(\%)$	$Y_{calc}(\%)$	$(Y_{i,average} - Y_{calc})^2$
1	97.48	98.33	7.3766E-05
2	98.46	98.33	1.5054E-06
3	98.8	98.33	2.225E-05
4	98.6	98.33	6.9949E-06
$s_{ad}^2 = 0.00020903$			

Πίνακας 7.17: Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας

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

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 ..., 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

Κριτήριο Fisher	
Επάρκεια γραμμικού μοντέλου: $F < F_{tab}$	
F_{exp}	13.65

$F_{\text{tab}}(1,4)$	7.71
Γραμμικό μοντέλο	Ανεπαρκές

Πίνακας 7.18: Αποτελέσματα κριτηρίου Fisher

Όπως φαίνεται η τιμή του λόγου του Fisher είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του πίνακα 3 (Παράρτημα) και συνεπώς το γραμμικό μοντέλο είναι ανεπαρκές. Αυτό σημαίνει ότι η εξίσωση αυτή δεν αρκεί για να πραγματοποιηθεί αριστοποίηση του μοντέλου και συνεπώς χρειάζεται να γίνει σχεδιασμός δεύτερης τάξης.

7.3 Έλεγχος καθαρότητας στερεών $\text{Mg}(\text{OH})_2$ με ατομική απορρόφηση

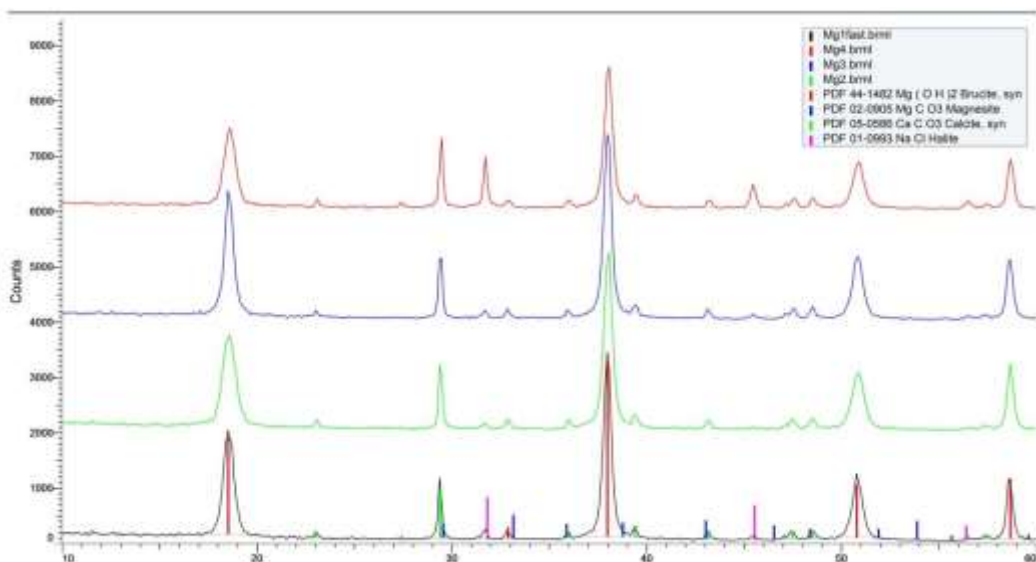
Με βάση τις παραπάνω πειραματικές δοκιμές διαπιστώθηκε πως η αντίδραση του Mg που περιέχεται στην άλμη με NaOH, προκάλεσε τη παραγωγή στερεού $\text{Mg}(\text{OH})_2$ το οποίο και ανακτήθηκε. Μέσω του παραγοντικού σχεδιασμού που εφαρμόστηκε εντοπίστηκαν οι παράμετροι που προσφέρουν τη καλύτερη απόδοση στη συγκεκριμένη διεργασία αλλά και διαπιστώθηκε η σημαντικότητά τους. Στο στάδιο αυτό μελετάται ποια πειράματα παρείχαν στερεό $\text{Mg}(\text{OH})_2$ μεγαλύτερης καθαρότητας προκειμένου να έχει μεγαλύτερη εμπορική αξία. Ο έλεγχος που εφαρμόζεται, βασίζεται στη μέτρηση της περιεκτικότητας των στερεών σε Mg με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης.

Για τη καθαρότητα των στερεών $\text{Mg}(\text{OH})_2$ με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα από το κάθε ζεύγος ιδίων συνθηκών και ένα δείγμα από τις συνθήκες του κέντρου. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν τα στερεά 1, 3, 5, 7 και 9. Για την ανάλυση πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίηση 200mg από κάθε στερεό σε 100ml διαλύματος νιτρικού οξέος (AAS) και έγινε αραιώση 500 φορές. Έπειτα μετρήθηκε η συγκέντρωση των στοιχείων K, Na, Ca και Mg σε mg/L και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

A/A	K (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
1	0.9026	4.5022	6.425	54.4708
3	0.0923	3.9239	4.175	52.8292
5	0.0333	3.3587	4.925	53.6292
7	0.0167	13.8978	4.625	34.3542
9	0.1577	2.2913	7.125	56.1

Πίνακας 7.19: Αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης για τα στερεά $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Από τα παραπάνω στοιχεία φαίνεται πως σε όλα τα δείγματα η παρουσία του στοιχείου του Mg είναι η πιο έντονη. Παράλληλα εντοπίζονται μικροποσότητες Ca και Na στα δείγματα γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση XRD των στερεών δειγμάτων. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα XRD τα ζεύγη 1 (δοκιμές με χρώμα μαύρο και πράσινο) και 3 (δοκιμές με χρώμα μπλε και κόκκινο) εμφανίζουν κορυφές τόσο Μαγνησίτη και Βρουσίτη που υποδηλώνουν παρουσία Mg και Καλσίτη (παρουσία Ca) και Αλίτη (παρουσία Na).



Γράφημα 7.5: Ανάλυση XRD στερεού δείγματος $Mg(OH)_2$ για τις δοκιμές 1-4

Από τις τιμές της συγκέντρωσης που μετρήθηκαν, υπολογίστηκε η καθαρότητα του $Mg(OH)_2$ ως ποσοστό της μάζας του στα 200mg στερεού δείγματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

A/A	Καθαρότητα σε $Mg(OH)_2$
1	82%
3	87%
5	87%
7	63%
9	85%

Πίνακας 7.20: Ποσοστιαία καθαρότητα στερεών σε $Mg(OH)_2$

Η υψηλότερη καθαρότητα παρατηρείται στα ζεύγη 3 και 5 όπου πρόκειται για τις συνθήκες των δύο άκρων. Στις περιπτώσεις αυτές υπήρχαν οι προσμίξεις Ca και Na σε λιγότερες ποσότητες απ' ότι για παράδειγμα στο ζεύγος 7 όπου η έντονη παρουσία Na, που ίσως οφείλεται σε σφάλμα κατά τη πειραματική διαδικασία, μειώνει τη καθαρότητα του στερεού. Στην ιδανική περίπτωση που η έκπλυση του στερεού κατά τα πειράματα ήταν η βέλτιστη παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στον παρακάτω πίνακα που αφορούν τη καθαρότητα του στερεού εν απουσία Na.

A/A	Ιδανική % Καθαρότητα σε $Mg(OH)_2$
1	88%
3	93%
5	92%
7	85%
9	89%

7.21: Ιδανική ποσοστιαία καθαρότητα στερεών σε $Mg(OH)_2$

Σε αυτή τη περίπτωση η καθαρότητα είναι της τάξεως του 90% κατά μέσω όρο έναντι του 85% που είναι στη παρούσα μελέτη.

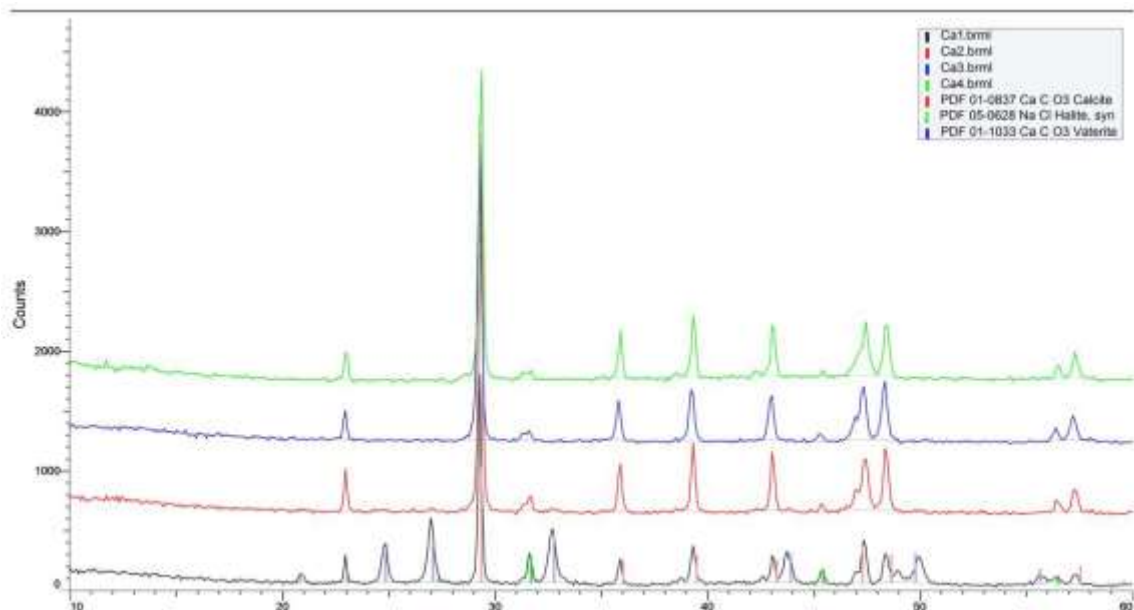
7.4 Έλεγχος καθαρότητας στερεών CaCO_3 με ατομική απορρόφηση

Κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης του Ca διαπιστώθηκε πως όλες οι δοκιμές απέδωσαν άριστα σε ποσοστό >99%. Στη παρούσα ενότητα θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τον έλεγχο καθαρότητας του στερεού δείγματος CaCO_3 που λήφθηκε προκειμένου να φανούν οι συνθήκες που την επηρεάζουν. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε ανάλυση με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης μετρώντας τη συγκέντρωση του Ca σε συγκεκριμένη ποσότητα στερεού μέσα σε διάλυμα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε δείγμα από κάθε ζεύγος ιδίων συνθηκών και ένα δείγμα από τις συνθήκες του κέντρου. Όπως και στη παραπάνω περίπτωση αναλύθηκαν τα στερεά 1, 3, 5, 7 και 9. Για την ανάλυση χρειάστηκε να διαλυτοποιηθούν 200g από κάθε στερεό σε 100ml διαλύματος νιτρικού οξέος και έγινε αραίωση 200 φορές. Με αυτό τον τρόπο μετρήθηκε η συγκέντρωση των στοιχείων K, Na, Ca και Mg σε mg/L και τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

A/A	K (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
1	0.6533	1.1600	30.690	0.2633
3	0.4390	2.9087	24.320	1.1550
5	0.2062	1.1861	33.760	0.0083
7	0.0513	1.2078	31.040	0.3850
9	0.0954	1.2052	32.54	0.265

Πίνακας 7.22: Αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης για τα στερεά CaCO_3

Όπως φαίνεται η συγκέντρωση σε ασβέστιο είναι υψηλότερη σε όλα τα διαλύματα που προέκυψαν, ενώ από την άλλη τα υπόλοιπα στοιχεία βρίσκονται σε χαμηλή ποσότητα. Όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα XRD οι ψηλότερες κορυφές αφορούν ενώσεις που περιέχουν Ca ενώ σε χαμηλή ένταση εντοπίζονται κορυφές που αφορούν το Na. Στη δοκιμή 3 παρατηρείται μεγαλύτερη ύπαρξη Na συγκριτικά με τα υπόλοιπα πειράματα. Ίσως οφείλεται σε μη σωστή εκπλυση του στερεού κατά τη πειραματική διεργασία.



Γράφημα 7.6: Ανάλυση XRD στερεού δείγματος CaCO₃ για τις δοκιμές 5-8

Από τις τιμές της συγκέντρωσης που μετρήθηκαν, υπολογίστηκε η καθαρότητα του CaCO₃ ως ποσοστό της μάζας του στα 200mg στερεού δείγματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

A/A	% Καθαρότητα σε CaCO ₃
1	94%
3	84%
5	96%
7	95%
9	95%

Πίνακας 7.23: Ποσοστιαία καθαρότητα στερεών σε CaCO₃

Παρατηρείται μια αρκετά καλή καθαρότητα της τάξεως του 95% σχεδόν σε όλες τις συνθήκες πέραν της 3 όπου ίσως οφείλεται σε μη σωστή έκπλυση του στερεού δείγματος. Στην ιδανική περίπτωση παντελούς απουσίας του Na από τα δείγματα η καθαρότητα του στερεού CaCO₃ φθάνει το 99% όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

A/A	Ιδανική % Καθαρότητα σε CaCO ₃
1	97%
3	94%
5	99%
7	99%
9	99%

Πίνακας 7.24: Ποσοστιαία καθαρότητα στερεών σε CaCO₃ απουσία NaCl

8 | Συμπεράσματα

Από τη παρούσα μελέτη αποδείχθηκε τουλάχιστον εργαστηριακά πως μπορεί να επιτευχθεί ανάκτηση αλάτων όπως το μαγνήσιο, το ασβέστιο και το κάλιο από άλμες αφαλάτωσης. Άλατα με θρεπτική αξία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα βιολογικής προέλευσης και βοηθούν στη μετάβαση σε μια νέα μέθοδο καλλιέργειας όπου μειώνεται έως και εξαλείφεται η χρήση χημικών λιπασμάτων. Είναι σημαντικό να αναπτύσσονται νέες και καινοτόμες τεχνολογίες που θέτουν τα θεμέλια για διεργασίες χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ενώ παράλληλα ενισχύουν τη συμμόρφωση των παραγωγών με τα πρότυπα της κυκλικής οικονομίας χωρίς να ζημιώνονται όσον αφορά τις νέες μεθόδους που χρησιμοποιούν. Ωστόσο είναι βασικό να υπάρχουν κάποιες προϋποθέσεις για να ευνοηθεί αυτή η αλλαγή. Προκειμένου να εφαρμοστούν τεχνολογίες που βασίζονται στη χρήση προϊόντων βιολογικής προέλευσης, είναι απαραίτητο να κατασκευαστούν εγκαταστάσεις διαχείρισης αποβλήτων κοντά στις μονάδες παραγωγής τους. Για παράδειγμα όσον αφορά την άλμη, να γίνεται η επεξεργασία της στα σημεία παραγωγής της (μονάδες αφαλάτωσης) προκειμένου να μην υπάρχει το ζήτημα μεταφοράς ή κίνδυνοι υγιεινής που πιθανώς να προκύψουν από αυτή. Η διαχείριση της άλμης είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς μειώνεται το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των μονάδων αφαλάτωσης καθώς λειτουργούν στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας και έτσι αποτελούν ιδανική επιλογή με ιδιαίτερα βελτιωμένη περιβαλλοντική απόδοση.

Αξιοποιώντας τη θάλασσα, τίθενται οι βάσεις για μια Ευρώπη ανεξάρτητη όσον αφορά τη προμήθεια κρίσιμων πρώτων υλών από άλλες χώρες, όπως για παράδειγμα το μαγνήσιο, ενισχύοντας τη γεωπολιτική της θέση και οικονομία. Αντίστοιχα με τη δυνατότητα ανάκτησης του καλίου από το νερό, παύει να είναι απαραίτητη η εξόρυξη του και γίνεται πιο βιώσιμη η ανάκτηση του τόσο για το περιβάλλον όσο και για τους ανθρώπους που εργάζονται για το σκοπό αυτό.

8.1 Συμπεράσματα για την απομάκρυνση Mg και Ca από άλμη

8.1.1 Συμπεράσματα για την ανάκτηση Mg από άλμη

Πρώτος στόχος της παρούσας πειραματικής μελέτης ήταν ο λόγος της απομάκρυνσης του υδροξειδίου του μαγνησίου προς το ανθρακικό ασβέστιο. Αυτό επετεύχθη μέσω αντίδρασης με NaOH προς σχηματισμό στερεού $Mg(OH)_2$. Σχεδιάστηκε παραγοντικό πείραμα τεσσάρων δοκιμών, με δύο επαναλήψεις ανά δοκιμή, με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της μάζας του NaOH που αντιδρά και ο χρόνος ανάδευσης στη ποσοστιαία απομάκρυνση του μαγνησίου. Βάσει βιβλιογραφίας επιλέχθηκε ως χρόνος για το κέντρο, τα 30 min χρόνου αντίδρασης και ως απαιτούμενη ποσότητα NaOH για τη πλήρη αντίδραση με το Mg της άλμης που μετρήθηκε, επιλέχθηκε η στοιχειομετρική. Ως άνω όρια επιλέχθηκαν ο χρόνος 45 min και μάζα που ισούται με $1.1 \times$ στοιχειομετρική και ως κάτω όρια 15 min και $0.9 \times$ στοιχειομετρική, από το συνδυασμό των οποίων προέκυψαν και οι τέσσερις δοκιμές.

Στη περίπτωση αυτή βγήκε το συμπέρασμα πως για χαμηλότερες ποσότητες αντιδραστήριου και για μέγιστο χρόνο ανάδευσης επιτυγχάνεται καλύτερος λόγος απομάκρυνσης των επιθυμητών αλάτων. Με βάση τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού από τους δύο παράγοντες που μελετήθηκαν σημαντικός είναι η μάζα του αντιδραστήριου NaOH που προστίθεται. Συγκεκριμένα, οι βέλτιστες δοκιμές που δίνουν >99% απομάκρυνση υδροξειδίου του μαγνησίου και ~50% απομάκρυνση του ανθρακικού ασβεστίου είναι αυτές όπου η ποσότητα αντιδραστήριου είναι ελάχιστη και ο χρόνος ανάδευσης του μείγματος μέγιστος. Όσον αφορά τη συγκέντρωση των ανακτώμενων αλάτων παρατηρείται ομοιομορφία σε όλες τις δοκιμές και πέραν του μαγνησίου και

ασβεστίου, εντοπίζεται και η παρουσία NaCl. Τέλος, από τον έλεγχο καθαρότητας των δειγμάτων δε φάνηκε να επηρεάζεται η καθαρότητα του μαγνησίου από τις συνθήκες συνεπώς η χρήση του ελάχιστου χρόνου ανάδευσης στα πειράματα προτιμάται.

8.1.2 Συμπεράσματα για την ανάκτηση Ca από άλμη

Το ασβέστιο που δεν απομακρύνθηκε στο προηγούμενο στάδιο θα αντιδράσει 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. Και σε αυτή τη περίπτωση οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι η μάζα προστιθέμενης σόδας και ο χρόνος ανάδευσης του μείγματος. Ως κέντρο επιλέχθηκε βάσει βιβλιογραφίας ο χρόνος που αντιστοιχεί στα 30 min αντίδρασης και χρησιμοποιήθηκε 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 της τάξεως 99% του Ca σχεδόν σε όλες τις δοκιμές. Από τον παραγοντικό σχεδιασμό φάνηκε πως 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.

Συνοψίζοντας, 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 ανάκτηση του φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως από τη μάζα του αντιδραστήριου. Η απόδοση στην απομάκρυνση του Ca δεν φάνηκε να επηρεάζεται ιδιαίτερα στα όρια που μελετήθηκαν οι δύο παράγοντες. Αξίζει να αναφερθεί πως ενδέχεται να υπάρχουν και άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τις εξεταζόμενες μεταβλητές, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία και ο ρυθμός ανάδευσης, οι οποίοι ωστόσο δεν μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα.

8.1.3 Συμπεράσματα για την ανάκτηση K από άλμη

Με σκοπό την ανάκτηση καλίου από την άλμη, με τη μορφή KCl, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της επίπλευσης (flotation). Η άλμη που υπέστη επεξεργασία, μετά την αφαίρεση του Mg και του Ca, και αφού ακολούθησε εξουδετέρωση των διττανθρακικών με ρύθμιση του pH, οδηγήθηκε σε πλήρη συμπύκνωση. Έτσι προέκυψε ένα μεικτό άλας NaCl και KCl και πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός των αλάτων αυτών. Φαίνεται πως τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου επηρεάζονται από διαφορετικούς παράγοντες που δύναται να μελετηθούν σε μελλοντικό στάδιο. Μεταξύ αυτών είναι η κοκκομετρία των αλάτων που αναλύονται καθώς και η τασιενεργή ουσία που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία της επίπλευσης.

8.2 Αξιοποίηση αλάτων από άλμες αφαλάτωσης

Από τη παρούσα μελέτη αποδείχθηκε η παρουσία και δυνατότητα ανάκτησης του μαγνησίου, ασβεστίου και καλίου από άλμες αφαλάτωσης. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι ανακτώμενες ποσότητες από την άλμη που χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα.

Mg(OH) ₂	CaCO ₃	KCl
Kg/m ³		

5	2	0,15
---	---	------

Πίνακας 8.1: Ανακτώμενες ποσότητες από τη προς μελέτη άλμη

Η παγκόσμια παραγωγή άλμης ανέρχεται σε 142 εκατομμύρια κυβικά μέτρα ημερησίως, περίπου 50% περισσότερη από τον συνολικό όγκο του αφαλατωμένου νερού που παράγεται παγκοσμίως (Jones, 2019). Με βάση τις ποσότητες που ανακτήθηκαν στη παρούσα μελέτη μπορεί θεωρητικά να υπολογιστεί πως μέσα από τη διαχείριση της άλμης μπορούν να ανακτηθούν σημαντικές ποσότητες αλάτων όπως φαίνεται στον πίνακα (9.2).

Mg(OH) ₂	CaCO ₃	KCl
tn/day		
710.000	284.000	21.300

Πίνακας 8.2: Προσεγγιστική ανάκτηση αλάτων από τη παγκοσμίως παραγόμενη άλμη

Με βάση τα οικονομικά στοιχεία για τη παγκόσμια αγορά των παραπάνω αλάτων φαίνεται πως η αγορά υδροξειδίου του μαγνησίου (εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών) αποτιμήθηκε σε 0,6 δισεκατομμύρια δολάρια το 2021 και προβλέπεται να φτάσει τα 1,1 δισεκατομμύρια έως το 2031 (Kumar, 2021). Όσον αφορά το ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο βρίσκεται εφαρμογή στη βιομηχανία χαρτιού, πλαστικού και σε κτιριακές κατασκευές, η αγορά του ανήλθε σε 42,5 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ το 2021 και αναμένεται να επεκταθεί με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) 5,4% από το 2022 έως το 2030 (Grand view research, 2021). Τέλος, το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς καλίου αναμένεται να αυξηθεί κατά 21,62 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ μεταξύ 2021 και 2026. Το κάλιο χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό λιπασμάτων και η παγκόσμια αγορά του για αυτή την εφαρμογή ανήλθε σε περίπου 26 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ το 2020. Αυτή η αγορά προβλέπεται να αναπτυχθεί με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) 4,66 τοις εκατό από το 2021 έως το 2028, φτάνοντας τα 36,7 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το τελευταίο έτος (Fernandez, 2022). Πέρα από το κάλιο, τόσο το υδροξείδιο του μαγνησίου όσο και το ανθρακικό ασβέστιο θεωρούνται υλικά που ρυθμίζουν το pH του εδάφους σε βέλτιστα επίπεδα για τη φυτική παραγωγή. Παράλληλα παρέχουν ασβέστιο και μαγνήσιο στο έδαφος τα οποία λαμβάνονται από τα φυτά προκειμένου να αναπτυχθούν. Φαίνεται λοιπόν πως η ζήτηση για τα συγκεκριμένα ορυκτά είναι μεγάλη και τα ποσά που δαπανώνται για την παραγωγή, πώληση, αγορά και χρήση τους εκτιμάται να αυξηθούν. Για το λόγο αυτό αυξάνεται και η ανάγκη για αναζήτηση βιώσιμων μεθόδων ανάκτησης των ορυκτών αυτών στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας.

8.3 | Προοπτικές για μελλοντική έρευνα

Στη συγκεκριμένη μελέτη φαίνεται εφικτή η ανάκτηση των επιθυμητών αλάτων από άλμες αφαλάτωσης, ωστόσο πρέπει να γίνει σαφές πως πρόκειται για μια προκαταρκτική έρευνα σε εργαστηριακή κλίμακα. Επόμενο βήμα είναι η δοκιμή σε μεγαλύτερη κλίμακα και στη συνέχεια η εφαρμογή των διεργασιών σε επίπεδο πιλότου ώστε να εξακριβωθεί αν είναι εφικτή η διαδικασία αυτή. Παράλληλα θα πρέπει να εξεταστούν οι οικονομικές και περιβαλλοντικές παράμετροι καθώς η λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας άλμης έχει και οικονομικές απαιτήσεις αλλά και ενεργειακές. Θα πρέπει να γίνει σύγκριση με τους συμβατικούς τρόπους διαχείρισης της άλμης και να επιλεγεί ο κατάλληλος.

Όσον αφορά τα πειράματα σε εργαστηριακή κλίμακα θα πρέπει να διερευνηθούν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάκτηση των αλάτων που μελετήθηκαν. Τόσο συνθήκες όσο και η χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων και τασιενεργών ουσιών μπορούν να δώσουν διαφορετικά

αποτελέσματα και αποδόσεις. Παράλληλα αναφέρθηκε πως κατά τη διαδικασία της επίπλευσης παρασκευάζεται διάλυμα κορεσμένο σε χλωριούχο κάλιο προκειμένου να μη διαλυθεί το ανακτώμενο KCl όταν θα εισαχθεί στο μείγμα. Είναι σημαντικό να υπάρχει ανακύκλωση του διαλύτη καθώς προκειμένου να γίνει η διαδικασία της επίπλευσης θα χρειαστούν μεγάλες ποσότητες από αυτόν.

Βιβλιογραφία

1. Abou Dargham, R. 2018. Water doesn't come from a tap, Unicef.org. <https://www.unicef.org/mena/water-doesnt-come-tap>
2. Alliance Magnesium. 2022. Critical materials - Alliance Magnesium. <https://alliancemagnesium.com/en/magnesium/critical-materials/>
3. Backer, S. 2022. Brine Solution: Current Status, Future Management and Technology Development
4. Blanca E. et al. 2014: Freshwater resources. In: Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change
5. Calcium Carbonate Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application. 2021. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/metal-magnesium-market>
6. Cambridge Econometrics, Trinomics, and ICF. 2018, Impacts of circular economy policies on the labour market
7. Chojnacka, K., Moustakas, K. and Witek-Krowiak, A. 2020. Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy. Bioresource Technology, 295, 1-2.
8. Council on Foreign Relations. 2022. Water Stress: A Global Problem That's Getting Worse. <https://www.cfr.org/background/water-stress-global-problem-thats-getting-worse>
9. Dhakal, N. et al. 2022. Is Desalination a Solution to Freshwater Scarcity in Developing Countries?. Multidisciplinary Digital Publishing Institute
10. European Commission - European Commission. 2022. European industrial strategy. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/europe-fit-digital-age/european-industrial-strategy_en
11. European Commission. 2015. Circular Economy Action Plan. https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/new_circular_economy_action_plan.pdf
12. European Commission. 2016. Circular economy: New Regulation to boost the use of organic and waste-based fertilisers. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/de/MEMO_16_826
13. European Commission. 2018. Circular Economy: Agreement on Commission proposal to boost the use of organic and waste-based fertilisers. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_18_6161
14. European Commission. 2020. Study on the EU's list of Critical Raw Materials. Publications Office of the European Union, 5-7.
15. European Council. 2019. EU adopts new rules on fertilisers. Consilium.europa.eu. <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2019/05/21/eu-adopts-new-rules-on-fertilisers/>
16. Griffin S., Commission O., Schooley K., Solomon R. (2011). The Advantage of Mixed Salt Crystallizers in Zero Liquid Discharge (ZLD) Wastewater Treatment Systems. GE Power and Water.
17. Harrington, G.F., Santiso, J. 2021. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. J Electroceram **47**, 141–163. <https://doi.org/10.1007/s10832-021-00263-6>
18. Ghalavand Younes , Hatamipour Mohammad , Rahimi Amir, 2014 A review on energy consumption of desalination processes https://www.researchgate.net/figure/Desalination-methods-tree_fig1_270885247
19. Jones, E. 2019. The state of desalination and brine production: A global outlook. Science of The Total Environment, 657, 1343-1356.

20. Kumar, A. 2017. Solar Energy in Irrigation. J. Indian Water Resources., https://www.researchgate.net/publication/320676776_SOLAR_ENERGY_IN_IRRIGATION
21. Kumari, Yerukola Eswara Prasad. 2021. Magnesium market hydroxide by form. <https://www.alliedmarketresearch.com/magnesium-hydroxide-market-A11879>
22. Le Dirach, J., Nisan, S. and Poletiko, C. 2005. Extraction of strategic materials from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination systems. Desalination, 182(1-3), 449-460
23. Lucía Fernández. 2022. Market size of potash fertilizers worldwide in 2020. <https://www.statista.com/statistics/1287684/global-potash-fertilizer-market-size/>
24. M. Amin Abdel-Fatah, M. and Ahmed Al Bazed, G., 2020. Water Treatment and Desalination. Desalination - Challenges and Opportunities, <https://www.intechopen.com/chapters/71348>
25. Marshall, K. 2018. Is it Necessary to Treat Brine Waste Before Discharging or Disposal? Samco Tech. <https://www.samcotech.com/treat-brine-waste-before-discharging-or-disposal/>
26. Mavukkandy, M. et al. 2019. Brine management in desalination industry: From waste to resources generation. Desalination
27. Mosaic. 2022. Nutrient Management-Secondary Nutrients. Available at: <https://www.cropnutrition.com/nutrient-management/secondary-nutrients>
28. Official Journal of the European Union. 2019. Legislation. Official Journal of the European Union, 2-4. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2019:170:FULL&from=NL>
29. Ollé Hurtado, M. 2021. Agriculture goes green – New bio-fertilisers to make farming more sustainable - Bferst. <https://bferst.eu/news/agriculture-goes-green-new-bio-fertilisers-to-make-farming-more-sustainable/>
30. Panagopoulos A, Haralambous K-J, Loizidou M. 2019 Desalination brine disposal methods and treatment technologies—A review. Science of the Total Environment.
31. Prnewswire.com. 2022. USD 21.62 bn growth expected in Potash Market | Driven by growing demand for fertilizers | Technavio. <https://www.prnewswire.com/news-releases/usd-21-62-bn-growth-expected-in-potash-market--driven-by-growing-demand-for-fertilizers--technavio-301515843.html>
32. saltworkstech.com. 2017. How to Manage Brine Disposal & Treatment. altworks Technologies. <https://www.saltworkstech.com/articles/how-to-manage-brine-disposal-and-treatment/>
33. San Diego County Water Authority. 2022. Seawater Desalination - San Diego County Water Authority. <https://www.sdcwa.org/your-water/local-water-supplies/seawater-desalination/>
34. Schauenberg, T. 2022. Water scarcity: EU countries forced to restrict drinking water access. <https://www.dw.com/en/water-scarcity-eu-countries-forced-to-restrict-drinking-water-access/a-62363819>
35. Scholtz, M. 2017. Creating a circular economy for phosphorus fertilizers [WWW Document]. http://ostara.com/wp-content/uploads/2017/09/Scholz_FF_Sept_Oct_2017.pdf
36. Shahmansouri, A., Min, J., Jin, L. and Bellona, C. 2015. Feasibility of extracting valuable minerals from desalination concentrate: a comprehensive literature review. Journal of Cleaner Production, 100, 4-16.
37. Shalaby, S. Et al. 2021, Reverse osmosis desalination systems powered by solar energy: Preheating techniques and brine disposal challenges – A detailed review, Energy Conversion and Management

38. Tavares, J., Moura, L., Bernardo, A. and Giuliatti, M. 2018. Crystallization and separation of KCl from carnallite ore: Process development, simulation, and economic feasibility. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 24(3), 239-249.
39. UN News. 2022. Climate change threatening access to water and sanitation. <https://news.un.org/en/story/2022/05/1118722>
40. Unicef.org. 2022. 1.4 million people without running water across war-affected eastern Ukraine. <https://www.unicef.org/press-releases/14-million-people-without-running-water-across-war-affected-eastern-ukraine>
41. United Nations. 2019. World Population Prospects - Population Division - United Nations. <https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population/>
42. Water resources across Europe. 2021 Confronting water stress: an updated assessment. European Environment Agency, Luxembourg: Publications Office of the European Union.
43. World Health Organization, Regional Office for Africa. 2022. Water. <https://www.afro.who.int/health-topics/water>
44. Xevgenos, D. et al. 2014. Sustainable management of brine effluent from desalination plants: the SOLBRINE system. *Desalination and Water Treatment*
45. Zero Liquid Discharge Plants and Waste Water Recovery. <http://www.waternext.it/solutions/>
46. Ευρωπαϊκή Επιτροπή - European Commission. 2022. *Μια Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία*. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_el
47. Καλλής, Δ. 2018. Τεχνολογίες αφαλάτωσης νερού και εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την εγκατάσταση και λειτουργία μονάδων αφαλάτωσης στην περιοχή της Μήλου. Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο
48. Καραχάλιος, Π. 2010. «Τεχνολογίες αφαλάτωσης και προοπτικές εφαρμογής στον ελληνικό χώρο», ΕΜΠ Διπλωματική εργασία
49. Μαθιουδάκης Β. 2011. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις άλμης εργοστασίου αφαλάτωσης. Πολυτεχνείο Κρήτης: Διπλωματική εργασία
50. Μαθιουδάκης, Β. 2011. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις άλμης εργοστασίου αφαλάτωσης. Πολυτεχνείο Κρήτης, 20-21
51. Μπούτσικου, Ε. 2019. Αφαλάτωση και συνοδά έργα. https://www.mou.gr/elibrary/AFALATOSI_08_08_2019.pdf
52. Πασιπουλαρίδης, Α. 2018. Διαχωρισμός αλάτων από την άλμη μονάδας αφαλάτωσης θαλάσσιου νερού. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 27.
53. Ρήγας, Φ. (1988). Στατιστικός Σχεδιασμός Πειραμάτων Και Αριστοποίηση Βιομηχανικών Διαδικασιών, Ε.Μ.Π, Αθήνα
54. Συσκάκη Κ. 2013. Τεχνολογίες αφαλάτωσης νερού: Εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την εγκατάσταση και λειτουργία μονάδων αφαλάτωσης με αντίστροφη όσμωση. Τ.Ε.Ι. Κρήτης: Τμήμα Μηχανολογίας

Παράρτημα

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

Πίνακας 1: Τιμές Cochran G με 95% στατιστική σημαντικότητα

*N = δοκιμές του σχεδιασμού, f = βαθμοί ελευθερίας

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 2 Τιμές πίνακα student-t

f2	f1	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	6.59	5.59	6.339
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

Πίνακας 3: Τιμές λόγου Fisher (95% στατιστικής σημαντικότητας)

f1: Βαθμοί ελευθερίας του αριθμητή, f2: βαθμοί ελευθερίας του παρονομαστή