

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΧΑΝΙΩΝ



ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του
στον Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων*

Μπάσιου Σοφία

Επιβλέπουσα καθηγήτρια

Αναπλ. Καθ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΚΑΤΣΙΒΕΛΑ

ΧΑΝΙΑ 2010

Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον
Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

Στην Σταυρούλα, στον Παντελή.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ την κυρία Ελευθερία Κατσίβελα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια και επιβλέπουσα της πτυχιακής μου εργασίας, για την αμέριστη προσοχή που έδωσε σε αυτή την εργασία αλλά και για τα όσα διδάχτηκα από εκείνη κατά την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων όχι μόνο σαν επιστήμονας αλλά και σαν άνθρωπος.

Ευχαριστώ επίσης τον κύριο Γιώργο Κωσταντόπουλο, Χημικό Μηχανικό, Τομεάρχη Χημικής Τεχνολογίας και Περιβάλλοντος του Α.Η.Σ. Χανίων, υπεύθυνο της πρακτικής μου άσκησης και εμπνευστή του θέματος της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Χωρίς την πολύτιμη βοήθειά του δεν θα ήταν δυνατή η πραγματοποίηση και ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ελισάβετ Κουκουράκη MSc και τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, Διευθυντή του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ευγενική παραχώρηση της συσκευής Solid Phase Extraction.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αναπλ. Καθ. Ελευθερία Κατσίβελα

2. Εξεταστής MSc Μαρία Αϊβαλιώτη

3. Εξεταστής Δρ. Δημήτριος Καλδέρης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή είχε ως κύριο στόχο την εξεύρεση της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας του εξερχόμενου νερού από την Μονάδας Συνδυασμένου Κύκλου του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού Χανίων με σκοπό την ανακύκλωσή αυτού. Τα αποτελέσματα της παρακολούθησης των παραμέτρων όπως το pH, η αγωγιμότητα, τα χλωριόντα, η θερμοκρασία, το διοξείδιο του πυριτίου, ο ολικός σίδηρος του νερού σε τρία διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας (Δεξαμενή Συλλογής Blowdown No1, Δεξαμενή Συλλογής Blowdown No2, Αγωγός Συστήματος Κατεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων) για ένα χρονικό διάστημα 41 ημερών έδειξε μια σοβαρή υπέρβαση των τιμών του ολικού σιδήρου (μέση τιμή από 102,79 έως 1.033,9 µg/Kg, μέγιστη τιμή από 1.180 έως 5.340 µg/Kg). Οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων δεν παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές στα τρία σημεία δειγματοληψίας. Οι μέσες τιμές του pH κυμαίνονταν από 8,85 έως 8,95, της θερμοκρασίας από 81 έως 88°C, των χλωριόντων από 0,18 έως 0,23 µg/Kg και της αγωγιμότητας από 18,58 έως 27,55 µS/cm. Στη συνέχεια μελετήθηκε η δέσμευση του σιδήρου σε μια σειρά πειραμάτων ιοντοανταλλαγής. Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι στηλών κατιοανταλλαγής (DSC-WCX- 3ml Tubes Supelco 52741-U και DSC-WCX 6ml Tubes Supelco 52743-U), στις οποίες διοχετεύτηκαν πολλαπλά δείγματα νερού, τα οποία περιείχαν συγκεντρώσεις σιδήρου ενός ευρέους φάσματος που κυμαίνονταν από 77 µg/kg έως και 2.350 µg/kg. Παρόλο που και οι 2 τύποι στηλών είχαν καλή απόδοση δέσμευσης του σιδήρου, διαπιστώθηκε ότι μεγαλύτερη παρακράτηση σιδήρου παρουσίασε η στήλη DSC-WCX Supelco 52743-U, της οποίας η απόδοση έφτανε έως και 100%. Σε παράλληλα πειράματα παρακράτησης του σιδήρου με διήθηση σε φίλτρα με διάμετρο πόρων 0,45 µm διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο μέρος του περιεχόμενου σιδήρου στα δείγματα νερού βρισκόταν σε σωματιδιακή μορφή και μπορούσε να παρακρατηθεί με διήθηση σε φίλτρα (δέσμευση του σιδήρου > 99,5 %).

ABSTRACT

This project had as its main target the discovery of the appropriate method of the processing of the outcoming water from the Combined Cycle Unit of the Electricity Power Plant of Chania in order for it to be recycled. The results of the following of the parameters such as pH, conductivity, ions of chloride, silicon dioxide, the overall iron of the water in three different phases of the sampling (Basin of collection No1, Basin of collection No2, Pipe of Wastewater Treatment) for a period of 41 days showed a serious exceeding of the amount of the overall iron (average amount from 102.79 up 1,033.9 µg/kg, highest amount from 1,180 up to 5,340 µg/kg). The amounts of the other parameters do not show important differences in the three phases of sampling the average pH amounts vary from 8.85 up to 8.95 the temperature amounts from 81 to 88°C the ions of chloride amounts from 0.18 up to 0.23 µg/kg and the conductivity amounts from 18,58 up to 27,55 µS/cm. Following that the engagement of iron was studied in a series of ion-exchange experiments. Two types of cation-exchange columns were used (DSC-WCX-3ml Tubes Supelco 52741-U and DSC-WCX-6ml Tubes Supelco 52743-U) into which multiple samples of water were injected which included concentrations of iron of a wide range from 77 µg/kg up to 2,350 µg/kg. Although both types of columns had good attribution in the engagement of iron, it was found that the column DSC-WCX Supelco 52743-U had greater retaining of iron whose attribution reached up to 100%. In simultaneous experiments retaining of iron with filtration in filters with pore diameter of 0.45 µm was also found, a engagement of iron of > 99,5%.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	9
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 -ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΗΣ ΧΑΝΙΩΝ-ΜΟΝΑΔΑ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟ.....	16
2.1 Τεχνική περιγραφή Ατμοηλεκτρικού Σταθμού(ΑΗΣ) Χανίων.....	16
2.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας Αεριοστρόβιλου (Α/Σ) Ανοιχτού κύκλου.....	17
2.2.1 Αεριοστρόβιλοι 1, 4 & 5.....	18
2.2.2 Αεριοστρόβιλοι 11 & 12.....	19
2.2.3 Αεριοστρόβιλος 13.....	20
2.3 Μονάδα Συνδυασμένου κύκλου.....	21
2.3.1 Γενική περιγραφή μιας θερμοηλεκτρικής εγκατάστασης.....	24
2.3.2 Χημικά χαρακτηριστικά τροφοδοτικού νερού.....	26
2.3.3 Χημικά χαρακτηριστικά και γενικές απαιτήσεις της ποιότητας του ατμού.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ - ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΣΚΟΥΡΙΑΣ.....	29
3.1 Διάβρωση-Χημική οξείδωση του σιδήρου.....	29
3.2 Σκουριά.....	30
3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση του σιδήρου στο νερό.....	31
3.3.1 Διάβρωση σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού-Περιγραφή του σχηματισμού του στρώματος Fe_3O_4 στους λέβητες υψηλής πίεσης.....	33
3.3.2 Παράγοντες καταστροφής του μαγνητίτη.....	35
3.4 Μέτρα για την προστασία ενός λέβητα από την διάβρωση.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΟΥ.....	38
4.1 Οξείδωση του ευδιάλυτου Fe^{2+}	39
4.1.1 Χημεία της οξείδωσης του Fe^{2+}	39
4.1.2 Οξείδωση με εφαρμογή χημικών οξειδωτικών ενώσεων.....	41

4.1.3 Οξείδωση με αερισμό.....	42
4.2 Καθίζηση.....	44
4.3 Διήθηση.....	47
4.3.1 Διήθηση σιδήρου διαμέσου ειδικών υλικών.....	50
4.3.1.1 Αφαίρεση σιδήρου με ιοντοανταλλαγή.....	51
4.4 Υπερδιήθηση-Μικροδιήθηση.....	52
4.4.1 Υπερδιήθηση.....	53
4.4.2 Μικροδιήθηση.....	55
4.5 Ιοντοανταλλαγή.....	56
4.6 Σταθεροποίηση.....	56
4.6.1 Οργανική συμπλοκοποίηση του Fe.....	57
4.7 Βιολογική απομάκρυνση Fe ²⁺	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ.....	62
5.1 Ιοντοανταλλαγή.....	62
5.2 Χημική δομή ρητινών ιοντοανταλλαγής.....	62
5.3 Κύκλος λειτουργίας κλινών ιοντοανταλλαγής.....	68
5.4 Φυσικές ιδιότητες ρητινών.....	70
5.4.1 Διόγκωση, περιεκτικότητα σε υγρασία, πυκνότητα.....	70
5.4.2 Ικανότητα της ρητίνης.....	71
5.4.2.1 Ολική ικανότητα.....	71
5.4.2.2 Χρήσιμη ικανότητα ιοντοανταλλαγής.....	72
5.4.3 Μέγεθος σωματιδίων ρητίνης.....	72
5.4.4 Σταθερότητα της ρητίνης.....	72
5.4.5 Εκλεκτικότητα.....	73
5.5 Σχεδιασμός κλινών ρητίνης.....	74
5.6 Εφαρμογές της ιοντοανταλλαγής.....	75
5.6.1 Αποσκλήρυνση.....	75
5.6.2 Απιονισμός.....	75
5.6.3 Μικτή κλίση απιονισμού.....	76
5.6.4 Απαλκαλίωση.....	77

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6–ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	79
6.1 Όργανα και σκεύη.....	79
6.2 Αντιδραστήρια και διαλύματα.....	81
6.3 Παραλαβή, επεξεργασία και ανάλυση δειγμάτων.....	82
6.3.1 Μέτρηση ολικού σιδήρου.....	84
6.3.2 Μέτρηση διοξειδίου του πυριτίου.....	85
6.3.3 Μέτρηση χλωριόντων.....	86
6.4 Πειράματα ιοντοανταλλαγής.....	87
6.5. Πειράματα διήθησης.....	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	86
7.1 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων.....	89
7.2 Πειράματα ιοντοανταλλαγής.....	102
7.2.1 Πρώτο πείραμα.....	103
7.2.2 Δεύτερο πείραμα.....	105
7.2.3 Τρίτο πείραμα.....	107
7.2.4 Τέταρτο πείραμα.....	109
7.3 Πειράματα διήθησης.....	111
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	113
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	116

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι η μελέτη τρόπου επεξεργασίας του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιείται στους λέβητες ανάκτησης θερμότητας της Μονάδας Συνδυασμένου Κύκλου του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού Χανίων με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Η αναγκαιότητα επεξεργασίας και επαναχρησιμοποίησης του χρησιμοποιημένου νερού προκύπτει από το γεγονός ότι αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό των υγρών αποβλήτων του σταθμού -σχεδόν το 90%-. Στην υπάρχουσα κατάσταση το χρησιμοποιημένο απιονισμένο νερό συγκεντρώνεται σε δεξαμενές συλλογής και στην συνέχεια μέσω ενός αγωγού καταλήγει στο σύστημα κατεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Για να είναι εφικτή η επαναχρησιμοποίηση και επαναξιοποίηση του είναι αναγκαία η μετατροπή των χημικών χαρακτηριστικών του σε εκείνα του απιονισμένου νερού εισαγωγής στην Μ.Σ.Κ. Οι προδιαγραφές λειτουργίας της Μ.Σ.Κ του σταθμού όσον αφορά το απιονισμένο νερό είναι συγκεκριμένες ως προς το pH, την θερμοκρασία, την αγωγιμότητα, την συγκέντρωση του σιδήρου, την συγκέντρωση των χλωριόντων, την συγκέντρωση του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και των TDS (ολικών διαλυμένων στερεών).

Η εργασία αυτή έλαβε χώρα στον Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων όπου πραγματοποιήθηκε καθημερινή συλλογή δειγμάτων από τις αντλίες των δεξαμενών συλλογής Blowdown και στην συνέχεια διεξαγωγή ποσοτικών αναλύσεων στον χώρο του Χημικού Εργαστηρίου, καθώς και στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιομηχανικών Διεργασιών του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης (Παράρτημα Χανίων).

Στο πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνονται κάποιες εισαγωγικές περιγραφές όσον αφορά την αξία και την σημαντικότητα της ανακύκλωσης του νερού γενικά και κατ' επέκταση του βιομηχανικού νερού ειδικότερα .

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρέχεται μια συνοπτική περιγραφή του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού της ΔΕΗ (Α.Η.Σ.) Χανίων, αναλυτική περιγραφή της Μονάδας Συνδυασμένου Κύκλου του σταθμού και των προδιαγραφών και τεχνικών χαρακτηριστικών του νερού που χρησιμοποιείται σε αυτήν.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι χημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την οξείδωση του σιδήρου η οποία οδηγεί στη δημιουργία σκουριάς και την διάβρωση σιδερένιων δοχείων (π.χ. λεβήτων).

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύονται διεξοδικά οι διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας του νερού.

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται η διεργασία απομάκρυνσης σιδήρου από το νερό με ιοντική ανταλλαγή στην υγρή χρωματογραφία, ο τρόπος μείωσης της θερμοκρασίας του νερού και η διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται λεπτομερώς το πειραματικό μέρος, τα όργανα και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, η μέθοδος ενόργανης χημικής ανάλυσης που ακολουθήθηκε καθώς και ο τρόπος με τον οποίον διεξήχθησαν οι μετρήσεις και η επεξεργασία του νερού.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρατίθενται πίνακες και διαγράμματα στα οποία απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Στο όγδοο κεφάλαιο προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά τις μετρήσεις, το πειραματικό μέρος και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν.

<u>ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ</u>

A.H.Σ.: Ατμοηλεκτρικός Σταθμός

M.Σ.Κ.: Μονάδα Συνδυασμένου Κύκλου

A/Σ: Αεριοστρόβιλος

Σ.Κ.Υ.Β.Α.: Σύστημα κατεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων

T.D.S: Total dissolved solids-Ολικά Διαλυμένα Στερεά

H.A:Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

WAC: Weak Acid Cation

WBA: Weak Bate Cation

SAC: Strong Acid Cation

SBA: Strong Bate Cation

SPE: Solid Phase Extraction-Εκχύλιση Στερεής Φάσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό είναι το σημαντικότερο υγρό στην γη. Χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες στην γεωργία για την άρδευση των αγρών, στους οικισμούς ως πόσιμο και ως μέσο καθαρότητας των ανθρώπων και των χώρων, στους υδροηλεκτρικούς σταθμούς για την παραγωγή ενέργειας και επίσης στην βιομηχανία για διάφορους σκοπούς όπως η έκπλυση των πρώτων υλών και των προϊόντων, η παραγωγή ατμού για την κίνηση μηχανημάτων ή για την δημιουργία κενού, ως πρώτη ύλη στις χημικές διεργασίες, ως διαλύτης, ως ψυκτικό μέσο με την μορφή ψυχρού νερού ή πάγου, ως θερμαντικό μέσο με τη μορφή θερμού νερού ή ατμού κ.α. [3].

Ως φυσικός πόρος που συμμετέχει σε κάθε παραγωγική-αναπτυξιακή διαδικασία, έχει υπεισέλθει δυναμικά και προσδιορίζει πλέον την δυνατότητα ή την αδυναμία επέκτασης των παραγωγικών δραστηριοτήτων, καθορίζοντας και την αποδοτικότητά τους. Συγχρόνως, καθώς ο πληθυσμός της γης αυξάνεται και η παραγωγή αγαθών αναπτύσσεται και εντατικοποιείται, γίνεται συνεχώς πολυτιμότερο [8].

Πολλές φορές το νερό διαλύει ή μεταφέρει ως αιωρούμενα στερεά διάφορα συστατικά, τα οποία του προσδίδουν χημικά χαρακτηριστικά βιολογικής και αισθητικής σπουδαιότητας. Ο τύπος, το μέγεθος και η αλληλεπίδραση των υλικών αυτών προσδιορίζουν διάφορα χαρακτηριστικά του νερού, όπως είναι η ποσιμότητα, η διαβρωτικότητα, καθώς επίσης η οσμή και η γεύση του. Η επεξεργασία του νερού επιδρά στις ιδιότητες αυτές περιορίζοντας τα ανεπιθύμητα συστατικά του μέσα στα επιθυμητά όρια των ποσοτικών απαιτήσεων για χρήση του [8].

Τα ιόντα τα οποία βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 0,01-1 mg/L είναι αρκετά σημαντικά γιατί μπορούν να επηρεάσουν συγκεκριμένες βιολογικές διεργασίες ή βιομηχανικές εφαρμογές. Σε αυτά περιλαμβάνονται η αμμωνία, τα νιτρώδη ιόντα, τα φωσφορικά ιόντα, ο σίδηρος, το μαγγάνιο και το φθόριο. Επίσης είναι δυνατόν να υπάρχει κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα στο νερό σε συγκεντρώσεις μερικών mg/L (ιχθυοστοιχεία), οφειλόμενο είτε στο γήινο υπόβαθρο της κάθε περιοχής, είτε σε γεωγραφική ή βιομηχανική ρύπανση. Το γήινο υπόβαθρο, καθώς επίσης και η θερμοκρασία, είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που

επηρεάζουν τη συγκέντρωση και το είδος των περιεχόμενων στο νερό αλάτων, αφού το νερό της βροχής από την οποία κυρίως προέρχονται τα υπόγεια νερά, περιέχει πάρα πολύ χαμηλή συγκέντρωση αλάτων [8].

Υπάρχουν μερικές παράμετροι, οι οποίες σχετίζονται με την ποιότητα του νερού σε σχέση με τα ανόργανα συστατικά που περιέχει, όπως είναι η περιεκτικότητα σε πολυσθενή κατιόντα (σκληρότητα), τα διαλυμένα στερεά (TDS), η ηλεκτρική αγωγιμότητα, και η ενεργότητα ιόντων υδρογόνου (pH) [8].

Η σκληρότητα είναι μια παράμετρος, που εκφράζει την περιεκτικότητα του νερού σε πολυσθενή κατιόντα (κυρίως Ca^{2+} και Mg^{2+}). Η σκληρότητα είναι σπουδαία παράμετρος, όσον αφορά το νερό για βιομηχανικές χρήσεις, γιατί δείχνει την τάση για σχηματισμό ανθρακικών και άλλων επικαθήσεων στους λέβητες και τους πύργους ψύξης, την ικανότητα δέσμευσης σαπώνων και χρωμάτων στα βαφεία κ.ά. [8].

Τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) είναι μια παράμετρος που εκφράζει το σύνολο των ιόντων που υπάρχουν σε διάλυση σε ένα δείγμα νερού. Η μέτρησή τους γίνεται με διήθηση του νερού για απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, εξάτμιση μέχρι ξηρού του διηθήματος και ζύγιση του στερεού υπολείμματος. Αν και τα ολικά διαλυμένα στερεά δεν φαίνεται να είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία, συνήθως συστήνεται να είναι λιγότερα από 500 mg/L στο πόσιμο νερό. Πάνω από αυτή την συγκέντρωση το νερό αρχίζει σταδιακά να έχει ιδιαίζουσα γεύση [8].

Μια άλλη παράμετρος που σχετίζεται με τα ολικά διαλυμένα στερεά είναι η Ειδική Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (HA). Η Ειδική Ηλεκτρική Αγωγιμότητα ($\mu\text{S}/\text{cm}$ ή $\mu\text{mhos}/\text{cm}$) αποτελεί έκφραση της ενεργότητας των ιόντων του διαλύματος. Στα νερά με χαμηλή περιεκτικότητα αλάτων ισχύει με ικανοποιητική προσέγγιση η σχέση: $\text{TDS}=0,5*\text{HA}$. Καθώς η συγκέντρωση των αλάτων αυξάνεται ($\text{TDS}>1000$ mg/L, $\text{HA}>2000$ $\mu\text{mhos}/\text{cm}$), ελαττώνεται η ενεργότητα των ιόντων και κατά συνέπεια ελαττώνεται η ικανότητά τους να μεταφέρουν ρεύμα, οπότε η σχέση τείνει προς $\text{TDS}=0,9$ HA (θαλασσίνο νερό) [8].

Εκτός από τα τεράστια αποθέματα του αλατούχου νερού της θάλασσας, στην φύση και κυρίως στα ποτάμια, στις λίμνες και στο υπέδαφος υπάρχουν επίσης άφθονες ποσότητες γλυκού νερού διαφόρων βαθμών καθαρότητας. Οι ξένες όμως ουσίες που περιέχονται στα

φυσικά νερά, τα καθιστούν ορισμένες φορές ακατάλληλα και συχνότερα δυσάρεστα ή επικίνδυνα για κατανάλωση από τους ανθρώπους ή ακατάλληλα για βιομηχανικές χρήσεις. Στις χρήσεις αυτές οι ποιοτικές απαιτήσεις είναι αυστηρές και είναι απαραίτητη η κατάλληλη κάθε φορά κατεργασία του νερού, ώστε να απαλλαγεί από τα ανεπιθύμητα συστατικά του. Εξάλλου τα απόνερα που αποβάλλονται από τους οικισμούς και τις βιομηχανίες ύστερα από την χρήση του νερού, έχουν συνήθως αποκτήσει ακαθαρσίες που τα καθιστούν ενοχλητικά ή επικίνδυνα για το περιβάλλον. Η κατεργασία των οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων είναι αναγκαία για την επαναχρησιμοποίηση του νερού αλλά και για την διατήρηση ενός ευχάριστου και υγιεινού περιβάλλοντος [3].

Υγρά βιομηχανικά απόβλητα ονομάζονται τα απόβλητα που προέρχονται από τις παραγωγικές διαδικασίες της βιομηχανίας. Έχουν μεγάλες εκροές σε όγκο στο σημείο εκροής των παραγωγικών διεργασιών, δεν έχουν σταθερή ροή και η ποιότητά τους εξαρτάται από τις εκάστοτε παραγωγικές διαδικασίες. Η παραγωγή αποβλήτων σε μια βιομηχανική εγκατάσταση παρουσιάζεται είτε με συνεχή ροή είτε με διακεκομμένη ροή και εξαρτάται από την λειτουργία των εγκαταστάσεων. Σε ορισμένες περιπτώσεις κάποια ρεύματα αποβλήτων απαιτούν ειδική διαχείριση σε σχέση με τα υπόλοιπα και είτε ανακυκλώνονται μετά από κατάλληλη επεξεργασία, είτε αποθηκεύονται και εν συνεχεία υπόκεινται σε χωριστή επεξεργασία και διάθεση όπως π.χ. τα τοξικά απόβλητα.

Στον όρο βιομηχανικά απόβλητα εκτός από τα απόβλητα των παραγωγικών δραστηριοτήτων της βιομηχανίας εμπεριέχονται και τα απόβλητα από τις εκπλύσεις των χώρων, των δαπέδων και του εξοπλισμού, από την θέρμανση και την ψύξη των εγκαταστάσεων καθώς επίσης και τα απόβλητα που παράγονται από τυχαίες διαρροές και απορροές που προκαλούνται από βροχοπτώσεις [10].

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν κατά κανόνα σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, που σε αντίθεση με τα αστικά λύματα, παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία, τόσο μεταξύ διαφορετικών κλάδων της βιομηχανίας, όσο ακόμα και μεταξύ παρόμοιων βιομηχανιών ανάλογα με τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται [9].

Παρόλη την πρόοδο, που έχει σημειωθεί στην τεχνολογία της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων τις τελευταίες δεκαετίες, η λύση του προβλήματος παρουσιάζει πάντα δυσκολίες και πρέπει κατά κανόνα να προσαρμοστεί η κάθε μονάδα καθαρισμού με

βάση τα ειδικά χαρακτηριστικά και τις τυπικές συνθήκες των αποβλήτων. Σε πολύ λίγες μόνο περιπτώσεις μπορεί να εφαρμοστούν τυποποιημένες λύσεις, ενώ σε άλλες είναι απαραίτητη η μελέτη σε πειραματική μονάδα.

Η συνεχής αύξηση της ρύπανσης και η προοδευτική εξάντληση της φυσικής αφομοιωτικής ικανότητας του περιβάλλοντος σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση και την αυξημένη αντίδραση της κοινής γνώμης οδηγεί στην ανάγκη εφαρμογής από την βιομηχανία όλο και πιο αποδοτικών μεθόδων καθαρισμού. Η διαχείριση των αποβλήτων δεν περιορίζεται μόνο στον καθαρισμό και στην απομάκρυνση ή εξουδετέρωση των ανεπιθύμητων συστατικών, αλλά περιλαμβάνει και γενικότερα μέτρα αντιμετώπισης του προβλήματος, όπως ελάττωση της κατανάλωσης νερού και της παραγωγής αποβλήτων ανακύκλωση και ανάκτηση υλικών [9].

Εκτός των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων χρησιμοποιούνται σε πολλές παραγωγικές διαδικασίες και μεγάλες ποσότητες βιομηχανικού νερού. Οι απαιτήσεις καθαρότητας του βιομηχανικού νερού που χρησιμοποιεί η βιομηχανία για τις διάφορες ανάγκες της παραγωγής είναι συχνά πολύ αυστηρότερες αυτών του πόσιμου νερού. Π.χ. τα διαλυμένα άλατα στο γλυκό φυσικό νερό δεν το καθιστούν ακατάλληλο για την χρησιμοποίησή του ως πόσιμου, εκτός αν είναι σε υπερβολικές ποσότητες ή αν είναι τοξικά. Αντίθετα έστω και μικρή περιεκτικότητα διαλυμένων αλάτων είναι ανεπιθύμητη π.χ. στο νερό τροφοδοσίας των ατμολεβητών (γιατί δημιουργεί λεβητόλιθο) στο νερό των βαφείων (γιατί μεταβάλλει τους χρωματισμούς των υφασμάτων) στο νερό που χρησιμοποιείται στην παρασκευή ποτών (γιατί επηρεάζει την γεύση τους) κτλ. Ανάλογες απαιτήσεις υπάρχουν και σε άλλα είδη βιομηχανικών νερών [3].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΗΣ ΧΑΝΙΩΝ-ΜΟΝΑΔΑ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΤΟΥ ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ

2.1 Τεχνική περιγραφή Ατμοηλεκτρικού Σταθμού (ΑΗΣ) Χανίων

Ο ΑΗΣ Χανίων είναι ένας από τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Κρήτης με εγκατεστημένη ισχύ 350 MW. Ο σταθμός περιλαμβάνει 6 αεριοστρόβιλους οι οποίοι είναι ανοιχτού κύκλου και μια μονάδα συνδυασμένου κύκλου, η οποία αποτελείται από δυο αεριοστρόβιλους και έναν ατμοστρόβιλο.

Οι εγκαταστάσεις παραγωγής συμπληρώνονται από τις εγκαταστάσεις παραλαβής και διακίνησης του καυσίμου και τις μονάδες βοηθητικών παροχών (μονάδα κατεργασίας νερού λεβήτων, ατμοπαραγωγή, αεροψυγείο κλπ.), την μονάδα επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, την μονάδα επεξεργασίας λυμάτων και εγκαταστάσεις μηχανουργείου – συντήρησης [1].

Πίνακας 2.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά Α.Η.Σ. Χανίων [1]

A/A	ΜΟΝΑΔΑ	ΚΑΥΣΙΜΟ	ΟΝΟΜΑΣΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ (MWE)	ΕΤΟΣ ΕΝΤΑΞΗΣ
1	A/Σ 1	Diesel	16,2	1968
2	A/Σ 4	Diesel	24,0	1985
3	A/Σ 5	Diesel	30,0	1986
4	A/Σ 11	Diesel	59,4	1998
5	A/Σ 12	Diesel	59,4	1998
6	A/Σ 13	Diesel	27,95	2003
7	Μ.Σ.Κ.		132,3	1995
	- A/Σ 6	Diesel	44,3	
	- A/Σ 7	Diesel	44,3	
	- Ατμ/λος	-	43,7	

A/Σ :Αεριοστροβλική μονάδα Η ισχύς των Α/Σ Μονάδων αναφέρεται σε ISO

συνθήκες

Μ.Σ.Κ.: Μονάδα Συνδυασμένου Κύκλου. Η ισχύς των Μονάδων αναφέρεται σε ISO συνθήκες

2.2 Γενική περιγραφή λειτουργίας Αεριοστρόβιλου (Α/Σ) Ανοιχτού κύκλου

Ένας αεριοστρόβιλος αποτελείται από τα παρακάτω βασικά μέρη:

1. Τον αξονικό αεροσυμπιεστή
2. Τον θάλαμο καύσης
3. Τον στρόβιλο

Η μηχανή ξεκινάει να στρέφεται με την βοήθεια του εκκινητή μιας βοηθητικής δηλαδή μηχανής που μπορεί να είναι ένας ηλεκτροκινητήρας, μια μηχανή diesel ή ακόμα και η ίδια η γεννήτρια που κινεί ο αεριοστρόβιλος αφού πρώτα τροφοδοτηθεί με την κατάλληλη τάση και ρεύμα ώστε να μετατραπεί σε κινητήρα. Καθώς περιστρέφεται ο αεροσυμπιεστής αναρροφά αέρα από την ατμόσφαιρα τον συμπιέζει και τον οδηγεί στο θάλαμο καύσης όπου ψεκάζεται το καύσιμο (πετρέλαιο ή φυσικό αέριο) και αρχίζει η καύση με την βοήθεια ενός αρχικού σπινθήρα που δημιουργεί ένας σπινθηριστής.

Τα καυσαέρια που παράγονται έχοντας την πίεση του αεροσυμπιεστή και μεγάλη θερμοκρασία εκτομώνονται στα πτερύγια του στρόβιλου περιστρέφοντας τον στρόβιλο. Καθώς περιστρέφεται ο στρόβιλος, περιστρέφεται και ο συμπιεστής που είναι στον ίδιο άξονα με τον στρόβιλο, ο οποίος αναρροφά νέο αέρα, τον συμπιέζει, γίνεται καύση κ.ο.κ. Έτσι ο Α/Σ επιταχύνεται μέχρι να φτάσει τον ονομαστικό αριθμό στροφών του οπότε αρχίζει να προσδίδει ενέργεια στο δίκτυο μέσω μιας γεννήτριας. Ο δρομέας της γεννήτριας είναι συνδεδεμένος στον άξονα του στρόβιλου μέσω ενός μειωτού στροφών που μειώνει την ταχύτητα περιστροφής στον δρομέα κατάλληλα ώστε ανάλογα και με τον αριθμό ζευγών των πόλων του στάτη, η παραγόμενη τάση να έχει την συχνότητα των 50 Hz που χρησιμοποιείται στην Ευρώπη.

Οι Α/Σ ανοιχτού κύκλου είναι θερμικές μηχανές με μικρό βαθμό απόδοσης που φτάνει το πολύ μέχρι 0,35 (35%-Ένα μεγάλο μέρος της ισχύος απορροφάται από τον αεροσυμπιεστή).

Οι Α/Σ έχουν την δυνατότητα να προσφέρουν ενέργεια στο δίκτυο σε ελάχιστο χρονικό διάστημα από την στιγμή που θα τους ζητηθεί. Έτσι για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιούνται σαν μονάδες αιχμής και όχι βάσης στον Α.Η.Σ. Χανίων.

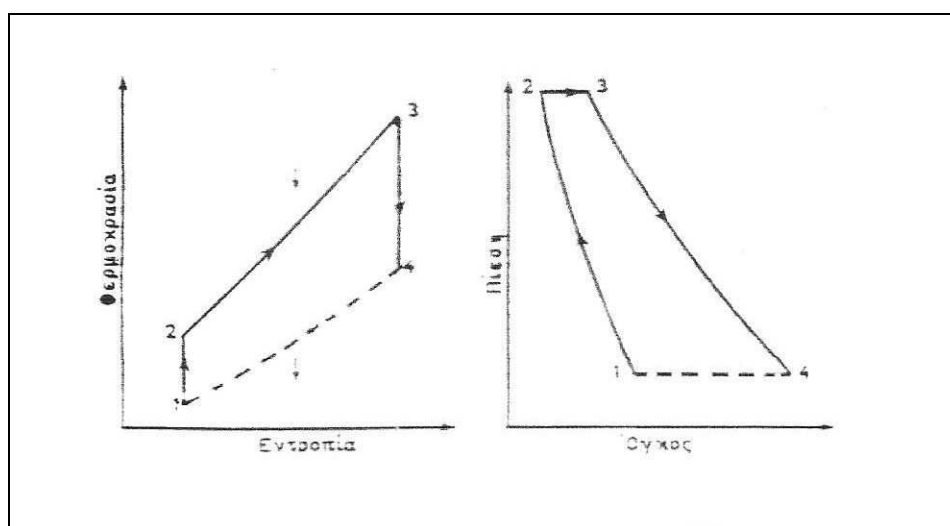
Ο κύκλος λειτουργίας του αεριοστρόβιλου αποτελείται από τέσσερις φάσεις: συμπίεση, πρόσδοση θερμότητας, παραγωγή έργου και ψύξη. Η ιδεατή μορφή του κύκλου είναι γνωστή σαν κύκλος του Brayton ή του Joules. Οι τέσσερις φάσεις του κύκλου είναι: (σχήμα 2.1)

Φάση 1-2. Αντιστρεπτή αδιαβατική συμπίεση

Φάση 2-3. Πρόσδοδη θερμότητας υπό σταθερή πίεση

Φάση 3-4. Αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση

Φάση 4-1. Ψύξη υπό σταθερή πίεση μέχρι την αρχική κατάσταση [2].



Σχήμα 2.1 Κύκλος λειτουργίας αεριοστρόβιλου [2]

2.2.1 Αεριοστρόβιλοι 1, 4 & 5

Η συνολική ονομαστική ισχύς των αεριοστρόβιλων Νο 1, 4 και 5 είναι 70,2 MWe, όμως λόγω της παλιάς τους τεχνολογίας και φθοράς, η πραγματική ισχύς που αποδίδουν είναι περίπου 62 MWe. Ο Α/Σ 4 τέθηκε σε ψυχρή εφεδρεία το 2005. Σε κάθε μια από τις παραπάνω μονάδες υπάρχει εγκατεστημένος ο ακόλουθος εξοπλισμός: Αεριοστρόβιλος,

αεροσυμπιεστής, γεννήτρια, θάλαμοι καύσης, χώρος βοηθητικών μηχανημάτων, ψυγεία λαδιού λίπανσης, φίλτρα καθαρισμού του αέρα καύσης, καπνοδόχος και θάλαμος ελέγχου .

Η λειτουργία των παραπάνω αεριοστρόβιλων είναι σε ανοικτό κύκλο και η εγκατάστασή τους, εκτός των προαναφερθέντων, περιλαμβάνει:

1. Ένα κύριο μετασχηματιστή
2. Υπόγεια καλώδια σύνδεσης των μετασχηματιστών με τον υποσταθμό 150 kV
3. Ανεξάρτητο σύστημα λίπανσης και ψύξης (με συμπιεσμένο αέρα των αξονικών συμπιεστών) για κάθε αεριοστρόβιλο
4. Αντλιοστάσιο για τη μεταφορά του καυσίμου
5. Σύστημα πυρόσβεσης με νερό, CO₂, αφρό κ.α.

Στους Α/Σ 1, 4 και 5 μετρώνται και καταγράφονται η ισχύς και η θερμοκρασία των καυσαερίων. Δύο φορές το χρόνο γίνονται μετρήσεις ποιότητας καυσαερίων [1].

2.2.2 Αεριοστρόβιλοι 11 & 12

Οι αεριοστρόβιλοι Νο 11 και 12 είναι από τους πιο σύγχρονους που διαθέτει ο σταθμός και λειτουργούν με υψηλό βαθμό απόδοσης. Η αποδιδόμενη ισχύς από κάθε αεριοστρόβιλο είναι 58 MWe (ονομαστική 59,4 MWe). Η εγκατάσταση περιλαμβάνει τον παρακάτω εξοπλισμό:

1. Δύο αεριοστρόβιλους τύπου ανοικτού κύκλου και δυο ηλεκτρογεννήτριες συνδεδεμένες μια σε κάθε αεριοστρόβιλο
2. Κτιριακή εγκατάσταση με ηχομονωτικό περίβλημα, στην οποία είναι εγκατεστημένοι οι κύριοι και οι βοηθητικοί εξοπλισμοί
3. Κλειστά κυκλώματα νερού ψύξης
4. Αεροψυγείο ελαίων λίπανσης
5. Εγκαταστάσεις καθαρισμού του αέρα καύσης και των αγωγών εισόδου του αέρα εξοπλισμένους με σιγαστήρες

6. Δύο καπνοδόχους, ύψους 40 m
7. Θάλαμο ελέγχου
8. Δύο κύριους μετασχηματιστές ανύψωσης τάσης στα 150 kV
9. Υπόγεια καλώδια 150k V σύνδεσης των μετασχηματιστών με τον υποσταθμό των 150 kV
10. Καυστήρες διπλού καυσίμου (diesel ή φυσικού αερίου)
11. Αντλίες και λοιπό ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό
12. Σύστημα πυρόσβεσης με νερό, CO₂, αφρό κ.α..

Στους Α/Σ μετρώνται και καταγράφονται η ισχύς, η θερμοκρασία των καυσαερίων, καθώς και τα NO_x, το O₂ και η πίεση των καυσαερίων, καθώς και η έγχυση απιονισμένου νερού για τη μείωση των NO_x [1].

2.2.3 Αεριοστρόβιλος 13

Είναι η πλέον πρόσφατα εγκατεστημένη και νεότερης τεχνολογίας μονάδα και περιλαμβάνει:

1. Αεριοστρόβιλο διαξονικό, ανοιχτού κύκλου που λειτουργεί με καύσιμο πετρέλαιο diesel.
2. Μία ηλεκτρογεννήτρια συνδεδεμένη με τον άξονα του αεριοστροβίλου μέσω ενός μηχανικού κιβωτίου ταχυτήτων - μειωτήρα
3. Χώρο βοηθητικών μηχανημάτων
4. Συστήματα λίπανσης, ψύξης, εκκίνησης
5. Συστήματα εισαγωγής του αέρα καύσης και απαγωγής των καυσαερίων με τα απαιτούμενα φίλτρα και σιγαστήρες
6. Σύστημα ελέγχου
7. Ένα κύριο μετασχηματιστή ανύψωσης τάσης στα 150 kV, μετασχηματιστές βοηθητικών συστημάτων και συστημάτων εκκίνησης
8. Αντλίες και λοιπό ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό

9. Συστήματα παθητικής και ενεργητικής πυροπροστασίας

10. Ενσωματωμένο σύστημα σωληνώσεων και βαλβίδων

Ο αεριοστρόβιλος Νο 13 λειτουργεί με συνεχή έγχυση νερού για τη μείωση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου κάτω του θερμοθετημένου, σύμφωνα με την Οδηγία 2001/80/EK, ορίου των 120 mg/Nm^3 (ξηρά καυσαέρια, 15% κ.ο. O_2 για φορτίο >70%) NO_x ως NO_2 .

Η έγχυση νερού στους Αεριοστροβίλους 6, 7, 11 και 12 πραγματοποιείται όταν η μονάδα λειτουργεί >70% ονομαστικού φορτίου για τον περιορισμό των εκπομπών οξειδίων του αζώτου. Οι προαναφερόμενες τεχνικές θεωρούνται Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές για την μείωση των εκπομπών οξειδίου του αζώτου [1].

2.3 Μονάδα Συνδυασμένου κύκλου

Η Μονάδα του Συνδυασμένου Κύκλου έχει βασικό φορτίο 132.3 MW (καθαρή ισχύς) και αποτελείται από δύο αεριοστροβίλους ονομαστικής ισχύος 44,9 MWe έκαστος και έναν ατμοστροβίλο ονομαστικής ισχύος 42,5 MWe, που λειτουργεί με τον ατμό που παράγεται από τους δύο λέβητες ανάκτησης θερμότητας των παραγόμενων από τους δύο αεριοστροβίλους καυσαερίων. Η αποδιδόμενη ισχύς της Μ.Σ.Κ. ανέρχεται σε 126 MWe.

Η μονάδα λειτουργεί και σε "ανοικτό κύκλο" όπου κάθε αεριοστροβίλος λειτουργεί ανεξάρτητα και τα καυσαέρια του οδηγούνται στην ατμόσφαιρα μέσω της ειδικής καπνοδόχου για λειτουργία του αεριοστροβίλου σε ανοικτό κύκλο.

Οι αεριοστροβίλοι της Μονάδας Συνδυασμένου Κύκλου, είναι σύγχρονοι και υψηλού βαθμού απόδοσης (λόγω των υψηλών επιτεύξιμων θερμοκρασιών καύσης). Η εγκατάσταση περιλαμβάνει τον κάτωθι εξοπλισμό (Σχήμα 2.2):

1. Δύο όμοιους αεριοστροβίλους καθαρής ισχύος 44,9 MWe έκαστος. Οι αεριοστροβίλοι καίνε πετρέλαιο diesel με δυνατότητα καύσης και φυσικού αερίου (Α/Σ Νο 6 και 7). Οι παραπάνω Α/Σ είναι εφοδιασμένοι με σύστημα έγχυσης απιονισμένου νερού στους θαλάμους καύσεως για μείωση των εκπεμπόμενων NO_x , όταν αυτό απαιτείται.

2. Δύο όμοιους λέβητες ανάκτησης θερμότητας καυσαερίων για παραγωγή ατμού.
3. Ένα ατμοστρόβιλο ισχύος 42,5 MW
4. Μια ηλεκτρογεννήτρια ανά αεριοστρόβιλο και μία για τον ατμοστρόβιλο
5. Χώρο βοηθητικών μηχανημάτων
6. Ψύξη με κλειστά κυκλώματα νερού τα οποία ψύχουν και τα έλαια λίπανσης
7. Εγκαταστάσεις καθαρισμού του αέρα καύσης και αγωγούς εισόδου του αέρα εξοπλισμένους σε σιγαστήρες
8. Δύο καπνοδόχους, ύψους 40 m, για τη λειτουργία των αεριοστροβίλων σε ανοικτό κύκλο (χωρίς διέλευση των καυσαερίων από τους λέβητες).
9. Δύο καπνοδόχους ύψους 60 m για τη λειτουργία των αεριοστροβίλων σε συνδυασμένο κύκλο (διέλευση των καυσαερίων από τους λέβητες).
10. Θάλαμο ελέγχου
11. Ένα κύριο μετασχηματιστή ανά ηλεκτρογεννήτρια
12. Υπόγεια καλώδια 150 kV σύνδεσης των μετασχηματιστών με τον υποσταθμό των 150 KV
13. Σύστημα πυρόσβεσης με νερό, CO₂, αφρό κ.α.

Στην μονάδα αυτή τα καυσαέρια των αεριοστροβίλων θερμοκρασίας 532°C στο φορτίο βάσης, μετά την έξοδο τους από τον στρόβιλο δεν οδηγούνται απευθείας στην ατμόσφαιρα αλλά μέσω του λέβητα ώστε να γίνει επιπλέον εκμετάλλευση της θερμότητας τους για την παραγωγή ατμού [1].

Από την δεξαμενή τροφοδοτικού νερού μέσω μιας αντλίας τροφοδοτικού νερού χαμηλής πίεσης οδηγείται απιονισμένο νερό στον λέβητα όπου ατμοποιείται με τη βοήθεια της θερμότητας των καυσαερίων των αεριοστροβίλων. Ο ατμός έχοντας θερμοκρασία 490°C και πίεση 42 bar οδηγείται με σωληνώσεις στον συλλέκτη υψηλής πίεσης [2].

Ο ατμός από τον συλλέκτη και μέσω των ρυθμιστικών βαλβίδων οδηγείται στον ατμοστρόβιλο, στον άξονα του οποίου είναι συνδεδεμένη η γεννήτρια για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος Η παροχή του παραγόμενου ατμού είναι 20 t/s. Στη συνέχεια ο ατμός

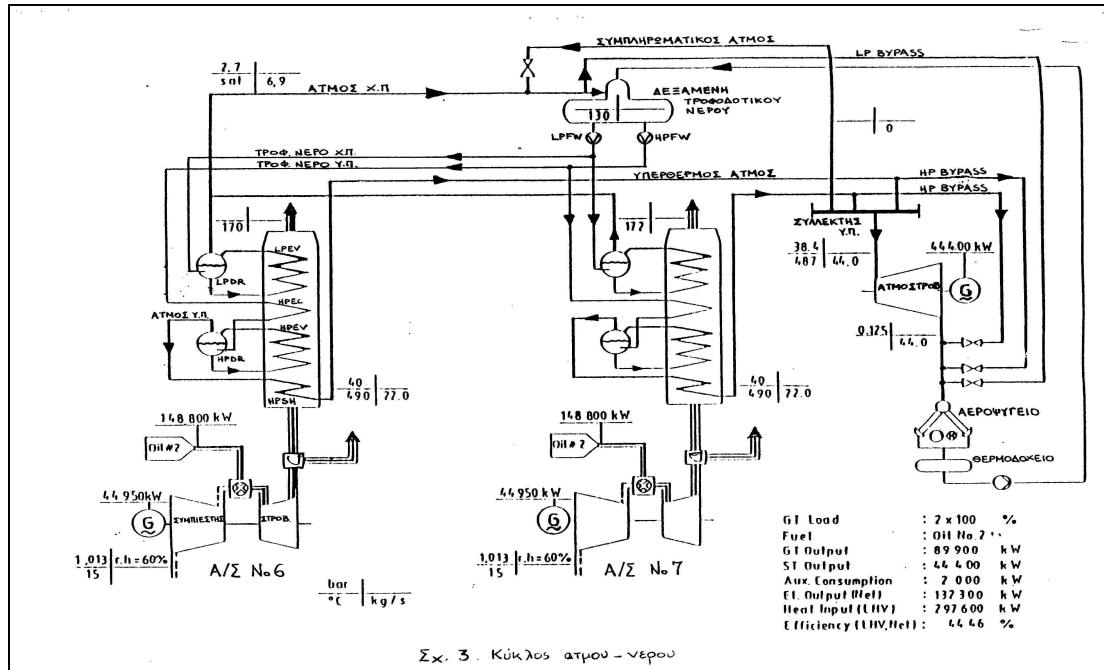
Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

ψύχεται μέσω αεροψυγείου και μετατρέπεται σε νερό πίεσης 0,125 bar και θερμοκρασίας 30 – 40 °C. Το νερό αυτό με την βοήθεια της αντλίας συμπυκνώματος επιστρέφει στην δεξαμενή τροφοδοτικού νερού και έτσι κλείνει ο κύκλος ατμού-νερού.

Κατά τη λειτουργία της Μ.Σ.Κ. υπάρχουν απώλειες νερού, οι οποίες είναι μη ηθελημένες και ηθελημένες. Το 10% των διαρροών είναι διαφυγές ατμού, από την τροφοδοτική δεξαμενή που λειτουργεί ως απαερωτής. Απομακρύνεται το O₂ με τη μορφή CO₂ και παρασέρνει μαζί και ατμό.

Στα τύμπανα των λεβήτων ανάκτησης θερμότητας της Μονάδας του Συνδυασμένου Κύκλου συγκεντρώνεται νερό/ατμός με αυξημένες ποσότητες πυριτικών, σιδήρου κ.α.. το οποίο και απομακρύνεται με παροχή περίπου 5 m³/h (blow down). Το 90% των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του Α.Η.Σ. Χανίων που οδηγούνται στο Σ.Κ.Υ.Β.Α. προέρχεται από το νερό που απομακρύνεται από τον ατμοστρόβιλο. Το νερό που απομακρύνεται είναι υψηλής θερμοκρασίας και οδηγείται πριν το Σ.Κ.Υ.Β.Α. σε δεξαμενή συλλογής Blowdown όπου κατακάθεται ο σίδηρος και επίσης επιτυγχάνεται μείωση της θερμοκρασίας. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του νερού των λεβήτων σε σίδηρο και πυριτικά γίνεται με καθημερινές χημικές αναλύσεις [1].



Σχήμα 2.2 Διάγραμμα της μονάδας συνδυασμένου κύκλου [1].

2.3.1 Γενική περιγραφή μιας θερμοηλεκτρικής εγκατάστασης

Το νερό του λέβητα αντλείται από μια δεξαμενή αποθήκευσης με αντλίες υψηλής πίεσης και καταθλίβεται προς τον Οικονομητήρα αφού προθεμαίνεται στους προθεμαντές υψηλής πίεσης. Στον Οικονομητήρα που βρίσκεται στο υψηλότερο σημείο του λέβητα γίνεται μία ακόμα ανύψωση της θερμοκρασίας του νερού που στην συνέχεια εισέρχεται στον κύριο λέβητα όπου γίνεται η ατμοποίηση. Από τον κυρίως λέβητα βγαίνει κεκορεσμένος ατμός που εισέρχεται στους υπερθερμαντήρες και υπερθεμαίνεται.

Ο ατμός βγαίνει από τον τελικό υπερθερμαντήρα με σταθερή πίεση και θερμοκρασία, και οδηγείται στην βαθμίδα υψηλής πίεσεως του ατμοστροβίλου όπου ένα μέρος του θερμικού του περιεχομένου μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια. Από την έξοδο της βαθμίδας υψηλής πίεσης ο ατμός επιστρέφει στον λέβητα και αναθεμαίνεται με σταθερή πίεση στην ίδια θερμοκρασία του τελικού υπέρθερμου και στην συνέχεια οδηγείται στην βαθμίδα μέσης πίεσης του στροβίλου.

Από την έξοδο της μέσης εισέρχεται στην βαθμίδα χαμηλής πίεσης στην έξοδο της οποίας η πίεση είναι μικρότερη της ατμοσφαιρικής. Τέλος γίνεται συμπύκνωση του ατμού στον Συμπυκνωτή που συγκοινωνεί με την βαθμίδα χαμηλής πίεσης του στρόβιλου. Ευνόητο είναι ότι κατά την διαδρομή του ατμού μέσα στο στρόβιλο γίνεται βαθμιαία εκτόνωση και πτώση της θερμοκρασίας του. Από το κάτω μέρος του Συμπυκνωτή (θερμοδοχείο) αντλείται το συμπύκνωμα, προθερμαίνεται στους προθερμαντές χαμηλής πίεσης και επιστρέφει στην τροφοδοτική δεξαμενή για ανακύκλωση.

Κατά την εκτέλεση ενός ολόκληρου θερμικού κύκλου, υπάρχουν απώλειες νερού από διάφορα σημεία της εγκατάστασης, που οφείλονται είτε σε διαφυγές είτε σε εκούσιες εξαγωγές. Οι απώλειες αυτές αναπληρώνονται με νερό που ονομάζεται συμπληρωματικό (Make-up water).

Το νερό που κυκλοφορεί από το θερμοδοχείο του Συμπυκνωτή μέχρι και την είσοδο της τροφοδοτικής δεξαμενής αποκαλείται Συμπύκνωμα (Condensate). Το νερό που υπάρχει στην Τροφοδοτική Δεξαμενή μέχρι και την έξοδο του Οικονομητήρα είναι το τροφοδοτικό νερό (Feed-Water), ενώ το νερό που κυκλοφορεί στους αυλούς ατμοποίησης είναι το νερό του Λέβητα (Boiler Water).

Βασικός στόχος είναι η διατήρηση της λειτουργίας των εγκαταστάσεων σε όσο γίνεται καλύτερα επίπεδα οικονομίας, διαθεσιμότητας και υψηλού βαθμού απόδοσης.

Βασικός παράγοντας για να επιτευχθεί ο στόχος αυτός αποτελεί ο χημικός έλεγχος του νερού, ο οποίος πρέπει να έχει αντικειμενικό σκοπό τα ακόλουθα:

- Πρόληψη της διάβρωσης του κύριου λέβητα και των κυκλωμάτων ατμού και νερού.
- Πρόληψη του σχηματισμού αποθέσεων και καθυστερήσεων στις θερμαινόμενες επιφάνειες.
- Διατήρηση του ατμού σε υψηλά επίπεδα καθαρότητας, με περιορισμό του φαινομένου της ατμομεταφοράς [3].

2.3.2 Χημικά χαρακτηριστικά τροφοδοτικού νερού

Το τροφοδοτικό νερό στους λέβητες υψηλής πίεσης πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας και για αυτό τον λόγο απαιτείται προεπεξεργασία καθαρισμού του με ιοντική χρωματογραφία. Ο αντικειμενικός σκοπός της κατεργασίας του τροφοδοτικού νερού είναι η ελάττωση στη μικρότερη δυνατή τιμή της συγκέντρωσης των μετάλλων στα οποία οφείλεται η διάβρωση των τροφοδοτικών κυκλωμάτων. Είναι γνωστό ότι αυτός ο σκοπός πραγματοποιείται με κατάλληλη απαερίωση (τα ανεπιθύμητα στο τροφοδοτικό νερό αέρια είναι το O₂ και το CO₂-σκοπός της απαερίωσης είναι η ελάττωση στις μικρότερες δυνατές συγκεντρώσεις των αερίων αυτών) του τροφοδοτικού νερού και η ρύθμιση της τιμής του pH σε επίπεδα που επιβάλλουν την ελάχιστη ταχύτητα διάβρωσης [3].

Το επεξεργασμένο τροφοδοτικό νερό στους λέβητες υψηλής πίεσης πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά [3]:

Πίνακας 2.2 Χαρακτηριστικά τροφοδοτικού νερού [3].

Χαρακτηριστικά	Τιμές
Αγωγιμότητα	≤ 0,2 μS/cm
Θερμοκρασία	25°C
pH	9-9,20
Fe	< 0,010 mg/L
Cu	< 0,003 mg/L
SiO ₂	< 0,020 mg/L
Διαλυμένο οξυγόνο	< 0,005 mg/L
N ₂ H ₄	< 0,020 mg/L
CO ₃ ⁻ - Cl ⁻ (Σκληρότητα και χλωριόντα)	Μη ανιχνεύσιμα με συνηθισμένες μεθόδους αναλύσεως

Πρέπει ακόμα το νερό αυτό να είναι ελεύθερο από οργανικές ουσίες. Το τροφοδοτικό νερό με το οποίο γίνεται αρχικά το γέμισμα των λεβήτων και στην συνέχεια η αναπλήρωση των απωλειών ολόκληρου του δικτύου (συμπληρωματικό νερό-*Make up*) πρέπει να είναι πλήρως απιονισμένο και να έχει τα χαρακτηριστικά του νερού που προαναφέρθηκαν. Η τελική φάση

κατεργασίας του είναι ο καθαρισμός του με υγρή χρωματογραφία στον Μικτό Εναλλάκτη Ιοντοανταλλακτικών Ρητινών (Mixed-Bed Exchanger) [3].

Επειδή στην έξοδο των μονάδων παράγωγης του το απιονισμένο νερό, θεωρητικά έχει τουλάχιστον pH 7,0 για την προστασία των χαλύβδινων αγωγών μεταφοράς του και των δεξαμενών αποθήκευσης γίνεται αλκαλιοποίηση μέχρι να αποκτήσει pH 9,0 με την προσθήκη αμμωνίας. Το ελεύθερο από CO₂ απιονισμένο νερό αποκτά τιμή pH 9,0 με προσθήκη συγκέντρωσης αμμωνίας 0,300 ppm [3].

2.3.3 Χημικά χαρακτηριστικά και γενικές απαιτήσεις της ποιότητας του ατμού

Ο ατμός στην είσοδο του στροβίλου θα πρέπει να πληροί τις προδιαγραφές ποιότητας που συνοψίζονται παρακάτω και που θεωρούνται απαραίτητες για μια καλή και συνεχή λειτουργία του στροβίλου.

Πίνακας 2.3 Χημικά χαρακτηριστικά και προδιαγραφές ποιότητας ατμού

Προδιαγραφές ποιότητας ατμού	Τιμές
Αγωγιμότητα	$\leq 0,2\mu\text{S}/\text{cm}$
Πυριτικά	$\leq 20\mu\text{g}/\text{l}$
Σίδηρος	$\leq 20\mu\text{g}/\text{l}$
Χαλκός	$\leq 3\mu\text{g}/\text{l}$
Νάτριο και κάλιο	$\leq 10\mu\text{g}/\text{l}$

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι το βασικό μέγεθος προσδιορισμού της ολικής συγκέντρωσης των ιόντων. Τα καταγραφικά όργανα μέτρησης του σταθμού επιτρέπουν μια συνεχή, αξιόπιστη και ακριβή παρακολούθηση.

Η απομάκρυνση των ιόντων από τον ατμό έχει σαν σκοπό την αποφυγή σκληρών εναποθέσεων αλάτων στα πτερύγια, στα βάρτρα και στις έδρες των βαλβίδων του στροβίλου καθώς και των φαινομένων μηχανικής και χημικής διάβρωσης. Προσοχή δίνεται στην ελάττωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων όσον αφορά τα άλατα (NaCl, CaCl₂, MgCl₂)

Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

με την χρήση ορθής κατεργασίας του τροφοδοτικού νερού, επειδή τα ίχνη των χλωριόντων που μεταφέρονται στον ατμό ευνοούν τις διαβρώσεις υπό τάση, υπό καταπόνηση, την οξείδωση (pitting corrosion) των ανοξείδωτων χαλύβων των ευγενών τμημάτων του στροβίλου. Η σκληρότητα θα πρέπει να είναι μη ανιχνεύσιμη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΣΚΟΥΡΙΑΣ

3.1 Διάβρωση-Χημική οξείδωση του σιδήρου

Όταν ο σίδηρος έρχεται σε επαφή με το νερό αντιδρά με το οξυγόνο και κάτω από ευνοϊκές συνθήκες και ανάλογα με αυτές σχηματίζει διάφορα οξείδια όπως [3]:

α) FeO (Βυστίτης): Για το σχηματισμό του οξειδίου αυτού απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και γενικά μεγάλες θερμικές καταπονήσεις του υλικού. Το οξείδιο αυτό δεν αποτελεί προστατευτικό στρώμα.

β) Fe₃O₄ (Μαγνητίτης): Το οξείδιο του σιδήρου που μας ενδιαφέρει περισσότερο. Ο σχηματισμός του επιτρέπει στις ατμοηλεκτρικές βιομηχανίες να χρησιμοποιήσουν χάλυβα για την κατασκευή των λεβήτων.

γ) Fe₂O₃ (Αιματίτης): Ένα ακόμα οξείδιο του σιδήρου χωρίς προστατευτικές ιδιότητες. Εκτός από τον σχηματισμό των οξειδίων που αναφέρθηκαν ο σίδηρος πολύ συχνά αντιδρά και με το νερό σχηματίζοντας δυο τουλάχιστον υδροξείδια: Fe(OH)₂ και Fe(OH)₃ που είναι δύο ενώσεις με διαφορετική κρυσταλλική δομή όπως διαπιστώνεται με μικροσκόπιο μεγάλης μεγεθύνσεως [3].

Τα μέταλλα έχουν την ιδιότητα όταν προστίθενται στο νερό να παρουσιάζουν μια τάση για διάλυση, την οποία καλούμε ηλεκτροδιαλυτική τάση [3].

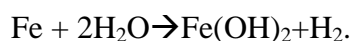
Το οξειδωμένο μέταλλο ελευθερώνει ηλεκτρόνια σχηματίζοντας κατιόντα σε υδατικό διάλυμα π.χ. $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^{-}$

Έτσι το διάλυμα φορτίζεται θετικά ενώ το υπόλοιπο μέταλλο αρνητικά. Η ηλεκτροδιαλυτική τάση είναι ενδεικτική της τάσης που έχουν τα διάφορα μέταλλα να ελευθερώνουν ηλεκτρόνια. Το μέταλλο φορτίζεται αρνητικά ως προς το διάλυμα και έτσι έλκει τα ιόντα του με αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού που παρεμποδίζει την περαιτέρω διάλυση

του μετάλλου. Η αντίθετη αυτή τάση που τείνει να επαναφέρει τα θετικά ιόντα στο μέταλλο με την μορφή ουδέτερων ατόμων καλείται ηλεκτροστατική τάση. Έτσι με την πάροδο του χρόνου δημιουργείται μια κατάσταση ισορροπίας κατά την οποία τόσα ιόντα μετάλλου περνούν στο διάλυμα, όσα αποτίθενται πάνω σε αυτό. Εξετάζοντας το φαινόμενο από θερμοδυναμική άποψη διαπιστώνουμε, ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος Fe/νερού, είναι αρνητική, πράγμα που σημαίνει ότι η διάβρωση του σιδήρου είναι δράση αυθόρμητη, όπως αυθόρμητες δράσεις είναι και η διάβρωση του μετάλλου Al, Zn, Ni κ.τ.λ. ενώ η διάβρωση του Cu είναι αυθόρμητη μόνο όταν στην υγρή φάση υπάρχει οξυγόνο [3].

3.2 Σκουριά

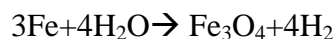
Ως σκουριά θεωρείται η δημιουργία πλήθους χημικών ενώσεων του σιδήρου με οξυγόνο και συνήθως είναι κράμα από: FeOOH, Fe₃O₄ και άλλες ενώσεις του γενικού τύπου Fe_x(OH)_y. Όταν νερό ή ατμός έρχεται σε επαφή με τον χάλυβα των λεβήτων σε θερμοκρασία >150°C γίνεται η αντίδραση



Το Fe(OH)₂ έχει την ιδιότητα να επικάθεται επάνω στην επιφάνεια του χάλυβα και να δημιουργείται ένα προστατευτικό στρώμα. Το υδροξείδιο του σιδήρου όμως αυτό δεν αποτελεί καμία σταθερή χημική ένωση, και για το λόγο αυτό μετατρέπεται σε μια άλλη ενεργειακά πιο σταθερή ένωση, στον μαγνητίτη Fe₃O₄. Σε θερμοκρασίες >100°C γίνεται η παρακάτω αντίδραση



Η αντίδραση αυτή στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 100°C και 150°C γίνεται με μικρή ταχύτητα. Ο σχηματιζόμενος μαγνητίτης είναι ένωση πιο σταθερή από το Fe(OH)₂. Σε θερμοκρασίες >150°C ο σίδηρος αντιδρά απευθείας με το νερό και σχηματίζει μαγνητίτη κατά την εξίσωση:



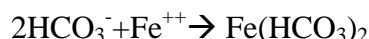
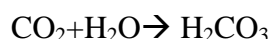
Όταν το προστατευτικό στρώμα του μαγνητίτη μέσα στους λέβητες καταστρέφεται τότε αρχίζει η διάβρωση. Τα αίτια που προκαλούν την καταστροφή του προστατευτικού στρώματος αναφέρονται στο κεφάλαιο 3.3.2.

3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση του σιδήρου στο νερό

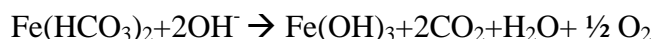
Εκτός από την αυθόρμητη διάλυση των μετάλλων όταν βρίσκονται σε επαφή με νερό, υπάρχουν και άλλες αιτίες που μπορεί να συντελέσουν στην διάβρωση κυριότερες από τις οποίες είναι η ύπαρξη διαλυμένου CO_2 , O_2 και αλάτων μαγνησίου [3].

α) Διάβρωση από CO_2

Ο μηχανισμός αυτής της διάβρωσης είναι ο εξής:

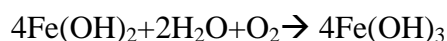


Τα υδροξύλια που σχηματίζονται δρουν στη συνέχεια επί του όξινου ανθρακικού σιδήρου



β) Διάβρωση από οξυγόνο

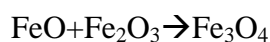
Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το οξυγόνο να είναι διαλυμένο στο νερό. Γίνεται κατά τον παρακάτω τρόπο:



Μέρος των $\text{Fe}(\text{OH})_2$ και $\text{Fe}(\text{OH})_3$ με την θέρμανση γίνεται:



Τα δυο αυτά οξειδία του σιδήρου αντιδρούν μερικώς μεταξύ τους και δίνουν μαγνητίτη:



Όσο χαμηλότερο είναι το pH του νερού, τόσο περισσότερο αυξάνει η διάβρωση από το οξυγόνο σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Η ταχύτητα διάβρωσης σιδήρου από οξυγόνο σε θερμοκρασία 90°C είναι 500 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη στους 0°C .

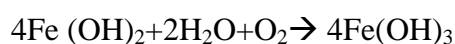
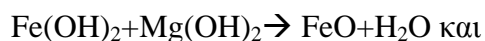
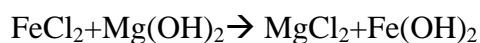
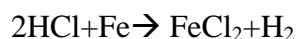
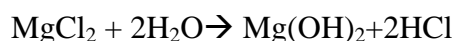
Με κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C δεκαπλασιάζεται η ταχύτητα διάβρωσης. Η μεγαλύτερη ταχύτητα διάβρωσης είναι στους 71-82°C. Αυτό συμβαίνει όταν το νερό βρίσκεται σε ανοιχτό δοχείο, και οφείλεται στο γεγονός ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 80°C η διαλυτότητα του O₂ στο νερό μειώνεται σημαντικά μέχρι να μηδενιστεί στους 100°C που το νερό βράζει. Έτσι παρόλο που η θερμοκρασία επιτείνει τη διάβρωση πάνω από τους 80°C, δεν υπάρχει πια το απαραίτητο οξυγόνο για να την προκαλέσει. Αντίθετα αν το δοχείο του νερού είναι κλειστό (π.χ. λέβητας), το οξυγόνο δεν μπορεί να διαφύγει και η διάβρωση αυξάνεται σημαντικότερα με την θερμοκρασία.

Η διάβρωση από O₂ παρουσία CO₂ επιταχύνεται όπως φαίνεται από την δράση της διάβρωσης από CO₂ όπου τελικά έχουμε έκλυση οξυγόνου που θα δράσει και αυτό με την σειρά του.

γ) Διάβρωση από άλατα Μαγνησίου

Το χλωριούχο και το θειικό μαγνήσιο δρουν καταλυτικά κυρίως επί της διάβρωσης του σιδήρου κατά την παρακάτω έννοια:

Έστω ότι εξετάζεται το MgCl₂



ε) Διάβρωση εξαιτίας της ύπαρξης υψηλών βάσεων

Ειδικά στους λέβητες παρατηρείται η διάβρωση εξαιτίας της ύπαρξης υψηλών συγκεντρώσεων βάσεων, οι οποίες αυξάνουν το pH του νερού περισσότερο του 12. Το φαινόμενο αυτό λέγεται καυστική ευθραυστότητα (ευθρυπτότητα).

Η καυστική ευθραυστότητα (Caustic Embrittlement) είναι η φθορά του λέβητα, κατά την οποία ο σίδηρος υφίσταται ειδική μορφή αλλοίωσης και δίνει εικόνα λεπτοσπογγώδη ιδιαίτερα έντονη γίνεται στις διεπιφάνειες του μετάλλου. Τα αίτια που μπορούν να την προκαλέσουν είναι κυρίως η αλκαλικότητα του νερού, ιδιαίτερα σε διεπιφάνειες (ραφές). Στην συνέχεια αναφέρονται οι κυριότεροι λόγοι.

- 1) Χημικές δράσεις που οφείλονται σε υπερσυσσώρευση υδροξυλίων σε σημεία ραφών, καρφωμάτων, καμπών του σιδερένιου συγκροτήματος του λέβητα με συνέπεια την δημιουργία ενδοκρυσταλλικών σχάσεων του σιδήρου. Τα προαναφερόμενα υδροξύλια οφείλονται στην ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων βάσεων (κυρίως NaOH), οι οποίες αυξάνουν το pH περισσότερο από 12.
- 2) Διαρροή λόγω απώλειας ατμού και συμπυκνώσεως νερού στο σημείο της διαρροής
- 3) Εξωτερικές τάσεις του μετάλλου επεξεργασθέντος εν θερμώ
- 4) Εσωτερικές τάσεις του μετάλλου επεξεργασθέντος εν ψυχρώ για την κατασκευή του λέβητα

Σε λέβητες νέου τύπου χωρίς ραφές η καυστική ευθραυστότητα δεν παρατηρείται [3].

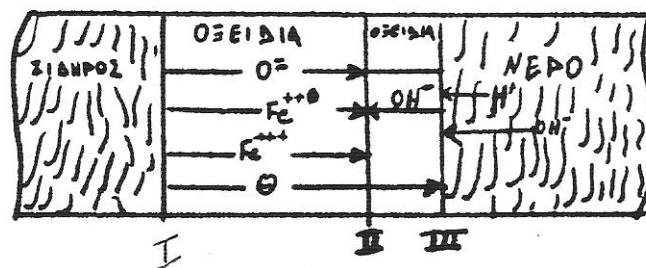
3.3.1 Διάβρωση σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού-Περιγραφή του σχηματισμού του στρώματος Fe_3O_4 στους λέβητες υψηλής πίεσης

Σχετικά με την διάβρωση που προκαλεί το νερό λεβήτων πρέπει από την αρχή να αποσαφηνιστούν τα εξής: Ο σίδηρος προσβάλλεται από το νερό και η προσβολή αυτή είναι τόσο ταχύτερη, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία. Έτσι δεν θα ήταν δυνατόν να υπάρχουν λέβητες αν από την δράση του νερού στο σίδηρο δεν σχηματιζόταν ένα στρώμα οξειδίου που τους προστατεύει από την περαιτέρω προσβολή. Το στρώμα του Fe_3O_4 (μαγνητίτης) είναι πραγματικά προστατευτικό αν είναι συμπαγές και δεν έχει πόρους [3].

Η βασική αρχή ότι η διάβρωση είναι φαινόμενο ηλεκτροχημικό ισχύει αυστηρά όσο η θερμοκρασία του νερού είναι χαμηλότερη από 100°C. Στην περιοχή θερμοκρασιών από 100°C έως 250°C το φαινόμενο δεν είναι μόνο ηλεκτροχημικό, αλλά και χημικό, ενώ πάνω από τους 250°C το ηλεκτροχημικό μοντέλο δεν μπορεί πια να περιγράψει την διάβρωση [3].

Το παρακάτω σχήμα 3.1 δίνει το μοντέλο που μπορεί να περιγράψει την αντίδραση του σιδήρου με το θερμό νερό [3].

6 νερό.



Σχήμα 3.1. Μοντέλο που μπορεί να περιγράψει την αντίδραση του σιδήρου με το θερμό νερό [3].

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.1. οι ακόλουθες διεργασίες λαμβάνουν χώρα [3]:

α) Στην διεπιφάνεια σιδήρου-οξειδίου σχηματίζονται ιόντα σιδήρου που κατά ένα τμήμα τους καταλαμβάνουν κενές θέσεις στο πλέγμα του οξειδίου και κατά το άλλο τμήμα τους διαχέονται δια μέσου των κενών θέσεων του κρυσταλλικού πλέγματος.

β) Στο πλέγμα του μαγνητικού οξειδίου του σιδήρου οδεύουν ταυτόχρονα ιόντα του τρισθενούς σιδηρού προς την εξωτερική επιφάνεια του στρώματος του οξειδίου. Η ηλεκτροδευτερότητα εξασφαλίζεται με ταυτόχρονη όδευση ηλεκτρονίων.

γ) Ταυτόχρονα διαχέονται δια μέσου του οξειδίου από έξω προς τα μέσα ιόντα οξυγόνου, που στην διεπιφάνεια I ενσωματώνονται στο πλέγμα του μαγνητίτη.

δ) Στην διεπιφάνεια II τα ιόντα του σιδήρου εγκαταλείπουν το εσωτερικό στρώμα του οξειδίου και φτάνουν σε ένα αλκαλικό περιβάλλον. Η εξωτερική στρώση του οξειδίου είναι αρκετά πορώδης και έτσι το υγρό φτάνει μέχρι την διεπιφάνεια II. Τα ιόντα του Fe^{++} σχηματίζουν $Fe(OH)_2$, που όμως, επειδή η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από $100^\circ C$, μεταπίπτει σε Fe_3O_4 .



Κατά τον τρόπο αυτό σχηματίζεται συνεχώς Fe_3O_4 (μαγνητίτης) και σ' αυτή την δράση οφείλεται η ανεπάρκεια του ηλεκτροχημικού μοντέλου της διάβρωσης να περιγράψει την δράση σιδήρου-νερού σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους $100^\circ C$. Είναι φανερό ότι η

ταχύτητα της δράσης εξαρτάται και από την διάχυση των ιόντων Fe^{++} και O^{--} δια μέσου του Fe_3O_4 .

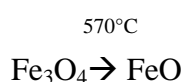
ε) Τα ηλεκτρόνια που καταφθάνουν στις διεπιφάνειες II και III συναντούν εκεί H^+ και έτσι εκλύεται H_2 .

Από τα προηγούμενα φαίνεται ότι ο σχηματισμός του προστατευτικού στρώματος Fe_3O_4 (μαγνητίτη) είναι αποτέλεσμα της αυθόρμητης δράσης νερού-σιδήρου σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $100^\circ C$.

3.3.2 Παράγοντες καταστροφής του μαγνητίτη

Οι παρακάτω παράγοντες είναι οι σημαντικότεροι εκείνων που συντελούν στην καταστροφή του προστατευτικού στρώματος μαγνητίτη στο εσωτερικό ενός λέβητα.

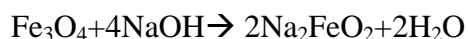
α) Υπερθέρμανση: Ο μαγνητίτης σε μια περιοχή θερμοκρασίας περί τους $570^\circ C$ είναι θερμικά ασταθής και αρχίζει να μεταβάλλεται σε βυστίτη κατά την αντίδραση:



Η στρώση του αναπτύσσεται σε βάρος του χάλυβα, διαβρώνεται το μέταλλο και επειδή είναι πορώδης και εύθραυστη σπάει και μεταφέρεται με το ρεύμα του νερού. Ο σχηματισμός βυστίτη αποτελεί καταστροφή για τους λέβητες.

β) Διάβρωση αυλών εξατμιστή: Οφείλεται σε αποθέσεις οξειδίων του σιδήρου. Σε σημεία που υπάρχουν μεγάλες αποθέσεις και εφόσον οι αυλοί δεν ψύχονται επαρκώς ή υπάρχει μεγάλη ατμοποίηση αποτίθενται στο νερό τα οξείδια του σιδήρου. Η απόθεση έχει ως συνέπεια την υπερθέρμανση με αποτέλεσμα την αύξηση προς το εσωτερικό του μετάλλου του στρώματος του μαγνητίτη και την μείωση του χάλυβα συνεχώς μέχρι να σπάσει.

γ) Διάβρωση από NaOH που χρησιμοποιείται στην κατεργασία του νερού: Πραγματοποιείται όταν για κάποια αιτία σε κάποιο σημείο η συγκέντρωση του NaOH φτάσει στο 40% οπότε γίνεται η αντίδραση



δ) Διάβρωση από οξυγόνο: $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (αιματίτης)

Παρατηρείται κατά την διάρκεια διακοπής της λειτουργίας του λέβητα και όχι κατά την διάρκεια λειτουργίας του.

ε) Διάβρωση από χλωριόντα: Τα χλωριόντα αντιδρούν με το μαγνητίτη και σχηματίζουν FeCl_2 και FeCl_3 . Ύστερα από υδρόλυση που γίνεται σχηματίζεται το υδροξείδιο του οξειδίου του σιδήρου FeOOH , μια ένωση που για να σχηματιστεί προϋποθέτει την παρουσία χλωριόντων. Υπάρχει όμως περίπτωση το FeCl_3 που σχηματίζεται να καθίσει μέσα σε κοιλότητες και επειδή είναι ισχυρά διαβρωτικό γρήγορα να επιφέρει την καταστροφή του μετάλλου.

ζ) Μηχανική διάβρωση: Δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένας μόνιμος σχηματισμός και καταστροφή του στρώματος του μαγνητίτη. Η στρώση του μαγνητίτη είναι εύθραυστη. Σε ορισμένες θέσεις όπου προσκρούει επάνω το νερό σπάει η στρώση και μεταφέρεται το οξείδιο με την ροή. Στην θέση όμως που αποκαλύφθηκε η ελεύθερη επιφάνεια του μετάλλου αρχίζει αμέσως ο σχηματισμός μιας νέας στρώσης μαγνητίτη για να καταστραφεί και αυτή με την σειρά της και να απομακρυνθεί. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να καταστραφεί ο αυλός στο σημείο εκείνο.

3.4 Μέτρα για την προστασία ενός λέβητα από την διάβρωση

Πρέπει να παίρνονται όλα τα απαραίτητα μέτρα, ώστε το αυθόρμητα σχηματιζόμενο στρώμα του Fe_3O_4 να μην καταστρέφεται μέσα στους λέβητες έστω και αν για τον σκοπό αυτό πρέπει να χρησιμοποιηθούν χημικά πρόσθετα όπως αντιδιαβρωτικά [3].

Οι συνθήκες που τηρούνται στους λέβητες για αυτό τον σκοπό είναι:

1) Νερό ελεύθερο από διαλυμένο οξυγόνο

Το νερό δεν πρέπει να έχει διαλυμένο οξυγόνο, αν και αυτό αντιδρά με το σίδηρο επίσης προς Fe_3O_4 .

2) Νερό αλκαλικό

Το νερό πρέπει να είναι αλκαλικό, γιατί σε αλκαλικό περιβάλλον είναι σταθερό το Fe_3O_4 . Όμως αν το pH ξεπεράσει το 13 τότε το NaOH προσβάλλει το Fe_3O_4 κατά την αντίδραση $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaFeO}_2 + \text{Na}_2\text{FeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Τα άλατα $\text{NaFeO}_2 + \text{Na}_2\text{FeO}_2$ είναι διαλυτά σε θερμό πυκνό NaOH .

Τέλος το πυκνό αλκαλικό νάτριο αντιδρά απευθείας με το σίδηρο και μάλιστα ταχύτερα με την αντίδραση $\text{Fe} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{FeO}_2 + \text{H}_2$.

Γι αυτό τον λόγο pH μεγαλύτερα από 12 πρέπει να αποφεύγονται. Η διάβρωση που προκαλείται από το πολύ υψηλό pH είναι γνωστή ως *καυστική ευθραυστότητα*. Για να συμβεί απαιτείται εκτός από NaOH και η παρουσία υψηλών χημικών τάσεων.

3) Όσο το δυνατόν καθαρότερες θερμαινόμενες επιφάνειες

Κοντά στην επιφάνεια σιδήρου-νερού ή στην επιφάνεια εξάτμισης του νερού οι τοπικές συγκεντρώσεις αλάτων είναι μεγαλύτερες από αυτές της κύριας μάζας του νερού. Αυτό δημιουργεί τοπικό πρόβλημα διάβρωσης. Γι αυτό οι κατασκευαστές λεβήτων συνιστούν τιμές pH στο νερό του λέβητα μικρότερες από 11, γιατί θεωρείται ότι στις διεπιφάνειες το πραγματικό pH είναι μεγαλύτερο [3].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο η παρουσία σιδήρου ή άλλων ανόργανων συστατικών που βρίσκονται στο νερό καθιστούν αδύνατη την χρήση του στην παραγωγική διαδικασία. Τα ανόργανα συστατικά αυτά μπορεί να βρίσκονται μέσα σε νερό που φτάνει σε μία βιομηχανική μονάδα προερχόμενο από επιφανειακές και υπόγειες πηγές ή από επαναχρησιμοποιημένο απιονισμένο νερό, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ήδη στην παραγωγική διαδικασία κατά την διάρκεια της οποίας απέκτησε ανεπιθύμητα συστατικά, τα οποία πρέπει να αφαιρεθούν για να επαναχρησιμοποιηθεί πάλι. Και στις δυο αυτές περιπτώσεις το νερό πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ανάλογα με το είδος της μονάδας παραγωγής και τις προδιαγραφές των ποιοτικών χαρακτηριστικών που απαιτούνται.

Ο κύριος στόχος της επεξεργασίας νερού είναι είτε να απομακρυνθούν τα ανεπιθύμητα συστατικά του νερού, είτε να καταστούν αβλαβή με κατάλληλες χημικές ή φυσικές διεργασίες. Για να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές διαχωρισμού με χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας φυσικοχημικών αρχών.

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας απαιτεί προσεκτικό προκαταρκτικό σχεδιασμό της κάθε διεργασίας.

Λόγω του ότι στην συγκεκριμένη εργασία εξετάζεται η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του απιονισμένου-βιομηχανικού νερού που προέρχεται από τους λέβητες ανάκτησης θερμότητας της Μ.Σ.Κ. του Α.Η.Σ. Χανίων, στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούν μέθοδοι επεξεργασίας του νερού με σκοπό την απομάκρυνση σιδήρου, ο οποίος όπως φαίνεται και στην συνέχεια το κεφάλαιο 7 (πίνακας 7.4) είναι η παράμετρος, της οποίας η συγκέντρωση σημειώνει σημαντικές υπερβάσεις του επιθυμητού ανώτατου επιτρεπτού ορίου των 20 μg Fe ανά κιλό νερού. Το όριο αυτό αναφέρεται στο αποδεκτό επίπεδο Fe στο νερό, το οποίο προωθείται σε στήλες απιονισμού για την παραγωγή του βιομηχανικού απιονισμένου νερού. Οι κυριότερες συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας του νερού με στόχο την απομάκρυνση του σιδήρου είναι οι ακόλουθες [8]:

1. α) Οξείδωση του σιδήρου με χημικά οξειδωτικά ή με αέρα και ακόλουθη β) απομάκρυνση

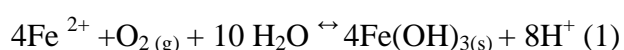
των αιωρούμενων στερεών είτε με διήθηση είτε με καθίζηση, είτε με συνδυασμό και των δυο διεργασιών

2. Διήθηση σε ειδικό διηθητικό υλικό που δρα ως ανταλλάκτης ιόντων ή ηλεκτρονίων-Ιοντοανταλλαγή
3. Διήθηση σε φίλτρα MgO και γης διατομών.
4. Σταθεροποίηση των ιόντων σιδήρου με συμπλοκοποίηση
5. Βιολογική απομάκρυνση

4.1 Οξείδωση του ευδιάλυτου Fe^{2+}

4.1.1 Χημεία της οξείδωσης του Fe^{2+}

Η κινητική της οξείδωσης του Fe^{2+} επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων, όπως είναι το pH, η παρουσία θεικών και όξινων ανθρακικών ιόντων, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του συστήματος και η παρουσία φυσικών οργανικών συμπλοκοποιητών. Με την οξείδωση του μη συμπλοκοποιημένου Fe^{2+} αναμένεται η καταβύθιση του δυσδιάλυτου θερμοδυναμικά $Fe(OH)_3$. Αντιπροσωπευτική αντίδραση μεταξύ του Fe^{2+} και των διαφόρων οξειδωτικών είναι:



Το τελικό προϊόν καταβύθισης εξαρτάται πάντως από το οξειδωτικό μέσο και τον τρόπο οξείδωσης. Με τη χρήση ισχυρών οξειδωτικών, όπως είναι το όζον και το υπερμαγγανικό κάλιο, το πιθανότερο προϊόν οξείδωσης είναι το $Fe(OH)_3$, ενώ όταν η οξείδωση λαμβάνει χώρα αργά με αερισμό τότε εάν το νερό περιέχει αρκετά όξινα ανθρακικά (>250mg/L), αναμένεται να καταβυθιστεί και ανθρακικός σίδηρος. Η φύση του ιζήματος παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματική διήθηση των νερών. Στην πράξη πάντως τα προϊόντα καταβύθισης είναι ένυδρα οξύ-υδροξείδια του σιδήρου με μεταβλητή σύσταση και αριθμό συνδεδεμένων μορίων νερού.

Οξείδωση του σιδήρου σε ουδέτερο pH με την παρουσία ανθρακικών και θεικών ιόντων, ασβεστίου, νατρίου και χλωριόντων οδηγεί στην καταβύθιση λεπιδοκροκίτη, ενώ το ίζημα

αυτό γίνεται άμορφο με την παρουσία πυριτικών αλάτων. Μέρος της αβεβαιότητας γύρω από το θέμα των προϊόντων οξείδωσης προέρχεται από το γεγονός ότι το μέγεθος των σωματιδίων που καταβυθίζονται είναι μικρό, σχηματίζοντας έτσι ένα άμορφο ή μικροκρυσταλλικό προϊόν. Τα ιζήματα του σιδήρου ποικίλλουν ως προς την ικανότητα τους να καθιζάνουν και να διηθούνται. Αυτά τα χαρακτηριστικά επηρεάζονται αισθητά από τον τύπο του οξειδωτικού, το ρυθμό οξείδωσης, το ρυθμό ανάμιξης, την ένταση της κροκίδωσης, το pH, την αλκαλικότητα, τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση των διαφόρων ιόντων στο νερό.

Η κινητική της οξείδωσης με οξυγόνο του δισθενούς σιδήρου έχει μελετηθεί συστηματικά. Ο ρυθμός οξείδωσης του Fe^{2+} με οξυγόνο για την περιοχή pH μεταξύ 6 και 8 όπου βρίσκεται συνήθως το pH των πόσιμων νερών, με την παρουσία όξινων ανθρακικών δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$d[Fe^{2+}]/dt = k[Fe^{2+}][OH^-]^2 pO_2 \quad (2)$$

όπου $[OH^-]$ είναι η συγκέντρωση των υδροξυλίων και pO_2 είναι η μερική πίεση του οξυγόνου στο διάλυμα σε atm. Η σχέση αυτή δηλώνει ότι ο ρυθμός οξείδωσης του Fe^{2+} είναι ανάλογος με την πρώτη δύναμη της συγκέντρωσης του Fe^{2+} , με την πρώτη δύναμη της μερικής πίεσης του O_2 και με την δεύτερη δύναμη της συγκέντρωσης των υδροξυλίων. Έτσι η αύξηση της συγκέντρωσης των OH^- κατά 10 φορές, δηλαδή κατά μια μονάδα του pH, θα προκαλέσει αύξηση του ρυθμού οξείδωσης κατά 100 φορές.

Η οξείδωση του σιδήρου στα φυσικά νερά είναι γενικά περισσότερο σύνθετη και μάλλον περισσότερο αργή από ότι δείχνει η σχέση (2). Η συμπλοκοποίηση του Fe^{2+} έχει επιπτώσεις στην ικανότητα των οξειδωτικών να προκαλέσουν την αποτελεσματική απομάκρυνσή του. Η αποτελεσματικότητα του O_2 ή των άλλων οξειδωτικών μέσων να οξειδώσουν το Fe^{2+} μειώνεται σημαντικά, όταν ο σίδηρος βρίσκεται με την μορφή σύμπλοκων οργανικών ενώσεων [8].

4.1.2 Οξείδωση με εφαρμογή χημικών οξειδωτικών ενώσεων

Στην συνέχεια γίνεται αναφορά σε διάφορες οξειδωτικές ενώσεις που εφαρμόζονται στην τεχνολογία επεξεργασίας νερού με σκοπό την οξείδωσή του δισθενούς και τρισθενούς σίδηρο.

Ο σίδηρος μπορεί να οξειδωθεί από την προσθήκη χλωρίου (είτε ως αέριο χλώριο είτε ως υποχλωριώδες άλας ασβεστίου ή νατρίου) προσθήκη όζοντος, υπερμαγγανικού καλίου ή διοξειδίων χλωρίου. Αν και το χλώριο λειτουργεί καλά για την οξείδωση του σιδήρου σε ουδέτερο pH, είναι σημαντικό να αναφερθεί η δυνατότητα των υπέρμετρων επιπέδων τριαλογομεθανίου που σχηματίζεται επίσης στη διαδικασία. Πολύ αποτελεσματική οξείδωση του σιδήρου μπορεί να επιτευχθεί με τη χρησιμοποίηση όζοντος. Εντούτοις το όζον χρησιμοποιείται μόνο σπάνια για αυτόν το λόγο εξαιτίας του υψηλού κόστους του εξοπλισμού, της λειτουργίας, και της συντήρησης που απαιτεί. Το όζον μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να ελέγξει τα κατάλοιπα οργανικών ουσιών, εάν η ύπαρξή τους δημιουργεί πρόβλημα στη χρήση του νερού.

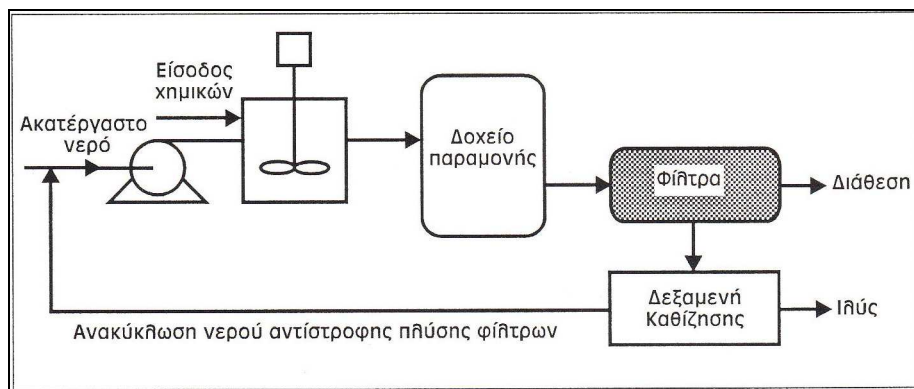
Το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό και γι αυτό ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην οξείδωση του σιδήρου και αντιδρά γρήγορα. Ένα άλλο όφελος της χρησιμοποίησης υπερμαγγανικού καλίου είναι ότι αντιδρά επίσης με το σουλφίδιο υδρογόνου, τα κυανίδια, τις φαινόλες και άλλες ενώσεις που προσδίδουν γεύσεις και οσμές εάν είναι παρούσες. Επιπλέον, κανένα τριαλογομεθάνιο (THMs) δεν σχηματίζεται. Προσοχή πρέπει να ληφθεί όμως στην υπερτροφοδότηση του υπερμαγγανικού καλίου, λόγω της παραγωγής πορφυρού νερού που πρέπει να καθαριστεί πριν κάθε περαιτέρω χρήση [6].

Στον παρακάτω πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι στοιχειομετρικές απαιτήσεις διαφόρων οξειδωτικών για την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} σε τρισθενή Fe^{3+} προς δημιουργία $Fe(OH)_3$, το οποίο είναι δυσδιάλυτο. Τα ιζήματα του σιδήρου ανάλογα με την ύπαρξη άλλων ιόντων ποικίλουν ως προς την ικανότητα τους να καθιζάνουν και να διηθούνται.

Πίνακας 4.1 Στοιχειομετρικές απαιτήσεις οξειδωτικών για την οξείδωση του διασθενούς σιδήρου στο νερό [8].

Οξειδωτικό	mg οξειδωτικού/mg μετάλλου
	Fe ²⁺
O ₂	0,14
Cl ₂	0,62
ClO ₂	0,24
HOCl	0,47
KMnO ₄	0,94

Η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών που περιέχουν τα δυσδιάλυτα άλατα του σιδήρου απομακρύνονται είτε με διήθηση, είτε με καθίζηση, είτε με συνδυασμό και των δυο διεργασιών, όπως φαίνεται και στο τυπικό διάγραμμα ροής απομάκρυνσης Fe²⁺ στο σχήμα 4.1. Οι δύο πλέον σημαντικοί παράγοντες για την απομάκρυνση του Fe²⁺ είναι η επαρκής οξείδωση του και ο επαρκής χρόνος παραμονής του νερού [8].



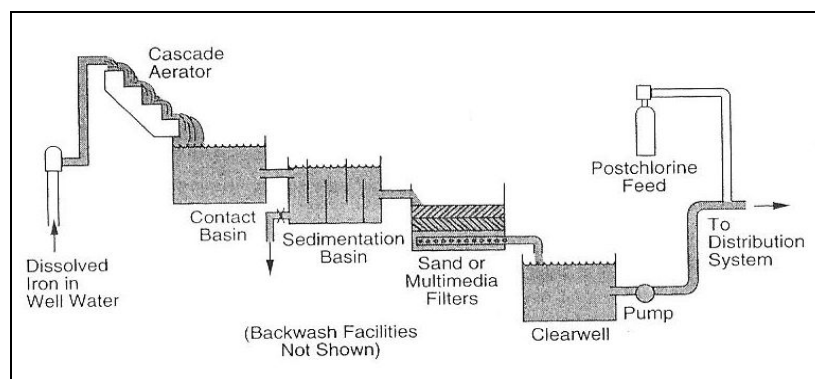
Σχήμα 4.1 Τυπικό διάγραμμα ροής απομάκρυνσης Fe²⁺ [8].

4.1.3.Οξείδωση με αερισμό

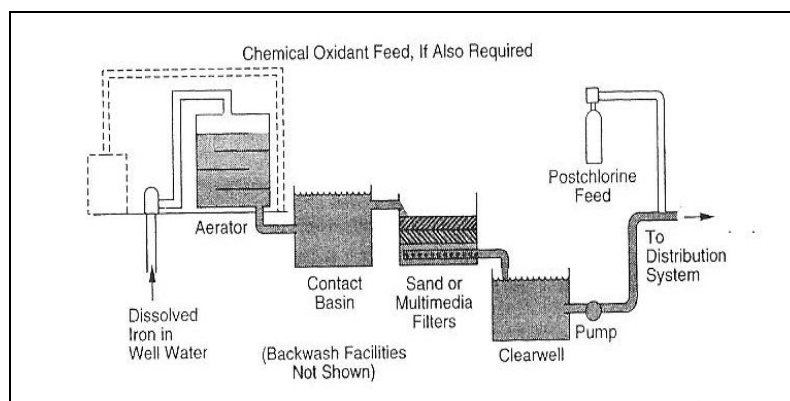
Η οξείδωση του σιδήρου με αερισμό (διοχέτευση οξυγόνου) έχει μελετηθεί συστηματικά. Ο αερισμός/οξυγόνωση είναι συχνά το πρώτο μέτρο προεπεξεργασίας που χρησιμοποιείται για να προετοιμάσει το νερό για τη διήθηση. Το οξυγόνο που περιέχεται περίπου κατά είκοσι

τοίς εκατό στον αέρα οξειδώνει το σίδηρο κατευθείαν σε ποικίλα ποσοστά. Ανάλογα με τη θερμοκρασία νερού, το pH, το χρόνο αντίδρασης και την παρουσία οργανικών συμπλοκοποιητών, ο οξειδωμένος σίδηρος σχηματίζει κυρίως το υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, το οποίο συσσωρεύεται σε ένα σχετικά μεγάλο βαρύ ίζημα κόκκων. Ο σίδηρος που καθιζάνει φιλτράρεται στην συνέχεια σε φίλτρα ενεργού άνθρακα, αμμόφιλτρα, φίλτρα MgO, φίλτρα ιοντοανταλλαγής ή και άλλης σύνθεσης.

Η πιο κοινή μέθοδος αερισμού/οξυγόνωσης είναι ο κλιμακωτός πύργος θερμού αέρα. Νερό εισάγεται στον πύργο από την κορυφή και πέφτει σαν καταρράκτης κάτω από κλιμακωτές ξύλινες λωρίδες εφόσον ο στροβιλοσυμπιεστής σπρώχνει τον αέρα ψηλά διαμέσου του πύργου από τον πυθμένα. Το νερό οδηγείται από τον πύργο μέσα σε μια δεξαμενή καθίζησης, από το οποίο αναρροφάτε ή αφήνεται να υπερχειλίσει στα φίλτρα (Σχήμα 4.2). Μια παραλλαγή κλιμακωτού πύργου είναι οι κλιμακωτές βαθμίδες. Σε αυτόν τον σχηματισμό το νερό παρέχεται απλά για να ρεύσει κάτω από ένα κανάλι που ομοιάζει με ένα ευρύ σύνολο βαθμίδων ανοικτών στον αέρα (Σχήμα 4.2). Επαρκής δίνη έχει σαν αποτέλεσμα να διαλυθεί αρκετό οξυγόνο στο νερό. Μια άλλη παραλλαγή είναι η τεχνική ψεκασμού νερού, στην οποία το νερό ψεκάζεται σε μια δεξαμενή και ο σίδηρος οξειδώνεται από το οξυγόνο του αέρα στην πορεία (Σχήμα 4.2-4.3).



Σχήμα 4.2 Αφαίρεση σιδήρου χρησιμοποιώντας αερισμό, ίζηματοποίηση και διήθηση [6].



Σχήμα 4.3 Αφαίρεση σιδήρου με οξείδωση χρησιμοποιώντας συνδεδεμένες δεξαμενές αλλά όχι με ιζηματοποίηση [6].

4.2 Καθίζηση

Η καθίζηση και η επίπλευση είναι δύο φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού των αιωρούμενων σωματιδίων από το νερό, οι οποίες στηρίζονται στην βαρύτητα. Τα σωματίδια με πυκνότητα μεγαλύτερη από αυτήν του νερού τείνουν να καθιζήσουν εξαιτίας των δυνάμεων βαρύτητας, ενώ τα σωματίδια με μικρότερη πυκνότητα τείνουν να επιπλεύσουν. Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι η καθίζηση, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα περισσότερα σωματίδια που συνήθως υπάρχουν στο νερό, έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτό. Όμως, η πυκνότητα των σωματιδίων είναι δυνατόν να γίνει μικρότερη του νερού με την προσκόλληση σ' αυτά φυσαλίδων αέρα, γεγονός που επιτυγχάνεται κατά την διεργασία της επίπλευσης. Συνήθως η καθίζηση και η επίπλευση αποτελούν το πρώτο στάδιο κύριας απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από το νερό, ενώ για την πλήρη απομάκρυνσή τους ακολουθεί η διήθησή του [8].

Η ευρεία χρήση της καθίζησης στην επεξεργασία νερού οφείλεται στο χαμηλό πάγιο κόστος και στην μικρή κατανάλωση ενέργειας. Είναι μια εξαιρετικά απλή διεργασία, αν και ο σχεδιασμός των δεξαμενών καθίζησης παρουσιάζει πολλές περιπλοκές, ώστε να είναι αρκετά δύσκολος. Η διεργασία της καθίζησης δεν μπορεί να περιγραφεί θεωρητικά με ακρίβεια επειδή τα αιωρούμενα σωματίδια κατά την συσσωμάτωσή τους δεν αποκτούν κάποιο κανονικό σχήμα με ομοιόμορφη πυκνότητα και μέγεθος. Για την καλύτερη μελέτη της διαφορετικής συμπεριφοράς κατακάθισης των αιωρούμενων σωματιδίων, αυτά

ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες. Έτσι, με της εφαρμογή θεωριών που περιγράφουν ιδανικά συστήματα, λαμβάνονται χρήσιμες κατευθύνσεις για την κατανόηση της συμπεριφοράς περισσότερων σύνθετων καταστάσεων.

Κατηγορία 1. Σ' αυτήν υπάγεται η καθίζηση διακεκριμένων σωματιδίων σε αιώρημα μικρής συγκέντρωσης. Κλασσικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι η καθίζηση της άμμου, όπου η συσσωμάτωση μεταξύ των σωματιδίων είναι σχεδόν ανύπαρκτη.

Κατηγορία 2. Η συγκέντρωση των σωματιδίων στην κατηγορία αυτή είναι επίσης μικρή, όμως η φύση τους επιτρέπει τη συσσωμάτωση προς μεγαλύτερα και ευκολότερα καθιζάνοντα σωματίδια. Παράδειγμα αυτού του είδους αποτελεί η καθίζηση σωματιδίων που δημιουργούνται μετά από χρήση χημικών ενώσεων.

Κατηγορία 3. Σε υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων παρατηρείται η παρεμποδιζόμενη ή καθίζηση ζώνης. Κύριο χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι οι πιο μεγάλες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στερεών και η δημιουργία ζωνών διαφορετικής συγκέντρωσης σε σωματίδια. Στην περιοχή της υψηλής συγκέντρωσης τα σωματίδια βρίσκονται σε επαφή δημιουργώντας χαλαρό "δικτύωμα", ενώ υπάρχει το φαινόμενο της συμπύκνωσης των στρωμάτων υψηλής συγκέντρωσης σωματιδίων του πυθμένα, εξαιτίας της συμπίεσης που υφίστανται από τα υπερκείμενα σωματίδια.

Κατηγορία 4. Είναι σύνηθες η διεργασία πύκνωσης των χαμηλών στρωμάτων της προηγούμενης κατηγορίας να λαμβάνεται σαν ξεχωριστό είδος καθίζησης. Ο βαθμός συμπύκνωσης των σωματιδίων εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής και το βάρος των υπερκείμενων σωματιδίων [8].

Τα είδη δεξαμενής καθίζησης είναι:

1) Παραλληλόγραμμες δεξαμενές καθίζησης-Εύκολες στην λειτουργία τους με χαμηλό κόστος και απαίτηση συντήρησης. Μεγάλη ανοχή σε ακραίες υδραυλικές φορτίσεις και προβλέψιμη συμπεριφορά σε οποιαδήποτε μεταβολή των παραμέτρων λειτουργίας.

2) Κυκλικές δεξαμενές καθίζησης:-Χαμηλό κόστος κατασκευής ανά μονάδα επιφάνειας και απλής κατασκευής και χωρίς προβλήματα λειτουργίας του περιστροφικού ξέστρου

απομάκρυνσης της λάσπης. Υψηλές αποδόσεις διαχωρισμού και συγκράτησης των σωματιδίων διασποράς αλλά χαμηλά αντοχή σε μεγάλες υδραυλικές φορτίσεις.

3) Τετράγωνες δεξαμενές καθίζησης: -Συνδυάζουν το πλεονέκτημα της συλλογής λάσπης των κυκλικών δεξαμενών με την εύκολη κατασκευή των ευθύγραμμων τοιχίων τους. Χρησιμοποιούνται σπάνια γιατί παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα απομάκρυνσης της λάσπης από τις γωνιές της δεξαμενής, γεγονός που επηρεάζει την λειτουργικότητά τους.

4) Δεξαμενές καθίζησης με επαφή λάσπης: Χρησιμοποιούνται συχνά επειδή παρουσιάζουν υψηλή απόδοση συγκράτησης σωματιδίων από αραιές κυρίως διασπορές. Όλη η διεργασία γίνεται με σχετικά υψηλούς ρυθμούς σε μία μόνο δεξαμενή γεγονός που συνεπάγεται την απαίτηση μικρότερων εγκαταστάσεων. Παρουσιάζουν σχετικά μικρές αντοχές στις διακυμάνσεις ποιότητας των εισερχόμενων στερεών και στις υδραυλικές υπερφορτίσεις και απαιτούν εξειδικευμένο προσωπικό για την παρακολούθηση της λειτουργίας τους και έχουν υψηλό κόστος συντήρησης.

5) Δεξαμενές καθίζησης με κεκλιμένες επιφάνειες: Οι κεκλιμένες επιφάνειες παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της διολίσθησης ταυτόχρονα του σχηματιζόμενου ιζήματος στον πυθμένα της δεξαμενής. Για την ίδια απόσταση μεταξύ των επιφανειών, οι οριζόντιες επιφάνειες έχουν σχεδόν την μισή απόσταση για καθίζηση, σε σχέση με τις κεκλιμένες, όμως απαιτούν ειδικό εξοπλισμό και προσπάθεια για τον καθαρισμό τους, γεγονός που περιορίζει την εφαρμογή τους.

Στην διεργασία της καθίζησης η συγκέντρωση σε στερεά του εισερχόμενου νερού είναι σχετικά μικρή και ο κύριος στόχος είναι όσο το δυνατόν καλύτερη διαύγαση του νερού. Κατά κανόνα το ίζημα απομακρύνεται χωρίς να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην συγκέντρωσή του σε στερεά. Έτσι οδηγείται συνήθως σε μια δεξαμενή πάχυνσης, για να επιτευχθεί η απαραίτητη αύξηση της συγκέντρωσής του σε στερεά, πριν την μηχανική αφυδάτωση.

Το μέγεθος της δεξαμενής πάχυνσης εξαρτάται κυρίως από την επιθυμητή συγκέντρωση στερεών στην απομακρυνόμενη λάσπη και δευτερευόντως από την καθαρότητα του νερού που υπερχειλίζει, το οποίο οδηγείται στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας.

Η χρήση ζέστρων λάσπης στον παχυντή αυξάνει την συγκέντρωση στερεών στο ίζημα. Το ίζημα από μεταλλικά υδροξείδια σιδήρου και αργιλίου μπορεί να συμπυκνωθεί σε συγκεντρώσεις έως και 6% σε στερεά, ενώ το ίζημα από την χημική αποσκλήρυνση του νερού σε συγκεντρώσεις έως και 25% στις περιπτώσεις που περιέχει κυρίως CaCO_3 . Για την καλύτερη συμπύκνωση της λάσπης συνήθως χρησιμοποιείται ένα στάδιο συσσωμάτωσης της, πριν την πάχυνση, με προσθήκη ανιονικών ή κατιονικών πολυμερών σε συγκέντρωση από 1 έως 4 mg/L.

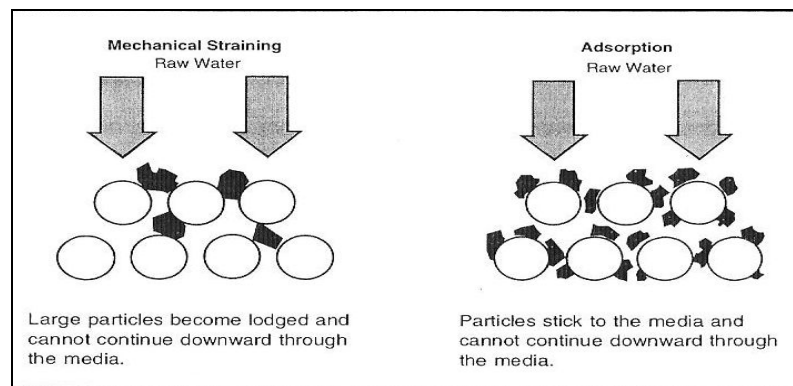
Όλοι οι παράγοντες που μεταβάλλουν την πυκνότητα του νερού, επηρεάζουν άμεσα την απόδοση των δεξαμενών καθίζησης. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων και η θολότητα.

4.3 Διήθηση

Η διήθηση χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του νερού για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων

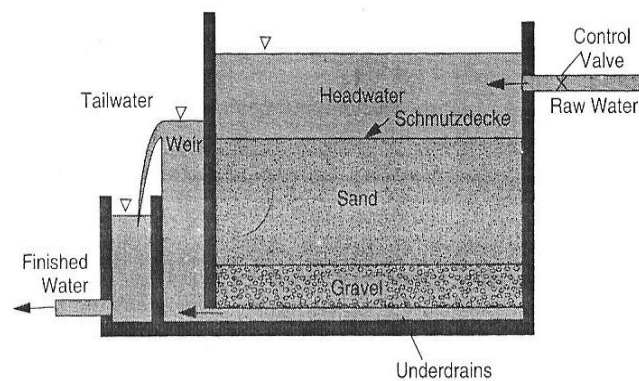
Το νερό πρέπει συνήθως να φιλτραριστεί μετά την καθίζηση για την αφαίρεση των χημικών ιζημάτων [6].

Κατα την διεργασία της διήθησης το νερό διέρχεται μέσα από ένα μέσο διήθησης και τα σωματίδια που περιέχει απομακρύνονται είτε με συσώρευση στην επιφάνεια του διηθητικού μέσου, είτε με συγκράτηση στην μάζα του. Όπως διευκρινίζεται στο σχήμα 4.4 η διήθηση εξαρτάται κυρίως από έναν συνδυασμό σύνθετων φυσικών και χημικών μηχανισμών, το πιο σημαντικό είναι η προσρόφηση. Καθώς το νερό περνά μέσω του υποστρώματος των φίλτρων, τα αιωρούμενα σωματίδια έρχονται σε επαφή και προσροφούνται επάνω στην επιφάνεια τους. Οι μηχανισμοί που έλκουν και κρατούν τα μόρια στους κόκκους είναι οι ίδιοι στην πράξη με την πήξη και την κροκύδωση. Στην πραγματικότητα, κάποια κροκύδωση και ιζηματογένεση εμφανίζεται στο υπόστρωμα των φίλτρων. Αυτό επεξηγεί τη σημασία της καλής χημικής πήξης πριν από τη διήθηση. Η φτωχή πήξη μπορεί να προκαλέσει λειτουργικά προβλήματα στα φίλτρα [6].

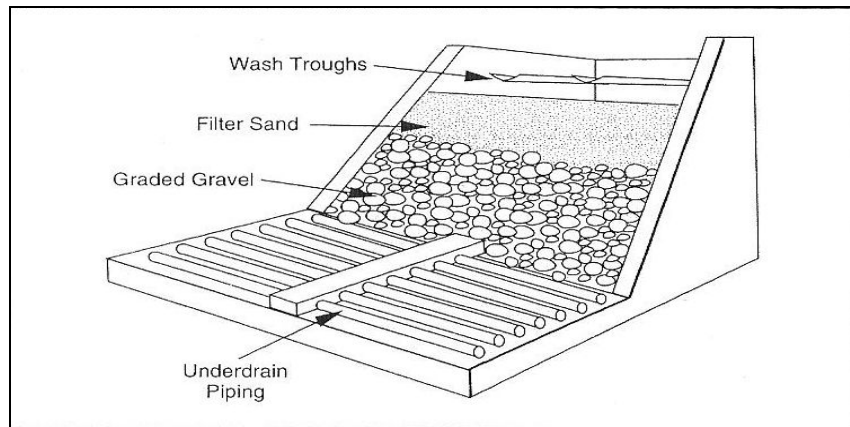


Σχήμα 4.4 Μηχανισμοί συγκράτησης σωματιδίων σε φίλτρα διήθησης [6].

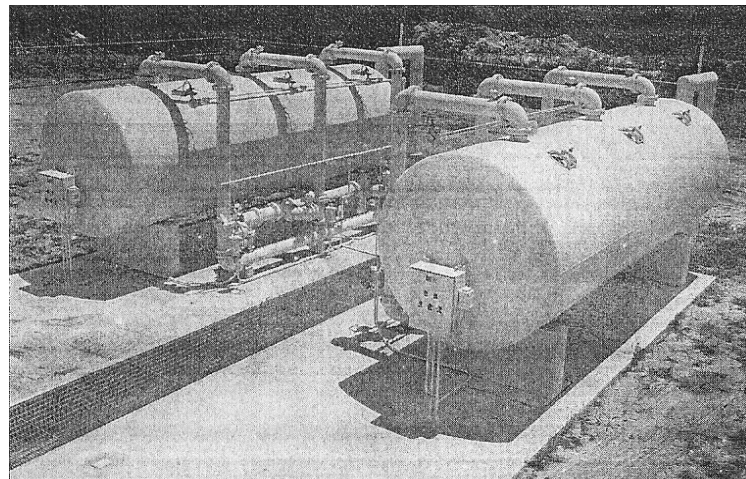
Τα φίλτρα μπορούν να ταξινομηθούν ως φίλτρα βαρύτητας (ανοιχτά φίλτρα, Σχήμα 4.5 και Σχήμα 4.6) ή φίλτρα πίεσης (κλειστά φίλτρα Σχήματα 4.7 και 4.8). Για τα φίλτρα βαρύτητας, η δύναμη της βαρύτητας κινεί το νερό μέσω του φίλτρου. Για τα φίλτρα πίεσης, η εφαρμοσμένη πίεση νερού σπρώχνει το νερό μέσω του φίλτρου. Τα φίλτρα βαρύτητας χρησιμοποιούνται συχνότερα [6].



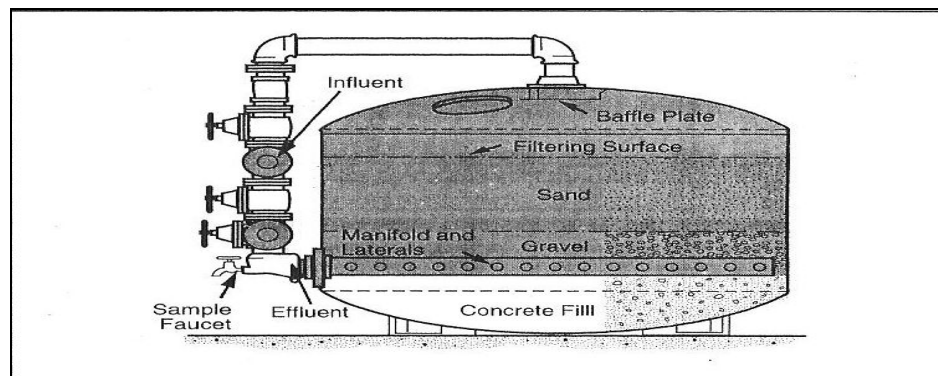
Σχήμα 4.5 Σχηματική κατατομή από ένα ανοιχτό φίλτρο άμμου [6]



Σχήμα 4.6 Σωλήνες πλευρικής συλλογής κάτω από ένα συμβατικό γρήγορης άμμου σύστημα [6].



Σχήμα 4.7 Οριζόντια δεξαμενή φίλτρων πίεσης [6]



Σχήμα 4.8 Κάθετο φίλτρο πίεσης άμμου [6]

Η διήθηση είναι ικανή να απομακρύνει από το νερό μεγάλη ποικιλία σωματιδίων φυσικής ή ανθρώπινης προέλευσης. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών κυμαίνεται μεταξύ 0,1-1000 μm (Πίνακας 4.2) και παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία σχημάτων. Η πυκνότητα των σωματιδίων κυμαίνεται από 1 g/mL περίπου για θρόμβους που σχηματίζονται με χρήση ανόργανων κροκιδωτικών, όπως είναι ο σίδηρος και το αργίλιο, έως 5 g/mL (Πίνακας 4.2) στην περίπτωση οξειδίων του σιδήρου και ανθρακικών αλάτων που σχηματίζονται με ίζηματοποίηση.

Τα σωματίδια που συγκρατούνται στο διηθητικό μέσο είναι δυνατό να συμπαρασυρθούν εξαιτίας των διατμητικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους καθώς αυξάνεται η ποσότητά τους. Το ποιοτικό χαρακτηριστικό, που δείχνει την αντίσταση των σωματιδίων στις διατμητικές δυνάμεις, ονομάζεται ισχύς θρόμβου. Η ισχύς θρόμβου των σωματιδίων σιδήρου και αργιλίου είναι εξαιρετικά χαμηλή (Πίνακας 4.2), γεγονός που περιορίζει σημαντικά την απόδοση απομάκρυνσής τους σε διηθητικές κλίνες. Αυτή είναι μια αιτία χρησιμοποίησης της καθίζησης πριν από τη διήθηση. Η προσθήκη πολυηλεκτρολυτών αυξάνει την ισχύ θρόμβου, βελτιώνει την ικανότητα συγκράτησης και μειώνει την πιθανότητα συμπαρασυρμού. Όσον αφορά τέλος τα διακεκριμένα σωματίδια αυτά συγκρατούνται στις διηθητικές κλίνες πιο εύκολα από τους θρόμβους [8].

Πίνακας 4.2 Χαρακτηριστικά σωματιδίων που απομακρύνονται με διήθηση [8].

Είδος	Εύρος μεγέθους μm	Πυκνότητα g/mL	Ισχύς θρόμβου
Θρόμβοι βακτηρίων	0,5-1.000	~ 1,02	Μέση
Άλγη	1-200	~ 1,05	Μέση
$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Al}(\text{OH})_3$	0,1-1000	~ 1,01	Χαμηλή
FeO_3	0,1-50	5,2	Χαμηλή
CaCO_3	0,1-50	2,4	Χαμηλή

4.3.1 Διήθηση διαμέσου ειδικών υλικών

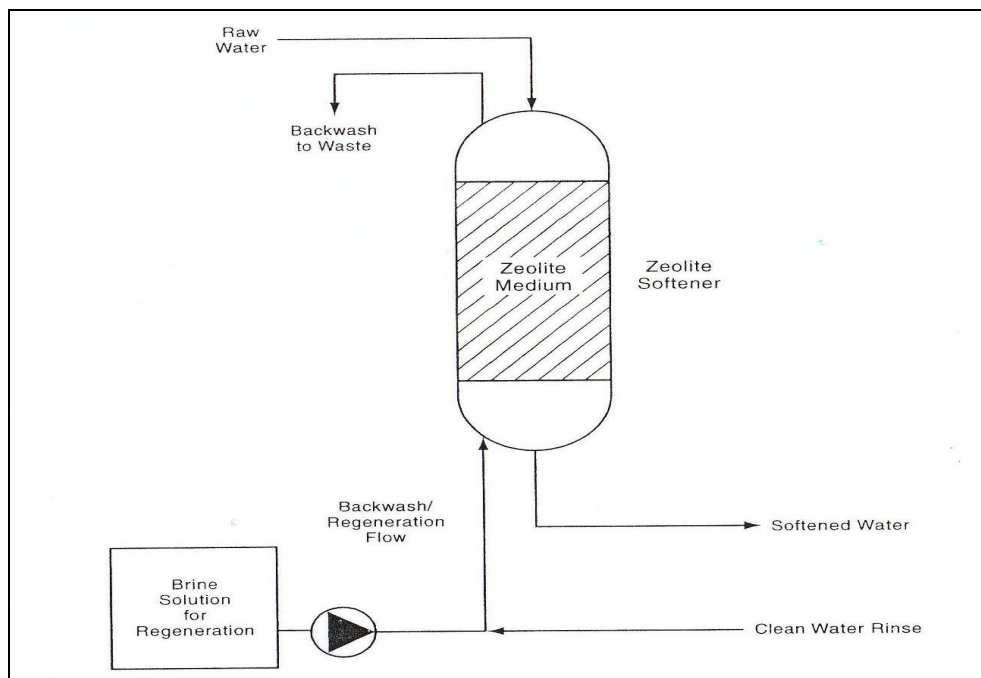
Ιοντοανταλλαγή: Ο Fe^{2+} σε νερά που περιέχουν μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να αφαιρεθεί με ιοντοανταλλαγή. Μαζί με τον Fe^{2+} όμως συνήθως αφαιρούνται και άλλα κατιόντα, όπως είναι το Ca και το Mg. Η μέθοδος εφαρμόζεται μάλλον σπάνια.

Υλικά εμπλουτισμένα με MnO_2 : Σε ελάχιστες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται φίλτρα από ζεόλιθους, οι οποίοι είναι εμπλουτισμένοι σε MnO_2 , έτσι ώστε να δρουν ως ανταλλάκτες ηλεκτρονίων. Το MnO_2 οξειδώνει τον Fe^{2+} και το Mn^{2+} και ανάγεται σε Mn_2O_3 . Το διοξείδιο του μαγγανίου αναγεννάτε με υπερμαγγανικό κάλιο. Χρησιμοποιείται και σε συνδυασμό με αερισμό.

Ενεργός άνθρακας: Ο Fe^{2+} και το Mn^{2+} κατακρατούνται πλήρως από μια κλίνη με ενεργό άνθρακα, με την προϋπόθεση ότι έχει εισαχθεί στο νερό ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Το κόστος της μεθόδου είναι αρκετά μεγάλο, αλλά η μέθοδος διασφαλίζει την απουσία κάθε ανεπιθύμητης οσμής από το νερό [8].

4.3.1.1 Αφαίρεση σιδήρου με ιοντοανταλλαγή σε φίλτρο ζεόλιθου

Ένα ζεολιθικό αποσκληρυντικό νερού αφαιρεί μέχρι και μερικά χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο (mg/L, δηλαδή ppm) του Fe. Μια τυπική διαδικασία φαίνεται στο σχήμα 4.9. Το νερό διοχετεύεται υπό πίεση σε ένα φίλτρο πίεσης που περιέχει ζεόλιθο, το οποίο αφαιρεί τη σκληρότητα καθώς επίσης και τα ελεύθερα κατιόντα του Fe. Τα ιόντα είναι συνδεδεμένα στο ζεολιθικό μέσο, το οποίο χρησιμοποιεί τελικά όλη την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του. Η αναγέννηση επιτυγχάνεται έπειτα με τη ροή αντίστροφου ρεύματος του ζεολιθικού μέσου με ένα διάλυμα αλατόνευρου, που προετοιμάζεται συνήθως με χλωριούχο νάτριο ($NaCl$). Τα ιόντα Fe ελευθερώνονται από το φίλτρο στη ροή αντίστροφου ρεύματος και ιόντα νατρίου αντικαθιστούν αυτά στο μέσο. Μετά από την αναγέννηση, το ζεολιθικό μέσο ξεπλένεται με καθαρό νερό πριν τεθεί σε λειτουργία. Ένας σημαντικός περιορισμός απαιτεί ότι κανένα οξειδωτικό δεν προστίθεται στο νερό στην πορεία του προς το αποσκληρυντικό. Διαφορετικά, η χημική οξείδωση του Fe μπορεί να εμφανιστεί, συνδέοντας το ζεολιθικό μέσο ή επιστρώνοντάς το με προϊόντα οξείδωσης [5].



Σχήμα 4.9 Αποσκλήρυνση και παρακράτηση σιδήρου σε ζεόλιθο. Καθώς το νερό ρέει μέσα από το ζεολιτικό μέσο ο σίδηρος κρατείται με ιοντική ανταλλαγή μέχρι η ζεολιτική ικανότητα να κορεστεί. Η αναγέννηση με χρήση ενός διαλύματος άλμης ανταλλάσσει τα δεσμευμένα ιόντα σιδήρου με ιόντα νατρίου, και ο σίδηρος έπειτα εκλούεται και απομακρύνεται με αντίστροφη ροή στα απόβλητα. [5].

4.4 Υπερδιήθηση-Μικροδιήθηση

Οι δύο αυτές κατεργασίες μπορούν να ανταγωνιστούν τις συμβατικές μεθόδους κατεργασίας νερού την κροκίδωση, καθίζηση και διήθηση. Οι μέθοδοι είναι πλέον αξιόπιστοι των κλασικών μεθόδων, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα και εφαρμόζονται κυρίως στην επεξεργασία πόσιμου νερού. [11].

Παρόλο που οι δυο κατεργασίες δεν εφαρμόζονται μέχρι στιγμής στην απομάκρυνση σιδήρου, αναφέρονται συνοπτικά στη συνέχεια λόγω της πιθανότητας εφαρμογής τους στο μέλλον.

4.4.1 Υπερδιήθηση

Είναι μια τεχνική διαχωρισμού με την χρήση μεμβρανών και άσκησης πίεσης, ανάλογης της αντίστροφης όσμωσης. Οι βασικές διαφορές είναι η χρησιμοποίηση χαμηλής πίεσης και η λειτουργία των μεμβρανών της υπερδιήθησης σύμφωνα με τις αρχές της διήθησης. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης διαθέτουν πόρους στην επιφάνειά τους και η απόρριψη των ουσιών μεγέθους 0,3-0,01 μm οφείλεται στο γεγονός ότι το μέγεθος των πόρων είναι μικρότερο από 0,01 μm . Η διεργασία απορρίπτει όλα τα ευδιάλυτα μεγαλομόρια, μικροοργανισμούς, αιωρούμενα στερεά και κολλοειδή. Τα πλεονεκτήματα της υπερδιήθησης σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους κατεργασίας πόσιμου νερού είναι:

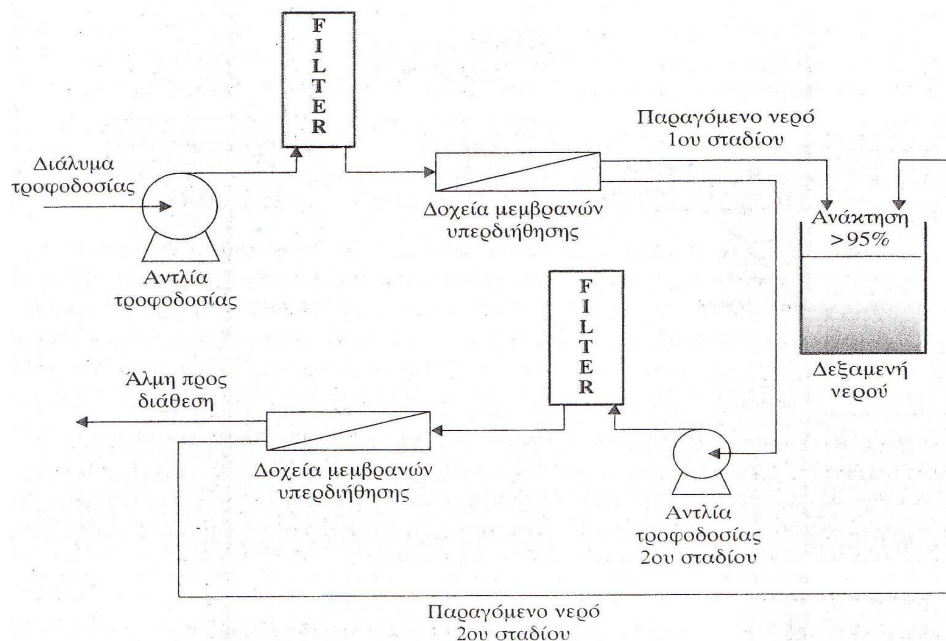
- 1) Η μη χρησιμοποίηση χημικών ουσιών (κροκιδωτικά, χλώριο, ρυθμιστικά pH)
- 2) Πλήρης απόρριψη των μεγάλων σωματιδίων
- 3) Διασφάλιση και καλή ποιότητα παραγόμενου νερού, ανεξάρτητη της ποιότητας και των μεταβολών της ποιότητας του νερού προς κατεργασία
- 4) Μικρό όγκο μονάδας, απλότητα και στιβαρότητα κατασκευής.
- 5) Απλό σύστημα αυτοματισμού και λειτουργίας

Η διεργασία της υπερδιήθησης μέσω της διαδικασίας αποκλεισμού σωματιδίων λόγω μεγέθους επιτρέπει την δίοδο των αλάτων και συνεπώς αποτελεί κατεργασία του πόσιμου νερού προς παραγωγή πόσιμου νερού καλύτερης ποιότητας. Η απόρριψη των διαφόρων ουσιών στο νερό στηρίζεται στην τιμή αποκλεισμού μοριακού βάρους της μεμβράνης. Η τιμή αποκλεισμού μοριακού βάρους της μεμβράνης είναι εκείνη πέρα από την οποία οι ουσίες απορρίπτονται από την μεμβράνη με ικανότητα μεγαλύτερη του 90%.

Η κύρια λειτουργία των ασύμμετρων μεμβρανών υπερδιήθησης από την κλασσική διήθηση είναι ότι στο βαθμό που μια ουσία εισέλθει, λόγω μεγέθους, στους πόρους της επιφάνειας της μεμβράνης, δεν πρόκειται να παραμείνει στην μεμβράνη, αλλά θα διέλθει από αυτήν, μη επιτρέποντας το φράξιμο των πόρων, κάτι σύνηθες στην περίπτωση των κλασσικών φίλτρων. Η διεργασία της υπερδιήθησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέθοδος προκατεργασίας του νερού στην αντίστροφη όσμωση με σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των κλασσικών μεθόδων. Η πίεση λειτουργίας των μεμβρανών υπερδιήθησης είναι μεταξύ των 0,5-5 bars ενώ μπορούν και να λειτουργήσουν και σε μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης (Σχήμα 4.10).

Η χημική σύσταση των μεμβρανών υπερδιήθησης ποικίλει. Χρησιμοποιούνται κυρίως άμορφα πολυμερή όπως, πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, τεφλόν, οξική κυτταρίνη, πολυσουλφόνες, πολυβίνυλοαλκοόλη και πολυακρυλονιτρίλιο, κεραμικά υλικά, με κυρίαρχη θέση της μεμβράνης από πολυσουλφόνες. Οι περισσότερες των μεμβρανών είναι υδρόφοβες και δεν θα πρέπει να αφήνονται να στεγνώσουν, διότι μπορούν να επέλθουν μη αντιστρέψιμες μεταβολές στις ιδιότητές τους.

Η κατεργασία του νερού σε μια μονάδα υπερδιήθησης μπορεί να γίνει σε δύο στάδια έτσι ώστε να έχουμε ποσοστό ανάκτησης 90-98%. Στην εγκατάσταση θα πρέπει να υπάρχει σύστημα έκπλυσης των μεμβρανών υπερδιήθησης σε αντίστροφη ροή.



Σχήμα 4.10 Διάγραμμα ροής μονάδας υπερδιήθησης [11]

Η περιοδική έκπλυση των μεμβρανών είναι σημαντική για την αύξηση της διάρκειας ζωής τους. Για την έκπλυση των μεμβρανών χρησιμοποιείται παραγόμενο νερό από την συνήθη διεργασία, στο οποίο προστίθεται χλώριο.

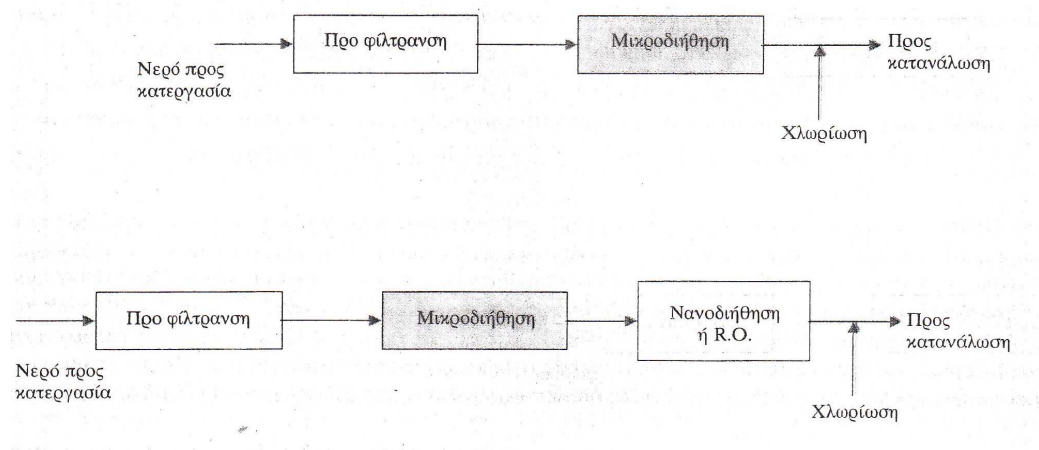
Τα προϊόντα έκπλυσης αλλά και ο κλάδος απόρριψης περιλαμβάνουν τα απόβλητα της διεργασίας, τα οποία θα πρέπει να διατεθούν. Συνήθως το διάλυμα αποβλήτων που περιλαμβάνει όλες τις απορριπτόμενες ουσίες από τις μεμβράνες υπερδιήθησης υφίσταται

κατεργασία συμπύκνωσης ώστε να εξαχθεί το περιεχόμενο νερό και να συμπυκνωθούν τα στερεά, ώστε να μειωθεί ο όγκος τους.

Εκτός τις έκπλυσης οι μεμβράνες υπερδιήθησης απαιτούν και χημικό καθαρισμό στην περίπτωση που η έκπλυση δεν βελτιώνει την ροή. Το είδος των χημικών εξαρτάται από την μεμβράνη και το είδος των διηθημένων στερεών [11].

4.4.2 Μικροδιήθηση

Η μικροδιήθηση είναι μια διεργασία μεμβρανών που λειτουργεί με την βοήθεια πίεσης όπως και η υπερδιήθηση. Η διαφορά τους είναι το μέγεθος των πόρων στην επιφάνεια της μεμβράνης και κατά συνέπεια το μέγεθος των απορριπτόμενων σωματιδίων. Στην μικροδιήθηση οι πόροι είναι μεγαλύτεροι με αποτέλεσμα τα απορριπτόμενα σωματίδια να είναι μεγαλύτερου μεγέθους (1-0,1 μ m). Η κυριότερη χρήση της μικροδιήθησης είναι η κατεργασία του νερού. Τα απορριπτόμενα σωματίδια είναι οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα αιωρούμενα στερεά. Στο σχήμα 4.11 δίνεται σε διάγραμμα σταδίων η κατεργασία του νερού με μικροδιήθηση. Η διεργασία της μικροδιήθησης μπορεί να συνδυαστεί με νανοδιήθηση ή αντίστροφη όσμωση σε δεύτερο στάδιο.



Σχήμα 4.11 Διάγραμμα σταδίων μικροδιήθησης [11]

Μια άλλη συνήθης εφαρμογή της μικροδιήθησης είναι η προκατεργασία του διαλύματος τροφοδοσίας σε μονάδες αντίστροφης όσμωσης. Το διάλυμα μπορεί να είναι θαλασσινό ή

υφάλμυρο νερό αλλά και παραγόμενο νερό από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Η συνήθης πίεση λειτουργίας της μικροδιήθησης είναι 2 bar [11].

4.5 Ιονική ανταλλαγή

Οι μονάδες ιονικής ανταλλαγής ή οι μονάδες απιονισμού όπως αυτές συχνά ονομάζονται, συνήθως χρησιμοποιούνται για να καθαρίσουν το ακατέργαστο νερό ή να αναβαθμίσουν το επεξεργασμένο νερό σε ένα αποδεκτό επίπεδο. Οι δική τους σημαντική λειτουργία είναι να απομακρύνουν διαλυμένα στερεά.. Ιόντα όπως Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} Fe^{+++} ή όπως επίσης και CO_3^- μπορούν να απομακρυνθούν. Στην δική τους περιοχή υποκαθιστούνται με ιόντα H^+ και OH^- . Μια αναλυτική αναφορά στην ιοντική ανταλλαγή γίνεται στο επόμενο κεφάλαιο 5.

Η ροή στο σύστημα απιονισμού πρέπει να είναι ελεύθερη από μεγάλα αιωρούμενα στερεά. Η ύπαρξη ιλύος έχει μια τάση να μολύνει τις ρητίνες. Ο σίδηρος σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 20 ppb επίσης μολύνει τις ρητίνες απιονισμού. Αυτός είναι και ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας. Να μελετηθεί η σωστή επεξεργασία του βιομηχανικού νερού που εξέρχεται από τους λέβητες της Μ.Σ.Κ. εμπλουτισμένο με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου το οποίο εάν διοχετευθεί απευθείας στη μονάδα απιονισμού θα τις καταστρέψει [7].

4.6 Σταθεροποίηση Fe^{2+} με συμπλοκοποίηση

Μια εναλλακτική μέθοδος αντιμετώπισης του προβλήματος της ύπαρξης διαλυμένου Fe^{2+} στο νερό είναι η σταθεροποίηση των ιόντων αυτών με συμπλοκοποίηση είτε με πυριτικά άλατα, είτε συνήθως με πολυφωσφορικά. Η συμπλοκοποίηση δεν αφαιρεί, αλλά εμποδίζει το ιόν αυτό να καταβυθιστεί στο σύστημα διανομής του νερού και να προκαλέσει χρωματισμό του νερού. Η μέθοδος εφαρμόζεται γενικά σε μικρές μονάδες και το κόστος κατασκευής και λειτουργίας της είναι υποπολλαπλάσιο του αντίστοιχου κόστους της αφαίρεσης των μετάλλων με οξείδωση.

Το πιο γνωστό πολυφωσφορικό άλας που χρησιμοποιείται είναι το εξαμεταφωσφορικό νάτριο $(\text{NaPO}_3)_6$. Η συγκέντρωση των πολυφωσφορικών προσδιορίζεται συνήθως πειραματικά και τις περισσότερες φορές είναι μικρότερη από 2mg/L. Η μέθοδος ενδείκνυται

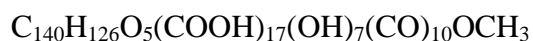
μόνο για νερά που η συγκέντρωση του Fe^{2+} δεν υπερβαίνει το 1mg/L ενώ η επιτυχία της δεν είναι πάντα εξασφαλισμένη. Τα μειονεκτήματα των ενώσεων αυτών είναι:

- α) Τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα αποσυντίθενται με το χρόνο και τη θερμοκρασία
- β) Απελευθερώνουν φωσφορικά ιόντα στο νερό με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αλγών και άλλων μικροοργανισμών στο δίκτυο.
- γ) Είναι διαβρωτικές και προσβάλλουν τις μεταλλικές επιφάνειες [8].

4.6.1 Οργανική συμπλοκοποίηση του Fe

Εάν η διαδικασία της απομάκρυνσης του σιδήρου με οξείδωση/καθίζηση/διήθηση δεν μπορεί να αφαιρέσει το Fe, μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη οργανικών ενώσεων στο νερό και ίσως μπορεί να αφαιρεθεί στα αποδεκτά επίπεδα με οργανική συμπλοκοποίηση. Η ύπαρξη οργανικών συμπλοκοποιητών σε συνδυασμό με την προσθήκη οξειδωτικών ενώσεων, οδηγεί στην δημιουργία κolloειδών ενώσεων που δεν καθιζάνουν ή διηθούνται

Οι κυριότερες οργανικές ενώσεις που δυσχεραίνουν τις διαδικασίες αφαίρεσης Fe είναι τα οργανικά οξέα, τα οποία περιέχουν μια ή περισσότερες καρβοξυλικές ομάδες (COOH). Σε αυτήν την καρβοξυλική ομάδα, το υδρογόνο (H) είναι «ενεργό», δηλαδή, θα ιονιστεί για να δώσει τα όξινα H^+ ιόντα. Το ενεργό υδρογόνο θα ανταλλαγεί με ιόντα όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το νικέλιο, κ.α., ακριβώς όπως συμβαίνει στην ζεολιθική αποσκλήρυνση. Οι φυσικά γενόμενες οργανικές ουσίες που συναντώνται στο νερό είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσης οργανικών υλικών (π.χ., φυτά, φύλλα, και άλγη). Μια συνήθης οργανική ένωση είναι χουμικό οξύ που έχει τον κατά προσέγγιση τύπο:



Ένα μόριο του χουμικού οξέος περιέχει περίπου 17 καρβοξυλικές ομάδες, έτσι μοιράζεται μερικά χαρακτηριστικά με μια ρητίνη υδροδιαλυτής, ιονικής ανταλλαγής. Οι χουμικές ενώσεις δρουν όπως μερικοί ιονικής ανταλλαγής ζεόλιθοι ή κάποιες ανιονικές ρητίνες που είναι αδιάλυτες στο νερό και περιέχουν χιλιάδες καρβοξυλικές περιοχές. Ανιονικά οργανικά πολυμερή περιέχουν επίσης καρβοξυλία ως ενεργές ομάδες. Δεδομένου ότι το H ιοντίζεται σε H^+ , το υπόλοιπο της καρβοξυλικής ομάδας έχει ένα αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Αυτή η συζήτηση αφορά την αφαίρεση Fe επειδή το υδρογόνο της καρβοξυλικής ομάδας θα

ανταλλαγεί με Fe^{+2} ιόντα, κάθε ένα από αυτά τα ευδιάλυτα, δισθενή ιόντα ανταλλάσσονται με δύο υδρογόνα. Αυτή η διαδικασία περιγράφεται συνήθως ως οργανική σύνδεση ή συμπλοκοποίηση.

Μια προσπάθεια να οξειδωθεί το δεσμευμένο Fe^{+2} μπορεί ή δεν μπορεί να πετύχει. Εάν η οξείδωση εμφανίζεται δημιουργώντας το αδιάλυτο ιόν τρισθενές σιδήρου (Fe^{+3}), ο σίδηρος μπορεί ακόμα να συγκρατηθεί με συγκόλληση ιονικής ανταλλαγής. Σε αυτή την περίπτωση, η διαδικασία μπορεί να παράγει σύμπλοκο, οξειδωμένο Fe σχηματίζοντας μικροσκοπικά οργανικά σύμπλοκα Fe ή κolloειδή, μεταφέροντας ένα συνολικό αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Τα κolloειδή αυτά σύμπλοκα είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθούν, δεδομένου ότι δεν μπορούν να παρακρατηθούν και διαπερνούν τα φίλτρα. Ένα μη ιονικό ή ανιονικό πολυμερές σώμα μπορεί να βοηθήσει τα κolloειδή συσσωματώματα να σχηματίσουν μονάδες αρκετά μεγάλες να ακινητοποιηθούν ή να παγιδευτούν στα φίλτρα.

Προσπάθειες για να προσδιοριστούν ακριβώς οι παρούσες οργανικές ουσίες στο ακατέργαστο νερό απαιτεί εξαιρετικά δύσκολες και δαπανηρές μεθόδους ελέγχου. Αντ' αυτού, ελέγχεται ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) ως δείκτης για μια δυνατότητα για οργανική συμπλοκοποίηση. Επίπεδα ολικού οργανικού άνθρακα μεγαλύτερα από 2-2.5 mg/L δείχνουν ότι η απομάκρυνση του Fe^{2+} δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με συμβατικές μεθόδους.

Σε πολλά επιφανειακά νερά μια σημαντική ποσότητα του σιδήρου υπάρχει σε μια συμπλοκοποιημένη μορφή με την οργανική ουσία. Αυτό το αποτέλεσμα συμπλοκοποίησης έχει σημειωθεί για δεκαετίες παραδείγματος χάριν έχει παρατηρηθεί ότι ορισμένα νερά που περιέχουν οργανικές ενώσεις ήταν σε θέση να κρατήσουν το σίδηρο σε διάλυμα για αόριστες χρονικές περιόδους μετά από τον αερισμό. Οι οργανικές ενώσεις που περιλήφθηκαν σε ένα δεσμό με το σίδηρο απέτρεπαν την καθίζηση του Fe^{3+} .

Το ταννικό οξύ, γαλλικό οξύ, η πυρογαλλόλη, και άλλα προϊόντα της φυσικής φυτικής αποσύνθεσης μπορούν αποτελεσματικά να καθυστερήσουν την οξείδωση του Fe (II) για αρκετές ημέρες, ακόμη και στα νερά που διαποτίστηκαν με το O_2 (aq).

Ο Fe που συμπλοκοποιείται οργανικά μπορεί συνήθως να οξειδωθεί χρησιμοποιώντας χλώριο ή $KMnO_4$, λαμβάνοντας υπόψη την κατάλληλη δοσολογία, το pH, και το χρόνο αντίδρασης. Οργανικά συμπλοκοποιημένος σίδηρος μπορεί μερικές φορές να οξειδωθεί από

το οξυγόνο με τον απλό αερισμό. Σε αυτή την κατάσταση, το μέγεθός του είναι συνήθως πολύ λεπτό ή κολλοειδές, για να αφαιρεθεί από ένα φίλτρο. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα μια δυνατότητα αφαίρεσης αυτών των κολλοειδών συμπλόκων με διήθηση είναι να εξουδετερωθεί το επιφανειακό ηλεκτρικό φορτίο χρησιμοποιώντας πηκτικά όπως αργίλιο, άλατα σιδήρου, πολυαργλικές ενώσεις, ή κατιονικά πολυμερή. Η μέθοδος αυτή όμως προϋποθέτει την προσθήκη ανόργανων συμπλοκοποιητών οι οποίοι αυξάνουν το κόστος επεξεργασίας [5].

4.7 Βιολογική απομάκρυνση Fe^{2+}

Έχουν αναφερθεί αρκετά προβλήματα κατά την εφαρμογή των συμβατικών φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας νερού για την αφαίρεση του Fe^{2+} . Σχεδόν το ένα τρίτο των εγκαταστάσεων συστηματικά δεν δίνει ικανοποιητική ποιότητα επεξεργασμένου νερού. Οι λόγοι αποτυχίας των μεθόδων είναι οι εξής:

- Η συμπλοκοποίηση του σιδήρου κυρίως με SiO_2 και χουμικές ενώσεις.
- Το pH οξείδωσης είναι πολύ μικρό.
- Η αρνητική επίδραση της χλωρίωσης, η οποία αναστέλλει βιολογικά φαινόμενα τα οποία κανονικά θα βοηθούσαν στην επεξεργασία.
- Προβλήματα σχετιζόμενα με την θρόμβωση των προϊόντων οξείδωσης.
- Η μεγάλη διάμετρος της άμμου
- Η αλληλεπίδραση με την νιτροποίηση.
- Ο χρόνος οξείδωσης ήταν πολύ μικρός.

Ο σίδηρος ήταν το πρώτο στοιχείο για το οποίο αποκαλύφθηκαν και εφαρμόστηκαν βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης του από το νερό. Για αρκετά χρόνια είχε παρατηρηθεί ότι ορισμένες συμβατικές μονάδες απομάκρυνσης του Fe^{2+} λειτουργούσαν ικανοποιητικά ακόμα και στις περιπτώσεις εκείνες για τις οποίες αναμενόταν χαμηλή απόδοση της όλης διεργασίας. Εξέταση της ιλύος που προερχόταν από την έκπλυση των φίλτρων φανέρωσε την ύπαρξη και ανάπτυξη σημαντικών ποσοτήτων σιδηροβακτηρίων, όπως είναι το *Gallionella ferruginea* και το νηματοειδές *Leptothrix ochracea*. Ήταν επομένως φανερό πως η απομάκρυνση του Fe^{2+} γινόταν με βιολογικά μέσα.

Τα βακτήρια, που συμμετέχουν στην βιολογική απομάκρυνση του Fe^{2+} , έχουν την ιδιαιτερότητα να το οξειδώνουν και να το καταβυθίζουν σε συνθήκες pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής που βρίσκονται ανάμεσα στις συνθήκες που κυριαρχούν στα υπόγεια φυσικά νερά και στις συνθήκες που απαιτούνται για την φυσικοχημική απομάκρυνσή του. Στην φύση τα σιδηροβακτήρια είναι πανταχού παρόντα. Σε υπόγεια νερά, σε λίμνες, σε ιζηματογενείς αποθέσεις, στα απόβλητα, στο έδαφος, ακόμα και σε θερμές πηγές με θερμοκρασία 50°C. Η βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης των βακτηρίων ποικίλλει από βακτήριο σε βακτήριο. Η βέλτιστη θερμοκρασία για το *Gallionella ferruginea* είναι μεταξύ 10°C και 15°C, ενώ για την ομάδα *Leptothrix* είναι 20°C-25°C. Σχετικά με την παρουσία οργανικών ενώσεων στα νερά, ορισμένα βακτήρια δεν επηρεάζονται από την παρουσία τους, ενώ άλλα βακτήρια δεν αναπτύσσονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών.

Ακόμα δεν είναι πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός με τον οποίο τα βακτήρια αυτά οξειδώνουν το Fe^{2+} . Σε γενικές γραμμές ο μηχανισμός αυτός μπορεί να λεχθεί ότι γίνεται με: (1) πρωτογενή ενδοκυτταρική οξείδωση από ενζυματική δράση για τα αυτότροφα βακτήρια, όπως είναι το είδος *Gallionella* και (2) δευτερογενή ενδοκυτταρική οξείδωση, η οποία προκαλείται από την καταλυτική δράση πολυμερών που εκκρίνονται από τα σιδηροβακτήρια. Όταν αυτά βρίσκονται με την μορφή οργανικών συμπλόκων, διάφορα ετερότροφα βακτήρια είναι ικανά να χρησιμοποιήσουν το οργανικό τμήμα του συμπλόκου, απελευθερώνοντάς τα έτσι ώστε να είναι δυνατή η καταλυτική οξείδωσή τους στην συνέχεια.

Σε όλες τις περιπτώσεις τα προϊόντα οξείδωσης είναι οξείδια ελαφρώς ένυδρα, δηλαδή κυρίως λεπτοκροκίτης (γ - $FeOOH$) και λιγότερες φορές γκαιτίτης (α - $FeOOH$). Οι κρυσταλλικές αυτές μορφές είναι περισσότερο συμπαγείς από τα άμορφα ιζήματα που σχηματίζονται στις φυσικοχημικές διεργασίες απομάκρυνσης του σιδήρου [$5 Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ ή $Fe(OH)_3$]. Ο λεπιδοκροκίτης αντικαθίσταται από το οξείδιο $5 Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ όταν οι εξωτερικές συνθήκες τείνουν προς την χημική οξείδωση. Αυτό εξηγεί γιατί τα ιζήματα που σχηματίζονται στην βιολογική οξείδωση φράσσουν με μικρότερο ρυθμό τα φίλτρα, ενώ είναι ευκολότερη η έκπλυση των φίλτρων και η πάχυνση της ιλύος.

Δύο εφαρμογές της βιολογικής απομάκρυνσης είναι δυνατές:

1) Βελτίωση μονάδων που λειτουργού συμβατικά. Σε πολλές από τις υπάρχουσες μονάδες μπορούν να γίνουν μετατροπές, έτσι ώστε να εφαρμόζεται και βιολογική επεξεργασία. Αυτό

μπορεί να επιτευχθεί με την ρύθμιση του pH, την αλλαγή των συνθηκών αερισμού, την αφαίρεση του ισχυρού οξειδωτικού μέσου, την αλλαγή του υλικού των φίλτρων και την μετατόπιση του σημείου της χλωρίωσης. Σε κάπου 20 μονάδες έχει μετατραπεί η επεξεργασία από συμβατική σε βιολογική, με μείωση του λειτουργικού κόστους από 50 έως 80% και αύξηση των ποσοτήτων νερού που επεξεργάζονται.

Σχεδιασμός μονάδων νέας γενιάς. Το κυριότερο πλεονέκτημα της βιολογικής επεξεργασίας είναι οι υψηλοί ρυθμοί οξειδωσης του σιδήρου. Τα κυριότερα στοιχεία μιας μονάδας επεξεργασίας υπό πίεση είναι ο αντιδραστήρας, ο οποίος είναι ένα φίλτρο ταχείας διήθησης και το σύστημα αερισμού του νερού, με το οποίο διασφαλίζονται οι βέλτιστες συνθήκες δυναμικού οξειδοαναγωγής και διαλυμένου οξυγόνου και το οποίο μπορεί να συνοδεύεται από την δεξαμενή παραμονής του νερού. Η έκπλυση των φίλτρων μπορεί να γίνει με μη επεξεργασμένο νερό με ταυτόχρονη ροή αέρα. Επίσης το ίδιο αποτελεσματική είναι η διήθηση με βαρύτητα σε ανοικτά φίλτρα-αντιδραστήρες [8].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

5.1 Ιοντοανταλλαγή

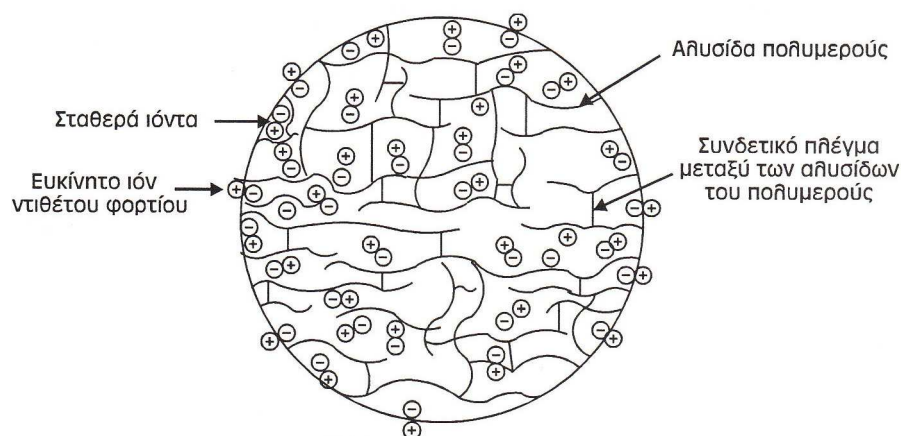
Η ιοντοανταλλαγή είναι μια φυσικοχημική διεργασία, κατά την οποία επιτυγχάνεται μεταφορά ιόντων από ένα αδιάλυτο στερεό σε μια υγρή φάση ή αντίστροφα. Το αδιάλυτο στερεό διαθέτει ευκίνητα ανιόντα ή κατιόντα ικανά για αντιστρεπτή και στοιχειομετρική ανταλλαγή με ιόντα ίδιου φορτίου από το διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη, με το οποίο έρχεται σε επαφή. Επειδή τα εναλλασσόμενα ιόντα υφίστανται αλλαγή φάσης, καθώς μεταβαίνουν από το διάλυμα πάνω στην επιφάνεια του στερεού ή αντίστροφα, η ιοντοανταλλαγή τυπικά μπορεί να ταξινομηθεί ως μια διεργασία ρόφησης [8].

5.2 Χημική δομή ρητινών ιοντοανταλλαγής

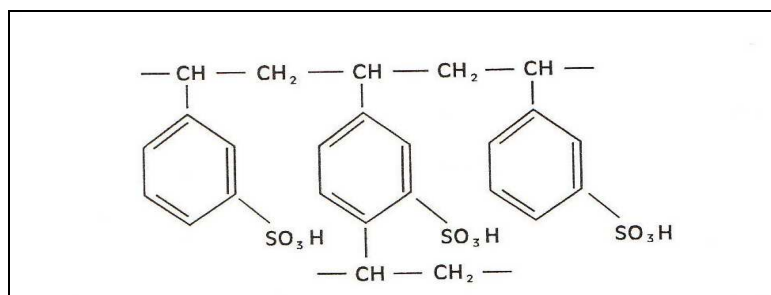
Η πλειοψηφία των ρητινών ιοντοανταλλαγής παρασκευάζονται με συμπολυμερισμό στυρενίου και διβινυλοβενζολίου. Η κύρια βάση που παράγεται με πολυμερισμό είναι συνήθως πολυστυρένιο, ενώ το διβινυλοβενζόλιο χρησιμοποιείται ως συνδετικό πλέγμα μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς, εξασφαλίζοντας την σκληρότητα και την δυσδιαλυτότητά του.

Συνήθως με την επίτευξη σταθερής δομής το ποσοστό του διβινυλοβενζολίου που χρησιμοποιείται κυμαίνεται από 3 έως 8%. Η επιλογή του ποσοστού του συνδετικού πλέγματος είναι σημαντική επειδή καθορίζει την εσωτερική δομή των πόρων, η οποία με την σειρά της επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την εσωτερική κίνηση των ανταλλασσόμενων ιόντων.

Η δομή των ρητινών έχει τη μορφή σφαιρικών κόκκων, η διάμετρος των οποίων κυμαίνεται από 0,3 έως 1,2 mm. Στο παρακάτω σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η δομή μιας κατιονικής ρητίνης, όπου οι αρνητικά φορτισμένες ενεργές ομάδες είναι τοποθετημένες πάνω στην κύρια βάση, ενώ τα αντίθετα φορτισμένα ευκίνητα θετικά ιόντα συνδέονται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις με κάθε μια από αυτές.



Σχήμα 5.1 Η δομή μίας κατιονικής ρητίνης [8]



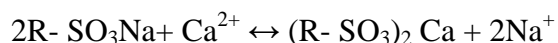
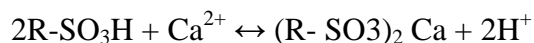
Σχήμα 5.2 Χημική δομή ισχυρά κατιονικής ρητίνης σε κύκλο υδρογόνου [8]

Η ενεργή ομάδα προστίθεται στην κύρια βάση της ρητίνης με χημική αντίδραση και ανάλογα με το είδος και την ισχύ της ρητίνης χαρακτηρίζεται ως ισχυρά κατιονική (SAC-Strong Acid Cation), ασθενώς κατιονική (WAC-Weak Acid Cation), ισχυρά ανιονική (SBA-Strong Base Cation) και ασθενώς ανιονική (WBA- Weak Base Cation).

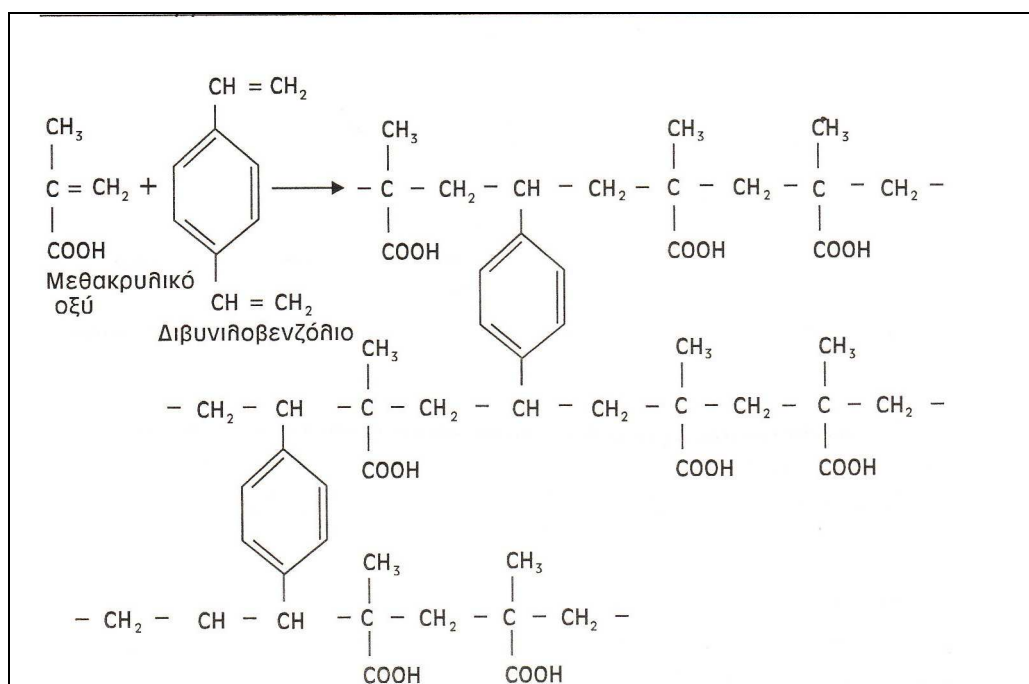
Ισχυρά κατιονική ρητίνη (SAC)

Ο τύπος του πολυμερούς των ισχυρά κατιονικών ρητινών είναι πολυστυρένιο συμπολυμερισμένο με διβινυλοβενζόλιο, ενώ σαν ενεργή ομάδα έχει την ισχυρά αρνητική σουλφονική ομάδα όπως περιγράφεται στο σχήμα 5.2. Το ποσοστό του διβινυλοβενζολίου κυμαίνεται από 4% έως 16%. Όσο αυξάνεται το ποσοστό του συνδετικού πλέγματος, τόσο πιο ανθεκτική γίνεται η ρητίνη στο φαινόμενο της οξείδωσης, καθώς επίσης μειώνεται και η ικανότητα δέσμευσης μονοσθενών ιόντων.

Ανάλογα με την χρήση της ρητίνης η ενεργή ομάδα βρίσκεται σε ισορροπία είτε με κατιόντα υδρογόνου, είτε με κατιόντα νατρίου, οπότε αναφέρεται ότι λειτουργεί σε κύκλο υδρογόνου ή σε κύκλο νατρίου, αντίστοιχα, και η δράση της μπορεί να παρασταθεί με χημικές εξισώσεις ως εξής:



Το R συμβολίζει την κύρια βάση του πολυμερούς που είναι συνδεδεμένη με την ισχυρά αρνητική ενεργή ομάδα. Για το pH του νερού εισόδου δεν υπάρχουν περιορισμοί, ενώ για την αναγέννηση χρησιμοποιείται ισχυρό οξύ (33% w/w HCl), αν η ρητίνη λειτουργεί σε κύκλο υδρογόνου, ή κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου, αν λειτουργεί σε κύκλο νατρίου, όπως στην περίπτωση της αποσκλήρυνσης [8].

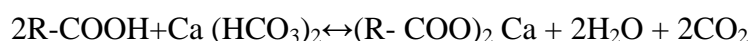


Σχήμα 5.3 Παρασκευή ασθενώς κατιονικής ρητίνης με τη μέθοδο πολυμερισμού οργανικών ηλεκτρολυτών [8]

Ασθενής κατιονική ρητίνη (WAC)

Η κύρια βάση των ασθενών κατιονικών ρητινών κατασκευάζεται από ακρυλικό ή μεθακρυλικό οξύ, ενώ ως συνδετικό πλέγμα μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς χρησιμοποιείται διβινυλοβενζόλιο. Η ενεργός τους ομάδα είναι καρβοξύλιο (-COO⁻), το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με ιόντα υδρογόνου. (Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η χημική δομή μιας ασθενώς κατιονικής ρητίνης, η οποία παρασκευάζεται με την μέθοδο του πολυμερισμού οργανικών ηλεκτρολυτών).

Οι ρητίνες αυτού του είδους εναλλάσσουν το ιόν υδρογόνου συγκρατώντας κυρίως τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με όξινα ανθρακικά ιόντα. Σχηματικά η δράση τους μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

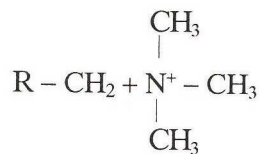


Οι ασθενώς κατιονικές ρητίνες εξαιτίας της ύπαρξης των καρβοξυλικών ομάδων έχουν παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη των ασθενών οργανικών οξέων. Επομένως, δεν ιονίζονται σε όξινα διαλύματα και συνεπώς λειτουργούν κανονικά αντικαθιστώντας το ιόν υδρογόνου σε τιμές pH μεγαλύτερες από 4 έως 5. Για το λόγο αυτό οι ασθενώς κατιονικές ρητίνες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της ανθρακικής σκληρότητας. Επίσης πρέπει να τονισθεί ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα εναλλαγής με δισθενή κατιόντα και μικρότερη με μονοσθενή. Η αντικατάσταση τέλος των ιόντων υδρογόνου από άλλα κατιόντα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου της ρητίνης ανάλογα με το είδος των ιόντων που αντικαθίστανται [8].

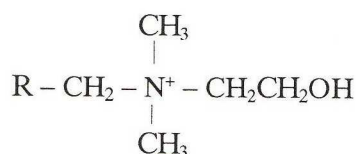
Ισχυρά ανιονική ρητίνη

Ο τύπος του πολυμερούς των ισχυρά ανιονικών ρητινών είναι πολυστυρένιο με συνδετικό πλέγμα διβινυλοβενζολίου, ενώ η ενεργή τους ομάδα είναι κάποιο τεταρτογενές άζωτο, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία είτε με ιόντα χλωρίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4, είτε με ιόντα υδροξυλίου.

Το τεταρτογενές άζωτο είναι ενωμένο είτε με τρία μεθύλια (τύπος I), είτε με δύο μεθύλια και μια αιθανόλη (τύπος II).



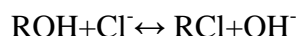
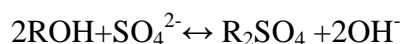
ΤΥΠΟΣ I



ΤΥΠΟΣ II

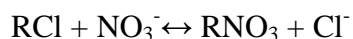
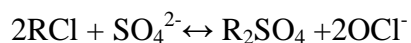
Ο τύπος I παρουσιάζει μεγαλύτερη χημική σταθερότητα από τον τύπο II. Επειδή όμως δεσμεύει ισχυρότερα τα ιόντα, παρουσιάζει μικρότερη ολική ικανότητα δέσμευσης και απαιτεί μεγαλύτερη περίσσεια αντιδραστηρίων αναγέννησης, ενώ χρησιμοποιείται καλύτερα για την απομάκρυνση του πυριτίου και των ασθενών οξέων.

Όταν λειτουργούν σε κύκλο υδροξυλίου, οι ισχυρά ανιονικές ρητίνες δεσμεύουν όλα τα ανιόντα που υπάρχουν στο νερό εναλλάσσοντάς τα με ιόντα υδροξυλίου κατά τις χημικές εξισώσεις:



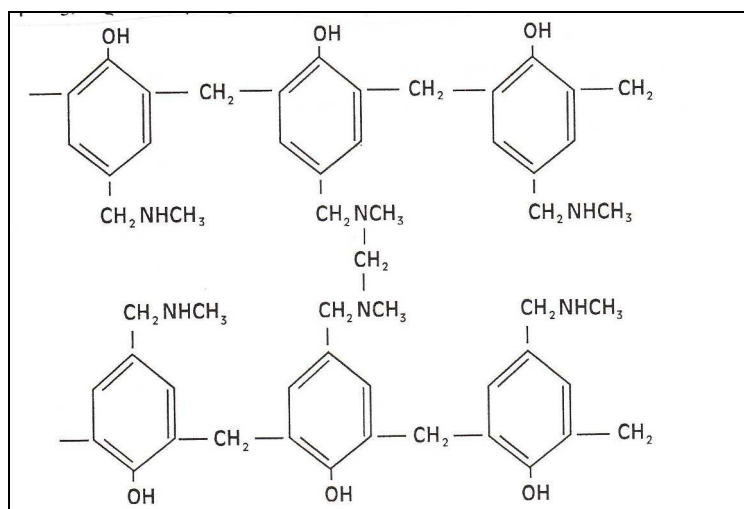
και για την αναγέννησή τους χρησιμοποιείται διάλυμα 30% w/w NaOH.

Όταν λειτουργούν σε κύκλο χλωρίου είναι δυνατή η απομάκρυνση των θεικών και των νιτρικών από το νερό κατά τις χημικές εξισώσεις.



Ασθενής ανιονική ρητίνη (WBA)

Οι ασθενής ανιονικές ρητίνες παρασκευάζονται όπως οι ισχυρά ανιονικές, με τη διαφορά ότι η ενεργή ομάδα είναι μείγμα πρωτοταγούς, δευτεροταγούς, τριτοταγούς και τεταρτοταγούς αμίνης, όπου υπερτερεί



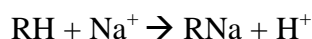
Σχήμα 5.4 Χημική δομή ασθενώς ανιονικής ρητίνης [8]

σε αναλογία η τριτοταγής. Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η χημική δομή αυτού του είδους των ρητινών. Οι ρητίνες αυτές δεσμεύουν μόνο ελεύθερα ανιόντα ισχυρών οξέων, όπως είναι τα Cl⁻, τα SO₄²⁻ και τα NO₃⁻ και για την αναγέννησή τους χρησιμοποιούνται NaOH, NH₄OH ή Na₂CO₃.

Επισημαίνεται ότι οι ανιονικές ρητίνες παρουσιάζουν μικρότερη χημική σταθερότητα από τις κατιονικές, με αποτέλεσμα κατά την διάρκεια των επαναλαμβανόμενων κύκλων λειτουργίας να παρατηρείται απώλεια αμινών από την κύρια βάση, γεγονός που οδηγεί στην βαθμιαία ελάττωση της συνολικής εναλλακτικής τους ικανότητας [8].

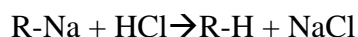
5.3 Κύκλος λειτουργίας κλινών ιοντοανταλλαγής

Εάν η ενεργή ομάδα μιας κατιονικής ρητίνης είναι συνδεδεμένη με ένα κατιόν υδρογόνου όταν η ρητίνη έρθει σε επαφή με νερό, το οποίο περιέχει ιόντα νατρίου, τότε εναλλάσσει το ιόν υδρογόνου με το νάτριο σύμφωνα με την σχέση:



Η διαδικασία αυτή ονομάζεται δέσμευση. Η ικανότητα όμως της ρητίνης να δεσμεύει ιόντα είναι πεπερασμένη. Έτσι κάποια στιγμή όλες οι ενεργές ομάδες R-H μετατρέπονται σε R-Na, οπότε η ρητίνη έχει κορεστεί και η διεργασία ιοντοανταλλαγής σταματά.

Για να καταστεί δυνατή η επαναχρησιμοποίηση της ρητίνης θα πρέπει να απαλλαγεί από το ιόν που έχει δεσμεύσει και να επανέρθει στην αρχική της μορφή (R-H). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται αναγέννηση και πραγματοποιείται διαβιβάζοντας στην ρητίνη πυκνό διάλυμα ενός δότη του ιόντος υδρογόνου για να τα δεσμεύσει η ρητίνη π.χ. (HCl). Η αντίδραση δέσμευσης τότε αντιστρέφεται και η ρητίνη αναγεννιέται ως εξής:



Στην συνέχεια, αφού ξεπλυθούν τα κατάλοιπα του διαλύματος αναγέννησης, η ρητίνη είναι πλέον έτοιμη για να ξαναχρησιμοποιηθεί. Η λειτουργία επομένως κάθε ρητίνης ιοντοανταλλαγής χαρακτηρίζεται από ένα επαναλαμβανόμενο κύκλο δέσμευσης-αποδέσμευσης, ο οποίος ονομάζεται κύκλος λειτουργίας.

Στην πράξη ο κύκλος λειτουργίας περιλαμβάνει πέντε στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η δέσμευση των ιόντων, ενώ τα υπόλοιπα αποτελούν την διαδικασία αναγέννησης. Τα στάδια είναι:

- α) Δέσμευση των ιόντων
- β) Αντίστροφη πλύση
- γ) Αναγέννηση
- δ) Εκτόπιση
- ε) Έκπλυση

Στο πρώτο στάδιο του κύκλου λειτουργίας, όπου επιτυγχάνεται η δέσμευση των ιόντων, η είσοδος του προς επεξεργασία νερού γίνεται από το πάνω μέρος της κλίνης. Με την βοήθεια του συστήματος κατανομής ρέει ομοιόμορφα μέσα από την κλίνη αντιδρώντας με την ρητίνη και εξέρχεται από το σύστημα συλλογής στο κάτω μέρος της στήλης.

Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας αναγέννησης είναι η αντίστροφη πλύση. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται αναδιάταξη των κόκκων της ρητίνης με την δημιουργία βαθμιαίας αύξησης του μεγέθους τους από την κορυφή προς τον πυθμένα της κλίνης και συγχρόνως αποκλείεται η εμφάνιση του φαινομένου της διαύλωσης, το οποίο επηρεάζει την απόδοση της στήλης. Επίσης, στόχος της αντίστροφης πλύσης είναι η απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων που συγκρατήθηκαν από την ρητίνη κατά το πρώτο στάδιο του κύκλου λειτουργίας. Κατά το σχεδιασμό της κλίνης προβλέπεται υπερκείμενος ελεύθερος χώρος πάνω από την ρητίνη, ο οποίος κυμαίνεται από 30 έως 100% του συμπιεσμένου όγκου ανάλογα με το είδος της ρητίνης, έτσι ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες ρητίνης με συμπαρασυρμό κατά την διάρκεια της αντίστροφης πλύσης.

Κατά την αναγέννηση, όπως προαναφέρθηκε αντιστρέφουμε τη διαδικασία δέσμευσης απομακρύνοντας τα ιόντα που είχε δεσμεύσει η ρητίνη. Η ροή του διαλύματος αναγέννησης γίνεται είτε κατά την ίδια φορά ροής του νερού με αυτή του σταδίου δέσμευσης (κανονική ροή), είτε κατά την αντίθετη (αντίστροφη ροή). Η διεργασία αναγέννησης όπως άλλωστε και όλες οι αντιδράσεις ανταλλαγής δεν έχουν 100% απόδοση. Επομένως η υπερκατανάλωση του αντιδραστηρίου αναγέννησης εξαρτάται από τον τύπο της ρητίνης, τις συνθήκες λειτουργίας, καθώς επίσης και τον τρόπο με τον οποίο η ρητίνη αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το διάλυμα αναγέννησης.

Στο στάδιο της εκτόπισης διοχετεύεται ροή νερού από την κλίνη κατά την ίδια φορά με αυτή του σταδίου αναγέννησης. Έτσι εκτοπίζεται το διάλυμα αναγέννησης υποχρεώνοντας όλη την ποσότητα του, να διέλθει σε επαφή με την κλίνη. Στο στάδιο της έκπλυσης διοχετεύεται νερό κατά την ροή της δέσμευσης για την πλήρη απομάκρυνση του αντιδραστηρίου αναγέννησης.

5.4 Φυσικές ιδιότητες ρητινών

Η χρήση των συνθετικών ρητινών ιοντοανταλλαγής σε ευρεία κλίμακα οφείλεται στην ικανότητα προσδιορισμού της συμπεριφοράς ανταλλαγής με βάση την σύνθεσή τους. Κατά την χρήση τους όμως πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και άλλοι παράγοντες, όπως είναι η ικανότητα αντίστασης της δομής της ρητίνης σε φυσικούς και χημικούς παράγοντες, η οποία και θα της εξασφαλίσει μεγάλη διάρκεια ζωής. Επίσης η ποιότητα της ρητίνης θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε τυχόν οξειδωτικοί ή θερμικοί παράγοντες να μην επιταχύνουν την καταστροφή της [8].

5.4.1 Διόγκωση, περιεκτικότητα σε υγρασία, πυκνότητα

Η διόγκωση οφείλεται στην εμφάνιση οσμωτικής πίεσης στο εσωτερικό του κόκκου της ρητίνης. Η μάζα του νερού που δεσμεύεται εξαρτάται από δύο κυρίως παραμέτρους, από το ποσοστό αντικατάστασης των ιόντων των ενεργών ομάδων και από το ποσοστό του συνδετικού πλέγματος μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς. Ο τύπος καθώς και η ποσότητα των ενεργών ομάδων καθορίζει την περιεκτικότητα σε υγρασία μιας ρητίνης, καθώς μεγαλύτερος βαθμός αντικατάστασης συνεπάγεται αυξημένη περιεκτικότητα σε υγρασία. Η συμπεριφορά των ισχυρά κατιονικών και ανιονικών ρητινών είναι τέτοια ώστε παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης όταν λειτουργούν σε κύκλο υδρογόνου και υδροξυλίου αντίστοιχα, ενώ η συμπεριφορά των ασθενών ανιονικών και κατιονικών ρητινών είναι ακριβώς η αντίθετη. Το ποσοστό του συνδετικού πλέγματος επηρεάζει αντίστροφα τη συγκράτηση υγρασίας από την ρητίνη. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του συνδετικού πλέγματος τόσο μικρότερη είναι η ποσότητα του νερού που μπορεί να συγκρατηθεί από την ρητίνη [8].

Η επιλογή της κατάλληλης ρητίνης για μια εφαρμογή είναι πολύ σημαντική. Η χρήση, για παράδειγμα, μιας ασθενούς κατιονικής ρητίνης για την απομάκρυνση ιόντων νατρίου, η οποία παρουσιάζει μεταβολές του όγκου έως και 90% κατά την διάρκεια του κύκλου λειτουργίας, θα έχει ως αποτέλεσμα μειωμένη διάρκεια ζωής της ρητίνης εξαιτίας μηχανικών καταπονήσεων. Επίσης η αύξηση του όγκου της ρητίνης θα προκαλεί αυξημένη πτώση πίεσης στην κλίνη με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται προβλήματα κατά την λειτουργία της.

Η ποσότητα του νερού που δεσμεύεται από τα διάφορα είδη ρητινών ιοντοανταλλαγής δεν είναι ίδια, γεγονός που συνεπάγεται την ύπαρξη διαφορετικών πυκνοτήτων για κάθε τύπο ρητίνης, αφού η πυκνότητα εξαρτάται από την ποσότητα του δεσμευμένου νερού για την ιονική μορφή της ρητίνης. Η τιμή του ειδικού βάρους για τις κατιονικές ρητίνες με υγρασία κυμαίνεται από 1,10 έως 1,35 g/mL, ενώ για τις ανιονικές από 1,05 έως 1,15 g/mL. Η φαινόμενη πυκνότητα μιας ρητίνης με υγρασία κυμαίνεται από 600 έως 800 g/L [8].

5.4.2 Ικανότητα της ρητίνης

Λέγοντας ικανότητα της ρητίνης εννοούμε την ικανότητα της να ανταλλάσσει ιόντα. Συνήθως εκφράζεται σε ισοδύναμα ανά λίτρο ρητίνης (eq/L), ενώ στην βιομηχανία εκφράζεται συνήθως σε γραμμάρια ανθρακικού ασβεστίου ανά λίτρο ρητίνης (g CaCO₃/L) και σε κυβικοβαθμούς ανά λίτρο ρητίνης (m³ °F/L). Ο κυβικοβαθμός είναι ίσος με την ποσότητα ασβεστίου και μαγνησίου που υπάρχει σε 1 m³ νερού με σκληρότητα 1°F. Η ισοδυναμία μεταξύ των μονάδων είναι η εξής:

$$1\text{eq} / \text{L} = 50\text{ g CaCO}_3/\text{L} = 5\text{ m}^3\text{ °F}/\text{L}$$

Η ικανότητα των ισχυρών ανιονικών ρητινών σε κύκλο χλωρίου κυμαίνεται από 1,0 έως 1,4 eq / L, ενώ των ισχυρά κατιονικών σε κύκλο νατρίου είναι συνήθως 2,0 eq / L. Οι ικανότητες των ασθενών ανιονικών και κατιονικών ρητινών παρουσιάζουν μεγαλύτερη διακύμανση τιμών, εξαιτίας της εξάρτησης της ικανότητας τους από την τιμή του pH. Γνωρίζοντας την τιμή της ικανότητας είναι δυνατός ο υπολογισμός της απαιτούμενης ποσότητας ρητίνης για την επεξεργασία μιας συγκεκριμένης τροφοδοσίας. Σε κάθε περίπτωση διακρίνουμε δυο είδη ιοντοανταλλακτικής ικανότητας, την ολική και την χρήσιμη [8].

5.4.2.1 Ολική ικανότητα ιοντοανταλλαγής

Η ολική ικανότητα ιοντοανταλλαγής προσδιορίζεται από το συνολικό ποσοστό των ιόντων αντίθετου φορτίου, τα οποία ανταλλάσσονται. Εξαρτάται από τα κατασκευαστικά δεδομένα

της ρητίνης, όπως π.χ. από το ποσοστό των εγκατεστημένων ενεργών ομάδων στον κόκκο του συμπολυμερούς, ενώ στην πράξη είναι διαθέσιμο μόνο ένα μέρος της ολικής ικανότητας.

5.4.2.2 Χρήσιμη ικανότητα ιοντοανταλλαγής

Η χρήσιμη ικανότητα ιοντοανταλλαγής είναι ένα μέρος της ολικής ικανότητας της ρητίνης και είναι η πραγματικά διαθέσιμη ικανότητά της να ανταλλάσσει ιόντα. Εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι ταξινομούνται σε μηχανικούς και χημικούς. Σαν μηχανικοί παράγοντες νοούνται η σωστή διάχυση του νερού στην κλίνη, ώστε να χρησιμοποιείται το μεγαλύτερο μέρος της ρητίνης για τη δέσμευση, καθώς και η ταχύτητα ροής του νερού στην κλίνη. Σαν χημικοί παράγοντες νοούνται η μέθοδος αναγέννησης (όπως π.χ. η κανονική ή αντίστροφη ροή) και το ποσοστό αναγέννησης που επιτυγχάνεται, καθώς όσο αυξάνεται το ποσοστό αναγέννησης, τόσο αυξάνεται και η χρήσιμη ικανότητα της ρητίνης [8].

5.4.3 Μέγεθος σωματιδίων ρητίνης

Το μέγεθος των σωματιδίων (κόκκων) της ρητίνης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την κινητική της διεργασίας, καθώς η μείωση του μεγέθους προκαλεί αύξηση του ρυθμού ανταλλαγής στην επιφάνεια, καθώς ο ρυθμός διάχυσης στο εσωτερικό είναι αντιστρόφως ανάλογος της δεύτερης δύναμης του μεγέθους του σωματιδίου. Επίσης, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα υδραυλικά χαρακτηριστικά της στήλης, καθώς όσο μειώνεται το μέγεθος σωματιδίων, τόσο αυξάνεται η πτώση πίεσης ανά μονάδα βάθους της κλίνης [8].

5.4.4 Σταθερότητα της ρητίνης

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας η ρητίνη υφίσταται αλλαγές στην ιονική της μορφή. Οι διαφορετικές αυτές μορφές κατέχουν διαφορετικούς όγκους με αποτέλεσμα την συστολή και διαστολή της ρητίνης. Όσο υψηλότερη είναι η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, τόσο μεγαλύτερη είναι η διακύμανση του όγκου της ρητίνης και επομένως ο ρυθμός αποσύνθεσης της εξαιτίας των μηχανικών καταπονήσεων. Επίσης, μεγάλες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας έχουν αρνητική επίδραση στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της. Κατά

τη διαδικασία της αναγέννησης προκαλείται φθορά των σωματιδίων της ρητίνης, εξαιτίας της τριβής των σωματιδίων μεταξύ τους αλλά και με τη στήλη. Επίσης, οι διακυμάνσεις της πίεσης προκαλούν σημαντική βλάβη (θραύση) των σωματιδίων. Αποτέλεσμα της διάσπασης αυτής των σωματιδίων είναι η απώλεια των λεπτών σωματιδίων ρητίνης κατά τη διαδικασία της αναγέννησης. Τα παραπάνω φαινόμενα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό και την απόδοση της μονάδας [8].

5.4.5 Εκλεκτικότητα

Οι ρητίνες παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς τη συγκράτηση των διαφόρων ιόντων, η οποία εξαρτάται από ένα αριθμό παραμέτρων, οι κυριότερες των οποίων είναι το σθένος και ο ατομικός αριθμός του ιόντος, το ποσοστό του συνδετικού πλέγματος, καθώς επίσης και η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος.

Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η σειρά εκλεκτικότητας των ιόντων, όπου τα ιόντα που δεσμεύονται κατά προτεραιότητα (υψηλή τιμή του παράγοντα διαχωρισμού) ταξινομούνται στην κορυφή του πίνακα, ενώ αυτά που προτιμούνται λιγότερο στο τέλος. Για παράδειγμα, τιμή του παράγοντα διαχωρισμού $a_{Ca/Na}$ ίση με 1,9 σημαίνει ότι για ίσες συγκεντρώσεις ιόντων ασβεστίου και νατρίου στην υδατική φάση, το ασβέστιο προτιμάται από την ρητίνη κατά 1,9/1,0 έναντι του νατρίου. Επίσης, εάν κάποιο νερό περιέχει ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο, σίδηρο και αμμωνία που πρόκειται να επεξεργαστεί σε μια κλίνη που περιέχει κατιονική ρητίνη σε κύκλο υδρογόνου, τα πρώτα ιόντα που θα εμφανισθούν στην έξοδο της κλίνης θα είναι αυτά του νατρίου και της αμμωνίας. Επομένως, τα δεδομένα εκλεκτικότητας δείχνουν ποιο ιόν έχει την τάση να εκτοπίζει ποιο σε ένα σύστημα ιοντοαλλαγής και προσδιορίζουν ποια ρητίνη είναι η πιο κατάλληλη για μια συγκεκριμένη εφαρμογή [8].

Πίνακας 5.1 Εκλεκτικότητα των ιόντων έναντι των ρητινών ¹[8].

Ισχυρά κατιονική ρητίνη ²		Ισχυρά ανιονική ρητίνη ³	
Κατιόν i	ai/Na ⁺	Ανιόν i	ai/Cl ⁻
Ra ²⁺	13,0	CrO ₄ ²⁻	100,0
Ba ²⁺	5,8	SeO ₄ ²⁻	17,0

Pb ²⁺	5,0	SO ₄ ²⁻	9,1
Sr ²⁺	4,8	HSO ₄ ⁻	4,1
Cu ²⁺	2,6	NO ₃ ⁻	3,2
Ca ²⁺	1,9	Br ⁻	2,3
Zn ²⁺	1,8	HAsO ₄ ²⁻	1,5
Fe ²⁺	1,7	SeO ₃ ²⁻	1,3
Mg ²⁺	1,67	HSO ₃ ³⁻	1,2
K ⁺	1,67	NO ₂ ⁻	1,1
Mn ²⁺	1,6	Cl ⁻	1,0
NH ₄ ⁺	1,3	HCO ₃ ⁻	0,27
Na ⁺	1,0	CH ₃ COO ⁻	0,14
H ⁺	0,67	F ⁻	0,07

¹ Υπολογισμός για συγκεντρώσεις 0,01 N (TDS=500 mg/L ως CaCO₃)

² Ρητίνη από πολυστυρένιο-διβινυλοβενζόλιο με ενεργή ομάδα τη σουλφονική

³ Ρητίνη από πολυστυρένιο-διβινυλοβενζόλιο με ενεργή ομάδα -N⁺(CH₃)₃.

5.5 Σχεδιασμός κλινών ρητίνης

Ανεξάρτητα από τον τύπο της ρητίνης και την εφαρμογή για την οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, κάθε συσκευή ιοντοανταλλαγής αποτελείται συνήθως από ένα κατακόρυφο δοχείο (στήλη), το οποίο περιέχει την ρητίνη. Το νερό εισάγεται από την κορυφή της κλίνης μέσα από κατάλληλο σύστημα διανομής, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ροή του νερού σε όλο τον όγκο της ρητίνης. Το νερό ρέει προς τον πυθμένα της κλίνης, όπου και συλλέγεται από κατάλληλο σύστημα συλλογής, το οποίο αποτελείται είτε από ομοιόμορφα κατανομημένους διαχυτές, είτε από διάτρητους σωλήνες κατάλληλου αριθμού και μεγέθους. Επίσης, για τη συγκράτηση της ρητίνης στον πυθμένα του δοχείου χρησιμοποιείται κατάλληλο στρώμα από κοκκώδη αδρανή υλικά, όπως η χαλαζιακή άμμος κ.ά.

Η σχεδιαστική προσέγγιση των κλινών ρητίνης είναι όμοια με αυτή των αμμόφιλτρων και των φίλτρων ενεργού άνθρακα. Οι διαστάσεις της στήλης εξαρτώνται από την μέθοδο επεξεργασίας που πρόκειται να εφαρμοστεί. Συνήθως, το καθαρό ύψος της ρητίνης

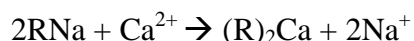
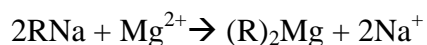
κυμαίνεται από 0,6m έως 1,2m, ενώ ο υπερκείμενος ελεύθερος χώρος της κλίνης πρέπει να κυμαίνεται από 30% έως 100% του καθαρού ύψους της ρητίνης. Η διάμετρος του δοχείου είναι συνήθως 0,3m και 3m έτσι ώστε η ταχύτητα ροής κενού χώρου να κυμαίνεται από 10-30 m /h [8].

5.6 Εφαρμογές της ιοντοανταλλαγής

Ο καθαρισμός του νερού με την μέθοδο της ιοντοανταλλαγής εφαρμόζεται ευρέως. Στην συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι σημαντικότερες εφαρμογές της.

5.6.1 Αποσκλήρυνση

Αποσκλήρυνση είναι η διεργασία απομάκρυνσης των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} από το νερό, τα οποία είναι ανεπιθύμητα σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές επειδή δημιουργούν επικαθίσεις. Η απομάκρυνση της σκληρότητας γίνεται με χρήση ισχυρών κατιονικών ρητινών σε κύκλο νατρίου, όπου κατά την διαδικασία αποσκλήρυνσης η ρητίνη δεσμεύει το ασβέστιο και το μαγνήσιο του νερού τροφοδοσίας ανταλλάσσοντας τα με νάτριο. Η διεργασία αποσκλήρυνσης περιγράφεται από τις αντιδράσεις:

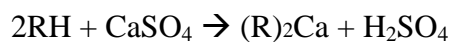
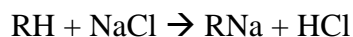


Σε όλες τις περιπτώσεις η αντιστροφή της διεργασίας επιτυγχάνεται με την διαβίβαση δια μέσου της ρητίνης κορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου [8].

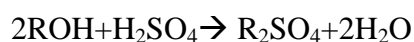
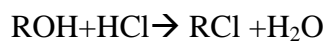
5.6.2 Απιονισμός

Απιονισμός είναι η διεργασία πλήρους απομάκρυνσης όλων των διαλυμάτων ιόντων με τη συνδυασμένη χρήση κατιονικών και ανιονικών ρητινών. Στα απλά συστήματα χρησιμοποιείται πρώτα μια ισχυρά κατιονική ρητίνη σε κύκλο υδρογόνου, επιτυγχάνοντας

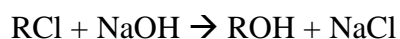
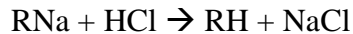
με τον τρόπο αυτό ανταλλαγή όλων των κατιόντων με ιόντα υδρογόνου, ενώ το παραγόμενο νερό περιλαμβάνει τα οξέα των αλάτων που περιέχει αρχικά.



Στην συνέχεια χρησιμοποιείται μια ανιονική ρητίνη σε κύκλο υδροξυλίου, όπου επιτυγχάνεται η ανταλλαγή των ανιόντων των οξέων από ιόντα υδροξυλίου, εξασφαλίζοντας την καθαρότητα του παραγόμενου νερού.



Για την αναγέννηση της ισχυρά κατιονικής ρητίνης χρησιμοποιείται οξύ (συνήθως 33% w/w HCl) και για την ανιονική ρητίνη βάση (συνήθως 30% w/w NaOH).



Η ανιονική ρητίνη μπορεί να είναι είτε ασθενώς ανιονική ρητίνη, η οποία μπορεί να συγκρατεί τα ισχυρά ανιόντα αλλά όχι και τα ασθενή, όπως είναι τα ανθρακικά και τα πυριτικά ιόντα, είτε μια ισχυρά ανιονική ρητίνη, η οποία συγκρατεί τόσο τα ισχυρά όσο και τα ασθενή ανιόντα. Για να επιτύχουμε πλήρη απιονισμό υπάρχουν αρκετοί συνδυασμοί βασικών τύπων ρητινών, οι οποίοι έχουν ως σκοπό τη μείωση της ποσότητας των αντιδραστηρίων αναγέννησης, καθώς επίσης και την αύξηση της καθαρότητας του παραγόμενου νερού [8].

5.6.3 Μικτή κλίση απιονισμού

Η μικτή κλίση περιλαμβάνει μια ισχυρά κατιονική ρητίνη σε κύκλο υδρογόνου και μια ισχυρά ανιονική ρητίνη σε κύκλο υδροξυλίου, αναμειγμένες σε μια κλίση τέλεια με τη χρήση πεπιεσμένου αέρα. Έτσι, οι κόκκοι των ρητινών ταξινομούνται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να αποτελούν ζεύγη ισχυρά ανιονικής και κατιονικής ρητίνης, με αποτέλεσμα η συνολική κλίση

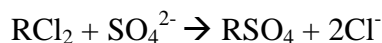
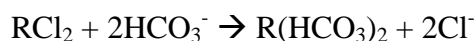
να συμπεριφέρεται σαν ένας άπειρος αριθμός ζευγών σε σειρά, όπου η κάθε μια δεσμεύει τα ιόντα που διαφεύγουν από την προηγούμενη.

Για την αναγέννηση οι δύο τύποι διαχωρίζονται πρώτα με αντίστροφη πλύση. Εξαιτίας της διαφορετικής πυκνότητας η ανιονική ρητίνη ανέρχεται στην κορυφή, ενώ η κατιονική μετατοπίζεται στον πυθμένα της κλίνης. Στη συνέχεια η μεν ανιονική ρητίνη αναγεννάτε με ισχυρή βάση, η δε κατιονική με ισχυρό οξύ και ξεπλένονται χωριστά. Ακολουθεί ανάμιξη των δυο ρητινών με αέρα και τελική πλύση πριν η κλίνη τεθεί σε νέο κύκλο λειτουργίας. Τα συστήματα απιονισμού μικτής κλίνης παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι η εξαιρετική καθαρότητα και το σχεδόν ουδέτερο pH του παραγόμενου νερού, καθώς επίσης η χαμηλή κατανάλωση νερού έκπλυσης. Τα κύρια μειονεκτήματα της μικτής κλίνης είναι η χαμηλή ικανότητα ανταλλαγής, καθώς επίσης και η περισσότερο σύνθετη διεργασία αναγέννησης εξαιτίας της απαίτησης διαχωρισμού και ανάμιξης των δυο ρητινών [8].

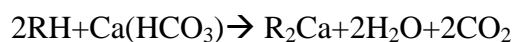
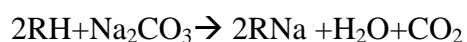
5.6.4 Απαλκαλίωση

Απαλκαλίωση είναι η διεργασία απομάκρυνσης από το νερό των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων. Επιτυγχάνεται είτε με τη χρήση μιας ισχυρής ανιονικής ρητίνης σε κύκλο χλωρίου, είτε με τη χρήση μιας ασθενούς κατιονικής ρητίνης σε κύκλο υδρογόνου. Στην συνέχεια περιγράφονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις 2 αυτές περιπτώσεις [8].

Οι αντιδράσεις δέσμευσης της ισχυρής ανιονικής ρητίνης τύπου II που χρησιμοποιείται συνήθως είναι οι εξής:



Αντίθετα οι αντιδράσεις δέσμευσης των ανθρακικών ιόντων που λαμβάνουν χώρα κατά την χρήση μιας ασθενούς κατιονικής ρητίνης είναι οι ακόλουθες:



Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

Το παραγόμενο CO₂ λόγω της ελάττωσης του pH μεταξύ 4 και 5 (από τα ελευθερούμενα υδρογονοκατιόντα) απομακρύνεται στην συνέχεια με αερισμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Όργανα και σκεύη

Τα όργανα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της παραλαβής των δειγμάτων από τον χώρο της δειγματοληψίας ήταν:

- 1) Τρεις πλαστικοί δειγματολήπτες για την συλλογή των δειγμάτων του νερού των απωλειών της Μ.Σ.Κ. από τις δυο αντλίες των δεξαμενών συλλογής Blowdown και από τον αγωγό, ο οποίος οδηγεί το νερό αυτό στο σύστημα κατεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων του σταθμού.
- 2) Υδραργυρικό θερμομέτρο με δυνατότητα μέτρησης θερμοκρασίας μέχρι και 300°C για την μέτρηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων στον χώρο της δειγματοληψίας ακριβώς όταν συλλέγονται.
- 3) Γάντια από ειδικό θερμοανθεκτικό υλικό λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του δειγματοληπτικού νερού, το οποίο έχει θερμοκρασία 80°C -100°C.

Κατά την πειραματική διαδικασία προσδιορισμού ολικού σιδήρου, διοξειδίου του πυριτίου, χλωριόντων, TDS, pH, θερμοκρασίας και αγωγιμότητας στα δείγματα νερού χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα σκεύη και όργανα υψηλής ανάλυσης στο Χημικό Εργαστήριο του Α.Η.Σ. Χανίων:

- 1) Υδατόλουτρο για μείωση της θερμοκρασίας των δειγμάτων πριν την ανάλυση
- 2) Αγωγιμόμετρο - Θερμόμετρο - Μετρητής TDS
- 3) Μετρητής pH της εταιρείας HACH
- 4) Φασματοφωτόμετρο DR2000 Spectrometer της εταιρείας HACH
- 5) Δώδεκα γυάλινα ποτήρια ζέσεως των 80 ml και τέσσερα των 200 ml
- 6) Γυάλινα σιφόνια μέτρησης των 10 ml και των 25 ml και πουάρ
- 7) Ογκομετρικός κύλινδρος των 50 ml
- 8) Γυάλινοι ράβδοι ανάδευσης

9) Υδροβολέας με απιονισμένο νερό

10) Θερμαντική πλάκα

Κατά την πειραματική διαδικασία επεξεργασίας των δειγμάτων νερού με ιοντική υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα σκεύη και όργανα υψηλής ανάλυσης στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιομηχανικών Διεργασιών του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος:

1) Σύστημα Solid Phase Extraction (SPE –Εκχύλιση Στερεής Φάσης) της εταιρείας Alltech, USA (Σχήμα 6.1)

2) Αντλία κενού

3) Στήλες ιοντικής χρωματογραφίας κατιοανταλλαγής (Στήλες ασθενούς κατιονικής ρητίνης -DSC-WCX-Polymerically bonded ethylenediamine triacetic acid-Weak Cation Exchange Columns- 3ml Tubes Supelco 52741-U και DSC-WCX 6ml Tubes Supelco 52743-U). Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν σαν πληρωτικό υλικό μια φάση ethylenediamine triacetic acid με pKa 4,8.



Σχήμα 6.1 Σύστημα Solid Phase Extraction

6.2 Αντιδραστήρια και διαλύματα

Τα παρακάτω διαλύματα παρασκευάζονταν μια φορά για το κάθε δείγμα και ήταν τα εξής:

1) Ολικός Σίδηρος (Fe)

Τυφλό διάλυμα: 25 ml απιονισμένου νερού και μια αμπούλα η οποία περιέχει 0,5 ml από το αντιδραστήριο Ferro Zine (Hack).

Διάλυμα: 25ml δείγματος αναμειγνύονταν με μια αμπούλα η οποία περιέχει 0,5ml από το αντιδραστήριο Ferro Zine

2) Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO₂)

Τυφλό διάλυμα: 25ml απιονισμένου νερού, αναμειγνύονταν με 0,5 ml του αντιδραστηρίου Molybdat 3 Reagent Cat. No. 1995 και ένα φακελάκι του αντιδραστηρίου Citric Acid Cat. No. 14548 (Hack).

Διάλυμα: 25ml δείγματος, αναμειγνύονταν με 0,5 ml του αντιδραστηρίου Molybdat 3 Reagent Cat. No. 1995, ένα φακελάκι του αντιδραστηρίου Citric Acid Cat. No. 14548 και ένα φακελάκι του αντιδραστηρίου Amino Acid F Reagent Cat. No. 22538 (Hack).

3) Χλωριόντα (Cl⁻)

Τυφλό διάλυμα: 25ml απιονισμένου νερού, αναμειγνύονταν με 2 ml του αντιδραστηρίου Mercuric Thiocynate Solution 1995 και 1ml του αντιδραστηρίου Ferric Ion Solution (Hack).

Διάλυμα: 25ml δείγματος, αναμειγνύονταν με 2 ml του αντιδραστηρίου Mercuric Thiocynate Solution 1995 και 1ml του αντιδραστηρίου Ferric Ion Solution.

4) Ιοντική Υγρή Χρωματογραφία

Ρυθμιστικό Διάλυμα: Χρησιμοποιήθηκε KH₂PO₄ σε συγκέντρωση 25mM, pH=8,9.

Φωσφορικό οξύ (H₃PO₄): Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες συγκεντρώσεις: 8,67mM, 26mM, 52mM, 104mM, 208mM, 416mM, 832mM.

6.3 Παραλαβή, επεξεργασία και ανάλυση δειγμάτων

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 41 δειγματοληψίες σε διαφορετικές ημερομηνίες κατά το χρονικό διάστημα 1/12/2008-27/03/2009. Τα δείγματα νερού, με τα οποία πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις των φυσικοχημικών τους παραμέτρων, συλλέχθηκαν από τα ακόλουθα τρία σημεία της Μονάδας Συνδυασμένου Κύκλου του Α.Η.Σ. Χανίων:

- α) Από την αντλία της πρώτης δεξαμενής συλλογής Blowdown της Μ.Σ.Κ.
- β) Από την αντλία της δεύτερης δεξαμενής συλλογής Blowdown της Μ.Σ.Κ.
- γ) Από τον αγωγό, ο οποίος οδηγεί το νερό αυτό στο Σ.Κ.Υ.Β.Α.

Τα δείγματα ήταν στιγμιαία και συλλέγονταν συνήθως μεταξύ 10 και 12 ώρα όταν η Μ.Σ.Κ. ήταν σε λειτουργία.

Αρχικά στο χημείο του Α.Η.Σ. Χανίων και πριν αρχίσει η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μια προεργασία, η οποία περιλάμβανε: α) έκπλυση των τριών πλαστικών δοχείων δειγματοληψίας που θα χρησιμοποιηθούν, με απιονισμένο νερό ώστε να υπάρχουν τα λιγότερα δυνατά σφάλματα και αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές κατά την διάρκεια των αναλύσεων, β) έκπλυση με απιονισμένο νερό όλων των σκευών που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν κατά την διάρκεια των αναλύσεων, ώστε να απομακρυνθούν σωματίδια σκόνης, ή υπολείμματα από δείγματα ή αντιδραστήρια προηγούμενων αναλύσεων, που τυχόν υπήρχαν μέσα σε αυτά, γ) καθαρισμός του εργαστηριακού πάγκου.

Κατά την διάρκεια κάθε δειγματοληψίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο σημείο του σταθμού όπου βρίσκονται οι δύο δεξαμενές συλλογής Blowdown της Μ.Σ.Κ. και στο Σ.Κ.Υ.Β.Α. όπου καταλήγει ο αγωγός μεταφοράς τους, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: ανοιγόταν η αντλία της δεξαμενής και το νερό αφηνόταν να τρέξει για περίπου δυο λεπτά, ώστε το δείγμα να ήταν αντιπροσωπευτικό. Μετά το πέρας των δύο λεπτών, αφαιρούταν το προστατευτικό πώμα του δειγματολήπτη και με την βοήθεια των θερμοανθεκτικών γαντιών λαμβανόταν το πρώτο δείγμα, η θερμοκρασία του οποίου μετριόταν κατευθείαν με το υδραργυρικό θερμομέτρο και καταγραφόταν στα ειδικά φυλλάδια αναλύσεων. Μεγάλη προσοχή δινόταν κατά την διάρκεια μέτρησης της θερμοκρασίας, ώστε μόνο το κάτω μέρος του θερμομέτρου όπου βρισκόταν συγκεντρωμένος ο υδράργυρος να τοποθετείται μέσα στο δείγμα. Ο δειγματολήπτης σφραγιζόταν όσο το δυνατόν πιο γρήγορα και η αντλία της

δεξαμενής κλεινόταν καλά ώστε να μην υπάρχει απώλεια νερού. Με την ίδια διαδικασία συλλεγόταν και το δείγμα από την αντλία της δεύτερης δεξαμενής συλλογής Blowdown, καθώς και από τον αγωγό.

Μετά την μεταφορά των δειγμάτων στο χημείο, πραγματοποιούταν δεύτερη μέτρηση θερμοκρασίας, για να είναι δυνατός ο υπολογισμός της πτώσης της κατά την μεταφορά τους από τον χώρο της δειγματοληψίας στον χώρο του εργαστηρίου. Και αυτή η τιμή καταγραφόταν στα ειδικά φυλλάδια αναλύσεων. Οι τρεις δειγματολήπτες τοποθετούνταν σε ειδικό υδατόλουτρο, το οποίο είχε νερό στους 25°C. Η θερμοκρασία των δειγμάτων μετριόταν συνέχεια μέχρι να φτάσει τους 35°C-40°C και καμία άλλη μέτρηση δεν πραγματοποιούταν, πριν η τιμή της κατέλθει σε αυτά τα επίπεδα διότι υπήρχε κίνδυνος καταστροφής των οργάνων μέτρησης και κίνδυνος εξαγωγής εσφαλμένων αποτελεσμάτων. Επειδή η θερμότητα έχει την τάση να μεταφέρεται από τα θερμότερα σε ψυχρότερα σώματα, το νερό του υδατόλουτρου αντικαθιστούταν συχνά, ώστε να μπορούν να ψυχθούν πιο γρήγορα τα δείγματα.

Μετά την διεξαγωγή όλων των παραπάνω ενεργειών, η πρώτη μέτρηση που πραγματοποιούταν ήταν αυτή της αγωγιμότητας σε $\mu\text{S}/\text{cm}$. Το ηλεκτρόδιο του αγωγιμόμετρου εκπλενόταν πολύ καλά με απιονισμένο νερό και τοποθετούταν σε κάθε ένα από τα τρία δείγμα. Και σε αυτή την μέτρηση μόνο το κάτω άκρο του βρισκόταν εντός του δείγματος και όχι ολόκληρο το σώμα του. Όταν η ένδειξη στην οθόνη του αγωγιμόμετρου σταθεροποιούταν, τότε καταγραφόταν η τιμή στο ειδικό φυλλάδιο αναλύσεων. Εφόσον γινόταν η καταγραφή της και πριν εξαχθεί το ηλεκτρόδιο από κάθε δείγμα με το πάτημα ενός κουμπιού της συσκευής ακολουθούσε η μέτρηση των ολικών διαλυμένων στερεών (T.D.S) σε mg/L δείγματος. Με παρόμοιο τρόπο πραγματοποιούταν και η μέτρηση του pH. Το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο μέτρησης του pH εκπλενόταν με απιονισμένο νερό και τοποθετούταν διαδοχικά στα τρία δείγματα. Πριν μεταφερθεί από το ένα δείγμα σε άλλο εκπλενόταν καλά για να μην υπάρχει επιμόλυνση τους.

Κατά μήκος του εργαστηριακού πάγκου τοποθετούνταν δώδεκα αριθμημένα (BL,1,2,3) γυάλινα ποτήρια ζέσεως των 80ml σε τρεις ομάδες των τεσσάρων ώστε σε κάθε ομάδα το ποτήρι με την ένδειξη BL (Blank) να αντιστοιχεί στο τυφλό διάλυμα της κάθε ανάλυσης. Η πρώτη ομάδα αντιστοιχούσε σε διαλύματα που παρασκευάζονταν για την μέτρηση του σιδήρου των τριών δειγμάτων η δεύτερη σε διαλύματα που παρασκευάζονται για την

μέτρηση των πυριτικών των τριών δειγμάτων, και η τρίτη σε διαλύματα που παρασκευάζονται για την μέτρηση των χλωριόντων των τριών δειγμάτων. Με την βοήθεια ενός ογκομετρικού κυλίνδρου τοποθετούνταν 25ml απιονισμένου νερού σε κάθε ποτήρι ζέσεως με την ένδειξη BL (Blank). Ο δειγματολήπτης που περιείχε το πρώτο δείγμα σφραγιζόταν με το προστατευτικό πάμα του και ανακινόταν καλά για ένα λεπτό ώστε τα σωματίδια που είχαν συγκεντρωθεί στον πυθμένα του να διασκορπιστούν σε όλο το δείγμα. Αμέσως μετά 25ml από το περιεχόμενο του τοποθετούνταν σε κάθε ποτήρι με τον αριθμό 1 με την βοήθεια ενός σιφωνίου μέτρησης. Το ίδιο συμβαίνει και με τον δειγματολήπτη που περιείχε το δεύτερο δείγμα όπου 25ml από το περιεχόμενο του τοποθετούνταν σε κάθε ποτήρι με τον αριθμό 2 και 25ml από τον τρίτο δειγματολήπτη σε κάθε ποτήρι με τον αριθμό 3.

6.3.1 Μέτρηση ολικού σιδήρου

Η μέτρηση ολικού σιδήρου βασίζεται στην μέθοδο της φεροζίνης και έχει ευαισθησία για τιμές από 0 έως 1.300 mg/L [12].

Τα ποτήρια της πρώτης ομάδας που αντιστοιχούσαν στην ανάλυση του σιδήρου, μεταφέρονταν κάτω από την επαγωγό εστία και σε κάθε ένα από αυτά, προστεθόταν μια αμπούλα η οποία περιείχε 0,5ml από το αντιδραστήριο Ferro Zine. Επειδή το αντιδραστήριο αυτό βρισκόταν σε αμπούλες με σκληρό πλαστικό κάλυμμα, το πάνω μέρος τους κοβόταν με μεταλλικό ψαλίδι, το οποίο έπρεπε να σκουπίζεται καλά με χαρτί ή να πλένεται με απιονισμένο νερό μετά από κάθε άνοιγμα. Η επαφή του Ferro Zine με το μέταλλο δημιουργεί αντίδραση, κατά την οποία το αντιδραστήριο αποκτά ένα βαθύ μωβ χρώμα. Αν δεν δοθεί προσοχή σε αυτό το σημείο μπορεί να υπάρξει σοβαρή επιμόλυνση του αντιδραστηρίου και κατ' επέκταση του δείγματος με συνέπεια τα αποτελέσματα των αναλύσεων να δώσουν επίπεδα σιδήρου πολύ υψηλότερα από τα πραγματικά. Τα τέσσερα ποτήρια που περιείχαν τα τρία διαλύματα και το τυφλό διάλυμα τοποθετούνταν σε θερμαντική πλάκα, η οποία ρυθμιζόταν σε μια μεσαία θερμοκρασία και αφήνονταν να βράσουν μέχρι η στάθμη τους να κατέλθει κάτω από τα 25ml. Το προστατευτικό κάλυμμα της επαγωγού εστίας κατέβαινε διότι κατά την διάρκεια του βρασμού υπήρχε περίπτωση εκτόξευσης σταγόνων του δείγματος. Με την βοήθεια μεταλλικής λαβίδας τα ποτήρια αποσύρονταν από την θερμαντική πλάκα και τα διαλύματα αφήνονταν να κρυώσουν ώστε να είναι εύκολος ο χειρισμός τους. Σε κάθε ένα ποτήρι συμπληρωνόταν απιονισμένο νερό μέχρι η στάθμη να

ανέλθει ξανά στα 25ml. Το φασματοφωτόμετρο ρυθμιζόταν στο πρόγραμμα 260 (Μέθοδος 8147 Hack) και σε μήκος κύματος 562 nm. Το σιφώνιο εισαγωγής δείγματος του φασματοφωτόμετρου εκπλενόταν καλά με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα από προηγούμενες αναλύσεις. Το τυφλό δείγμα εισαγόταν και το όργανο μηδενιζόταν. Στην συνέχεια εισάγονταν διαδοχικά τα δείγματα από το πιο αραιό στο πιο πυκνό. Το διάλυμά που περιείχε την μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδήρου μπορούσε να γίνει αντιληπτό εύκολα με εξωτερική παρατήρηση του χρώματός του (όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του σιδήρου τόσο πιο βαθύ μωβ χρώμα αποκτούσε το διάλυμα μετά τον βρασμό του). Οι τιμές από τις ενδείξεις του οργάνου σε κάθε μέτρηση καταγράφονταν στο ειδικό φυλλάδιο αναλύσεων.

*Όταν κάποιο από τα δείγματα που είχαν ληφθεί είχε καστανοκόκκινο χρώμα τότε η συγκέντρωση του σιδήρου μέσα σε αυτό ενδέχεται να ξεπερνούσε τα 1500 µg/kg με αποτέλεσμα η τιμή αυτή να είναι εκτός των ορίων μέτρησης του φασματοφωτόμετρου του εργαστηρίου. Σε αυτή την περίπτωση για να είναι δυνατή η μέτρηση πραγματοποιούταν αραιώση του αντίστοιχου δείγματος πριν την παρασκευή των διαλυμάτων με τον εξής τρόπο. Σε ένα γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 200ml τοποθετούνταν 100ml απιονισμένου νερού. Ο δειγματολήπτης που περιείχε το πυκνό δείγμα ανακινóταν δυνατά για ένα λεπτό και με ένα ειδικό σιφώνιο μέτρησης 10ml από το περιεχόμενο του τοποθετούνταν μέσα στο γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 200ml. Το μίγμα αναδεύóταν καλά με μια γυάλινη ράβδο. Έτσι δημιουργóταν μια αραιώση του δείγματος της τάξης του 1:11. Από αυτό το αραιωμένο δείγμα παρασκευαζόταν το αντίστοιχο διάλυμα και η τιμή που εμφανιζόταν στο φασματοφωτόμετρο κατά την μέτρηση του πολλαπλασιαζόταν επί έντεκα πριν γραφτεί στο ειδικό φυλλάδιο αναλύσεων.

6.3.2 Μέτρηση διοξειδίου του πυριτίου

Η μέτρηση του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2 , σίλικα) βασίζεται στην ετεροπολική μπλε μέθοδο και έχει ευαισθησία από 0-1.600 mg/L [13].

Τα ποτήρια ζέσεως της δεύτερης ομάδας μεταφέρονταν κάτω από την επαγωγό εστία λόγω της πτητικότητας των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνταν.

Με την βοήθεια του σιφωνίου μέτρησης σε κάθε ένα από τα ποτήρια ζέσεως τοποθετούνταν 0,5 ml του αντιδραστηρίου Molybdat 3 Reagent Cat. No. 1995, το οποίο βρισκόταν στο ψυγείο του εργαστηρίου. Μετά το πέρας τεσσάρων λεπτών προστεθόταν επίσης και ένα φακελάκι του αντιδραστηρίου Citric Acid Cat. No. 14548 σε κάθε ένα από αυτά. Τα διαλύματα αφού αναδεύοντουσαν καλά αφήνονταν για ένα λεπτό σε ηρεμία.

Στην συνέχεια μόνο στα διαλύματα των τριών δειγμάτων και όχι στο τυφλό διάλυμα τοποθετούταν ένα φακελάκι του αντιδραστηρίου Amino Acid F Reagent Cat. No. 22538. Τα διαλύματα αναδεύονταν καλά και αφήνονταν σε ηρεμία για ένα λεπτό μέχρι να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις στο εσωτερικό τους.

Το φασματοφωτόμετρο ρυθμιζόταν στο πρόγραμμα 651 (Μέθοδος 8186 Hack) και σε μήκος κύματος 815 nm. Το σιφώνιο εισαγωγής δείγματος του φασματοφωτόμετρου εκπλενόταν καλά με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα από προηγούμενες αναλύσεις. Το τυφλό δείγμα εισαγόταν και το όργανο μηδενιζόταν. Στην συνέχεια εισάγονταν διαδοχικά τα τρία δείγματα. Οι τιμές από τις ενδείξεις του οργάνου σε κάθε μέτρηση καταγράφονταν στο ειδικό φυλλάδιο αναλύσεων.

6.3.3 Μέτρηση χλωριόντων

Η μέτρηση των ιόντων χλωρίου βασίζεται στην μέθοδο του θεικυανικού υδραργύρου και έχει ευαισθησία από 0 έως 20 mg/L [14].

Σε κάθε ένα από τα ποτήρια ζέσεως της τρίτης ομάδας, με την βοήθεια ενός σιφωνίου μέτρησης τοποθετούνταν 2 ml του αντιδραστηρίου Mercuric Thiocynate Solution, το οποίο βρισκόταν στο ψυγείο του εργαστηρίου. Τα διαλύματα αφήνονταν για ένα λεπτό σε ηρεμία και στην συνέχεια τοποθετούταν 1ml του αντιδραστηρίου Ferric Ion Solution σε κάθε ένα αντίστοιχα και το μίγμα αφηνόταν να αντιδράσει για δύο λεπτά.

Το φασματοφωτόμετρο ρυθμιζόταν στο πρόγραμμα 70 (Μέθοδος 8113 Hack) και σε μήκος κύματος 455 nm. Το σιφώνιο εισαγωγής δείγματος του φασματοφωτόμετρου εκπλενόταν καλά με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα από προηγούμενες αναλύσεις. Το τυφλό δείγμα εισαγόταν και το όργανο μηδενιζόταν. Στην συνέχεια

εισάγονταν διαδοχικά τα τρία δείγματα. Οι τιμές από τις ενδείξεις του οργάνου σε κάθε μέτρηση καταγράφονταν στο ειδικό φυλλάδιο αναλύσεων.

Στο τέλος κάθε πειραματικής διαδικασίας όλα τα σκεύη και τα όργανα μέτρησης του χημικού εργαστηρίου καθαρίζονταν με απιονισμένο νερό σκουπίζονταν και τοποθετούνταν στην θέση τους καθώς επίσης και η θερμαντική πλάκα και ο πάγκος εργασίας. Τα αντιδραστήρια κλείνονταν και φυλάσσονταν σε αντίστοιχη θέση ανάλογα με τις οδηγίες χρήσης τους. Τα αναλυτικά όργανα τοποθετούνταν στην θέση off και καλύπτονταν για να προστατευτούν από τυχόν υγρασία ή σκόνη.

6.4 Πειράματα ιοντοανταλλαγής

Τα πειράματα επεξεργασίας του νερού από τους λέβητες της Μ.Σ.Κ. πραγματοποιήθηκαν με 7 διαφορετικά δείγματα νερού προερχόμενα από την δεξαμενή συλλογής Blowdown No 2 του Α.Η.Σ. Χανίων. Οι στήλες ιοντοανταλλαγής τοποθετούνταν στο σύστημα Solid Phase Extraction, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με αντλία κενού. Το σύστημα ρυθμιζόταν έτσι ώστε τα δείγματα να διαπερνούν τις στήλες με μέγιστη ροή 5ml/min. Στην αρχή κάθε πειράματος, πριν την επεξεργασία των δειγμάτων, γινόταν προετοιμασία των στηλών με διοχέτευση φωσφορικού οξέος και ρυθμιστικού διαλύματος KH_2PO_4 . Στην συνέχεια μετριόταν το pH του εκλούμενου ρυθμιστικού διαλύματος, η επιθυμητή τιμή του οποίου ήταν pH 8-9. Ο όγκος του οξέος και του ρυθμιστικού διαλύματος που διέτρεχε τις μικρές στήλες (3ml) ήταν 20ml και ο όγκος του οξέος και του ρυθμιστικού διαλύματος που διέτρεχε τις μεγάλες στήλες (6ml) ήταν 40 ml. Κάθε μικρή στήλη δεχόταν διαδοχικά δείγματα όγκου 10ml και κάθε μεγάλη στήλη διαδοχικά δείγματα όγκου 20 ml με σκοπό την εξέταση της ανώτατης ποσότητας σιδήρου, η οποία μπορεί να δεσμευτεί σε κάθε τύπο στήλης. Μετά την έκλυση των δειγμάτων από τις στήλες ακολουθούσε αναγέννησή των στηλών με φωσφορικό οξύ και έκπλυση με ρυθμιστικό διάλυμα ώστε να είναι έτοιμες για την επόμενη χρήση τους. Οι αναγεννημένες στήλες φυλάσσονταν μέχρι την επόμενη χρήση τους στους 4°C σε όρθια θέση και σφραγισμένες με μεμβράνη ελαστική. Προηγούμενα 2-4 ml ρυθμιστικού διαλύματος είχαν τοποθετηθεί στο άνω μέρος κάθε κλειστής στήλης, έτσι ώστε να διατηρηθούν οι στήλες ενεργές σε υγρή κατάσταση και να αποφευχθεί η απενεργοποίησή τους λόγω ξήρανσης του πληρωτικού υλικού τους.

6.5. Πειράματα διήθησης

Η παρακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων σιδήρου με διήθηση σε φίλτρα διαμέτρου 0,45 μm από υαλονήματα (Glass fiber filter, Gelman) πραγματοποιήθηκε ως εξής:

1. Κάθε φίλτρο ξηράνθηκε σε φούρνο ξήρανσης (επάνω σε καθαρό αλουμινόχαρτο) στους 105 °C για τουλάχιστον 1 ώρα. Στη συνέχεια και αφού το φίλτρο απέκτησε θερμοκρασία δωματίου μέσα σε ειδικό ξηραντήρα που περιείχε υγροσκοπικό υλικό (silica) ζυγίστηκε.
2. Συγκεκριμένος όγκος δείγματος νερού (25 mL δείγμα νερού περιεκτικότητας σιδήρου 55.000 μg/Kg ή 250 mL δείγμα νερού περιεκτικότητας σιδήρου 1.175 μg/Kg) διηθήθηκε.
3. Μετά την διήθηση κάθε φίλτρο ξηράνθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για τουλάχιστον 1 ώρα και αφού το φίλτρο απέκτησε θερμοκρασία δωματίου μέσα σε ειδικό ξηραντήρα ζυγίστηκε και υπολογίστηκε η συγκέντρωση του ξηρού βάρους των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων σιδήρου στο δείγμα.
4. Η συγκέντρωση του διαλυμένου σιδήρου σε διηθημένο νερό προσδιορίστηκε με την μέθοδο που περιγράφεται στο κεφάλαιο 6.3.1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

7.1 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων

Στους παρακάτω πίνακες 7.1 και 7.2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των διοξειδίου του πυριτίου, ολικού σιδήρου και χλωριόντων καθώς και οι τιμές της θερμοκρασίας, του pH και της αγωγιμότητας στα δείγματα από τις 2 δεξαμενές συλλογής Blowdown, οι οποίες δέχονται το χρησιμοποιημένο απιονισμένο νερό της Μονάδας Συνδυασμένου Κύκλου. Στον πίνακα 7.3. συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αντίστοιχων μετρήσεων των δειγμάτων από τον αγωγό Σ.Κ.Υ.Β.Α., ο οποίος δέχεται το νερό από τις δύο προαναφερθείσες δεξαμενές συλλογής Blowdown. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα προερχόμενα από 41 διαφορετικές ημερομηνίες. Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν οι τιμές του σιδήρου που θα χρησιμοποιηθούν ως δεδομένα στους παρακάτω πίνακες φτάνουν μέχρι και τα 5.350 µg σιδήρου ανά kg νερού. Τιμές που ξεπερνούν αυτό το όριο δεν συμπεριλαμβάνονται στα δεδομένα διότι αντιστοιχούν σε εκκινήσεις των μονάδων και θεωρούνται ακραίες τιμές.

Πίνακας 7.1 Φυσικοχημικές παράμετροι στιγμιαίων δειγμάτων από την δεξαμενή συλλογής Blowdown No 1 κατά την περίοδο από 01/12/2008-27/03/2009

Πυριτικά (µg/kg)	Σίδηρος (µg/kg)	Θερμοκρασία (°C)	Χλωριόντα (µg/kg)	Αγωγιμότητα (µS/cm)	pH
δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.
δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.
92	α.τ.	84	0,3	13,5	8,7
26	143	85	0	17,1	8,8
53	106	83	0,2	23,2	9,3
28	28	86	0,3	24,7	9,2
25	690	85	0,4	17,7	8,2
24	98	87	0,5	22,1	8,06

Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον
Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

64	10	92	0,1	24,7	7,6
38	834	85	0,6	23,9	8,2
35	α.τ.	84	0,1	20,9	7,3
24	283	89	0	17,2	7,9
41	469	86	0	12,9	8,1
20	255	90	0,2	18	8,5
25	640	85	0,2	15,8	7,9
41	1500	80	0,1	19,3	8,1
21	392	87	1,2	22,1	8,4
21	4.890	93	0	19,1	δ.π.
25	1810	88	0,2	19,6	9,5
18	761	87	0,2	20	8,9
20	710	85	0,6	23,8	δ.π.
21	α.τ.	90	0,7	6	δ.π.
11	1340	55	0,1	5,7	δ.π.
0	3.080	88	0	11,4	δ.π.
28	663	89	0,3	18	9,41
34	1.510	84	0	15,9	δ.π.
44	1.470	85	0	18,4	9,55
59	2.810	84	0,1	13	9,43
51	377	84	0,1	25,6	9,72
51	365	91	0,3	15	9,55
38	980	83	0,1	23	9,68
54	1.261	84	0,2	25,8	9,7
38	113	91	0	22	9,61
118	360	86	0,1	14,7	9,51
43	5.340	85	0,6	25,1	9,65
47	1.750	83	0,3	19,5	9,56
23	960	85	0	18,6	9,75
70	579	84	0	21,2	9,3
110	344	92	0,5	16,2	9,37
52	124	94	0	19,1	9,65

45	176	94	0,4	15	9,53
----	-----	----	-----	----	------

δ.π.: δεν προσδιορίστηκε

α.τ.: ακραία τιμή

Πίνακας 7.2 Φυσικοχημικές παράμετροι στιγμιαίων δειγμάτων από την δεξαμενή συλλογής Blowdown No 2 κατά την περίοδο 01/12/2008-27/03/2009

Ψυριτικά (μg/kg)	Σίδηρος (μg/kg)	Θερμοκρασία (°C)	Χλωριόντα (μg/kg)	Αγωγιμότητα (μS/cm)	pH
80,5	73	70	0,2	24	7,5
355,5	α.τ.	85	1,7	15,8	7,26
17	α.τ.	84	α.τ.	13,9	8,6
46	288	85	0	19,5	9,3
52	156	85	0,2	28,7	9,7
57	204	93	0	31,1	9,02
43	480	94	0,3	20,3	8,05
42	93	89	0,4	28,4	7,7
43	59	85	0	32	7,7
62	251	92	0,1	32,5	7,9
32	411	80	0	22,6	7,5
31	378	86	0,3	18,7	7,6
37	2.280	82	0,3	29,9	7,3
25	71	93	0,1	20,8	7,8
26	1.270	90	0,4	17,3	8,3
33	250	83	0	21,4	7,7
33	187	81	0,1	37,5	8,1
10	680	95	0,1	30,7	δ.π.
25	926	94	0	33,5	9,5
63	166	90,5	0,1	40,5	8,8
38	541	91	0,1	36,8	δ.π.
56	3.500	71	0,7	33,2	δ.π.
28	822	91	0	25,1	δ.π.
0	115	93	0,1	21,7	δ.π.

Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

56	326	90,4	0,6	27,6	9,6
68	113	90	0	32,7	δ.π.
73	1.920	94	0	39,6	9,97
61	1.430	94	0	19,7	9,6
58	294	89	0	38,6	9,89
53	1.281	93	0,1	21,4	9,6
53	305	91	0	28,4	9,72
60	1.058	89	1	31,1	9,1
45	693	85	0	28,5	9,65
151	212	86	0	21,4	9,68
69	1.409	93	0,8	32	9,76
63	1.005	95	0,3	28,7	9,7
37	1.232	93	0,2	28,6	9,94
91	3.310	79	0,4	36,1	9,75
141	610	94	0,7	29,5	9,68
71	278	94	0	24,8	9,74
55	148	91	0,2	25,1	9,8

δ.π.: δεν προσδιορίστηκε

α.τ: ακραία τιμή

Πίνακας 7.3 Φυσικοχημικές παράμετροι στιγμιαίων δειγμάτων από τον αγωγό του Σ.Κ.Υ.Β.Α. κατά την χρονική περίοδο από 01/12/2008-27/03/2009

Πυριτικά (μg/kg)	Σίδηρος (μg/kg)	Θερμοκρασία (°C)	Χλωριόντα (μg/kg)	Αγωγιμότητα (μS/cm)	pH
δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.
δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.	δ.π.
46	α.τ.	77	0	14	8,5
31	87	82	0	18,3	9,1
44	68	82	0,1	27,6	9,3
25	68	86	0,1	28	9,02
28	24	82	0,7	19,7	7,08
29	56	80	0,5	25	7,6

Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον
Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

36	23	82	0	29	7,6
40	72	82	0,5	27,5	7,5
18	119	73	0	22	7,9
30	78	82	0	20,2	8,3
32	85	83	0	20	7,3
28	71	89	0	19,3	7,9
18	13	84	0,4	16,6	7,4
36	9	77	0,1	20,3	7,6
27	19	86	0,2	27,2	7,9
18	32	79	0,2	18,5	δ.π.
14	80	84	0	25,6	9,3
25	119	86	0	31	8,9
17	41	89,5	0	22,3	δ.π.
38	1180	61	0,4	20	δ.π.
20	73	65	0	21,9	δ.π.
0	105	84	0	15	δ.π.
44	79	84	0	21,4	9,5
39	63	84	0,2	24,2	δ.π.
47	123	85	0	29,6	9,86
48	46	84	0	16,1	9,5
47	55	75	0	31,7	9,8
47	50	85	0,2	16,7	9,48
36	40	78	0,1	26,3	9,67
42	98	81	1	28,4	9,75
38	120	85	0	25,6	9,56
117	54	75	0	17,3	9,45
49	206	84	0,7	29,6	9,68
44	107	74	0,1	23,9	9,6
22	84	84	0,1	23,6	9,77
71	111	79	0,3	22,3	9,6
110	161	93	0,6	22,5	9,53
63	68	85	0	20	9,67

43	19	82	0,4	15	9,51
----	----	----	-----	----	------

δ.π.: δεν προσδιορίστηκε

α.τ.:ακραία τιμή

Οι μέσες τιμές και τα μετρηθέντα μέγιστα και ελάχιστα των 41 διαφορετικών δειγμάτων ανά σημείο δειγματοληψίας συνοψίζονται στον πίνακα 7.4.

Πίνακας 7.4. Μέσοι όροι, μέγιστες και ελάχιστες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων ανά σημείο δειγματοληψίας

Δεξαμενή Συλλογής Blowdown No 1			
Παράμετρος	Μέσος Όρος	Μέγιστη	Ελάχιστη
Πυριτικά (μg/kg)	40,46	118	0
Σίδηρος (μg/kg)	1.033,9	5.340	10
Χλωριόντα(μg/kg)	0,23	1,2	0
Θερμοκρασία(°C)	85,95	94	83
pH	8,96	9,75	7,3
Αγωγιμότητα (μS/cm)	18,58	25,8	5,7
Δεξαμενή Συλλογής Blowdown No 2			
Παράμετρος	Μέσος Όρος	Μέγιστη	Ελάχιστη
Πυριτικά (μg/kg)	59,51	355,5	0
Σίδηρος (μg/kg)	739,1	3.500	71
Χλωριόντα (μg/kg)	0,23	15,3	0
Θερμοκρασία (°C)	88,36	94	70
pH	8,871	9,97	7,26

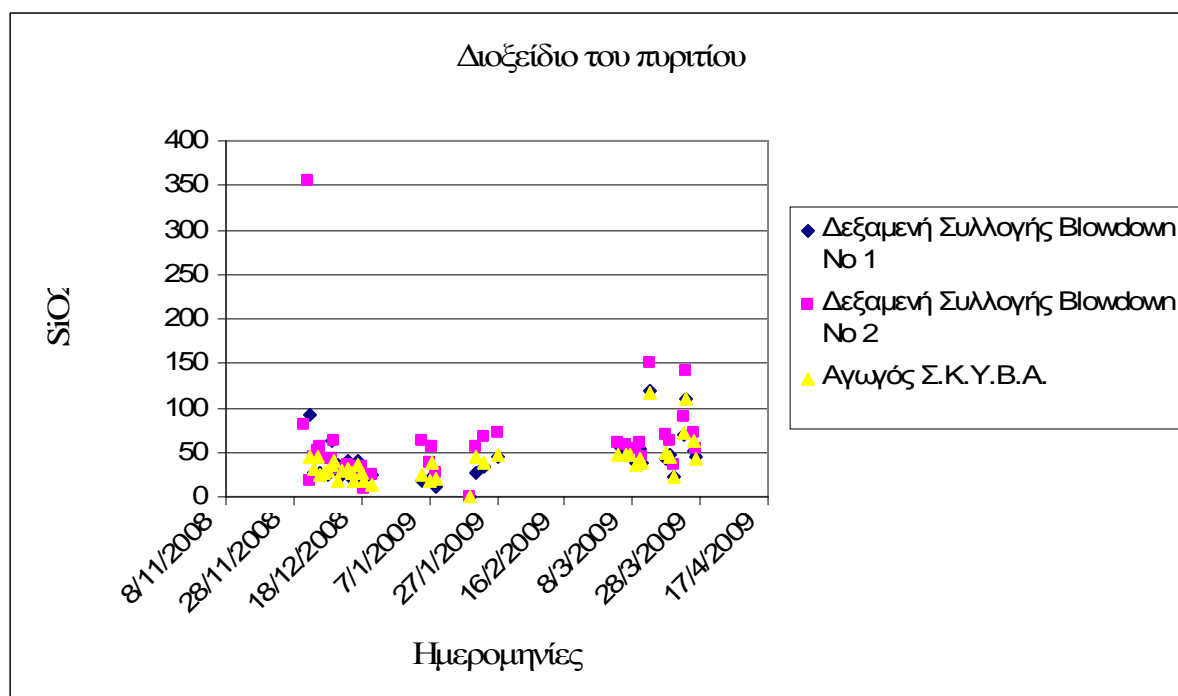
Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

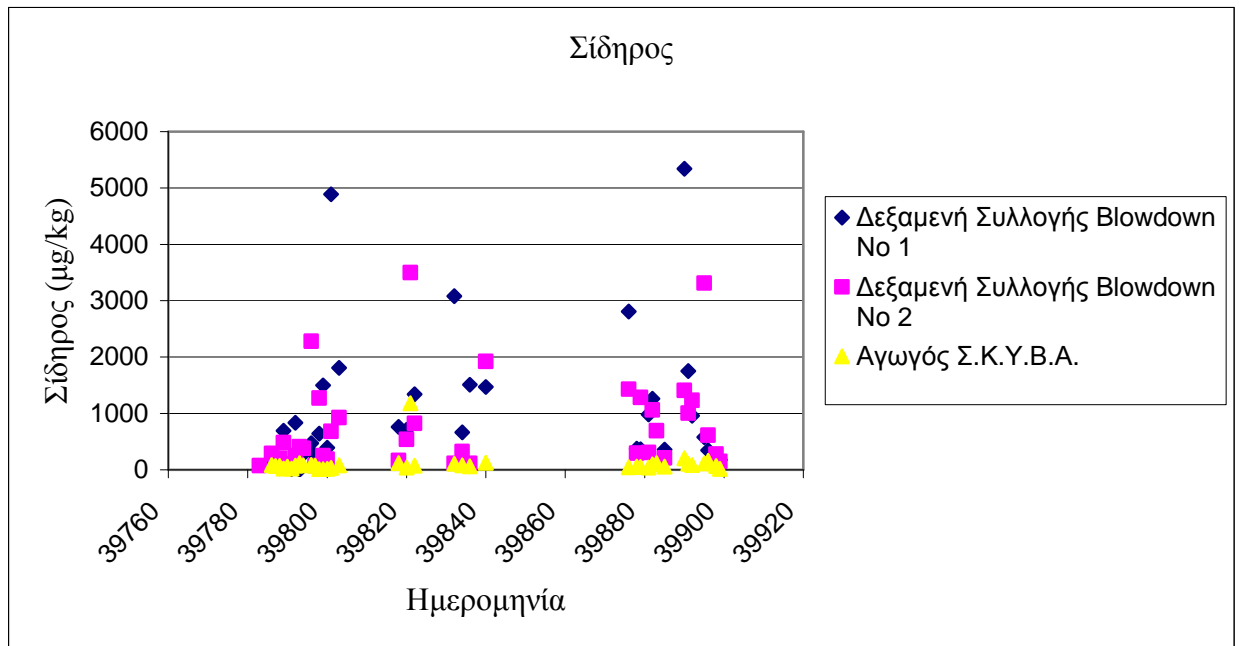
Αγωγιμότητα (μS/cm)	27,55	40,5	13,9
Αγωγός Σ.Κ.Υ.Β.Α.			
Παράμετρος	Μέσος Όρος	Μέγιστη	Ελάχιστη
Πυριτικά (μg/kg)	38,64	117	0
Σίδηρος (μg/kg)	102,79	1.180	9
Χλωριόντα (μg/kg)	0,17	0,7	0
Θερμοκρασία (°C)	81,35	93	61
pH	8,85	9,86	7,08
Αγωγιμότητα (μS/cm)	22,65	31,7	14

Όπως φαίνεται από τους πίνακες 7.1-7.4 στην Δεξαμενή Συλλογής Blowdown No1 μετρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου με μέση τιμή 1.033.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και μέγιστη 5.340 mg/kg . Αντίθετα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου μετρήθηκαν στον αγωγό Σ.Κ.Υ.Β.Α. (μέση τιμή 57,51 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και μέγιστη 355,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων που μετρήθηκαν χλωριόντων, θερμοκρασίας, pH και αγωγιμότητας κυμαίνονταν στα ίδια επίπεδα.

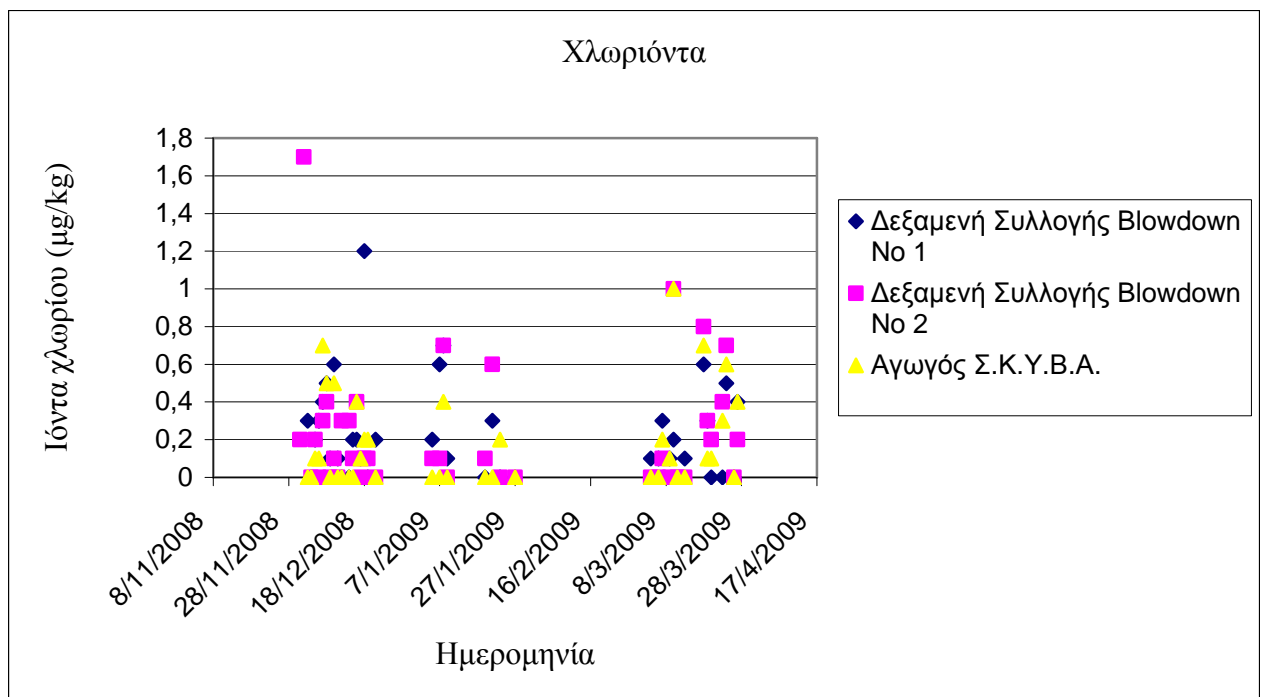
Στα ακόλουθα διαγράμματα 7.1 έως 7.6 φαίνεται η χρονική παρακολούθηση των τιμών των έξι μετρηθέντων φυσικοχημικών παραμέτρων σε στιγμιαία δείγματα νερού από τα 3 σημεία δειγματοληψίας.



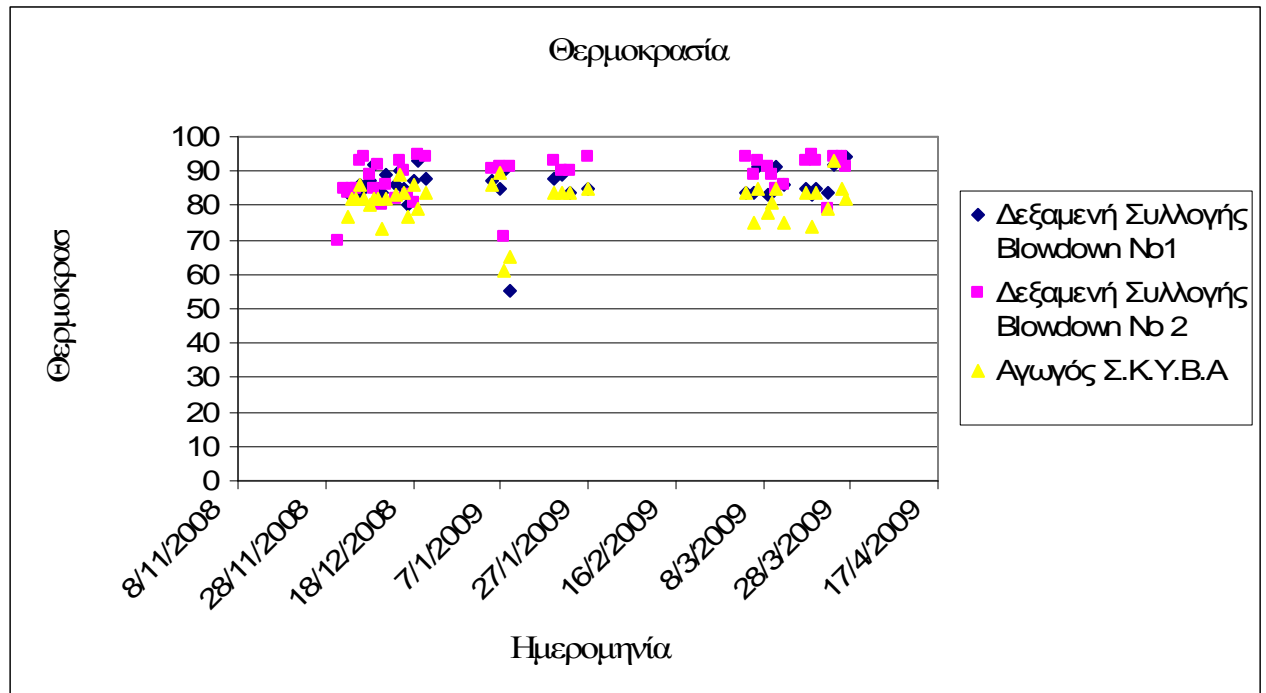
Διάγραμμα 7,1. Χρονική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων του διοξειδίου του πυριτίου σε νερό από τα τρία σημεία δειγματοληψίας κατά το διάστημα 01/12/2008-27/03/2009.



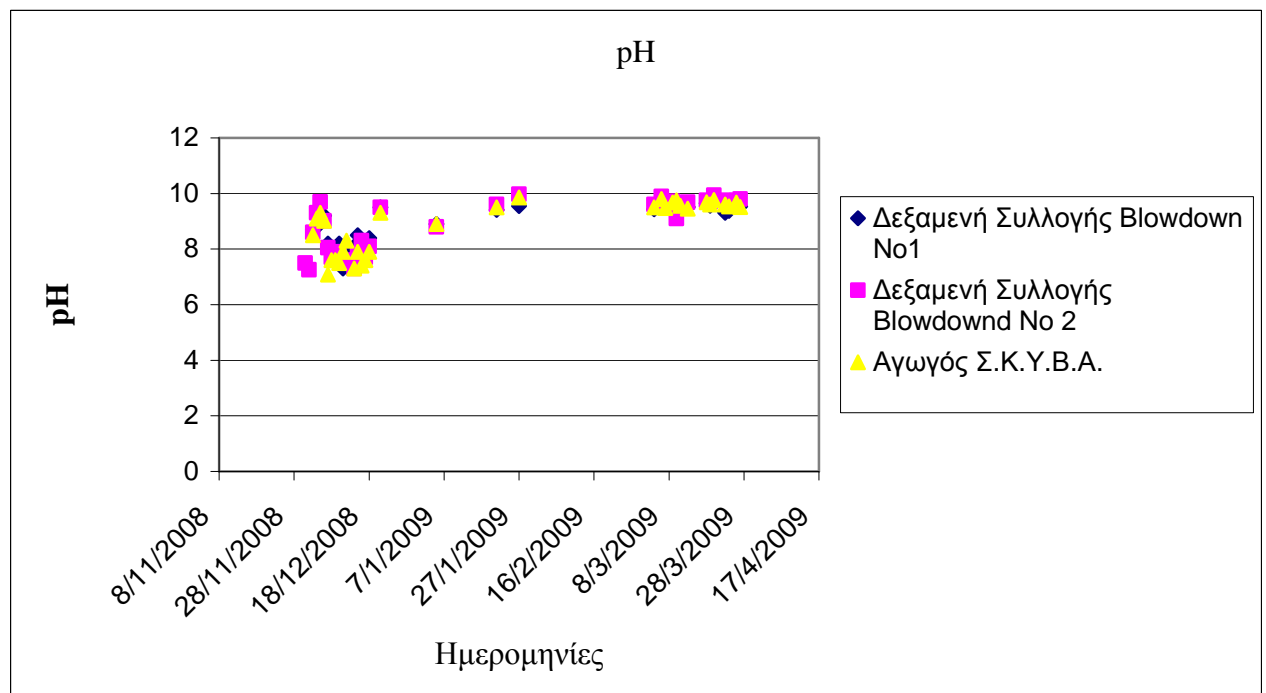
Διάγραμμα 7.2. Χρονική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων του ολικού σιδήρου σε νερό από τα τρία σημεία δειγματοληψίας κατά το διάστημα 01/12/2008-27/03/2009



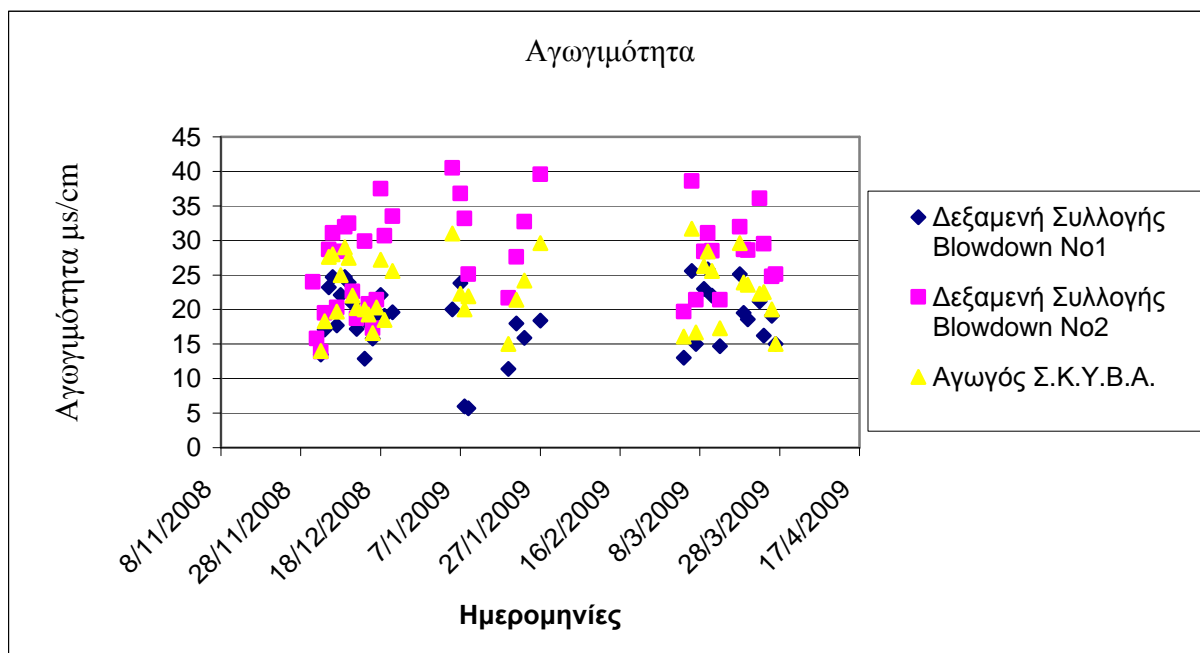
Διάγραμμα 7.3. Χρονική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των χλωριόντων σε νερό από τα τρία σημεία δειγματοληψίας κατά το διάστημα 01/12/2008-27/03/2009.



Διάγραμμα 7.4. Χρονική παρακολούθηση των τιμών της θερμοκρασίας σε νερό από τα τρία σημεία δειγματοληψίας κατά το διάστημα 01/12/2008-27/03/2009



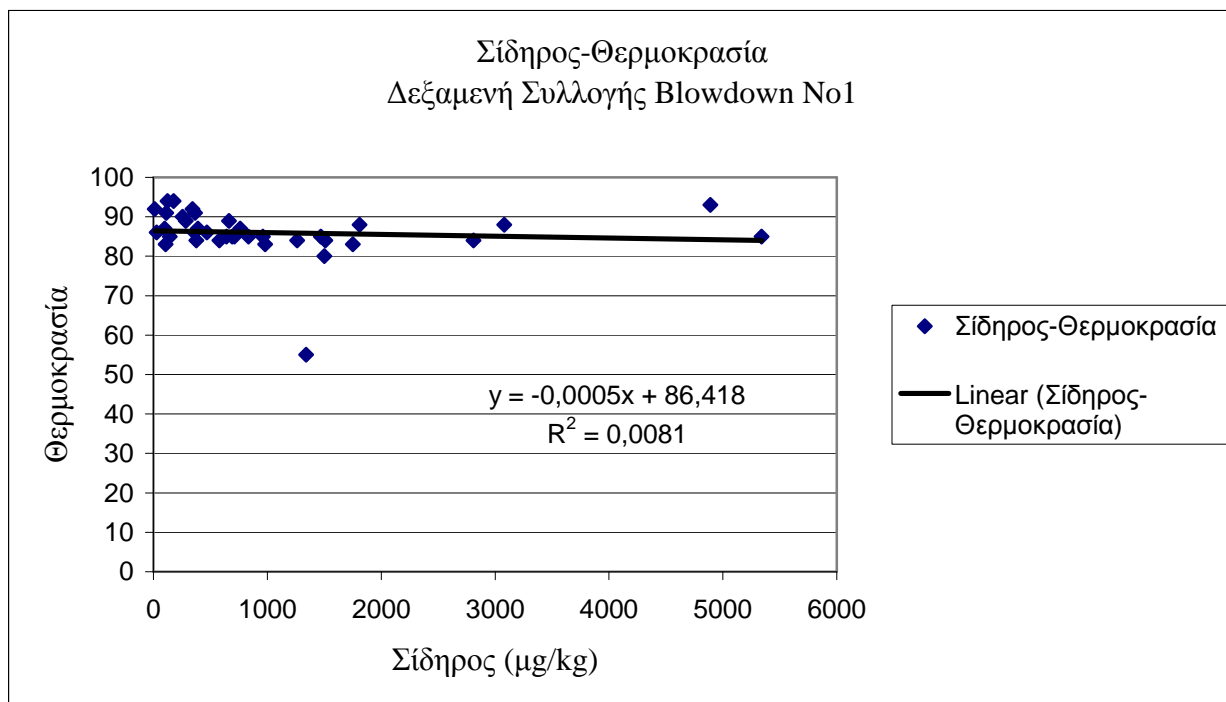
Διάγραμμα 7.5. Χρονική παρακολούθηση των τιμών του pH σε νερό από τα τρία σημεία δειγματοληψίας κατά το διάστημα 01/12/2008-27/03/2009



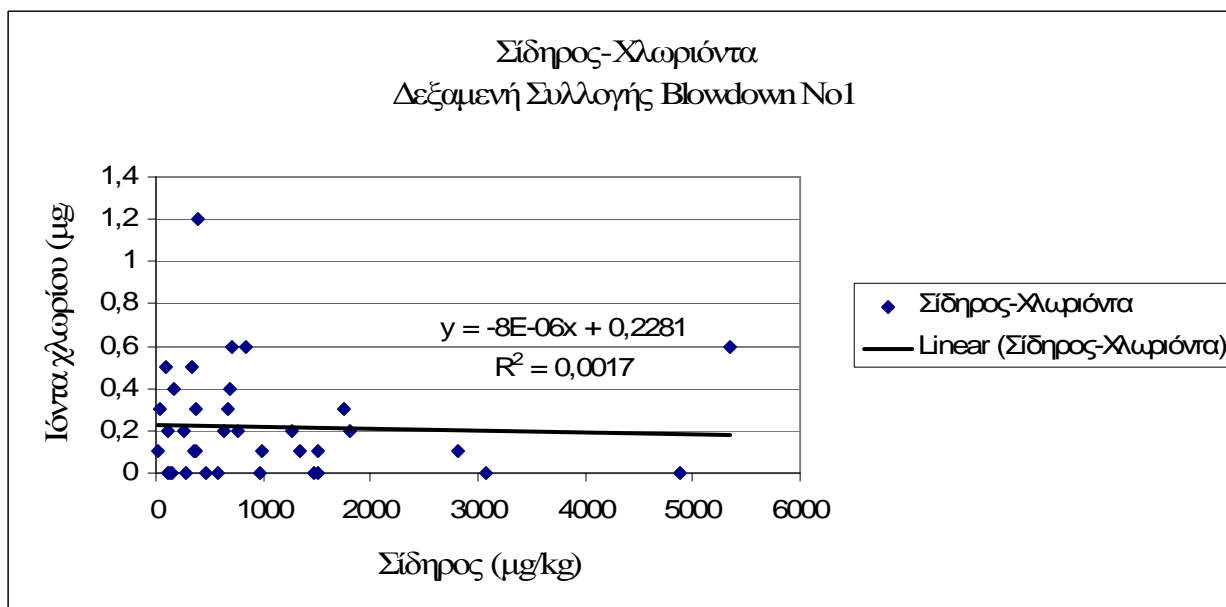
Διάγραμμα 7.6 Χρονική παρακολούθηση των τιμών της αγωγιμότητας σε νερό από τα τρία σημεία δειγματοληψίας κατά το διάστημα 01/12/2008-27/03/2009

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 7.1-7.6 η μεγαλύτερη διασπορά τιμών παρατηρήθηκε στις συγκεντρώσεις του ολικού σιδήρου και ιδιαίτερα στην δεξαμενή συλλογής Blowdown No1. Επίσης αρκετά μεγάλη διασπορά τιμών μετρήθηκε και στις συγκεντρώσεις του διοξειδίου του πυριτίου, στις τιμές της θερμοκρασίας και στις τιμές της αγωγιμότητας. Αντίθετα οι τιμές του pH και των χλωριόντων δεν παρουσίασαν μεγάλη διακύμανση.

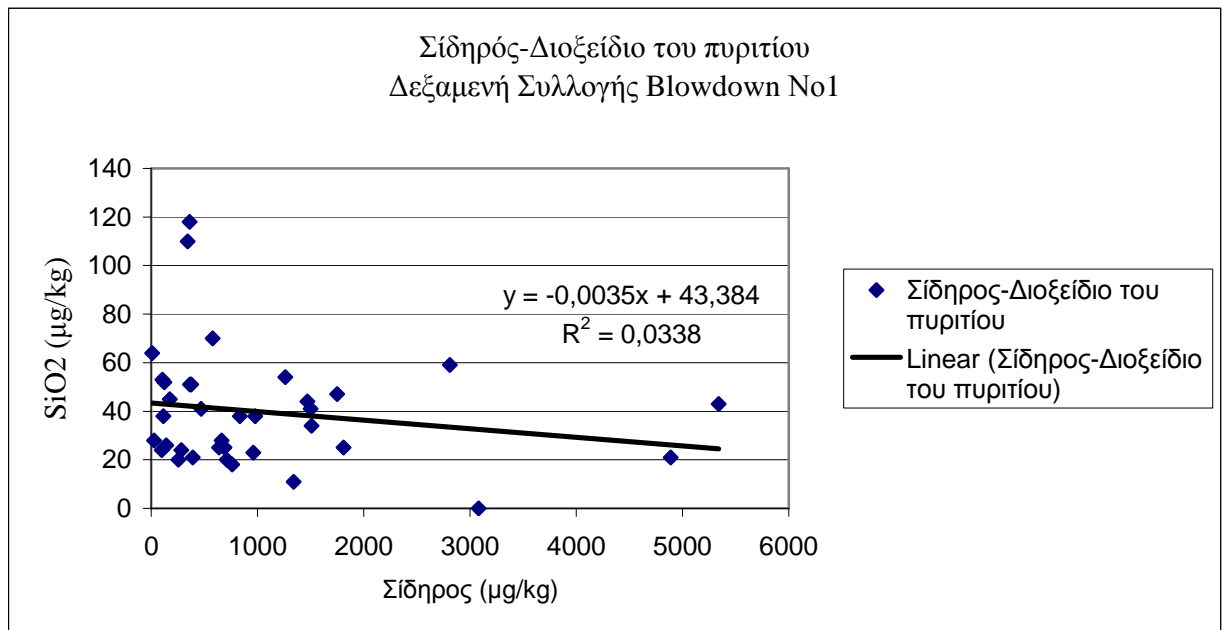
Στα επόμενα διαγράμματα 7.7 έως 7.11 παρουσιάζεται γραφικά η συσχέτιση του ολικού σιδήρου με τις υπόλοιπες 5 μετρηθείσες παραμέτρους στο νερό της δεξαμενής συλλογής Blowdown No1 όπου οι τιμές του σιδήρου είχαν την μεγαλύτερη διασπορά



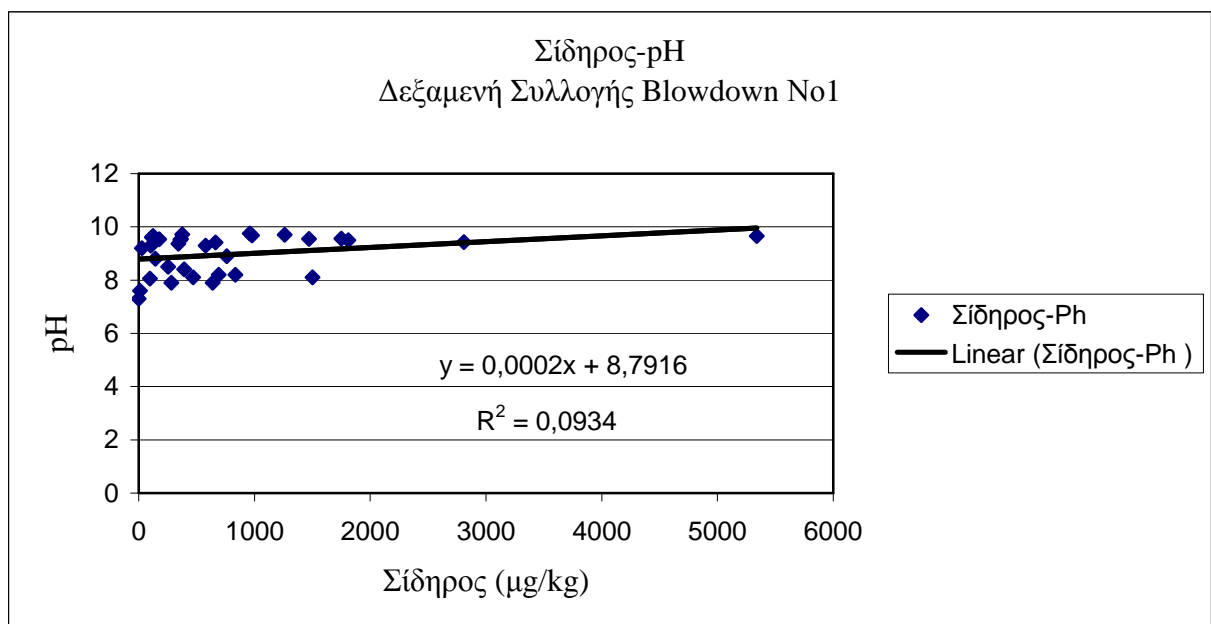
Διάγραμμα 7.7 Συσχέτιση συγκέντρωσης ολικού σιδήρου με θερμοκρασία νερού στην δεξαμενή συλλογής Blowdown No1.



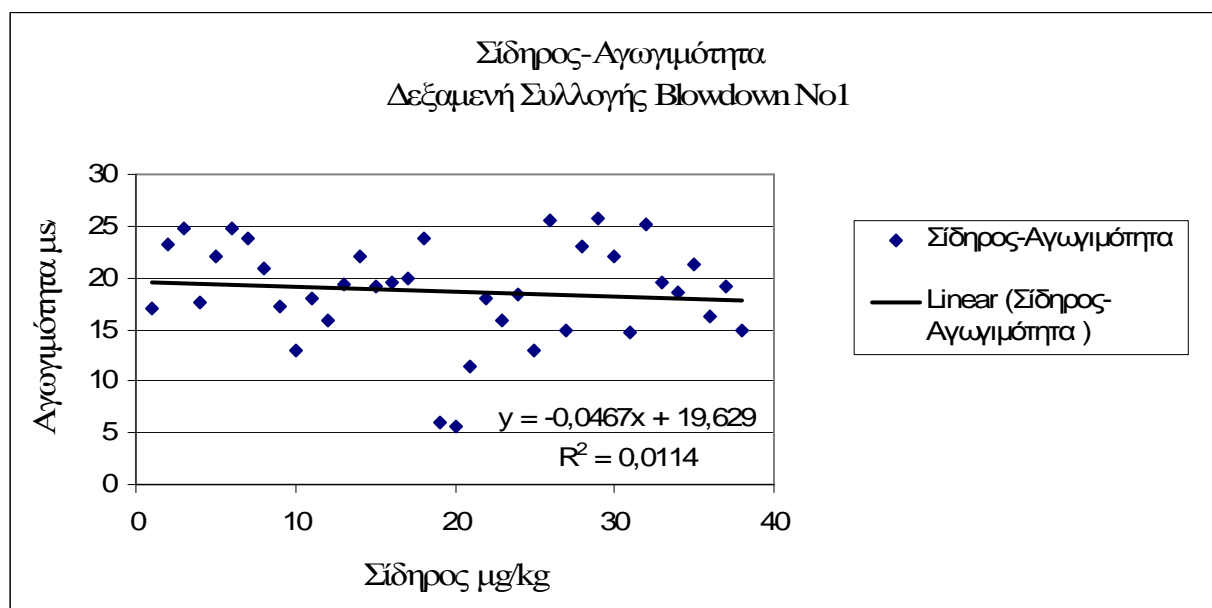
Διάγραμμα 7.8 Συσχέτιση συγκέντρωσης ολικού σιδήρου με χλωριόντα νερού στην δεξαμενή συλλογής Blowdown No1.



Διάγραμμα 7.9 Συσχέτιση συγκέντρωσης ολικού σιδήρου με διοξείδιο του πυριτίου νερού στην δεξαμενή συλλογής Blowdown No1.



Διάγραμμα 7.10 Συσχέτιση συγκέντρωσης ολικού σιδήρου με pH νερού στην δεξαμενή συλλογής Blowdown No1.

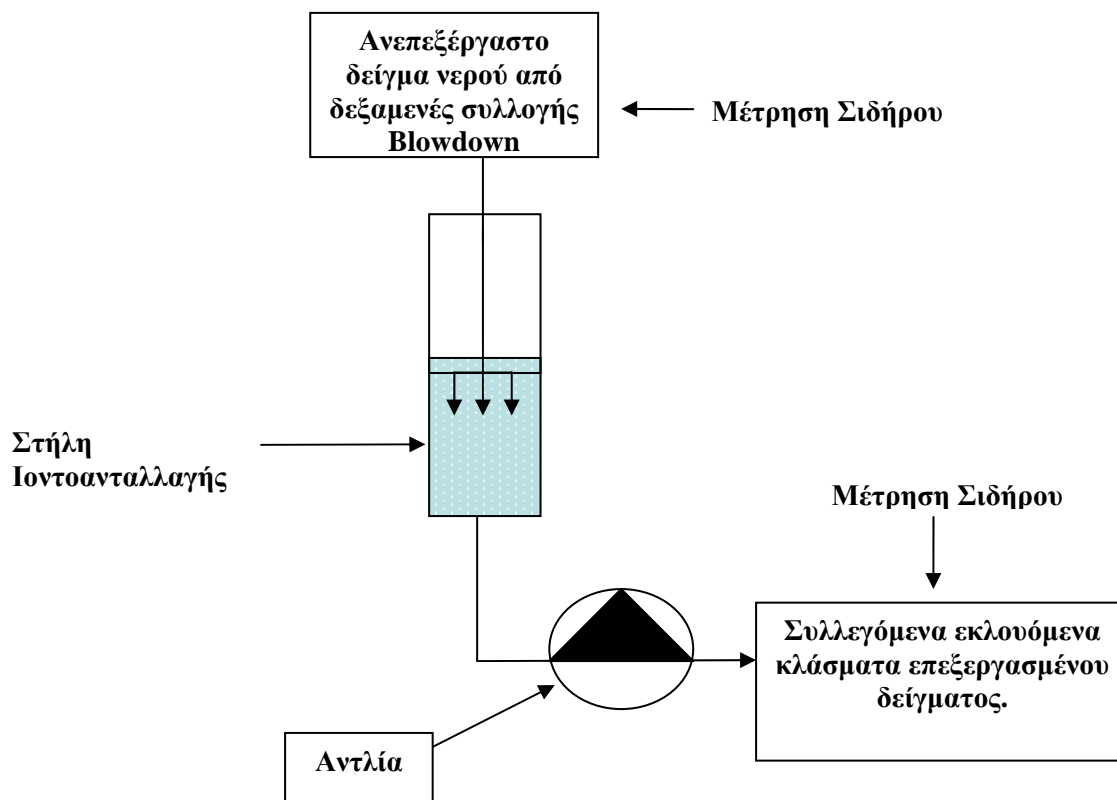


Διάγραμμα 7.11 Συσχέτιση συγκέντρωσης ολικού σιδήρου με αγωγιμότητα νερού στην δεξαμενή συλλογής Blowdown No1.

Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα 7.7 έως 7.11 καμία συσχέτιση δεν παρατηρήθηκε ανάμεσα στις συγκεντρώσεις του ολικού σιδήρου και στις συγκεντρώσεις του διοξειδίου του πυριτίου και των ιόντων χλωρίου στο συγκεκριμένο εύρος τιμών που έλαβαν, δηλαδή από 0 έως 118 μg/kg για το διοξείδιο του πυριτίου και από 0 έως 1,2 μg/kg για τα ιόντα χλωρίου. Επίσης καμία συσχέτιση δεν διαπιστώθηκε ανάμεσα στις συγκεντρώσεις του ολικού σιδήρου και σε τιμές θερμοκρασίας από 55 έως 94°C, τιμές pH από 7,3 έως 9,75, και σε τιμές αγωγιμότητας από 5,7 έως 25,8 μS/cm στην δεξαμενή συλλογής Blowdown No1.

7.2 Πειράματα ιοντοανταλλαγής

Στο διάγραμμα 7.12 φαίνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλα τα ακόλουθα πειράματα.



Διάγραμμα 7.12 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας.

7.2.1 Πρώτο πείραμα

Στο πρώτο πείραμα η αρχική συγκέντρωση ολικού σιδήρου ήταν 997 $\mu\text{g}/\text{kg}$ στο δείγμα νερού. Το δείγμα ανακινήθηκε καλά και ένα μέρος του αραιώθηκε 1:1 (συγκέντρωση σιδήρου 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$), ένα δεύτερο 1:10 (συγκέντρωση σιδήρου 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) και ένα τρίτο διηθήθηκε με φίλτρο 0,45 μm (όγκος σιδήρου 77 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Οι αραιώσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν ώστε να δοκιμαστούν στις στήλες υγρής χρωματογραφίας δείγματα, τα οποία περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις σιδήρου και να παρατηρηθεί η ικανότητα δέσμευσης σιδήρου της κάθε στήλης. Για την πραγματοποίηση αυτού του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δυο στήλες 52741-U όγκου 3ml και μια στήλη 52743-U όγκου 6 ml. Αρχικά παρασκευάστηκε το ρυθμιστικό διάλυμα και το διάλυμα του φωσφορικού οξέος με συγκέντρωση 8,67 mM. Οι στήλες τοποθετήθηκαν στις ειδικές υποδοχές του συστήματος Solid Phase Extraction. Το σύστημα συνδέθηκε με την αντλία κενού. Με ειδικό σιφόνιο των 10 ml, οι στήλες εκπλύθηκαν με ρυθμιστικό διάλυμα pH 8,9. Σε κάθε μικρή στήλη πέρασαν 10ml ενώ στην μεγάλη στήλη πέρασαν 20ml έτσι ώστε να φορτιστούν αρνητικά. Το

εκλούμενο κλάσμα είχε pH μεγαλύτερο του 8,0. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν τα δείγματα σε τέσσερις ομάδες (Α,Β,Γ,Δ). Στην πρώτη ομάδα ήταν το διηθημένο δείγμα, στην δεύτερη ομάδα το δείγμα με αραιώση 1:10, στην τρίτη ομάδα το δείγμα με αραιώση 1:1, στην τέταρτη ομάδα το ανεπεξέργαστο δείγμα. Η ικανότητα δέσμευσης σιδήρου ελέγχθηκε διοχετεύοντας δείγματα 3,3-πλάσιου όγκου 20ml στην στήλη των 6 ml (52743-U) και 3,3-πλάσιου όγκου στις στήλες των 3ml (52741-U). Τα δείγματα διοχετεύτηκαν σε καθεμία στήλη με την ακόλουθη σειρά: 1 δείγμα της ομάδας Α (77 µg Fe/kg), 1 δείγμα της ομάδας Β (100 µg Fe/kg), 1 δείγμα της ομάδας Γ (500 µg Fe/kg) και 2 δείγματα της ομάδας Γ (997 µg Fe/kg). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.5. Μετά το τέλος του πειράματος πραγματοποιήθηκε η αναγέννηση με 10ml φωσφορικού οξέος στις μικρές στήλες και 20 ml φωσφορικού οξέος στην μεγάλη στήλη και στην συνέχεια με 30ml ρυθμιστικού διαλύματος σε κάθε στήλη.

Πίνακας 7.5 Ικανότητα δέσμευσης σιδήρου σε στήλες κατιοανταλλαγής DSC-WCX SPE από δείγματα νερού με συγκέντρωση 997 µg/kg

Δείγματα συγκέντρωσης σιδήρου Fe (µg/kg)		
A	77	
B	100	
Γ	500	
Δ	997	
Δ	997	
Στήλη Νο1-52743-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (µg/kg)	Απόδοση (%)
1	15,26	80,19
2	6,80	93,2
3	26,07	94,8
4	5,67	99,4
5	0	100
Στήλη Νο1-52741-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (µg/kg)	Απόδοση (%)
1	61,09	38,3
2	2,5	97,5

3	59,91	88
4	4,13	99,6
5	δ.π.	-
Στήλη Νο2-52741-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (μg/kg)	Απόδοση (%)
1	21,25	72,4
2	13,3	86,7
3	53,82	92,2
4	36,4	96,3
5	12,4	98,8

Στήλη Νο1-52743-U: 1. εφαρμογή, Στήλη Νο1-52741-U: 1 εφαρμογή, Στήλη Νο2-52741-U: 2.εφαρμογή.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του πίνακα 7.5 και οι δυο τύποι κατιονικών στηλών ιοντοανταλλαγής είχαν πολύ καλή ικανότητα δέσμευσης του σιδήρου τόσο σε χαμηλές συγκεντρώσεις σιδήρου (100μg/kg) όσο και σε 10-φορές υψηλότερες (997 μg/kg). Την καλύτερη απόδοση έδειξε η στήλη 52743-U, η οποία με αυξανόμενη συγκέντρωση Fe έδειχνε καλύτερη απόδοση. Ιδιαίτερα υψηλή ικανότητα παρακράτησης Fe έδειξε επίσης η προεπεξεργασία με διήθηση σε φίλτρα με $d=0,45 \mu\text{m}$ (Απόδοση 92,3%).

7.2.2 Δεύτερο πείραμα

Στο δεύτερο πείραμα η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στο ανεπεξέργαστο δείγμα ήταν 450 μg/kg. Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανεπεξέργαστο και δεν είχε υποστεί καμία αραίωση ή προεπεξεργασία με διήθηση. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις 52741-U στήλες οι δυο εκ των οποίων είχαν χρησιμοποιηθεί στο πρώτο πείραμα. Αρχικά εκπλύθηκε με 20 ml 8,67 mM H_3PO_4 και 30 ml ρυθμιστικού διαλύματος κάθε μια επαναχρησιμοποιημένη στήλη και με 20ml η καινούργια στήλη. Στην συνέχεια διοχετεύθηκαν 8 δείγματα των 10 ml σε κάθε μια στήλη. Δηλαδή συνολικά κάθε στήλη όγκου 3 ml εκχύλισε δείγμα όγκου 80 ml (26,7 φορές μεγαλύτερο). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 7.6. Μετά την εκχύλιση των δειγμάτων οι στήλες αναγεννήθηκαν με 20ml φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 26mM η κάθε στήλη, καθώς και με ίδιο όγκο ρυθμιστικού διαλύματος.

Πίνακας 7.6 Ικανότητα δέσμευσης σιδήρου σε στήλες κατιοανταλλαγής DSC-WCX SPE. από δείγμα νερού με συγκέντρωση 450 µg Fe/kg

Στήλη Νο1-52741-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (µg/kg)	Απόδοση (%)
1	102,5	77,2
2	0	100
3	0	100
4	0	100
5	0	100
6	0	100
7	0	100
8	0	100
Στήλη Νο2-52741-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (µg/kg)	Απόδοση (%)
1	96,9	78,5
2	0	100
3	0	100
4	0	100
5	0	100
6	0	100
7	0	100
8	0	100
Στήλη Νο3-52741-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (µg/kg)	Απόδοση (%)
1	78,4	82,6
2	0	100
3	0	100
4	0	100
5	0	100
6	0	100

7	0	100
8	0	100

Στήλη Νο1-52741-U: 2 εφαρμογή, Στήλη Νο2-52741-U: 3 εφαρμογή, Στήλη 52741: 3 εφαρμογή.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα (πίνακας 7.6), η απόδοση τόσο των επαναχρησιμοποιούμενων στηλών (No 1 και 2) όσο και της νέας στήλης (No3) ήταν 100%. Κάθε στήλη παρακράτησε συνολικά περίπου 41,5 µg Fe.

7.2.3 Τρίτο πείραμα

Στο τρίτο πείραμα η αρχική συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στο δείγμα ήταν 55.000 µg/kg. Γι αυτό το λόγο ένα μέρος του δείγματος αραιώθηκε 1:51 (συγκέντρωση σιδήρου 1.175 µg/kg) και ένα άλλο 1:26 (συγκέντρωση σιδήρου 2.350 µg/kg). Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τρεις 52743-U στήλες η μία εκ των οποίων είχε χρησιμοποιηθεί στο πρώτο πείραμα (1.στήλη πίνακα 7.7). Αρχικά κάθε στήλη εκπλύθηκε με 40ml 52mM H₃PO₄ και 80 ml ρυθμιστικού διαλύματος. Σε κάθε στήλη όγκου 6 ml εκχυλίστηκαν συνολικά 120 ml δείγματος, τα οποία συλλέχθηκαν σε 6 κλάσματα των 20 ml. Στην επαναχρησιμοποιούμενη στήλη Νο1-52743-U και στην νέα στήλη Νο2-52743-U εκχυλίστηκαν δείγματα με συγκέντρωση 1.175 µg Fe/kg, ενώ στην νέα στήλη Νο3-52743-U εκχυλίστηκαν δείγματα με συγκέντρωση 2.350 µg Fe/kg. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.7. Μετά την εκχύλιση των δειγμάτων τοποθετήθηκε 40ml φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 52 mM σε κάθε στήλη, καθώς και ο ίδιος όγκος ρυθμιστικού διαλύματος όπως και στην αρχή του πειράματος.

Πίνακας 7.7 Ικανότητα δέσμευσης σιδήρου σε στήλες κατιοανταλλαγής DSC-WCX SPE από δείγματα νερού με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου (1.175 και 2350 µg/kg).

Στήλη Νο1-52743-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (µg/kg)	Απόδοση (%)
1	0	100
2	0	100
3	1,38	99,9

4	58,6	96,7
5	72,5	93,8
6	83,75	92,9
Στήλη Νο 2-52743-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (μg/kg)	Απόδοση (%)
1	0	100
2	12,46	98,9
3	61,78	94,8
4	47,06	96
5	97,5	91,7
6	71,25	94
Στήλη Νο 3-52743-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (μg/kg)	Απόδοση (%)
1	0	100
2	65,06	97,2
3	52,6	97,8
4	3,75	99,8
5	32,5	98,6
6	62,29	97,4

Στήλη Νο1-52743-U: 2 εφαρμογή, Στήλη Νο2 και Νο3-52743-U: 1 εφαρμογή.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, οι στήλες DSC-WCX SPE 52743-U είχαν πολύ υψηλή ικανότητα παρακράτησης σιδήρου από δείγματα νερού. Συνολικά η στήλη Νο1 και η στήλη Νο2 δέχτηκε 141 μg Fe η κάθε μια, ενώ η στήλη Νο3 δέχτηκε 282 μg σιδήρου. Η απόδοση κάθε στήλης ήταν διαφορετική. Η στήλη Νο1 παρακράτησε συνολικά 125,3 μg Fe, η στήλη Νο2 δέσμευσε συνολικά 112 μg Fe, ενώ η στήλη Νο3 δέσμευσε συνολικά 260,38 μg Fe. Έτσι η απόδοση κατιοανταλλαγής για τον σίδηρο ήταν στην στήλη Νο1 88,9%, στην στήλη Νο2 79,4% και στην στήλη Νο3 92,3%.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, παρόλο που η απόδοση ήταν μεγαλύτερη από 79% σε όλες τις στήλες, διαπιστώθηκε μια ανομοιομορφία στην ικανότητα κατιοανταλλαγής από στήλη σε στήλη, η οποία πιθανόν να οφείλεται αφενός στην ύπαρξη διαφόρων μορφών σιδήρου στο δείγμα (Fe^{+2} , Fe^{+3} , Fe) και αφετέρου σε πιθανές διαφορές στην σύσταση του πληρωτικού υλικού των στηλών και του υλικού της προστατευτικής φρίτας των στηλών.

7.2.4 Τέταρτο πείραμα

Στο τέταρτο πείραμα εξετάστηκε η ικανότητα δέσμευσης σιδήρου στην αναγεννημένη στήλη Νο1-52741-U και στην αναγεννημένη στήλη Νο2 52743-U από δείγματα ποικίλης περιεκτικότητας σιδήρου. Στο συγκεκριμένο πείραμα ελέγχθηκε η απόδοση δέσμευσης σιδήρου αρχικά σε δείγμα Α με συγκέντρωση 550 µg Fe/kg, στην συνέχεια σε δείγμα Β με συγκέντρωση 1.100 µg Fe/kg και τέλος σε δείγμα Γ με συγκέντρωση 2.200 µg Fe/kg. Και οι δυο στήλες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν αναγεννηθεί με 20 ml και 40 ml αντίστοιχα 104 mM H₃PO₄ και στην συνέχεια είχαν εκπλυθεί με ρυθμιστικό διάλυμα 25 mM K₂HPO₄ pH 8,9 (40 ml και 80 ml αντίστοιχα). Η στήλη Νο1-52741-U, όγκου 3ml, δέχτηκε πρώτα 24 ml δείγματος Α, στην συνέχεια 36 ml δείγματος Β και τέλος 36 ml δείγματος Γ. Τα κλάσματα που συλλέχθηκαν ήταν όγκου 12 ml και η ανάλυση τους παρουσιάζεται στον πίνακα 7.8. Αντίστοιχα η στήλη Νο2-52743-U δέχτηκε 40 ml δείγματος Α, στην συνέχεια 60 ml δείγματος Β και τέλος 60 ml δείγματος Γ, ενώ τα συλλεχθέντα εκλουόμενα κλάσματα, τα οποία αναλύθηκαν είχαν όγκο 20 ml. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.8. Μετά το πέρας της διαδικασίας οι στήλες αναγεννήθηκαν σταδιακά πρώτα με φωσφορικό οξύ συγκέντρωσης 208 mM, μετά συγκέντρωσης 416 mM και τέλος συγκέντρωσης 832 mM.

Πίνακας 7.8 Ικανότητα δέσμευσης σιδήρου από δείγματα νερού ποικίλης συγκέντρωσης σε στήλες κατιοανταλλαγής DSC-WCX SPE.

Δείγματα συγκέντρωσης σιδήρου Fe (µg/kg)		
A	550	
A	550	
B	1.100	
B	1.100	
B	1.100	
Γ	2.200	
Γ	2.200	
Γ	2.200	
Στήλη Νο1-52741-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (µg/kg)	Απόδοση (%)

1	47,84	91,3
2	0	100
3	0	100
4	22,88	97,9
5	37,44	96,59
6	187,2	91,5
7	103,5	95,3
8	197,6	91
Στήλη Νο1-52743-U		
Κλάσμα	Συγκέντρωση Fe (µg/kg)	Απόδοση (%)
1	0	100
2	1,25	99,8
3	1,25	99,9
4	2,5	99,8
5	0	100
6	1,25	99,9
7	1,25	99,9
8	90	96

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του πίνακα 7.8 αλλά και του προηγούμενου πίνακα 7,5, η στήλη Supelco 52743-U δείχνει καλύτερη απόδοση και στα τρία δείγματα νερού διαφορετικής συγκέντρωσης Fe, τα οποία καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τιμών σιδήρου στο βιομηχανικό νερό. Η στήλη αυτή στο συγκεκριμένο πείραμα δέχτηκε ανεπεξέργαστα δείγματα συνολικού όγκου 160 ml (32 φορές υψηλότερα του όγκου της), τα οποία περιείχαν συνολικά 220 µg Fe, από τα οποία δέσμευσε τα 208,3 µg/Fe με συνολική απόδοση 94,7. Η ικανότητα δέσμευσης σιδήρου προσέγγιζε τα 100% για 176 µg Fe ανά 1g πληρωτικού υλικού. Η στήλη Νο1 52741-U έδειξε επίσης αρκετά καλή ικανότητα δέσμευσης του σιδήρου, η οποία όμως για τα ίδια δείγματα και ίδια αναλογία όγκου δείγματος προς όγκο στήλης (96 ml:3ml=32) έδειξε μια μέση απόδοση 95,4%, όπου τα 6 εκ των 8 εκλουόμενων κλασμάτων είχαν συγκέντρωση σιδήρου υψηλότερη των 23 µg/kg.

Σε όλα τα πειράματα (εκτός ενός στο πρώτο πείραμα) δέσμευσης του σιδήρου με κατιοανταλλαγή χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ανεπεξέργαστα (μη διηθημένα) με πολύ καλό αποτέλεσμα. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η μέθοδος της κατιοανταλλαγής θα μπορούσε να

χρησιμοποιηθεί αυτόνομα. Παρόλα αυτά λόγω του πιθανού μικρού χρόνου ζωής των στηλών λόγω αυτού, θεωρείται η προεπεξεργασία των δειγμάτων νερού με διήθηση για την απομάκρυνση του σωματιδιακού σιδήρου απαραίτητη. Η απόδοση της διήθησης παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο 7.3.

7.3 Πειράματα παρακράτησης σιδήρου με διήθηση

Στα προαναφερθέντα πειράματα ιοντοανταλλαγής (εκτός του πρώτου, δείγμα Α, Κεφ. 7.2) χρησιμοποιήθηκαν δείγματα, τα οποία δεν είχαν υποστεί καμία προεπεξεργασία απομάκρυνσης του σωματιδιακού σιδήρου με διήθηση ή άλλη μέθοδο. Παρόλο που η απόδοση της ιοντοανταλλαγής ήταν πολύ υψηλή και οι στήλες είχαν την δυνατότητα αναγέννησης τους με φωσφορικό οξύ, μελετήθηκε σε 4 δείγματα υψηλής περιεκτικότητας ολικού σιδήρου η δυνατότητα παρακράτησης αυτού με την μέθοδο της διήθησης σε φίλτρα με διάμετρο πόρων 0,45 μm, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 6.5. Στον ακόλουθο πίνακα 7.9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων.

Πίνακας 7.9 Ικανότητα δέσμευσης σιδήρου από δείγματα νερού σε φίλτρα διήθησης.

Δείγματα	Αρχική Συγκέντρωση ολικού Fe (μg/kg)	Τελική Συγκέντρωση ολικού Fe (μg/kg)	Απόδοση %	Ξηρό βάρος αιωρούμενων σωματιδίων στο νερό (mg/L)
A	55.000	28	99,94%	40
B	1.175	5	99,57%	4

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, το μεγαλύτερο μέρος του περιεχόμενου ολικού σιδήρου παρακρατείται σε φίλτρα διήθησης διαμέτρου 0,45 μm. Η απόδοση ξεπερνά το 99,5%, γεγονός που καταδεικνύει ότι το μεγαλύτερο μέρος του περιεχόμενου σιδήρου στο νερό βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή. Το ξηρό βάρος των αιωρούμενων σωματιδίων στα εξετασθέντα δείγματα κυμαινόταν από 4 έως 40 mg/L. Μια πιθανή προεπεξεργασία του επαναχρησιμοποιήσιμου βιομηχανικού νερού από τους λέβητες υψηλής πίεσης με διήθηση

Μελέτη επεξεργασίας βιομηχανικού νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του στον Ατμοηλεκτρικό σταθμό Χανίων.

Μπάσιου Σοφία

θεωρείται λοιπόν απαραίτητη τόσο λόγω της υψηλής απόδοσης της μεθόδου (Πίνακας 7.9) όσο και λόγω της αύξησης του χρόνου ζωής των στηλών κατιοανταλλαγής, οι οποίες θα δέχονται το διηθημένο νερό προς παρακράτηση του διαλυμένου περιεχόμενου υπολειμματικού σιδήρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν η εξεύρεση της βέλτιστης μεθόδου επεξεργασίας του βιομηχανικού απιονισμένου νερού από τους λέβητες ανάκτησης θερμότητας της Μονάδας Συνδυασμένου Κύκλου του Α.Η.Σ. Χανίων, έτσι ώστε το νερό να μπορεί να ανακυκλώνεται και να επαναχρησιμοποιείται. Το νερό αυτό για να επαναχρησιμοποιηθεί απαιτεί μια προεπεξεργασία τέτοια, η οποία να του επιτρέπει να διοχετευθεί σε στήλες απιονισμού. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η θερμοκρασία να μην ξεπερνά τους 25°C, ο σίδηρος να είναι μικρότερος από 20 µg/kg, το διοξείδιο του πυριτίου μικρότερο από 6500 µg/kg, τα χλωριόντα χαμηλότερα από 53,25 ppb, το pH να έχει τιμή 6,5-7,5 και η αγωγιμότητα μικρότερη από 600 µS/cm. Για το σκοπό αυτό αρχικά πραγματοποιήθηκε παραλαβή 41 διαφορετικών ημερήσιων δειγμάτων από τις αντλίες των δεξαμενών συλλογής Blowdown 1 και 2 και τον αγωγό Σ.Κ.Υ.Β.Α. και παρακολούθηση σε αυτά των τιμών των παραμέτρων του pH, της αγωγιμότητας, της θερμοκρασίας, του διοξειδίου του πυριτίου, των χλωριόντων και του ολικού σιδήρου. Από τις μετρήσεις των παραμέτρων αυτών υπολογίστηκαν οι μέσες, οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές για κάθε ένα από τα τρία σημεία δειγματοληψίας και παρατηρήθηκαν τα εξής: Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου παρατηρήθηκαν στα δείγματα της δεξαμενής συλλογής Blowdown No1 με μέση τιμή 1.033,9 µg/kg και μέγιστη τιμή 5.340 µg/kg. Αντίθετα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου μετρήθηκαν στον αγωγό Σ.Κ.Υ.Β.Α. με μέση τιμή 102,79 µg/kg και μέγιστη 1.180 µg/kg. Το διοξείδιο του πυριτίου έλαβε τις υψηλότερες τιμές στα δείγματα της δεξαμενής συλλογής Blowdown No2 με μέση τιμή 59,51 µg/kg και μέγιστη τιμή 355,5 µg/kg, ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν στα δείγματα του αγωγού Σ.Κ.Υ.Β.Α. με μέση τιμή 38,64 µg/kg και μέγιστη τιμή 117 µg/kg. Οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες διαφορές ανάμεσα στα τρία σημεία δειγματοληψίας. Οι μέσες τιμές του pH κυμαίνονταν από 8,85 έως 8,95, της θερμοκρασίας από 81 έως 88°C, των χλωριόντων από 0,18 έως 0,23 µg/kg και της αγωγιμότητας από 18,58 έως 27,55 µS/cm. Η συσχέτιση του σιδήρου με το διοξείδιο του πυριτίου ήταν μηδενική, γεγονός που αποδεικνύει ότι δεν παρουσιάζεται κανένα είδος αλληλεπίδρασης μεταξύ τους κατά τις αυξομειώσεις των τιμών, παρόλο που είναι γνωστές από την βιβλιογραφία οι

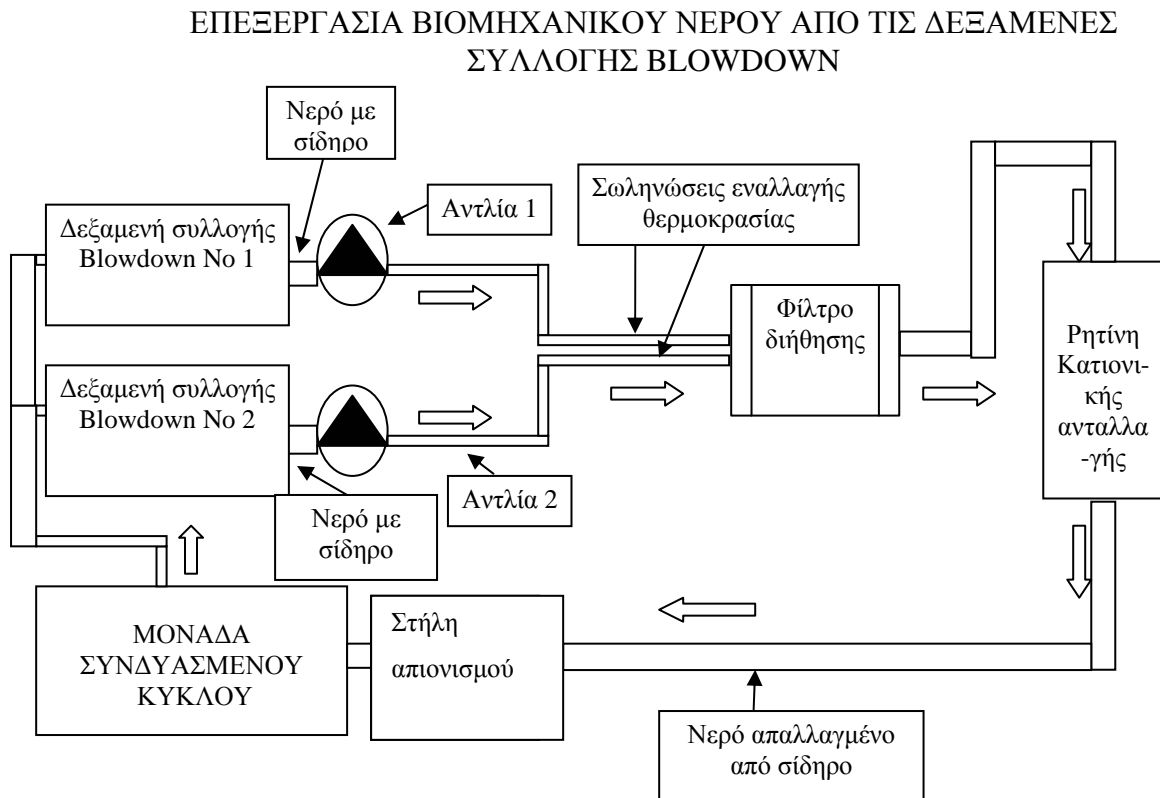
αντιδράσεις συμπλοκοποίησης του Fe^{2+} με το SiO_2 . Επίσης καμία συσχέτιση του σιδήρου με την θερμοκρασία, το pH τα χλωριόντα ή την αγωγιμότητα δεν παρατηρήθηκε.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων δέσμευσης του σιδήρου από το νερό με ιοντική χρωματογραφία. Εφαρμόστηκε η μέθοδος της εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction) σε στήλες κατιοανταλλαγής DSC-WCX με πολύ καλά αποτελέσματα. Δείγματα διαφορετικών συγκεντρώσεων σιδήρου διοχετεύθηκαν σε 2 διαφορετικούς τύπους ασθενών κατιοντικών στηλών (Supelco 52741-U και Supelco 52741-U). Την καλύτερη απόδοση έδειξε η στήλη Supelco 52743-U τόσο σε χαμηλές συγκεντρώσεις σιδήρου (77 $\mu\text{g}/\text{kg}$) όσο και σε υψηλές συγκεντρώσεις (2.350 $\mu\text{g}/\text{kg}$) με ποσοστό απόδοσης, το οποίο έφτασε μέχρι και το 100%. Η στήλη αυτή στο συγκεκριμένο πείραμα δέχτηκε ανεπεξέργαστα δείγματα συνολικού όγκου 160 ml (32 φορές υψηλότερα του όγκου της), τα οποία περιείχαν συνολικά 220 μg Fe, από τα οποία δέσμευσε τα 208,3 $\mu\text{g}/\text{Fe}$ με συνολική απόδοση 94,7. Η ικανότητα δέσμευσης σιδήρου προσέγγιζε τα 100% για 176 μg Fe ανά 1g πληρωτικού υλικού. Η στήλη No1 52741-U έδειξε επίσης αρκετά καλή ικανότητα δέσμευσης του σιδήρου, η οποία όμως για τα ίδια δείγματα και ίδια αναλογία όγκου δείγματος προς όγκο στήλης (96 ml:3ml=32) έδειξε μια μέση απόδοση 95,4%, όπου τα 6 εκ των 8 εκλούμενων κλασμάτων είχαν συγκέντρωση σιδήρου υψηλότερη των 23 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Εκτός της μεθόδου της ιοντοανταλλαγής, πολύ καλή απόδοση στη δέσμευση σιδήρου έδειξε και η μέθοδος της διήθησης σε φίλτρα με διάμετρο πόρων 0,45 μm (δέσμευση > 99,5%). Το γεγονός αυτό έδειξε ότι το μεγαλύτερο μέρος του περιεχόμενου ολικού σιδήρου στο προς ανακύκλωση νερό ήταν σε σωματιδιακή μορφή.

Από τα προαναφερθέντα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η επεξεργασία του βιομηχανικού νερού από τις δεξαμενές συλλογής Blowdown της Μ.Σ.Κ. του Α.Η.Σ. Χανίων, θα μπορούσε να περιλαμβάνει μια διάταξη ανάλογη με αυτήν που παρουσιάζεται στο σχήμα 8.1. Το νερό θα πρέπει αρχικά να διοχετεύεται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας με σκοπό την μείωση της θερμοκρασίας σε επίπεδα < 25°C, έτσι ώστε να μην προκληθούν σοβαρές βλάβες στις ρητίνες απιονισμού λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Στην συνέχεια το νερό θα πρέπει να διοχετεύεται σε ένα σύστημα διήθησης π.χ. με φίλτρο άμμου που θα μπορούσε να παρεμβάλλεται πριν την εισαγωγή του νερού στην στήλη κατιοανταλλαγής που θα δέχεται στην συνέχεια το νερό. Τέλος στήλες κατιοανταλλαγής με πληρωτικό υλικό αντίστοιχο με αυτό που δοκιμάστηκε στις στήλες DCS-WCX-SPE Supelco 54743-U θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την τελική δέσμευση του σιδήρου και έτσι το νερό απαλλαγμένο από

αυτόν να μπορεί να διοχετευθεί στις στήλες παραγωγής απιονισμένου νερού για επαναχρησιμοποίηση στην Μ.Σ.Κ. του Α.Η.Σ. Χανίων. Η συνολική προτεινόμενη λύση παρουσιάζεται αναλυτικά στο ακόλουθο σχήμα 8.1.



Σχήμα 8.1 Παρουσίαση της προτεινόμενης διάταξης επεξεργασίας νερού με σκοπό την αφαίρεση του περιεχόμενου σιδήρου και την επαναχρησιμοποίηση του νερού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Εγχειρίδιο περιβαλλοντικής διαχείρισης ISO 14001 ΔΕΗ /Α.Η.Σ. Χανίων-Διαδικασία που αφορά την περιγραφή του Α.Η.Σ. Χανίων
- [2] Εγχειρίδιο του Α.Η.Σ. Χανίων (Τομές χημικής κατεργασίας και περιβαλλοντικής διαχείρισης) με τίτλο "Ατμοηλεκτρικός σταθμός Χανίων-ΔΕΗ Α.Ε Δν/ση εκμετάλλευσης παραγωγής Α.Η.Σ. Χανίων"
- [3] Εγχειρίδιο του Α.Η.Σ. Χανίων (Τομές χημικής κατεργασίας και περιβαλλοντικής διαχείρισης) με τίτλο " Χημείο, Χημικές αναλύσεις ΘΗΣ, Flushing of water/stream piping τομέας χημείου Α.Η.Σ. Χανίων "
- [4] Κ.Α.Καγκαράκης (1992) Ανόργανη και οργανική χημική τεχνολογία, Εκδόσεις Ευγενίδιο Ίδρυμα, Αθήνα.
- [5] E. O.Sommerfeld (1990) Iron and Manganese Removal Handbook - Prepared for Saskatchewan Environment and Resource Management-American Water Works Association, USA.
- [6] American water association (1984, 1995) Water treatment Principles and practices of water supply, Series Editor, Harry Von Huben
- [7] E. B.Besselièvre (1976) The treatment of industrial wastes, P.E-Max Schwartz, C.E/M.E-Mcgraw-Hill Book Company, USA.
- [8] Μ.Μήτρακας (2001) Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού, Εκδόσεις Τζιόλας, Θεσσαλονίκη.
- [9] Γ.Π.Μαρκαντωνάτος (1986-1990) Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Επιμέλεια και Έκδοση Π.Μαρκαντωνάτος Αθήνα.

[10] Μ. Γ. Γεωργιοπούλου (2007) Ανάπτυξη μεθόδων για την επιλογή της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών.

[11] Σ.Α.Αυλωνίτης (2006) Εισαγωγή στην τεχνολογία νερού και αφαλάτωσης, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.

[12] L.L. Stookey (1970), Ferrozine---a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry* 42 (7), 779-781.

[13] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1998. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, American Public Health Association, New York, USA.

[14] D. M. Zall, Donald.Fisher, M. Q.Garner. (1956), Photometric Determination of Chlorides in Water. *Analytical Chemistry* 28 (11), 1665-1668.