



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Εφαρμογή τεχνολογίας μεμβρανών
νανοδιήθησης σε υδατικά διαλύματα. Μελέτη
επίδρασης ιοντικής ισχύος, pH σε μεμβράνες
νανοδιήθησης»

Φουντούλης Γιώργος

Επιβλέπων Καθηγητής : Καλλίθρακας – Κόντος Νικόλαος
Καθηγητής : Γκέκας Βασίλειος
Επ. Καθηγητής : Κονσολάκης Μιχαήλ

Περίληψη.....	5
1 Εισαγωγή.....	8
1.1 Αναγκαιότητα.....	9
1.2 Η χρήση των μεμβρανών νανοδιήθησης σήμερα	11
1.2.1 Εγκαταστάσεις Αφαλάτωσης του Υφάλμυρου νερού.....	11
1.2.2 Νέες τάσεις, προοπτικές και προβλήματα στη χρήση μεμβρανών νανοδιήθησης.....	14
2 Θεωρητικές απαιτήσεις.....	16
2.1 Εισαγωγή.....	16
2.1.1 Διεργασίες Διαχωρισμού.....	16
2.1.2 Εισαγωγή στην τεχνολογία μεμβρανών	18
2.1.2 Μια σύντομη επισκόπηση στην ιστορία της τεχνολογίας μεμβρανών.....	20
2.2 Στοιχεία μεμβρανών.....	21
2.2.1 Ο ορισμός της μεμβράνης.....	21
2.2.2 Φαινόμενα Μεταφοράς στις μεμβράνες.....	22
2.2.3 Η πόλωση συγκέντρωσης και το fouling - εισαγωγή.....	24
2.2.4 Ορολογία για τις διεργασίες μεμβρανών	26
2.2.5 Τρόποι λειτουργίας	27
2.2.6 Παράμετροι απόδοσης μεμβράνης (Membrane performance parameters). 29	
2.2.7 Πόλωση συγκέντρωσης -ΠΣ (concentration polarization - CP).....	30
2.2.8 Μοντέλα περιγραφής της συγκέντρωσης πόλωσης.....	33
2.2.9 Το φαινόμενο του στομώματος.....	34
2.3 Νανοδιήθηση.....	36
2.4 Γενικά στοιχεία	38
2.4.1 Αγωγιμότητα.....	38
2.4.2 Σκληρότητα.....	40
2.4.3 Μήκος διαλογής Debye.....	41
2.4.4 Διαχυτότητα στα υγρά.....	41
2.4.5 Διαπερατότητα νερού.....	42
2.5 Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα.....	42
2.5.1 Εισαγωγή στα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα μεμβρανών.....	42
2.5.2 Το φαινόμενο αποκλεισμού Donnan (Donnan Exclusion).....	44
2.5.3 Ο ρόλος του ηλεκτρικού φορτίου των μεμβρανών στην απόδοση της νανοδιήθησης.....	45
3 Μέθοδοι και υλικά.....	48
3.1 Υλικά.....	48
3.1.1 Συσκευή.....	48
3.1.2 Μεμβράνες.....	52
3.2 Περιγραφή μεθόδων.....	56
3.2.1 Πείραμα I: εφαρμογή μεμβρανών NF σε υφάλμυρα νερά πεδίου.....	56
3.2.2 Πείραμα II: εφαρμογή μεμβρανών NF σε προσομοιωμένα διαλύματα αλάτων.....	59
3.2.3 Πείραμα III: εφαρμογή μεμβρανών NF σε προσομοιωμένα διαλύματα αλάτων – multi ions mixtures.....	62
4 Πειραματικά αποτελέσματα	64
4.1 Πειραματικό μέρος I- Εισαγωγή.....	64
4.1.1 Πείραμα 1.α.....	64

4.1.2 Πείραμα 1.β.....	67
4.1.3 Πείραμα 2.α.....	69
4.1.4 Πείραμα 2.β.....	71
4.1.5 Πείραμα 3.α.....	73
4.1.6 Πείραμα 3.β.....	75
4.1.7 Συγκριτικά αποτελέσματα πειραμάτων 1,2,3.....	77
4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ II - Εισαγωγή.....	80
4.2.1 Μετρήσεις zeta- potential (ζήτα- δυναμικό).....	80
4.2.2 Επίδραση ιοντικής ισχύος αλάτων KCl, CaCl ₂ και pH στην απόδοση της μεμβράνης.....	83
4.2.3 Επίδραση ιοντικής ισχύος αλάτων KNO ₃ , K ₃ PO ₄ και pH στην απόδοση της μεμβράνης.....	90
4.3 πειραματικό μέρος III – multi ions mixture.....	98
4.4 Συγκριτικά αποτελέσματα.....	102
4.4.1 Συγκριτικά αποτελέσματα συγκράτησης R της μεμβράνης ως προς το άλας.....	102
4.4.2 Συγκριτικά αποτελέσματα ροής διηθήματος J της μεμβράνης ως προς το άλας.....	105
4.4.3 Συγκριτικά αποτελέσματα συγκράτησης γλυκόζης R της μεμβράνης ως προς το άλας.....	108
5 Τελικά συμπεράσματα.....	112
6 Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη.....	113
7 Βιβλιογραφία.....	116

Περίληψη

Στην εργασία αυτή επιδιώκεται η διερεύνηση των δυνατοτήτων και η βελτιστοποίηση, για την εφαρμογή της τεχνολογίας της Νανοδιήθησης (NF) με χρήση οργανικών μεμβρανών, σε υδατικά διαλύματα. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε εφαρμογή και διερεύνηση των νόμων και των φαινομένων που διέπουν τις διεργασίες της Νανοδιήθησης.

Για το λόγο αυτό, ξεκινήσαμε από την εφαρμογή των μεμβρανών, τόσο σε πραγματικά διαλύματα υφάλμυρου νερού όσο και σε νερό της βρύσης. Τα διαλύματα υφάλμυρου νερού προέρχονται από πηγές στην Κρήτη, με νερό υψηλής σκληρότητας. Τα υδατικά διαλύματα χαρακτηρίζονται ως διαλύματα μέτριας έως υψηλής σκληρότητας (200-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Τα αποτελέσματα της εφαρμογής και της σύγκρισης των αποτελεσμάτων αποτελούν ένα πρώτο δείκτη για το δόκιμο της εφαρμογής της Νανοδιήθησης, σε νερά με αντίστοιχα προβλήματα ποιότητας.

Στη συνέχεια, ερευνώντας βαθύτερα, μεταβήκαμε στην εφαρμογή μεμβρανών NF σε προσομοιωμένα διαλύματα αλάτων. Για την παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν άλατα καθώς και μια ουδέτερα φορτισμένη ουσία, η γλυκόζη. Στα πειράματα αυτά εξετάζουμε την επίδραση της ιοντικής ισχύος σειράς αλάτων (KCl , Ca_2Cl , K_3PO_4 , KNO_3) σε επάλληλες τιμές pH και αποτιμούμε την απόδοση των μεμβρανών μας και την ροή (flux) του διηθήματος (permeate). Με τον τρόπο επιδιώκουμε να μελετήσουμε τα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα μεταξύ των διαλυμάτων και της μεμβράνης NF, που αποτελούν σημαντική συνιστώσα των φαινομένων της Νανοδιήθησης. Στο σημείο αυτό επιδιώκουμε την συσχέτιση μετρήσεων του ζήτα-δυναμικού, από τη βιβλιογραφία, στις ίδιες μεμβράνες με τα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί για την εξαγωγή καλύτερων συμπερασμάτων. Επιπλέον αποτιμούμε την επίδραση των παραπάνω παραμέτρων τόσο στη ροή του διηθήματος όσο και στη συγκράτηση της μεμβράνης.

Στο επόμενο στάδιο επιλέγουμε να πραγματοποιήσουμε πειράματα μετρώντας τις τιμές δύο αλάτων (divalent solution mixture) που συγκρατούνται

από τη μεμβράνη προσεγγίζοντας ένα βήμα ακριβέστερα τα υφάλμυρα νερά του πεδίου. Τα συμπεράσματα της εργασίας ανοίγουν τις ερευνητικές αναζητήσεις γύρω από αυτή την πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, όμως σε κάθε περίπτωση αποδεικνύουν, σε ένα βαθμό, τη δυνατότητα της εφαρμογής της.

1 Εισαγωγή

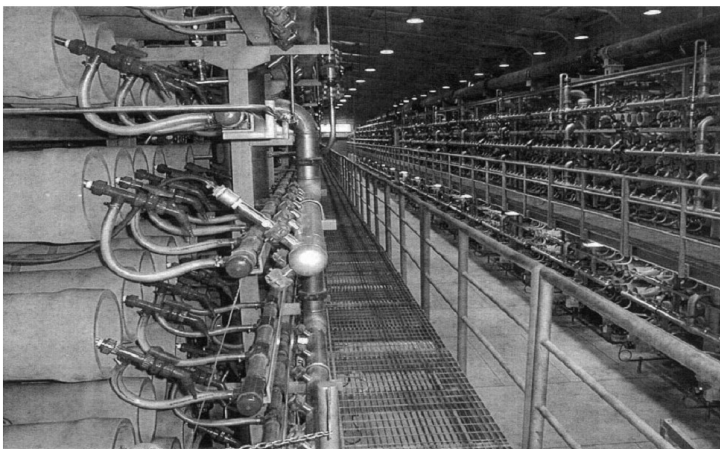
Οι διεθνείς εκτιμήσεις του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας και της UNICEF δείχνουν ότι ένα μεγάλο ποσοστό του παγκόσμιου πληθυσμού δεν έχει πρόσβαση σε επαρκείς και μικροβιολογικά ασφαλείς πηγές νερού για πόση ή για άλλες ζωτικές ανθρώπινες λειτουργίες. Στην αρχή του 2000 το ένα έκτο του πληθυσμού του πλανήτη (1.1 δις άνθρωποι) υπέφεραν από έλλειψη παροχής κατάλληλων και επαρκών ποσοτήτων νερού. (Mara 2003).

Σε αυτό το πλαίσιο η τεχνολογία μεμβρανών, και ειδικά αυτών της νανοδιήθησης, καλείται να συνεισφέρει στην επίλυση ενός συνεχώς εντεινόμενου κοινωνικού προβλήματος. Σχηματικά οι μεμβράνες καλούνται να «διατάξουν» τα μόρια ενός διαλύματος (με ένα τελικά όχι τόσο μαγικό τρόπο όπως ο Graham πίστευε το 1871) να διέλθουν ή μη από τους πόρους τους. Συγκεκριμένα οι μεμβράνες νανοδιήθησης επιδρούν σε κατάλληλα διαλύματα (υφάλμυρα νερά, νερά επεξεργασίας λυμάτων) αφήνοντας τα μονοσθενή ιόντα, μέρος των οποίων είναι απαραίτητο σε ένα πόσιμο νερό καλής ποιότητας, αλλά συγκρατώντας μερικώς τα δισθενή και εξ' ολοκλήρου άλλες μεγαλύτερες χημικές ουσίες.

Η νανοδιήθηση αποτελεί μια τεχνολογία αιχμής που υπόσχεται και τροχοδομεί τη δυνατότητα ενός καθαρού περιβάλλοντος, με ποιοτικές πρώτες ύλες και νερό. Το πλεονέκτημα της είναι το χαμηλότερο κόστος των νάνο-υλικών των νέων μεμβρανών, η χημική τους σταθερότητα στα διαλύματα και στις συνθήκες της διήθησης, οι υψηλές αποδόσεις συγκράτησης, ο αξιόπιστος σχεδιασμός και η απρόσκοπτη λειτουργία τους για ένα μακρό χρονικό διάστημα. Την ίδια στιγμή ο διαχωρισμός γίνεται χωρίς προσθήκη χημικών ουσιών, δηλαδή με περιβαλλοντικά φιλικό τρόπο και παράλληλα με μικρότερη κατανάλωση ενέργειας από άλλες ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες όπως η θέρμανση ή αντίστροφη όσμωση.

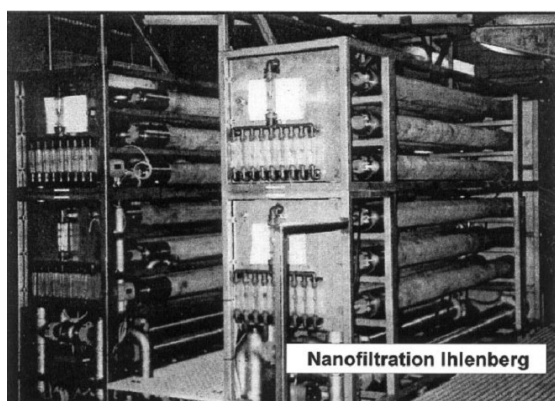
1.1 Αναγκαιότητα

Στο σημείο αυτό υπογραμμίζουμε την ανάγκη για την επέκταση της χρήσης των τεχνολογιών εξυγίανσης νερού και εξυγίανσης αστικών λυμάτων, ειδικότερα της τεχνολογίας μεμβρανών. Η επέκταση της χρήσης των μεμβρανών πρέπει να θεωρείται δεδομένη στην παγκόσμια αγορά και εκφράζει την νέα στροφή προς την αντιμετώπιση της έλειψης του νερού. Ενώ οι πωλήσεις των μεμβρανών το 1997 ήταν 90 εκ. δολάρια (Anon, 2006) η παγκόσμια αγορά σε μεμβράνες εφαπτομενικής ροής (cross-flow) αναμένεται να επεκταθεί από 6.7 δις δολάρια το 2006 σε 10 δις δολάρια το 2010 (Anon 2006). Μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού με χρήση μεμβρανών έχουν ήδη εγκατασταθεί με ηγετικό μερίδιο στην Σαουδική Αραβία (Al Jubail plant και αλλού), αλλά και στην Ισπανία, στο Ισραήλ, στη Γερμανία(Alsdorf-Warden), στην Ουκρανία(Ihlnberg) (R.Rautenbach, 2001), εσχάτως στην Κίνα που αντιμετωπίζει μεγάλα προβλήματα στους υδάτινους πόρους της



Εικόνα 1: Al Jubail Σαουδική Αραβία

Παρόλο που η τεχνολογία μεμβρανών έχει γίνει ελκυστική, με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και μικρότερα κόστη μεμβρανών, παραμένει απρόσιτη για τα φτωχότερα στρώματα του πληθυσμού. Η χρήση της θα αντιμετώπιζε τους κινδύνους υγιεινής που μαστίζουν πολλές αναπτυσσόμενες χώρες καθώς πολλές μεταδοτικές



Εικόνα 2: Σταθμός Νανοδιήθησης Ihlenberg Ουκρανία

ασθένειες συνδέονται με την ποιότητα του νερού το οποίο δύναται να μεταφέρει παράγοντες παθογένειας όπως ιούς, βακτήρια, πτωτόζωα (cholera, typhoid, bacillary dysentery, infectious hepatitis, leptospirosis, giardiasis, gastroenteritis) (Arnal et al., 2001). Επίσης ασθένειες εξαπλώνονται από έντομα που ζουν κοντά σε μολυσμένα ύδατα και μεταφέρουν ασθένειες όπως ο κίτρινος πυρετός, dengue fever, malaria, encephalitis, filariasis (Ashbolt 2004) ενώ και η έλλειψη επαρκούς ποσότητας νερού για την προσωπική υγιεινή έχει συνέπειες στον οργανισμό. Στις αναπτυσσόμενες χώρες αφενός η ρύπανση των υδάτων δεν είναι μικροβιακής φύσεως, αφετέρου υπάρχει μεγαλύτερη ανάγκη για επαναχρησιμοποίηση αστικών ή βιομηχανικών λυμάτων, αλλά και υψηλά επίπεδα για την ποιότητα του νερού. Οι ενώσεις του Αρσενικού και του Χλωρίου (Arsenides and Fluorides) κυρίως απειλούν εδώ την ποιότητα του νερού και περίπου 100 χιλιάδες κατοίκους αναπτυσσόμενων χωρών αλλά και το χρώμιο, το κάδμιο, ο χαλκός, το μαγνήσιο, το αντιμόνιο, το βάριο, το μελυβδένιο, το νικέλιο, το σελήνιο το χρώμιο και το ουράνιο, τα ιόντα κυανιδίου, νιτρικών και νιτρωδών (WHO 2004b). Οι τοξικές ενώσεις που καταλήγουν στο νερό προέρχονται τόσο από βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες όσο και από φυσικές πηγές. Ιδιαίτερα από τις αγροτικές

δραστηριότητες (φυτοφάρμακα, παρασιτοκτόνα) έχουν προσβληθεί περισσότερο από 3 εκ. άνθρωποι και σε θάνατο έχουν καταλήξει 220.000 (WHO 1992).

Σε αυτό το τοπίο της μικροβιακής μόλυνσης του νερού στις αναπτυσσόμενες χώρες, της ανθρωπογενούς χημικής ρύπανσης στις αναπτυγμένες και της συνολικής υποβάθμισης των υδάτινων πόρων η ανάγκη για εφαρμογές εξυγίανσης, αποσκλήρυνσης ή αφαλάτωσης υδάτων και επαναχρησιμοποίησης, μέσω και της νανοδιήθησης υδάτων είναι αναγκαία.



Εικόνα 3: Εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων με τεχνολογία μεμβρανών- πόλη Froya, Νορβηγία

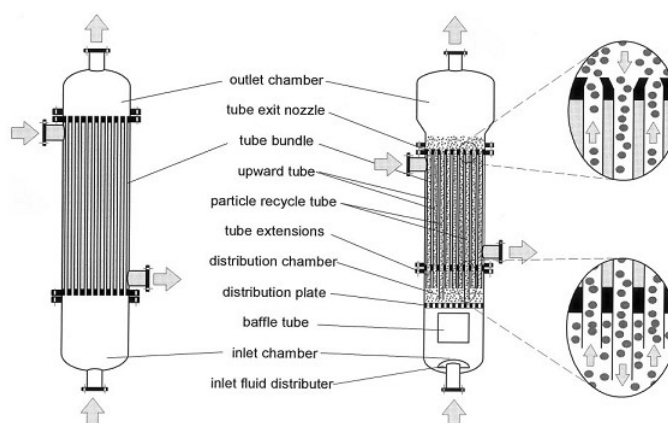
1.2 Η χρήση των μεμβρανών νανοδιήθησης σήμερα

1.2.1 Εγκαταστάσεις Αφαλάτωσης του Υφάλμυρου νερού

Στις εγκαταστάσεις αφαλάτωσης/αποσκλήρυνσης υφάλμυρου νερού η τεχνολογία μεμβρανών υπερέχει των άλλων που επίσης χρησιμοποιούνται. Λόγω της σημαντικά χαμηλότερης ποσότητας αλάτων (1000-8000 ppm) σε σχέση με το νερό της θάλασσας η τυχόν θερμική επεξεργασία του είναι πολύ πιο ενεργοβόρα. Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υφάλμυρου νερού το στόμωμα (fouling) δεν είναι το κυρίως πρόβλημα. Περισσότερο οι επιστήμονες

και οι μηχανικοί καταπιάνονται με το να πετύχουν μεγαλύτερους συντελεστές ανάκτησης νερού (μεγαλύτερες ροές διηθήματος - permeate fluxes) υψηλής ποιότητας. Αυτό είναι απολύτως δικαιολογημένο αν αναλογιστούμε ότι το νερό της τροφοδοσίας- feed source water (είτε από πηγάδια, είτε από γεωτρήσεις, είτε ποταμών) είναι συνήθως περιορισμένης ποσότητας και επίσης είναι δυνατόν να βρίσκεται μακριά από την εγκατάσταση επεξεργασίας. Μια συνήθης τιμή ανάκτησης νερού ανέρχεται στο 60-70% του νερού τροφοδοσίας.

Ένα επιπλέον πρόβλημα είναι η διάθεση του συμπυκνώματος των αλάτων ή της άλμης (brine). Συνήθως η διάθεση γίνεται σε λίμνες όπου γίνεται εξάτμιση. Με το 30-40% του νερού τροφοδοσίας να καταλήγει γίνεται αντιληπτό ότι οι λίμνες αυτές αποτελούν σημαντικό πρόβλημα. Επομένως λόγω της δυσκολίας στην διάθεση της άλμης (brine) αλλά και της ανάγκης για μεγαλύτερη ανάκτηση διηθήματος εδράζεται η συνεισφορά της εργασίας αυτής αλλά και οι απαιτήσεις για περαιτέρω έρευνα πάνω σε αυτά τα προβλήματα. Οι εφαρμογές που σήμερα υλοποιούνται για την αντιμετώπιση της άλμης περιλαμβάνουν δύο λύσεις: η μια είναι η επεξεργασία της άλμης με εξάτμιση που λαμβάνει χώρα σε κατάλληλο εξατμιστή (evaporator). Στην περίπτωση των εγκαταστάσεων στο Alsdorf Warden της Γερμανίας αυτός είναι εξοπλισμένος με υγροποιημένη κλίνη που φέρει εναλλάκτη

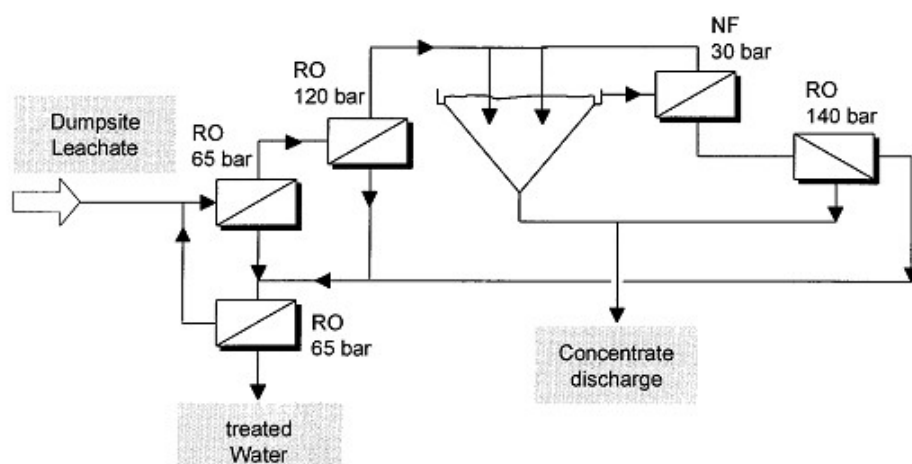


θερμότητας Fig. 7. The fluidized bed heat exchanger and its major elements (circulating fluidized bed).

Εικόνα 4 : από τις εγκαταστάσεις αφαλάτωσης Alsdorf Warden: evaporator

Εκεί μετά από επεξεργασία τριών σταδίων έχουμε συμπύκνωση της άλμης.

Παρόλα αυτά περισσότερο αποτελεσματική φαίνεται μια λογική συμπύκνωσης με χρήση μεμβρανών και πάλι (“all membrane solution” , Rautenbach et all. 2001) έτσι ώστε να πετύχουμε την ελάχιστη ποσότητα διαλυμάτων προς απόθεση και τη μέγιστη προς επαναχρησιμοποίηση (zero discharge). Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται το διάγραμμα ροής από εγκατάσταση επεξεργασίας στραγγισμάτων ΧΥΤΑ με χρήση το Αντίστροφης όσμωσης (RO) όσο και Νανοδιήθησης (NF) που προτείνουν οι Rautenbach, Linn (R. Ratenbach 1996). Ανάλογη τεχνολογία χρησιμοποιεί ο ΧΥΤΑ Ihlenberg στην Ουκρανία με επεξεργασία των στραγγισμάτων με RO και NF. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης επεξεργάζονται 4 m³/h συμπύκνωμα (retentate) από την RO. Ο καθαρισμός των μεμβρανών NF περιλαμβάνει ξέπλυμα με νερό των μεμβρανών σε μηδενική διαμεμβρανική πίεση για 30s κάθε ώρα και αλκαλικό διάλυμα έκπλυσης κάθε 250-300 h. Η ολική επανάκτηση νερού ανέρχεται ακόμα στο 97%, με μέση τιμή το 90%.



Εικόνα 5 : Διάγραμμα ροής από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων

Table 4
Key data for the Kiev/Ukraine plant

Kiev/Ukraine	
Plant capacity (m ³ /h)	30
Mode of operation	Dead end
Membrane area (m ²)	400
Net permeate flux (l/m ² h)	75
Water recovery rate (%)	90
Specific energy consumption (kWh/m ³)	0.4
Frequency of chemical cleaning	1 Per week
Pretreatment	Precipitation/flocculation
Module flushing	Feedside air-water-flushing + permeatside backwash
Commissioning	April 1998

1.2.2 Νέες τάσεις, προοπτικές και προβλήματα στη χρήση μεμβρανών νανοδιήθησης

Η νανοδιήθηση, η τεχνολογία η οποία ονομάζεται και «διαδικασία μεταξύ της αντίστροφης ώσμωσης και της ούλτραδιήθησης που συγκράτα μόρια στο μέγεθος της τάξης του νανομέτρου», παρουσιάζει μια σημαντική δυναμική ως προς τη μελλοντική εφαρμογή της. Ενώ στην ουσία εισάγεται πιο πλατιά στα τέλη της δεκαετίας του 80, σαν τεχνολογία για την αποσκλήρυνση και την απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών, από τότε σημειώνει μια επέκταση τόσο εντατική, όσο και εκτατική - σε περισσότερους δηλαδή τομείς. Νέες δυνατότητες για την χρήση της τεχνολογίας μεμβρανών νανοδιήθησης ανακύπτουν από την παραγωγή πόσιμου νερού και την εξυγίανση αστικών λυμάτων, την βιομηχανία τροφίμων, τη χημική βιομηχανία, την φαρμακοβιομηχανία, έως και βιοϊατρική. Παράγοντες που ερμηνεύουν την παραπάνω τάση είναι: (α) η μεγαλύτερη αξιοπιστία στη χρήση μεμβρανών NF και τα νέα, φθηνά υλικά παραγωγής τους, (β) οι αυξανόμενες απαιτήσεις από την έλλειψη πηγών πόσιμου νερού, (γ) η πίεση για επαναχρησιμοποίηση των αστικών λυμάτων, (δ) οι απαιτήσεις για διεργασίες λιγότερο δαπανηρές, (ε) η μετατόπιση των αναγκών παραγωγής- επιστήμης στη νανοκλίμακα.

Ενώ οι εφαρμογές της νανοδιήθησης επεκτείνονται, η κύρια εφαρμογή της αφορά ακόμα τη παραγωγή νερού [βλ Drawbacks of applying Nanofiltration and how to avoid them: A review, B.Van der Bruggen, M.Manttari, M.Nystrom]. Παρόλα αυτά έδαφος κερδίζει, η βιομηχανία τροφίμα με έμφαση τη γαλακτοβιομηχανία και τα «νέα τρόφιμα», χαμηλών λιπαρών και θερμίδων για ειδικές δίαιτες, η φαρμακοβιομηχανία και η χημική βιομηχανία με την υψηλή απόδοση συμπυκνωμάτων με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, η ιατρική.

Τα προβλήματα που περιορίζουν τη χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας έχουν κάνουν: (α) με τη βελτίωση της δυνατότητας διαχωρισμού που σημειώνουν οι μεμβράνες, (β) με το στόμωμα των μεμβρανών και τη δυνατότητά τους να επαναχρησιμοποιούνται, (γ) με τη χημική τους σταθερότητα και τον περιορισμένο χρόνο ζωής τους, (δ) με τη δυσκολία της προσομοίωσης και μοντελοποίησης της απόδοσής τους.

Η παρούσα εργασία δεν ασχολείται με την επίλυση όλου του παραπάνω φάσματος των προβλημάτων, καταπιάνεται όμως με κάποια από αυτά και επιχειρεί μια πρώτη ερμηνεία τους, συμβάλλοντας σε μια προσπάθεια υπέρβασής τους



Εικόνα 6 : Εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού θάλασσας – Ashelon Israel

2 Θεωρητικές απαιτήσεις

2.1 Εισαγωγή

2.1.1 Διεργασίες Διαχωρισμού

Ήταν το 1861, όπου ο Graham ανέφερε τα πρώτα του πειράματα διάλυσης χρησιμοποιώντας συνθετικές μεμβράνες, όταν ο Maxwell εφεύρε το «δαίμονα ταξινόμησης» (shorting demon). Οι ιδιότητες του «δαίμονα» αυτού κατά τον Maxwell «ήταν τόσο οξείς που του επέτρεπαν να ακολουθεί το κάθε μόριο στην πορεία του και να κάνει αυτό που είναι αδύνατον στο παρόν για εμάς» ή με άλλα λόγια του επέτρεπαν να διακρίνει το ένα είδος μορίου από το άλλο.

Αν φανταστούμε ένα δοχείο χωρισμένο σε δύο μέρη σε μια διάταξη μεταξύ των δύο μερών όπου υπάρχει μια οπή, ο δαίμονας του Maxwell μπορούσε να ανοίγει την οπή αυτή κατά βούληση επιτρέποντας μόνο στα μόρια που αυτός ήθελε να περάσουν από τη μια μεριά στην άλλη. Η διαδικασία συνεχίζονταν μέχρι τον τελικό διαχωρισμό μεταξύ δύο παραδείγματος χάριν διαφορετικών μορίων.

Εάν στο μέρος A έχουμε ένα αέριο που αποτελείται από ζεστά (hot- H) και κρύα (cold-C) μόρια και ο δαίμονας άφηνε μόνο τα ζεστά (H) να περάσουν τότε μετά από λίγο θα είχαμε πλήρη διαχωρισμό του μείγματος. Αυτό όμως αντιβαίνει το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής: το σύστημα ξεκινώντας από μια τυχαία κατάσταση αταξίας πηγαίνει σε μια κατάσταση μεγαλύτερης τάξης χωρίς την κατανάλωση ενέργειας, ενώ ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος ορίζει ότι αν αφήσουμε ένα σύστημα μόνο του τείνει αυτό να αυξήσει την εντροπία του και να φτάσει σε μια κατάσταση μέγιστης αταξίας. Θεωρούμε δηλαδή ότι με την μηδενική ενέργεια που καταναλώνει «ο

δαίμονας» με το να ανοιγοκλείνει την οπή της διάταξης μειώνουμε την εντροπία!

Στην περίπτωση μας εάν αντικαταστήσουμε τη διάταξη ανάμεσα στα δύο μέρη με μια μεμβράνη και τον «δαίμονα ταξινόμησης» με μια δρώσα δύναμη τότε έχουμε μια πραγματική διεργασία μεμβρανών. Η διαφορά είναι ότι η μεμβράνη θα διαχωρίσει το μείγμα των δύο ειδών των μορίων εξαιτίας των διαφορών τους στο μέγεθος του μορίου, στο σχήμα του, στη χημική του δομή αλλά και πάλι ο διαχωρισμός φτάνει μέχρι ενός ορισμένου ορίου, το μείγμα δηλαδή δεν διαχωρίζεται τελείως. Επιπλέον στις διεργασίες των μεμβρανών απαιτείται η δαπάνη ενός ποσού ενέργειας.

Το ποσό αυτό ενέργειας που απαιτείται για να γίνει ο διαχωρισμός είναι τουλάχιστον ίσο και μεγαλύτερο από την ελεύθερη ενθαλπία ανάμειξης:

$$W_{\min} \geq \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

Στην πράξη η ενέργεια που απαιτείται για τον διαχωρισμό είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από την ελάχιστη τιμή W_{\min} . Η διεργασία διαχωρισμού που εφαρμόζουμε, το μέγεθος των μορίων προς διαχωρισμό είναι παράγοντες που καθορίζουν το ποσό της απαιτούμενης ενέργειας. Για παράδειγμα στην περίπτωση της αφαλάτωσης μπορούμε να εφαρμόσουμε είτε απόσταξη(distillation) όπου παρέχουμε θερμότητα για να προσλάβουμε το αποσταγμένο καθαρό νερό, είτε ψύξη (freezing) για να πάρουμε νερό με τη μορφή καθαρού πάγου, είτε ηλεκτροδιάλυση (electrodialysis) όπου εφαρμόζουμε στο διάλυμα των αλάτων ένα ηλεκτρικό πεδίο που επιδρά μεταξύ των φορισμένων μεμβρανών και των ιόντων του διαλύματος προκειμένου να διαχωρίσουμε τα ιόντα των αλάτων από το καθαρό νερό, είτε απόσταξη μεμβρανών (membrane distillation) όπου παρέχουμε θερμότητα προκειμένου να πετύχουμε μεταφορά των ατμών του νερού μέσω μεμβράνης είτε τέλος της αντίστροφης ώσμωσης ή της νανοδιήθησης.

Η τελευταία θα αποτελέσει για εμάς το κύριο αντικείμενο μελέτης. Ο δίκός μας «δαίμονας» θα είναι η τεχνολογία των μεμβρανών και η νανοδιήθηση ιδιαίτερα.

2.1.2 Εισαγωγή στην τεχνολογία μεμβρανών

Οι διεργασίες με χρήση μεμβρανών είναι σχετικά καινούργιες. Έτσι η τεχνολογία αυτή ακόμα και πριν από είκοσι πέντε χρόνια δεν θεωρούνταν μια σημαντική τεχνικά διεργασία διαχωρισμού. Σήμερα η εικόνα έχει εντελώς μεταβληθεί και οι διεργασίες με μεμβράνες χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ και συνεχώς αυξανόμενο φάσμα εφαρμογών. Από οικονομικής άποψης ο παρόν χρόνος θεωρείται σαν ο ενδιάμεσος χρόνος μεταξύ της ανάπτυξης της



τεχνολογίας μεμβρανών πρώτης γενιάς (μικροδιήθηση (microfiltration-MF), ούλτραδιήθηση-ultrafiltration (UF), νανοδιήθηση- nanofiltration (NF), αντίστροφη ώσμωση – reverse osmosis (RO)) και δεύτερης γενιάς (διαχωρισμός αερίων -gas separation (GS), διήθησης ατμών- vapor permeation (VP), διεξάτμισης (per vaporation (PV), απόσταξη μεμβρανών- membrane distillation(MD) και των λεγόμενων membrane contactors (MC))

Μεταξύ των διαφόρων διεργασιών με μεμβράνες που βασίζονται σε διαφορετικές αρχές διαχωρισμού, σε διαφορετικούς μηχανισμούς και επιλύουν διαφορετικά προβλήματα υπάρχει ένα κοινό σημείο: η ίδια η μεμβράνη.

Η μεμβράνη βρίσκεται «στην καρδιά» κάθε διεργασίας διαχωρισμού και μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα ημιπερατό φράγμα- όριο, σαν μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Μια σχηματική αναπαράσταση ενός διαχωρισμού με μεμβράνη φαίνεται παρακάτω:

Η φάση 1 αποτελεί την τροφοδοσία (feed) ενώ η φάση 2 αποτελεί το διήθημα (permeate). Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται διότι η μεμβράνη έχει τη δυνατότητα να επιτρέπει ευκολότερα τη διέλευση ενός ή κάποιων συστατικών σε σχέση με άλλα. Αυτό γίνεται εξαιτίας και διαμέσου διαφόρων μηχανισμών που θα αναλυθούν παρακάτω.

Η απόδοση ή η ικανότητα μιας συγκεκριμένης μεμβράνης καθορίζεται από δύο παραμέτρους: **την εκλεκτικότητα** και τη **ροή δια της μεμβράνης**. Η τελευταία ορίζεται και σαν ροή διηθήματος ή ρυθμός διήθησης (flux or permeation rate) και εκφράζει το όγκο του διηθείται από τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου ($l/m^2 \text{ hr}$ ή $l/m^2 \text{ day}$ ή $gal/ft^2 \text{ day}$ ή $cm^3/cm^2 \text{ hr}$).

Η εκλεκτικότητα της μεμβράνης προς ένα διάλυμα συνήθως εκφράζεται από δύο παραμέτρους: **την συγκράτηση (retention - R)** και τον **παράγοντα διαχωρισμού (separation factor -a)**.

Για υδατικά διαλύματα που αποτελούνται από ένα διαλύτη (συνήθως νερό) και από μια ή περισσότερες διαλυμένες ουσίες είναι πιο βολικό να εκφράζεται η εκλεκτικότητα σαν συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας. Η διαλυμένη ουσία συγκρατείται ενώ τα μόρια του διαλύτη, το νερό συνήθως, περνά διαμέσου των πόρων της μεμβράνης.

Η συγκράτηση δίνεται από τον τύπο:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f}$$

όπου c_f : είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην τροφοδοσία

και c_p : είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διήθημα

επομένως το R είναι αδιάστατη παράμετρος και δεν εξαρτάται από τις μονάδες της συγκέντρωσης. Η τιμή του R κυμαίνεται μεταξύ του 100% (πλήρης διαχωρισμός σε περίπτωση που έχουμε μια ιδανική ημιπερατή μεμβράνη) και 0% (ο διαλυμένη ουσία και ο διαλύτης περνούν ελεύθερα την μεμβράνη).

Ο παράγοντας διαχωρισμού (separation factor- α) δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_{A/B} = y_A / y_B / x_A / x_B$$

Η έκφραση της εκλεκτικότητας μέσω του παράγοντα διαχωρισμού α γίνεται στις περιπτώσεις όπου έχουμε μείγματα αερίων ή μείγματα οργανικών διαλυτών. Ο παράγοντας διαχωρισμού α είναι αδιάστατη επίσης παράμετρος και επιλέγεται έτσι ώστε να παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας (για να γίνει αυτό επιλέγουμε το y_A να είναι μεγάλο, δηλαδή να είναι το συστατικό A αυτό που διέρχεται σε μεγαλύτερο βαθμό της μεμβράνης).

2.1.2 Μια σύντομη επισκόπηση στην ιστορία της τεχνολογίας μεμβρανών

Η ιστορία της χρήσης της τεχνολογίας μεμβρανών καθορίζεται από τόσο από συγκεκριμένους επιστημονικούς όσο και οικονομικούς παράγοντες. Τα φαινόμενα γύρω από τις μεμβράνες ξεκινούν να μελετώνται και να παρατηρούνται προς τα μέσα του 18^{ου} αιώνα κυρίως για να διαφωτιστούν οι ιδιότητες των φραγμών παρά για την ανάπτυξη των μεμβρανών σε τεχνικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Η έρευνα αυτή διεξάγονταν όχι αποκλειστικά από φυσικούς και χημικούς, αλλά επιπροσθέτως από βιολόγους, βιοχημικούς, βιοφυσικούς και ζωολόγους.

Οι πρώτες εμπορικές μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν κατασκευάστηκαν μετά τον 1^ο παγκόσμιο πόλεμο από τον Sartorius. Η απαραίτητη τεχνογνωσία προήλθε από την πρότερη εργασία του Zsimgondy. Παρόλα αυτά η χρήση των μεμβρανών της νιτρικής κυτταρίνης ή της νιτρικής κυτταρίνης- οξική κυτταρίνης περιοριζόταν σε εργαστηριακή κλίμακα και αυτός ήταν ο κανόνας και για τις μεμβράνες που προορίζονταν για ultrafiltration.

Το γεγονός που σηματοδοτεί την ευρεία εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών σε βιομηχανική κλίμακα, είναι η ανάπτυξη των ασύμμετρων

μεμβρανών (Loeb and Sourirajan). Οι μεμβράνες αυτές αποτελούνταν από ένα πολύ λεπτό, πυκνό επάνω στρώμα (με πυκνότητα $< 0.5 \mu\text{m}$) που υποστηρίζονταν από ένα πορώδες υπόστρωμα (με πυκνότητα 50- 200 μm). Το επάνω στρώμα ή ενεργό στρώμα (skin) καθορίζει το ρυθμό μεταφοράς της διαλυμένης ουσίας ενώ το κάτω στρώμα λειτουργεί σαν στήριγμα στο επάνω. Η ροή του διηθήματος είναι αντιστρόφως ανάλογη του πάχους του ενεργού στρώματος και για το λόγο αυτό οι ασύμμετρες μεμβράνες έχουν πολύ μεγαλύτερη ροή από τις συμμετρικές του ίδιου πάχους.

Η διαδικασία του χαρακτηρισμού των υπάρχοντων μεμβρανών θα συζητηθεί παρακάτω. Η έρευνα για καινούργιες και καλύτερες μεμβράνες είναι συνεχής ενώ παράλληλα μελετώνται οι ιδιότητες των υπάρχουσών μεμβρανών.

2.2 Στοιχεία μεμβρανών

2.2.1 Ο ορισμός της μεμβράνης

Αν και είναι δύσκολο να αποδώσουμε έναν ακριβή ορισμό μιας μεμβράνης, ένας γενικός ορισμός θα μπορούσε να είναι: «αποτελεί ένα εκλεκτικό φράγμα- όριο μεταξύ δύο φάσεων, όπου ο όρος εκλεκτικός αναφέρεται στην μεμβράνη ή στην διεργασία μεμβράνης» [M. Mulder 1996]. Μπορούμε να πούμε ότι ο όρος αυτός είναι ένας μακροσκοπικός όρος, την ίδια στιγμή που οι διαχωρισμοί με χρήση μεμβρανών γίνονται σε μικροσκοπικό επίπεδο. Με άλλα λόγια ο παραπάνω ορισμός δεν μπορεί να περιγράψει τίποτα τόσο για την δομή της μεμβράνης όσο και τον τύπο της διεργασίας μέσω αυτής.

Για το λόγο αυτό είναι αναγκαία μια ταξινόμηση των τύπων των μεμβρανών και των διεργασιών η οποία θα γίνει αναλυτικά στη συνέχεια. Σαν μια πρώτη ματιά πάνω σε αυτό μπορούμε να πούμε ότι οι μεμβράνες μπορούν να είναι λεπτές ή λιγότερο λεπτές, η δομή τους μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής, φυσικές ή συνθετικές, ουδέτερου φορτίου ή

φορτισμένες. Αντίστοιχα οι διεργασίες μεμβρανών χαρακτηρίζονται από την πραγματοποίηση φαινομένων μεταφοράς με ένα φάσμα από δρώσες δυνάμεις όπως είναι η πίεση, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση.

Για την ταξινόμηση των μεμβρανών συνοπτικά μπορούμε να πούμε ότι το πρώτο διάκριση γίνεται με βάση το ερώτημα για το εάν πρόκειται για μεμβράνες φυσικές π.χ βιολογικές μεμβράνες ή για το εάν πρόκειται για τεχνητές, συνθετικές μεμβράνες. Μολονότι στην παρούσα εργασία εξετάζουμε τις συνθετικές μεμβράνες πρέπει να τονίσουμε το ζωτικό ρόλο των βιολογικών μεμβρανών, τη σπουδαιότητα τους στις ανθρώπινες λειτουργίες. Οι βιολογικές μεμβράνες διακρίνονται με τη σειρά τους στις ζώσες (living) μεμβράνες και στις μη-ζώσες μεμβράνες (non-living). Οι δεύτερες (όπως τα λιποσωμάτια) έχουν σπουδαίο ρόλο στην ιατρική, φαρμακευτική και στη βιοφαρμακευτική.

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης είναι αυτή που γίνεται βάση της δομής ή της μορφολογίας της. Εκεί έχουμε τις κατηγορίες των συμμετρικών και των ασύμμετρων μεμβρανών. Το βάρος στην παρούσα εργασία αφορά στις δεύτερες καθώς με τέτοιου τύπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Όμως και η ιστορία των μεμβρανών και η εισαγωγή τους στις βιομηχανικές εφαρμογές έχει σταθμό της την ανάπτυξη των ασύμμετρων μεμβρανών. Αυτές αποτελούνται από ένα πολύ λεπτό, πυκνό επάνω στρώμα (skin) με πάχος 0.1-0.5 μm που υποστηρίζεται από ένα πορώδες υπόστρωμα (sublayer) με πάχος 50- 100 μm .

2.2.2 Φαινόμενα Μεταφοράς στις μεμβράνες

Η μεμβράνη ως γνωστόν είναι ένα ημιπερατό φράγμα μεταξύ δύο ομογενών φάσεων. Η μετάβαση ενός μορίου από τη μια φάση στην άλλη πραγματοποιείται με τη δράση μιας δρώσας δύναμης, που δρά επί του μορίου. Το μέγεθος της δρώσας δύναμης καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού διαμέσου της μεμβράνης (ΔX), δια το πάχος της μεμβράνης (l):

$$\Delta \text{δρώσα δύναμη} = \Delta X / l \text{ [N/mol]}$$

Δύο από τις κύριες διαφορές δυναμικού στις διεργασίες μεμβρανών είναι η χημική διαφορά δυναμικού ($\Delta\mu$) και η ηλεκτρική διαφορά δυναμικού (ΔF). Το άθροισμα της χημικής και της ηλεκτρικής διαφοράς δυναμικού αποτελεί την ηλεκτροχημική διαφορά δυναμικού. Βεβαίως δεν καταργούνται μια πληθώρα άλλων δυνάμεων όπως οι μαγνητικές και οι βαρυτικές δυνάμεις, χωρίς όμως στην παρούσα εργασία να λαμβάνονται υπ'όψη.

Αν μπορούμε να δώσουμε μια απλοποιημένη αναπαράσταση των διαδικασιών μεταφοράς στις μεμβράνες ως προς κάποιες δρώσες δυνάμεις, τις ροές και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, αυτή φαίνεται στο σχήμα():

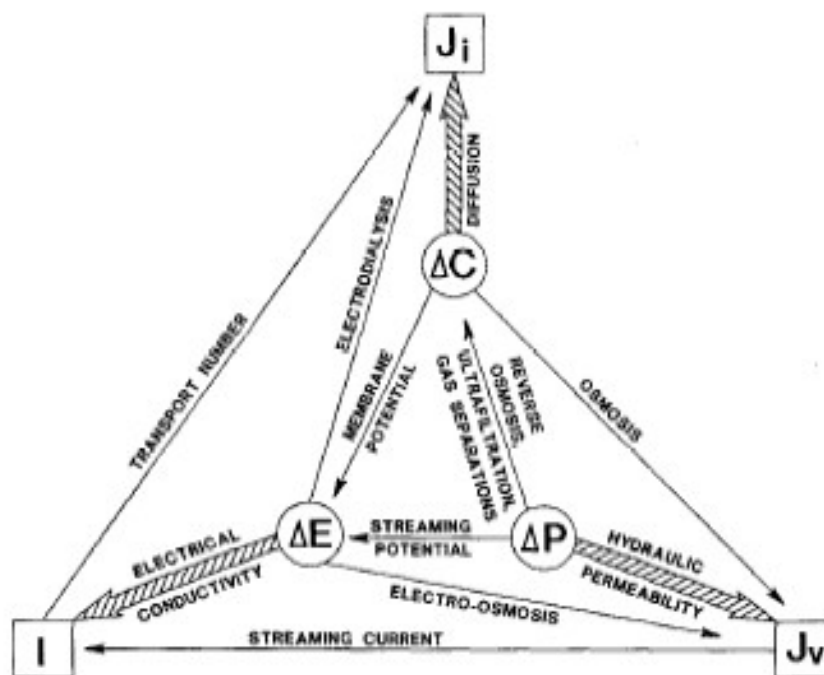


Fig. 1. Thermodynamic driving forces and fluxes in membrane transport.

Εικόνα 2.1 : Οι κύριες δρώσες δυνάμεις και οι ροές στα φαινόμενα μεταφοράς μεμβρανών

Το διάγραμμα αναπαριστά τρεις κοινές θερμοδυναμικές δρώσες δυνάμεις στα φαινόμενα μεταφοράς μεμβρανών, την διαφορά πίεσης, συγκέντρωσης και φορτίου, στο εσωτερικό τρίγωνο του διαγράμματος. Στο εξωτερικό τρίγωνο του διαγράμματος υπάρχουν τρεις ροές: αυτή της ροής του διαλύματος (J_v), της ροής ενός συγκεκριμένου είδους (J_i), και της ροής ηλεκτρικού ρεύματος [E.A. Mason 1989]. Στο σχήμα φαίνεται πως για παράδειγμα μια διαφορά δυναμικού ΔE καταλήγει σε μια ροή ενός συγκεκριμένου συστατικού J_i (ηλεκτροδιάλυση) ή πως μια διαφορά

διαμεμβρανιακής πίεσης ΔP καταλήγει είτε στη ροή όλου του διαλύματος (διαπερατότητα) είτε στη ροή ενός συγκεκριμένου συστατικού J_i .

Στην περίπτωση όμως διαλυμάτων με πληθώρα συστατικών (multi component mixtures), όπως στα πειράματα που διενεργούμε, οι ροές δεν μπορούν να περιγραφούν με απλές εξισώσεις διότι οι δρώσες δυνάμεις και οι ροές αλληλεπιδρούν. Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι ένα συστατικό δεν διηθείται ανεξαρτήτως των υπολοίπων συστατικών. Για παράδειγμα η διαφορά δυναμικού διαμέσου μιας μεμβράνης δεν οδηγεί μόνο στη ροή ενός διαλύτη, αλλά οδηγεί και στη ροή μιας μάζας και επομένως οδηγεί στη δημιουργία μιας διαφοράς συγκέντρωσης. Με τη σειρά της η διαφορά συγκέντρωσης οδηγεί στη δημιουργία μιας υδροστατικής πίεσης.

2.2.3 Η πόλωση συγκέντρωσης και το fouling - εισαγωγή

Τα περιοριστικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην τεχνολογία των μεμβρανών περιλαμβάνουν το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης (CP- Concentration Polarization) και της εναπόθεσης συστατικών σε στερεή φάση πάνω στην επιφάνεια ή και μέσα στους πόρους της μεμβράνης γνωστό ως "στόμωμα" (colmatage). Η βασική διάκριση είναι ότι στην πόλωση συγκέντρωσης οι ουσίες βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης, παραμένουν όμως σε ενυδατωμένη φάση στο διάλυμα. Από τη στιγμή εκείνη, κατά την οποία η συγκέντρωση πλησίον της επιφάνειας της μεμβράνης υπερβεί μια κρίσιμη τιμή και οι ουσίες αρχίζουν να εναποθέτονται πάνω στη μεμβράνη ή και μέσα στους πόρους της, έχουμε την εκδήλωση του φαινομένου της στερεής εναπόθεσης (colmatage).

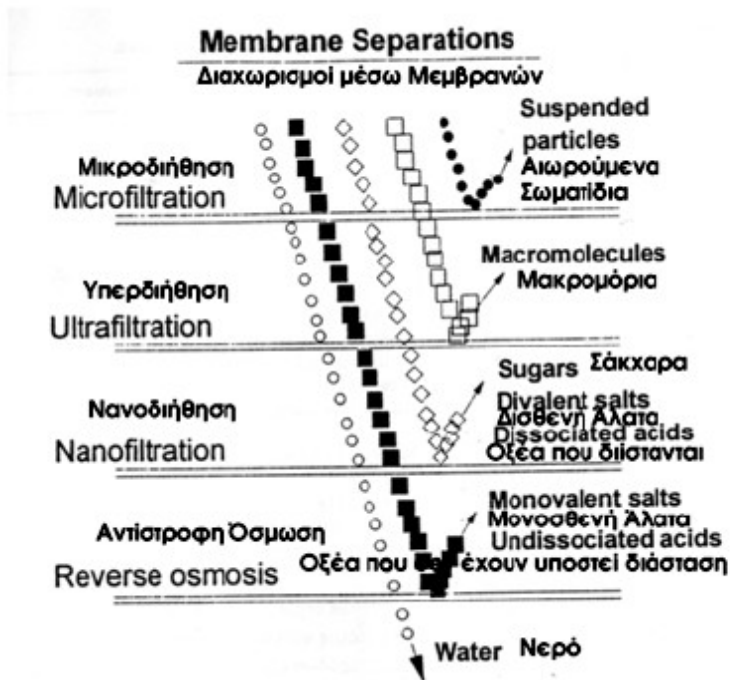
Η πόλωση, λοιπόν, της συγκέντρωσης μπορεί να θεωρηθεί σε μια πρώτη προσέγγιση ως πρώτη φάση ενός φαινομένου και προστάδιο για τη δεύτερη, που είναι η στερεή εναπόθεση. Ακόμη η πόλωση της συγκέντρωσης εμφανίζεται όταν υφίσταται σωματίδια στη φάση του οριακού στρώματος σωματίδια $< 0,1 \mu\text{m}$ αφού, τότε η όσμωση είναι σημαντική. Οι επιπτώσεις των δυο φαινομένων είναι οι εξής:

- Και τα δύο φαινόμενα μειώνουν την πυκνότητα ροής (flux)
- Οι επιπτώσεις είναι διαφορετικές όσον αφορά στο βαθμό απόρριψης. Η πόλωση της συγκέντρωσης τον μειώνει λόγω της ανάπτυξης δευτερεύουσας δρώσας δύναμης (συγκέντρωσης μεταξύ συμπυκνώματος και υπερδιηθήματος). Πιο αναλυτικά, όταν έχουμε νερό και διαλυμένη ουσία που θέλουμε να συγκρατήσουμε, η απόρριψη του νερού μειώνεται με την πόλωση λόγω της μικρότερης πυκνότητας ροής του νερού και επειδή η μεγαλύτερη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια αυξάνει την πυκνότητα ροής της διαλυμένης ουσίας. Αντίθετα, η στερεή εναπόθεση αυξάνει την απόρριψη λόγω μείωσης της διαμέτρου των πόρων (μερικό φράξιμο των πόρων, στένωση εσωτερικής διαμέτρου στο κανάλι ενός πόρου).

Τα δύο αυτά φαινόμενα είναι έτσι και αλλιώς ανεπιθύμητα και οι τρόποι αντιμετώπισής τους ποικίλλουν. Η πρόληψη και εδώ είναι φυσικά προτιμότερη από την καταπολέμηση των φαινομένων, όταν έχουν ήδη εκδηλωθεί. Μία μέθοδος πρόληψης είναι η λειτουργία με τον τρόπο της εφαπτομενικής διήθησης και μάλιστα με αυξημένες εφαπτομενικές ταχύτητες. Η λύση αυτή πάντως δεν είναι εφικτή όταν πρέπει να αποφεύγεται η διαμητική καταπόνηση ορισμένων συστατικών, π.χ. ευπαθών πρωτεϊνών. Άλλοι τρόποι που έχουν δοκιμαστεί από κατασκευαστές μεμβρανών περιλαμβάνουν περιστρεφόμενες διατάξεις, όπου η μεμβράνη περιστρέφεται μέσα στο φυσίγγιό της και η πολλά υποσχόμενη μέθοδος της Pall Filtration, που αφορά δονούμενη μεμβράνη, ώστε να μην ευνοείται και να καταπνίγεται εν τη γενέσει της κάθε τάση για εναπόθεση.

Στις μεθόδους καταπολέμησης ανήκει η περιοδική αναστροφή της ροής (back flushing), δηλαδή να υποχρεώνεται με κατάλληλη διάταξη κάποια ποσότητα του περάσματος να περάσει στη φάση του συμπυκνώματος. Καθώς αυτό

λύνει το πρόβλημα των εναποθέσεων, συνεπάγεται μείωση της ποσοτικής



απόδοσης (flux).

Σχήμα 2.2: Διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών με δράσα δύναμη την πίεση

2.2.4 Ορολογία για τις διεργασίες μεμβρανών

Κελί Μεμβράνης και Μονάδα (Membrane Module and Plant)

Είναι η μικρότερη πρακτικώς μονάδα, η περιέχουσα μία ή περισσότερες μεμβράνες και τις δομές υποστήριξης [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

Διαμορφώσεις της Μεμβράνης (Membrane Configurations)

Είναι οι χωροταξικές διατάξεις της μεμβράνης, δηλαδή αν η μεμβράνη είναι επίπεδη (plate), σωληνοειδής (tubular), ελικοειδής (spiral wound) ή κοίλων ινών (hollow fibres) [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

Τροφοδοσία (Feed)

Τροφοδοσία είναι η ποσότητα του υγρού που εισέρχεται σε ένα κελί μεμβράνης ή μονάδα ανά μονάδα χρόνου [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

Πέρασμα ή Δίοδος (Permeate)

Είναι το μέρος της τροφοδοσίας, το οποίο περνάει δια μέσου της μεμβράνης [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

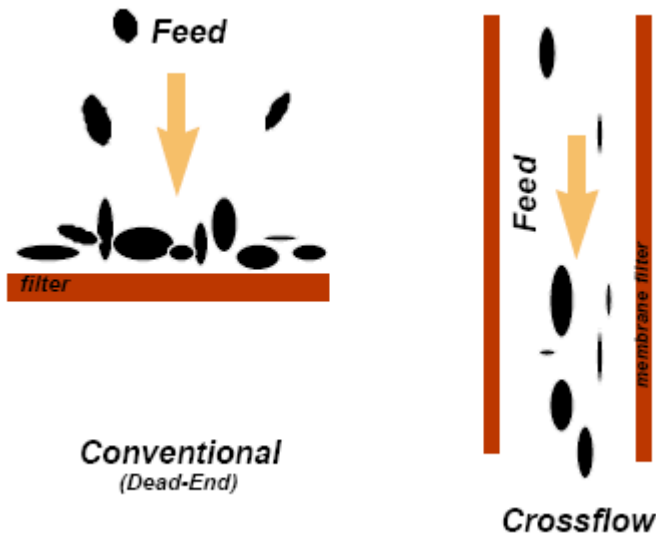
Συγκρατηθείσα Φάση ή Υπόλειμμα (Retentate)

Είναι η φάση που δεν περνάει δια μέσω της μεμβράνης [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

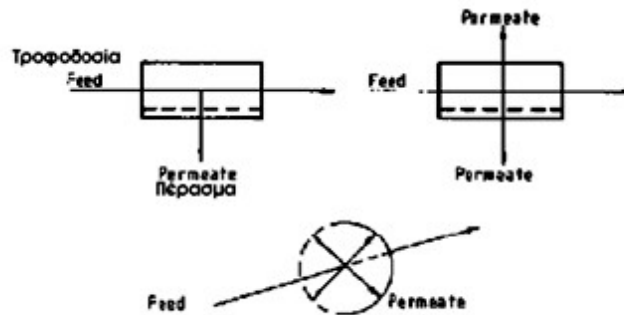
2.2.5 Τρόποι λειτουργίας

Διήθηση Εφαπτομενικής Τροφοδοσίας (Cross-flow filtration)

Είναι τρόπος λειτουργίας όπου η τροφοδοσία (feed) ρέει παράλληλα προς τη μεμβράνη ενώ το πέρασμα (permeate) έχει εγκάρσια διεύθυνση ροής (Σχ. 3.3) [Γκέκας 2000, Koros et al. 1996, Gekas 1988, Moyers et al 1999].



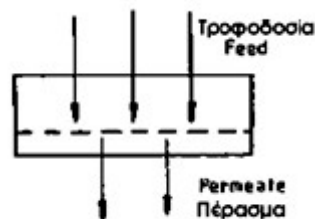
Εικόνα 2.3 : τρόποι εφαρμογής σε μεμβράνες



Σχήμα 2.4: Τρόποι λειτουργίας

Διήθηση Μετωπικής Τροφοδοσίας (Dead –end filtration)

Είναι τρόπος λειτουργίας όπου ολόκληρη η τροφοδοσία εξαναγκάζεται να περάσει διαμέσου της μεμβράνης (Σχ.3.4) [Γκέκας 2000, Koros et al. 1996, Gekas 1988, Moyers et al 1999].



Σχήμα 2.5: Διήθηση μετωπικής λειτουργίας

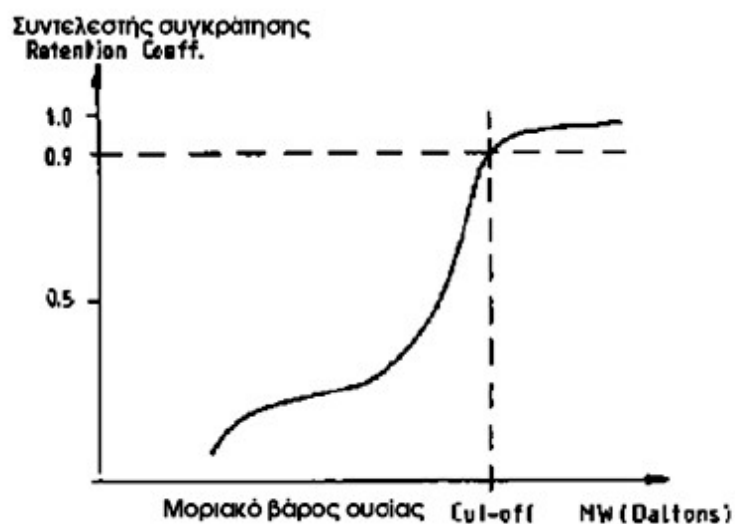
Συνεχής (Continuous)

Είναι ο τρόπος λειτουργίας όπου η τροφοδοσία συνεχώς οδηγείται στη μονάδα, ενώ το συγκρατηθέν ρεύμα (retentate) και το πέρασμα (permeate) συνεχώς απομακρύνονται από τη μονάδα στην επιθυμητή συγκέντρωση συστατικών [Γκέκας 2000, Koros et al. 1996, Gekas 1988, Moyers et al. 1999].

2.2.6 Παράμετροι απόδοσης μεμβράνης (Membrane performance parameters)

Ελάχιστο Μοριακό Βάρος συγκράτησης ουσίας (cut-off)

Χαρακτηρίζει μια μεμβράνη δηλώνοντας τα μικρότερου μοριακού βάρους συστατικά τα οποία συγκρατούνται σε ένα δοσμένο συντελεστή συγκράτησης, συνήθως 0.90 (βλέπε σχ. 3.5)



Σχήμα 2.6: Καθορισμός ελάχιστου μοριακού βάρους συγκρατούμενης ουσίας (cut – off) μέσω του διαγράμματος συντελεστή συγκράτησης – μοριακού βάρους

Ροή (Flux)

Είναι ο όγκος ή η μάζα του περάσματος ή οποιοδήποτε συστατικού στο πέρασμα, που διέρχεται δια μέσου της μεμβράνης ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου. Συμβολίζεται με J . Μονάδες είναι:

- ογκομετρική ροή $m \cdot s^{-1}$ ή $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$,
- ροή μάζας $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$,
- μοριακή ροή $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$,
- ροή αερίου $Nm^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$.

Ο ορισμός είναι γενικός και περιλαμβάνει οποιοδήποτε υγρό ή αέριο σε ένα υγρό ρεύμα [Gekas 1988, Koros et al. 1996].

Διαπερατότητα (Permeability)

Η ροή ενός συστατικού μέσα από τη μεμβράνη ανά μονάδα ωθούσας δύναμης. Συμβολίζεται με L [Gekas 1988, Koros et al. 1996].

2.2.7 Πόλωση συγκέντρωσης -ΠΣ (concentration polarization - CP)

Επειδή τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας διαπερνούν τη μεμβράνη με διαφορετικούς ρυθμούς, βαθμίδες συγκέντρωσης εμφανίζονται στο υγρό και στις δύο άκρες της μεμβράνης. Το φαινόμενο καλείται πόλωση συγκέντρωσης – ΠΣ (concentration polarization). Αν τα διαλύματα δεν αναδεύονται καλά, οι βαθμίδες συγκέντρωσης δημιουργούνται και στις δύο πλευρές της μεμβράνης [Baker 2000c]. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και σε άλλες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν μεταφορά μάζας ή θερμότητας κατά μήκος μιας διεπιφάνειας. Αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης δημιουργεί μια οπισθέλκουσα ροή διάχυσης στον κύριο όγκο του ρεύματος τροφοδοσίας (diffusive flow), αλλά ύστερα από μια δοσμένη χρονική περίοδο επέρχονται συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Η ροή της διαλυμένης ουσίας προς την

επιφάνεια της μεμβράνης λόγω συναγωγής θα εξισορροπηθεί από τη ροή της διαλυμένης ουσίας μέσα από τη μεμβράνη συν την ροή διάχυσης από την επιφάνεια της μεμβράνης (σχ. 3.6) [Porter 1972, Mulder 1995, Cheryan 1998c]:

$$Jc + D \frac{dc}{dx} = Jc_p \quad (2)$$

Οι οριακές συνθήκες είναι:

$$\begin{aligned} x = 0 &\rightarrow c = c_m \\ x = \delta &\rightarrow c = c_b \end{aligned} \quad (3)$$

και η ολοκλήρωση της εξ. (2) οδηγεί στη σχέση του μοντέλου του λεπτού υμένα (stagnant film –model) [Zydney 1996d]:

$$\begin{aligned} \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} &= \frac{j\delta}{D} \\ \text{ή} & \\ \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} &= e^{\frac{j\delta}{D}} \end{aligned} \quad (4,5)$$

Όμως ο λόγος του συντελεστή διάχυσης προς το πάχος του οριακού στρώματος καλείται συντελεστής μεταφοράς μάζας k και εάν εισάγουμε τον πραγματικό συντελεστή συγκράτησης R_{int} [Mulder 1995, Field 1996]:

$$R_{int} = 1 - \frac{c_p}{c_m}$$

Έτσι η εξίσωση 5 παίρνει τη μορφή:

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{e^{\frac{j}{k}}}{R_{int} + (1 - R_{int})e^{\frac{j}{k}}}$$

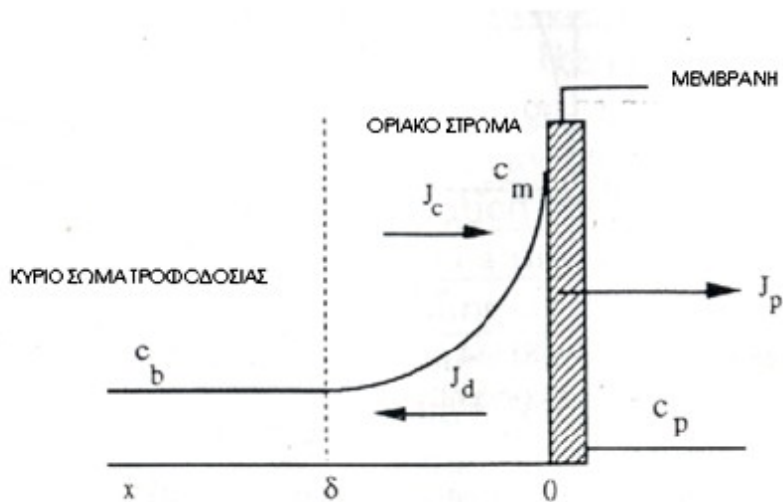
Ο λόγος c_m/c_b ονομάζεται ενδεικτική σταθερά της συγκέντρωσης πόλωσης (concentration polarization modulus). Αυτός ο λόγος αυξάνει με αύξηση της

ροής του διαλύτη J, με αύξηση του πραγματικού συντελεστή συγκράτησης R_{int} , και με τη μείωση του συντελεστή μεταφοράς μάζας [Mulder 1995, Baker 2000c]. Όταν η διαλυμένη ουσία συγκρατείται πλήρως από τη μεμβράνη ($R_{int}=1.0$ και $c_p=0$) η εξ.(5) γίνεται:

$$\frac{c_m}{c_b} = e^{\frac{J}{k}} \quad (6)$$

Η εξίσωση (6) είναι η βασική εξίσωση για τη συγκέντρωση πόλωσης, η οποία σε απλή μορφή φανερώνει τους δύο παράγοντες (τη ροή και το συντελεστή μεταφοράς μάζας) και την προέλευση τους (μεμβράνη και ρευστοδυναμική) υπεύθυνους για το φαινόμενο. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας συνδέεται με το αριθμό Sherwood (Sh)

Από τα ανωτέρω φαίνεται ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας k είναι κυρίως συνάρτηση της ταχύτητας ροής της τροφοδοσίας (u), του συντελεστή διάχυσης της διαλυμένης ουσίας (D), της πυκνότητας, του ιξώδους και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κελιού της μεμβράνης. Αυτές οι ιδιότητες (συντελεστής διάχυσης, ιξώδες η , και πυκνότητα ρ) ελάχιστα μεταβάλλονται στην οριζόντια διεύθυνση. Αλλά στην κάθετη διεύθυνση δεν μπορούν να θεωρηθούν σταθερές λόγω της συγκέντρωσης πόλωσης. Εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων στο τοίχωμα της μεμβράνης οι φυσικές ιδιότητες μεταβάλλονται τόσο πολύ έτσι ώστε οι εμπειρικές συσχετίσεις του συντελεστή μεταφοράς μάζας δεν μπορούν να περιγράψουν τη μεταφορά μάζας [Mulder 1995]. Η έκταση του φαινομένου μπορεί να μειωθεί με το χειρισμό της ροής J και του συντελεστή μεταφοράς μάζας k . Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας εξαρτάται και από την ταχύτητα ροής. Επειδή ο συντελεστής διάχυσης δεν μπορεί να αλλάξει (μόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας), ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μπορεί να αυξηθεί με την αύξηση της ταχύτητας τροφοδοσίας κατά μήκος της μεμβράνης και με την αλλαγή του γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κελιού της μεμβράνης. Για ένα δοσμένο κελί μεμβράνης, η ταχύτητα μετωπικής τροφοδοσίας είναι πολύ σημαντική μεταβλητή (crossflow velocity).



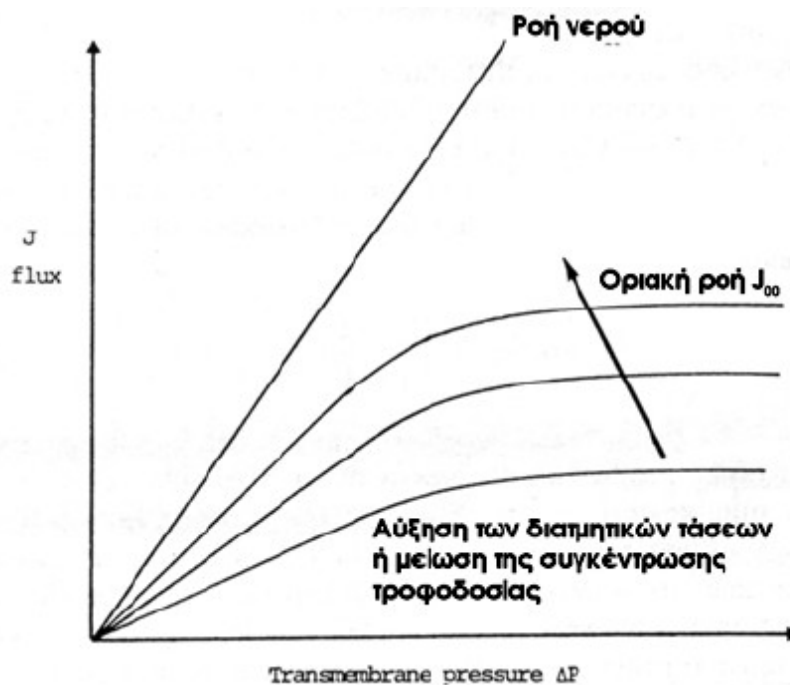
Σχήμα 2.7: Προφίλ πόλωσης συγκέντρωσης

2.2.8 Μοντέλα περιγραφής της συγκέντρωσης πόλωσης

Γενικότερα, η ροή του καθαρού νερού μέσω της μεμβράνης είναι απευθείας ανάλογη της εφαρμοζόμενης πίεσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$J = \frac{\Delta P}{n \cdot R_m} \quad (7)$$

όπου R_m είναι η υδροδυναμική αντίσταση της μεμβράνης (σημείωση: αρκετές φορές αναφέρεται και η υδραυλική διαπερατότητα $LP=1/\eta R_m$). Η υδροδυναμική αντίσταση R_m είναι μια σταθερά της μεμβράνης και δεν εξαρτάται από τη σύσταση τροφοδοσίας ή την εφαρμοζόμενη πίεση. Όταν όμως προστεθεί διαλυμένη ουσία στο νερό η παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι εντελώς διαφορετική. Με την αύξηση της πίεσης η ροή αυξάνεται, αλλά ύστερα από την εφαρμογή μιας συγκεκριμένης (ελάχιστης) πίεσης, η ροή δεν αυξάνεται άλλο με αύξηση της πίεσης (σχ. 3.7). Η μέγιστη αυτή ροή ονομάζεται οριακή ροή (limitation flux) J^∞ [Field 1996].



Σχήμα 2.8: Οριακή ροή κατά τη διάρκεια της πόλωσης της συγκέντρωσης

Αυτό το φαινόμενο εξηγείται ως εξής: Τα μόρια του διαλύτη (νερού) διαπερνούν τη μεμβράνη, αλλά τα μεγαλύτερα μόρια της διαλυμένης ουσίας συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Εξαιτίας του μεγέθους τους, ο ρυθμός με τον οποίο με τον οποίον τα μόρια της διαλυμένης ουσίας διαχέονται από την επιφάνεια της μεμβράνης στο κύριο σώμα του διαλύματος είναι σχετικά μικρός. Αυτές οι διαλυμένες ουσίες γίνονται τόσο συμπυκνωμένες στην επιφάνεια της μεμβράνης οπότε ένα στρώμα gel σχηματίζεται και δρά ως ένα δευτερεύον στρώμα στη ροή δια μέσω της μεμβράνης. Ο σχηματισμός αυτού του στρώματος στην επιφάνεια των μεμβρανών παράγει μια οριακή ροή ή ένα πλατό ροής. Με τη δημιουργία αυτού του στρώματος, η αύξηση της εφαρμοζόμενης πίεσης δεν αυξάνει την ροή αλλά απλά αυξάνει το πάχος αυτού του στρώματος [Mulder 1995, Field 1996, Zydney 1996d, Cheryan 1998c].

2.2.9 Το φαινόμενο του στομώματος

Ένα πολύ περιοριστικό βήμα στην τεχνολογία μεμβρανών είναι το φαινόμενο του «στομώματος» (fouling). Το φαινόμενο του fouling παρουσιάζεται ως μια συνεχής πτώση της ροής περάσματος με το χρόνο. Με

τον πιο αυστηρό ορισμό, η πτώση της ροής θα πρέπει να λαμβάνει χώρα όταν όλες οι παράμετροι λειτουργίας, όπως η πίεση, ο ρυθμός ροής, η θερμοκρασία, και συγκέντρωση τροφοδοσίας, παραμένουν σταθερά. Επειδή οι συνεπειές του φαινομένου είναι σημαντικές, την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού εκδήλωσης του φαινομένου και τον μετριάσμό των συνεπειών του [Cheryan 1996c].

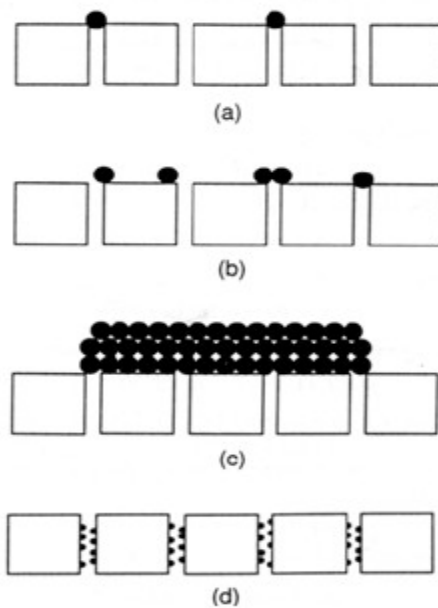
Το είδος του διαχωρισμού διήθησης και ο τύπος της χρησιμοποιούμενης μεμβράνης καθορίζουν την έκταση του στομώματος. Οι ουσίες που προκαλούν στόμωμα (foulants) μπορεί να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [Fane et al. 1987, Cheryan 1996c, Zydney 1996e, Field 1996]:

- Οργανικές (μακρομόρια, βιολογικές ουσίες κ.α.)
- Ανόργανες (υδροξείδια μετάλλων, άλατα ασβεστίου κ.α.)
- Particulates

Το φαινόμενο του στομώματος είναι πολύ συγκεκριμένο για μια δεδομένη εφαρμογή. Το φαινόμενο του στομώματος (fouling) για ένα διάλυμα εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές παραμέτρους όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική ισχύς ή το υλικό της μεμβράνης.

Το φαινόμενο του στομώματος (fouling) μπορεί να διακριθεί σε επιφανειακό (surface fouling) και μπλοκάρισμα των πόρων. Διακρίνονται διάφοροι τρόποι μπλοκαρίσματος των πόρων (σχ. 3.8), οι οποίοι είναι συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος στερεού/διαλυμένης ουσίας σε σχέση με την κατανομή πόρων της μεμβράνης [Field 1996]:

- πλήρης μπλοκάρισμα των πόρων - η είσοδος του πόρου είναι σφραγισμένη
- γεφύρωμα πόρων – μερική παρεμπόδιση της εισόδου των πόρων.
- εσωτερικό μπλοκάρισμα των πόρων - υλικό που δεν κατακρατείται από τη μεμβράνη προσροφάται ή παγιδεύεται στο τοίχωμα των πόρων ή στο υπόστρωμα της μεμβράνης



Σχήμα 2.9: Μηχανισμοί στομώματος (fouling) των μεμβρανών (α) πλήρες μπλοκάρισμα πόρων, (β) μερικό μπλοκάρισμα πόρων, (γ) σχηματισμός στρώματος «cake», (δ) εσωτερικό μπλοκάρισμα πόρων

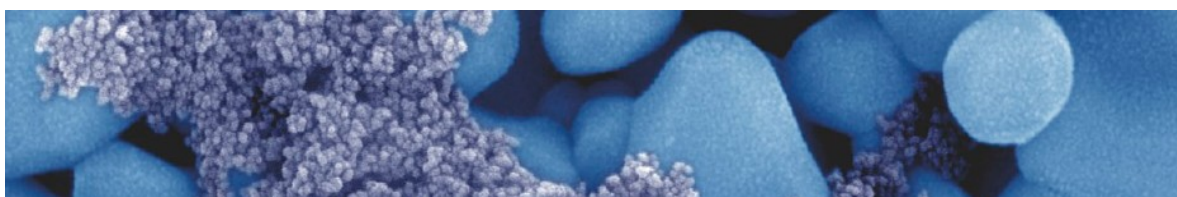
2.3 Νανοδιήθηση

Η νανοδιήθηση είναι μια από τις πιο σύγχρονες διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες με δρώσα δύναμη την πίεση. Είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνά σε νερά με χαμηλά συνολικά στερεά, όπως τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα με σκοπό την απομάκρυνση πολυσθενών κατιόντων και την απολύμανση υποπροϊόντων πρόδρομων ουσιών, όπως είναι οι φυσικές και συνθετικές ουσίες οργανικής ύλης.

Καλύπτει την περιοχή ανάμεσα στην υπερδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό σωματιδίων 10^{-3} - 10^{-2} μm . Ο τύπος των υγρών που διαπερνά τη μεμβράνη της νανοδιήθησης είναι το νερό, πολύ μικρού μεγέθους μόρια καθώς και ιόντα. Εξαιτίας αυτού χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου είναι επιθυμητή η μείωση της σκληρότητας και η απομάκρυνση ιόντων που την προκαλούν.

Στη νανοδιήθηση και γενικότερα στην περίπτωση των πορωδών δομών ισχύει ο μηχανισμός της ημιπερατότητας δηλαδή το «φαινόμενο κοσκινίσματος» (sieving effect), όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορά μεγεθών. Σύμφωνα με τον απλό αυτό μηχανισμό, σε μια ρευστή φάση που περιέχει μόρια ή/και σωματίδια και η οποία αναγκάζεται να περάσει δια μέσου της μεμβράνης, τα μόρια ή τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, δεν μπορούν να περάσουν δια μέσου της μεμβράνης, αντίθετα με τα μικρότερα που έχουν τη τάση να περνούν. Στη συνέχεια, γίνεται διάχυση των υγρών που περνούν, διάλυση τους και επαναδιάλυση τους στην τροφοδοσία.

Κρίσιμες ιδιότητες της μεθόδου, οι οποίες επηρεάζουν και την απόδοση της διεργασίας, είναι η διαφορά πίεσης (δρῶσα δύναμη) εγκάρσια της μεμβράνης, το ηλεκτροχημικό δυναμικό το οποίο επηρεάζει τη μεταφορά των ουσιών και η ταχύτητα του ρευστού στη μεμβράνη. Σημαντικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία, στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία.



2.4 Γενικά στοιχεία

Η απόδοση της μεμβράνης επηρεάζεται και από άλλα μεγέθη εκτός από την πίεση, τη συγκέντρωση και το pH που ήδη έχουν αναφερθεί. Αυτά τα μεγέθη δεν είναι ορατά δια «γυμνού οφθαλμού» και είναι απαραίτητη η θεωρητική εξέταση τους. Κάποια από αυτά τα μεγέθη αναφέρονται και αναλύονται παρακάτω:

2.4.1 Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα (conductance) L ορίζεται ως το αντίστροφο της ωμικής αντίστασης:

$$L=1/ R \quad (8)$$

Άλλο σύμβολο της αγωγιμότητας που υπάρχει στη βιβλιογραφία είναι το S . Η μονάδα της αγωγιμότητας είναι η αντίστροφη της μονάδας αντίστασης, ohm (Ω) και λέγεται Siemens (S).

Η ειδική αγωγιμότητα (conductivity) κ σχετίζεται με την αγωγιμότητα του εκάστοτε διαλύματος μέσω μιας γεωμετρικής παραμέτρου χαρακτηριστικής του μετρητικού οργάνου: $\kappa = L\theta$, όπου θ ή u είναι η γεωμετρική παράμετρος του οργάνου.

Για τη σύγκριση των αγωγιμοτήτων και ειδικών αγωγιμοτήτων διαλυμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις ορίζεται η μοριακή (molar) ή ισοδύναμη αγωγιμότητα (equivalent conductivity) η οποία προκύπτει από την αγωγιμότητα κανονικοποιώντας ως προς την ιονική συγκέντρωση:

$$\Lambda = \kappa/C. \quad (9)$$

Η ιονική συγκέντρωση δεν ταυτίζεται γενικά με τη μοριακή συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Η ιονική συγκέντρωση είναι η μοριακή συγκέντρωση θετικών (ή αρνητικών) φορτίων στο διάλυμα.

- Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες έχουν μια μικρή μεταβολή του Λ σε σχέση με τη συγκέντρωση. Όταν το διάλυμα γίνεται πιο αραιό, η Λ αυξάνεται ελαφρά.
- Οι ασθενείς ηλεκτρολύτες έχουν πολύ πιο χαμηλή Λ για μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων, αλλά σε πολύ αραιά διαλύματα, αυτή αυξάνεται σχεδόν απότομα κατά πολύ.

Γενικά, η συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών στα υδατικά διαλύματα είναι διαφορετική σε

πολύ μεγάλες αραιώσεις απ' ό,τι σε μέτριες και υψηλές συγκεντρώσεις. Σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, ακόμη και οι ασθενείς ηλεκτρολύτες τείνουν προς την πλήρη διάσταση.

Εκτός από τις παραπάνω γενικές παρατηρήσεις υπάρχει και άλλος τρόπος σύγκρισης.

Για τους μεν ισχυρούς ηλεκτρολύτες, η εύρεση ενός κοινού μέτρου περιγραφής της αγωγιμότητας βασίζεται σε έναν εμπειρικό νόμο, δηλαδή στηριγμένο σε πειραματικά δεδομένα, που βρέθηκε από τον Friedrich Kohlrausch του οποίου φέρει και το όνομα. Αυτός ο νόμος προσδιορίζει τη μεταβολή της Λ που συμβαίνει με την αλλαγή της συγκέντρωσης, μέσω της εξίσωσης:

$$\Lambda = \Lambda^0 - K \sqrt{C} \quad (10)$$

Η ποσότητα Λ^0 λέγεται οριακή μοριακή (ή ισοδύναμη) αγωγιμότητα (limiting molar conductivity) ή αγωγιμότητα άπειρης αραιώσεως και είναι η ισοδύναμη αγωγιμότητα που θα προέκυπτε με την προσθήκη πολύ μεγάλης ποσότητας διαλύτη με συνέπεια η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη να ήταν πρακτικά μηδενική.

Αυτή η ποσότητα (αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση) είναι όντως ένα μέτρο σύγκρισης των ισχυρών ηλεκτρολυτών γιατί δεν είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης. Για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες, όμως, δεν ισχύει η

παραπάνω εξίσωση, αφού η μεταβολή της αγωγιμότητας αυτών είναι πολύ πιο γρήγορη σε πολύ μεγάλη αραιώση.

Υπάρχει μια άλλη εμπειρική αρχή, οφειλόμενη επίσης στον Kohlrausch, αυτή της ανεξάρτητης κίνησης των ιόντων. Η διαφορά της οριακής αγωγιμότητας μεταξύ ισχυρών ηλεκτρολυτών που διαφέρουν ως προς το ένα ιόν και μετά αλλάξουμε το άλλο, οι

διαφορές δεν αλλάζουν, π.χ. χλωριούχο κάλιο με χλωριούχο νάτριο και ιωδιούχο κάλιο με ιωδιούχο νάτριο:

$$\Lambda_{KCl}^0 - \Lambda_{NaCl}^0 = \Lambda_{KI}^0 - \Lambda_{NaI}^0 \quad (11)$$

Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι το ηλεκτρικό ρεύμα στο αραιό διάλυμα οφείλεται στην ανεξάρτητη κίνηση του κάθε ιόντος, θετικού ή αρνητικού, δηλαδή είναι άθροισμα ρευμάτων των δύο ειδών ιόντων.

2.4.2 Σκληρότητα

Η σκληρότητα εκφράζει το σύνολο των διαλυμένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου και εξαρτάται από τα πετρώματα που έχει περάσει το νερό. Διακρίνεται σε ανθρακική (ή παροδική) σκληρότητα που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά (διττανθρακικά) άλατα και στην μη ανθρακική (μόνιμη) σκληρότητα που οφείλεται στα υπόλοιπα άλατα (χλωριούχα, θειικά, νιτρικά, ανθρακικά). Μεγάλες τιμές σκληρότητας δεν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία αντιθέτως έχει βρεθεί σημαντική συσχέτιση μεταξύ αυξημένης σκληρότητας και μείωσης των καρδιαγγειακών παθήσεων. Επίσης η σκληρότητα είναι επιθυμητή στην ζυθοποιία και αρτοποιία γιατί βοηθάει την ενζυματική δράση.

Το σκληρό νερό δεν έχει καλή γεύση εμποδίζει το καλό βράσιμο των τροφίμων, δεν κάνει αφρό με το σαπούνι και δημιουργεί επικαθήματα στις σωληνώσεις και στις οικιακές συσκευές. Επίσης σε ορισμένες βιομηχανίες (βυρσοδεψεία, βαφεία, χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων) το σκληρό νερό είναι επιζήμιο στην κατεργασία και στο τελικό προϊόν. Νερό με σκληρότητα μέχρι και 500 mg/l CaCO₃ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πόσιμο, αλλά οι ιδανικές τιμές είναι μεταξύ 80 και 150 mg/l.

2.4.3 Μήκος διαλογής Debye

Το μήκος διαλογής Debye (κ^{-1}) είναι ένα χαρακτηριστικό μήκος που περιγράφει το ιονισμένο περιβάλλον κοντά σε μια φορτισμένη επιφάνεια. Είναι ουσιαστικά η απόσταση από μια φορτισμένη επιφάνεια, στην οποία δεν υπάρχει αλληλεπίδραση ανάμεσα στην επιφάνεια και τους ηλεκτρολύτες της κύριας μάζας του διαλύματος. Σύμφωνα με την εξίσωση 12, το μήκος διαλογής Debye εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτών και είναι ανεξάρτητο από τις ιδιότητες της επιφάνειας (*Nilsson et al, 2008*).

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{\sum_i (z_i e)^2 C} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Όπου:

ε_0 : διαπερατότητα στο κενό

ε_r : σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα

k : σταθερά Boltzmann

T : θερμοκρασία

z_i : σθένος του ιόντος

e : φορτίο σε ένα ηλεκτρόνιο κα

C : η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα

2.4.4 Διαχυτότητα στα υγρά

Ο συντελεστής διαχυτότητας της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση της εξίσωσης Stokes-Einstein (εξ. 13), η οποία χρησιμοποιεί ένα μοντέλο άκαμπτης σφαίρας για να περιγράψει τη διαχυτότητα της διαλυμένης ουσίας στο διαλύτη (*Nilsson et al, 2008*).

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R_s} \quad (13)$$

Όπου:

D: διαχυτότητα

μ : δυναμικό ιξώδες του διαλύτη

R_s : ακτίνα της διαλυμένης ουσίας

2.4.5 Διαπερατότητα νερού

Η διαπερατότητα του νερού ορίζεται ως εξής:

$$P_0 = \frac{J_w}{(\Delta P - \Delta \pi)} \quad (14)$$

Όπου:

J_w : ροή του νερού

ΔP : διαφορά πίεσης

$\Delta \pi$: διαφορά ωσμωτικής πίεσης

2.5 Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα

2.5.1 Εισαγωγή στα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα μεμβρανών

Στην περίπτωση φορτισμένων πόρων σε μεμβράνες μικροδιήθησης ή ούλτραδιήθησης το διάλυμα ρέει διαμέσου των πόρων ενώ στην περίπτωση μη-πορωδών μεμβρανών μια ρωγμή δημιουργείται μεταξύ των δύο επιφανειών και το διάλυμα ρέει μεταξύ δύο παράλληλων μεμβρανών. Η

διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού που δημιουργείται από αυτή τη ροή των ιόντων λόγω της εφαρμοζόμενης δρώσας δύναμης ΔP προσδιορίζεται πειραματικά από ένα υψηλής αντίστασης βολτόμετρο. Εφαρμόζοντας διαφορετικές τιμές της ΔP προσδιορίζεται η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Το δυναμικό αυτό ή δυναμικό ροής (streaming potential) σχετίζεται με το ζ δυναμικό με τη σχέση Helmholtz- Smoluchowski

$$\Delta\phi/\Delta P = \epsilon \zeta / \eta \kappa$$

όπου κ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος (Ω^{-1})

ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, όπου ϵ_0 είναι η διαπερατότητα του κενού και ϵ_r είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά- $\epsilon_r = 80$ για το νερό)

η είναι η πυκνότητα

Σε διαλύματα δοσμένης ιοντικής ισχύς αυτές οι παράμετροι (ϵ , η , κ) είναι σταθερές οπότε το ζ δυναμικό προσδιορίζεται από την κλίση της ευθείας $\Delta\phi - \Delta P$.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι το διάγραμμα $\Delta\phi - \Delta P$ αποτελείται από ευθείες γραμμές εάν οι ϵ , η , κ παραμένουν σταθερές. Το δυναμικό ροής (streaming potential) παραμένει ανεξάρτητο της γεωμετρίας ροής, πχ αν έχουμε πορώδη επιφάνεια ή σχισμή (μη πορώδη επιφάνεια) τα αποτελέσματα είναι τα ίδια εφόσον οι πυκνότητα φορτίων είναι η ίδια. Ο προσδιορισμός του ζ δυναμικού μας παρέχει πληροφορίες σχετικά το αποτελεσματικό φορτίο επιφάνειας.

Παρόλα αυτά πρέπει να γίνει κατανοητό ότι το ζ δυναμικό δεν είναι σταθερό αλλά καθορίζεται από το ιοντικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα εξαρτάται από δύο παράγοντες: το φορτίο επιφάνειας της μεμβράνης και την ιοντική ισχύς του διαλύματος. Το φορτίο επιφάνειας της μεμβράνης είναι ισχυρά εξαρτώμενο από το PH. Η ιοντική ισχύς του διαλύματος εξαρτάται τόσο από την συγκέντρωση όσο και από το σθένος των ιόντων που εφαρμόζουμε.

$$I = 0.5 \sum c_i \cdot z_i^2$$

Μια αύξηση της ιοντικής ισχύος καταλήγει σε μια μείωση του διπλού στρώματος (ή στρώματος Debye) οπότε το $\Delta\Phi$ είναι μικρότερο, άρα και το ζ είναι μικρότερο.

Με βάση αυτές τις αρχές η συγκράτηση μιας μεμβράνης σε ιόντα μπορεί να μελετηθεί αναλυτικότερα και σε κάποιο βαθμό προβλεφθεί. Για αυτό με χρήση κατάλληλου πειραματικού εξοπλισμού (ζ potential instrument) μπορούμε να προσδιορίσουμε το ισοηλεκτρικό σημείο της μεμβράνης σε διάφορα διαλύματα σε συνάρτηση του PH

2.5.2 Το φαινόμενο αποκλεισμού Donnan (Donnan Exclusion)

Ο Donnan, θέτει με την θεωρία του, τις βάσεις για την ερμηνεία των ηλεκτρικών φαινομένων στις μεμβράνες. Συνοπτικά, όταν μια φορτισμένη μεμβράνη τοποθετείται σε ένα διάλυμα ηλεκτρολυτών, τότε μια ισορροπία ηλεκτρικού φορτίου αποκαθίσταται, ανάμεσα στην μεμβράνη και στο διάλυμα. Εξαιτίας, του φορτίου που ήδη φέρει η μεμβράνη η ισορροπία των ιόντων μέσα στους πόρους της μεμβράνης δεν είναι ίδια με την αντίστοιχη ισορροπία ιόντων στο διάλυμα. Τα ιόντα αντίθετου φορτίου από αυτό της μεμβράνης έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση στους πόρους της, ενώ αντίθετα η συγκέντρωσή τους είναι μικρότερη στο διάλυμα και κοντά στη μεμβράνη. Το αντίθετο συμβαίνει με τα ιόντα ίδιου φορτίου με αυτό της μεμβράνης. Αυτή ακριβώς η διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια μεμβράνη- διάλυμα ονομάζεται δυναμικό Donnan. Το δυναμικό Donnan εκφάζει την αντίθετη δύναμη στην ηλεκτρική δύναμη που ευθύνεται για αυτή τη μεταφορά αντίθετων ιόντων στο διάλυμα και ιόντων ίδιου φορτίου στη μεμβράνη. Όταν εφαρμόζεται στη μεμβράνη μια διαφορά δυναμικού, τότε μόρια νερού ωθούνται προς τη μεμβράνη. Τότε το δυναμικό Donnan, αναλαμβάνει να απωθήσει τα ιόντα ίδιου φορτίου από την μεμβράνη, αλλά και τα ιόντα αντίθετου φορτίου έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η συνθήκη της ηλεκτρικής ουδετερότητας

Ωστόσο η εφαρμογή του αποκλεισμού Donnan, έχει κάποιες σημαντικές παραμέτρους, τέτοιες που τελικά να μην μπορούμε να προβούμε σε ποσοτική εξήγηση των φαινομένων της συγκράτησης των ιόντων. Θεωρούμε ότι η μεταφορά των ιόντων γίνεται με μεταφορά και η ροή

μεταφοράς του permeate είναι ίση με τη συνολική ροή διαλύματος. Τα φαινόμενα μεταφοράς με διάχυση δεν λαμβάνονται υπόψη. Επιπλέον τα φορτισμένα ιόντα θεωρούνται σαν σημειακά φορτία, οπότε το μέγεθος του ιόντος δεν λαμβάνεται υπόψη. Δηλαδή τα φαινόμενα χωρικής επίδρασης δεν εξετάζονται.

2.5.3 Ο ρόλος του ηλεκτρικού φορτίου των μεμβρανών στην απόδοση της νανοδιήθησης

Οι διεργασίες διαχωρισμού στη νανοδιήθηση λαμβάνουν χώρα λόγω τόσο των φαινομένων χωρικής παρεμπόδισης (steric hindrance) όσο και λόγω ηλεκτρικών φαινομένων μεταξύ της μεμβράνης και της διαλυμένης ουσίας. Τα φαινόμενα χωρικής παρεμπόδισης και οι μη-ηλεκτρικές επιδράσεις μεμβράνης είναι στον μεγαλύτερο βαθμό υπεύθυνες για τη συγκράτηση των μη-φορτισμένων μορίων. Τα φαινόμενα μεταφοράς τους, συμβαίνουν λόγω συμμεταφοράς όπου δρώσα δύναμη είναι διαφορά πίεσης αλλά και λόγω διάχυσης όπου η δρώσα δύναμη μπορεί πχ να είναι η διαφορά συγκέντρωσης κατά μήκος της μεμβράνης. Επιπροσθέτως τα μη-φορτισμένα, ουδέτερα, μόρια επίσης επιδρούν με το φορτίο της μεμβράνης, κυρίως λόγω των φαινομένων της πόλωσης [Van der Bruggen, J.Schaep, D.Wilms, C.Vandecasteele Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of Organic molecules by nanofiltration, J.Membr.Sci.156(1999)]. Ο Van der Bruggen et al., υποστηρίζει ότι η πολικότητα (polarity) μειώνει τη συγκράτηση

Όσον αφορά στα ηλεκτρικά φαινόμενα, από τις πειραματικές μελέτες που διεξήγαμε αλλά και από αντίστοιχες άλλων μελετητών φαίνεται αυτά να έχουν πολύ σημαντική επίδραση στην απόδοση των μεμβρανών νανοδιήθησης [B.Chaufer, M.Baudry-Rabiller, L.Guihard, G.Dautin, Retention Of ions in nanofiltration at various ionic strength, Desalination 104 (1996) 37–46.] Το φορτίο αυτό των μεμβρανών επιμερίζεται στο φορτίο κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης, αλλά και στο φορτίο διαμέσου των πόρων της μεμβράνης [J.Schaep, C.Vandecasteele, Evaluating the charge of

nanofiltration membranes, J.Membr.Sci.188(2001)129–136.]Οι μεμβράνες που έρχονται σε επαφή με υδατικά διαλύματα αποκτούν ηλεκτρικό φορτίο μέσω συγκεκριμένων διαδικασιών. Ειδικότερα, πραγματοποιείται διαχωρισμός των ριζών στην επιφάνεια της μεμβράνης, προσρόφηση των ιόντων του διαλύματος, των πολυηλεκτρολυτών και των μακρομορίων. Αυτός ο μηχανισμός «φόρτισης» της μεμβράνης συμβαίνει τόσο στην επιφάνεια της μεμβράνης όσο και στο εσωτερικό της, στους πόρους της μεμβράνης. Ο διαχωρισμός των ιόντων, λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ιόντων-μεμβράνης, βασίζεται στο μηχανισμό Donnan (Donnan Exclusion). Σύμφωνα με αυτόν τα ιόντα ίδιου φορτίου με αυτό της μεμβράνης απωθούνται, και αντιστοίχως για να τηρηθεί η συνθήκη της ηλεκτρικής ισορροπίας ένας ίσος αριθμός ιόντων συγκρατείται γεγονός που μεταφράζεται και στην συγκράτηση της μεμβράνης.

Επιπροσθέτως προηγούμενες εργασίες δείχνουν ότι το pH και η ιοντική ισχύς έχουν σημαντική επίδραση στο φορτίο της μεμβράνης, αλλά και στα χαρακτηριστικά των μορίων του διαλύματος. Το pH επηρεάζει τη θέση και το φορτίο των ριζών της μεμβράνης αλλά και των ιόντων του διαλύματος. Αυτό έχει σαν συνέπεια την αλλαγή και του φορτίου και του μεγέθους και των πόρων της μεμβράνης και επομένως την αλλαγή της απόδοσής της. Εξαιτίας αυτών των πολύπλοκων φαινομένων που αναπτύσσονται μεταξύ της μεμβράνης, στην επιφάνεια και στο εσωτερικό της, και των φορτισμένων και αφόρτιστων μορίων είναι επιβεβλημένος, ει δυνατόν, ο προσδιορισμός του φορτίου της μεμβράνης σε σχέση με την ιοντική ισχύ. Με τον τρόπο αυτό μπορεί καλύτερα να διερευνηθεί η δυνατότητα της αύξησης της απόδοσης των μεμβρανών NF.

3 Μέθοδοι και υλικά

3.1 Υλικά

3.1.1 Συσκευή

Η συσκευή στην οποία γίνονται όλα τα πειράματα και βασίζονται όλες οι μέθοδοι που αναλύονται παραπάνω είναι η DSS Labstack M20 η οποία δέχεται μεμβράνες και αναπτύσσει στη συγκεκριμένη περίπτωση νανοδιήθηση, αλλά μπορεί να πραγματοποιήσει κάθε είδους διήθηση (microfiltration, ultrafiltration) και αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis). Η συσκευή παρέχει εφαπτομενική τροφοδοσία (cross flow) στις μεμβράνες και συγκρατεί υπό πίεση τη μεμβράνη ανάμεσα σε δύο φλάντζες κατακόρυφα σε υδραυλικό κύλινδρο. Η συσκευή παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής τόσο μεμβρανών plate and frame, όσο και hollow fiber μεμβρανών.

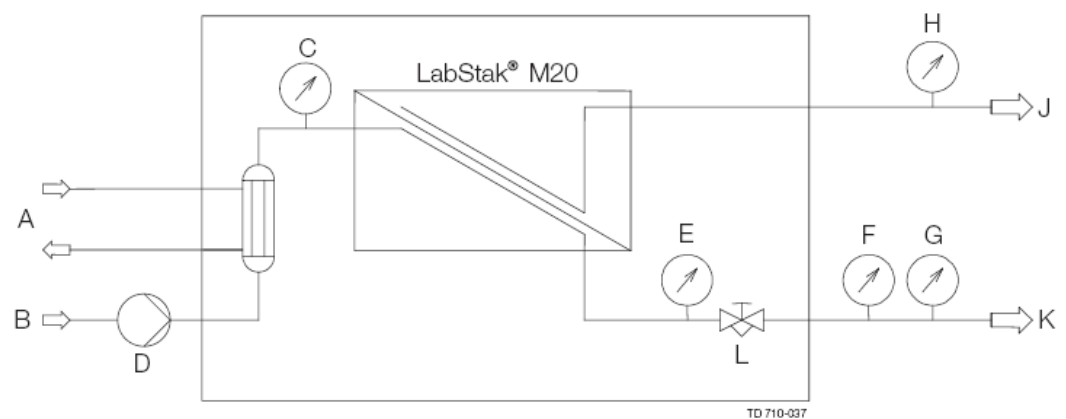
Η κυλινδρική στήλη στην οποία προσαρμόζονται οι μεμβράνες έχει επιπρόσθετα εναλλάκτη θερμότητας, μανόμετρο εισόδου και εξόδου και βαλβίδα εκτόνωσης της πίεσης. Τέλος, υπάρχει υδραυλική αντλία για τη συμπίεση των μεμβρανών (320 bar) στον υδραυλικό κύλινδρο αλλά και ηλεκτρική αντλία με κινητήρα για την εξασφάλιση της ροής από τη δεξαμενή τροφοδοσίας προς το σύστημα των μεμβρανών (εικ.4.1,σχ.4.1).

Η τροφοδοσία του υγρού (π.χ. του υδατικού διαλύματος) οδηγείται από τη δεξαμενή στη μεμβράνη. Η ποσότητα της τροφοδοσίας που διαπερνά τη μεμβράνη ονομάζεται permeate. Το υγρό που εξέρχεται από το σωληνάκι εξόδου έχει περάσει επιτυχώς τη διαδικασία της νανοδιήθησης και έχει υποστεί τη διαδικασία της επεξεργασίας και του καθαρισμού.

Το μη-επεξεργασμένο επανακυκλοφορεί μέσω της δεξαμενής και οδηγείται στην επεξεργασία.

Πίνακας 3.1 : Παράμετροι συσκευής DSS Labstack M20

Επιφάνεια της μεμβράνης (m²)	0,036-0,72
Μέγιστη πίεση εισόδου (bar)	64
Μέγιστη λειτουργική θερμοκρασία (° C)	90
pH	1-14
Βάρος μονάδας (kg)	71
Εφαπτομενική διαδικασία (l/min)	3,5- 15
Χωρητικότητα υγρού (l/m²)	2,75 l+2,14 l/m² επιφάνειας μεμβράνης



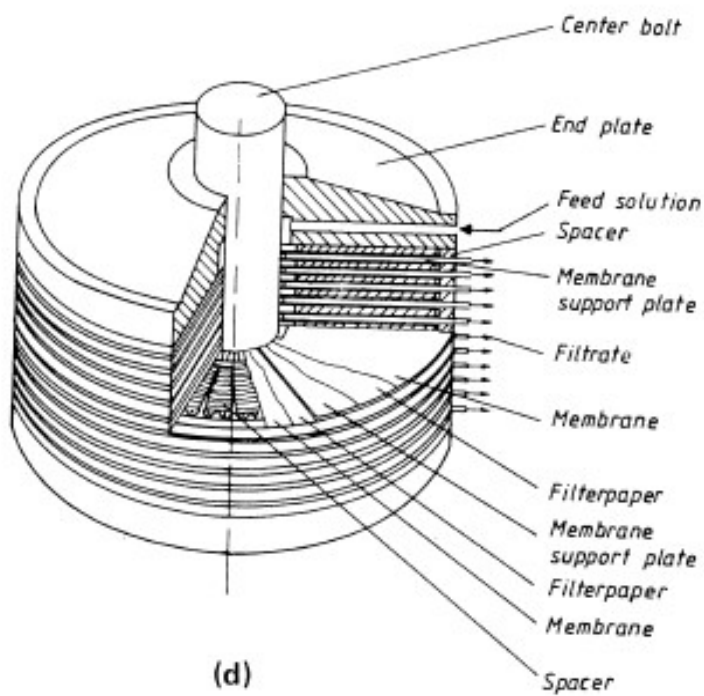
Flow diagram of typical installation

- | | |
|---------------------|-------------------|
| A = Cooling/heating | G = Flow |
| B = Feed | H = Flow |
| C = Pressure | J = Permeate |
| D = Pump | K = Retentate |
| E = Pressure | L = Control valve |
| F = Temperature | |

Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής λειτουργίας συσκευής



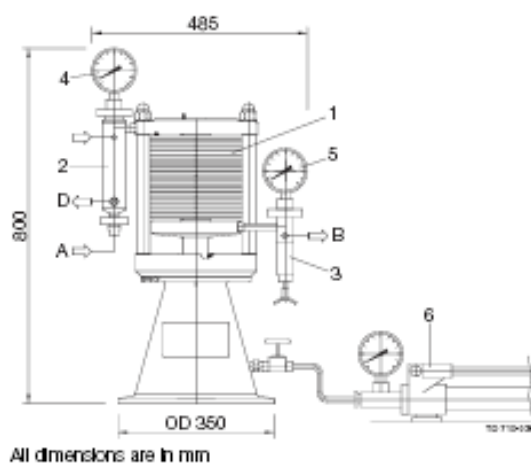
Εικόνα 3.1 : Συσσκευή DSS – Labstack M20 του εργαστηρίου φαινομένων μεταφοράς και θερμοδυναμικής



Εικόνα 3.3 : Τομή συστήματος εφαρμογής μεμβρανών plate 'n frame



Εικόνα 3.2 : Συσκευή DSS Labstack M20



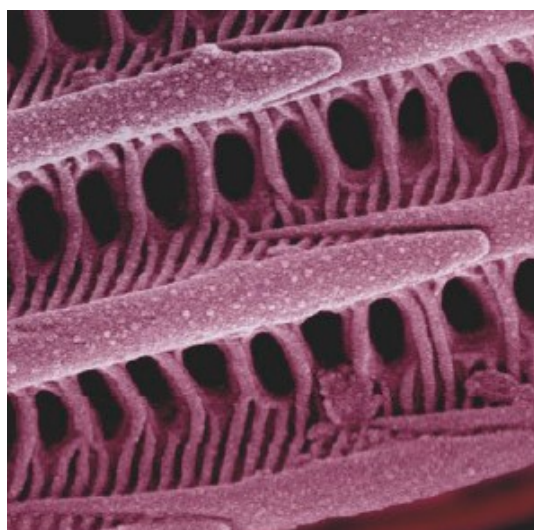
- | Pos. | Description of parts included |
|------|---|
| 1 | Spacer and support plates with permeate outlets and hoses |
| 2 | Heat exchanger |
| 3 | Retentate adjusting valve |
| 4 | Feed pressure gauge |
| 5 | Retentate pressure gauge |
| 6 | Hydraulic tool |
| A | Feed inlet |
| B | Retentate outlet |
| C | Cooling/heating medium inlet/outlet |
| D | Cooling/heating medium outlet/inlet |

3.1.2 Μεμβράνες

Στα πειράματα χρησιμοποιούνται οργανικές, επίπεδες, λεπτές, κυκλικές, ημιπερατές μεμβράνες. Η μεμβράνη NF99, που κυρίως χρησιμοποιούμε, έχει την ίδια χημική σύσταση με την NFt50 που χρησιμοποιήσαμε στα αρχικά πειράματα. Έτσι ερευνούμε τις NF99 και NFt50, σαν σύνθετες, «λεπτού φίλμ» μεμβράνες RO/NF, που αποτελούνται από polyriperezine amide στο «λεπτό φίλμ» ή “skin”, που στηρίζεται μηχανικά σε μικροπορώδες υπόστρωμα από πολυεστέρα (polyester). Σύμφωνα με την εταιρεία προμήθειας Alfa Laval η συγκεκριμένη μεμβράνη παρουσιάζει συγκράτηση (retention) $MgSO_4$, μεγαλύτερο από 99%.

Η πολυτιπερζίνη αποτελείται τόσο από καρβοξυλικές όσο και από αμινικές λειτουργικές ομάδες [Schaep, Vandecasteele 2001].

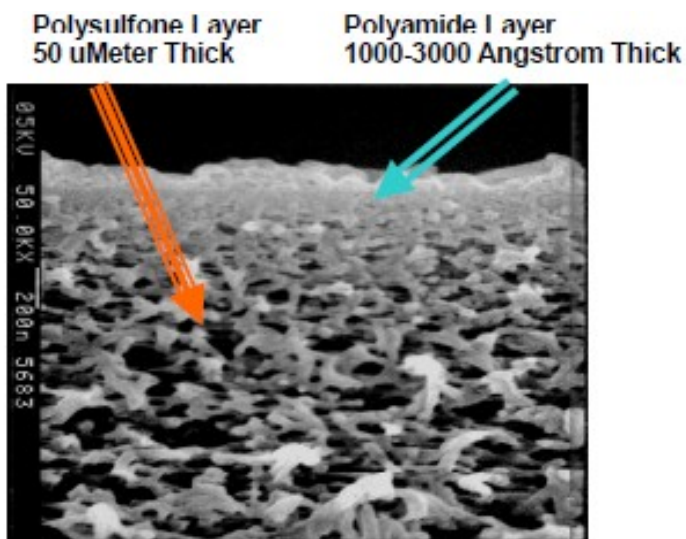
Η μία πλευρά της μεμβράνης είναι πυκνής υφής, αποκαλείται “skin” και αποτελεί το ενεργό τμήμα της μεμβράνης ενώ η άλλη πλευρά είναι σπογγώδους υφής και ενεργεί ως βάση για το “skin” και δίνει αντοχή στη μεμβράνη. Η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης έχει εμβαδόν $0,018 \text{ m}^2$ και επειδή χρησιμοποιούνται ανά ζεύγη το ελάχιστο ενεργό εμβαδόν είναι $0,036 \text{ m}^2$. Το συγκεκριμένο είδος μεμβράνης που χρησιμοποιείται είναι η NF 99 της AlfaLAVAL.



Εικόνα 3.3 Οι πόροι μεμβράνης από φωτογραφία SEM



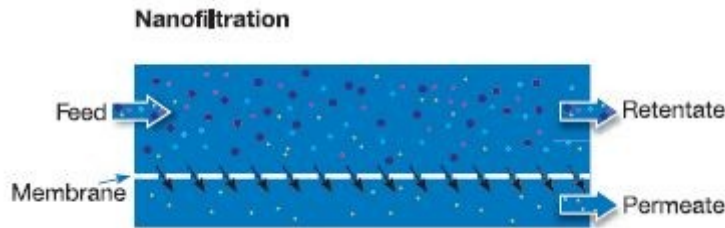
Εικόνα 3.4 : Οι διατάξεις εφαρμογής των μεμβρανών νανοδιήθησης στο εργαστήριο



Εικόνα 3.5: τομή μεμβράνης NF από πολυσουλφόνη και πολυαμίδιο (skin)

Πίνακας 3.2: Όρια λειτουργίας μεμβράνης NF 99

<i>pH</i>	2-10
<i>Πίεση (bar)</i>	1-55
<i>Θερμοκρασία (° C)</i>	0-50



Σχήμα 3.2: Μηχανισμός λειτουργίας μεμβράνης

Παρακάτω παραθέτουμε στοιχεία της χημικής σύστασης και της δομής, τόσο της βάσης ή υποστρώματος, από πολυσουλφόνη, της μεμβράνης, όσο και του «λεπτού φίλμ», από polyriperezine, αυτής. Αυτό είναι σκόπιμο μιας και η σύσταση της μεμβράνης επιρραάζει τη συμπεριφορά της, ως προς το διάλυμα που εφαρμόζεται κάθε φορά:

3.1.2.1 Πολυσουλφόνες (PS)

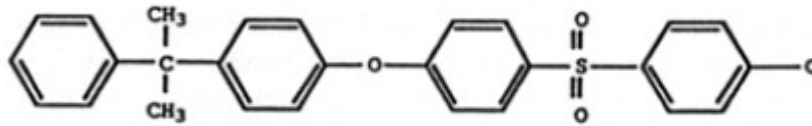
Οι πολυσουλφόνες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στη δομή τους επαναλαμβανόμενων μονάδων διφαινυλο-σουλφονών (diphenylene sulfone). Η ομάδα -SO₂ είναι αρκετά σταθερή και κάθε ένα από τα μόρια του οξυγόνου διαθέτει δύο ζεύγη αδέσμευτων ηλεκτρονίων. Οι επαναλαμβανόμενοι δακτύλιοι φαινυλίου προσδίδουν στο μόριο υψηλό βαθμό ακινησίας, ακαμψίας και αντοχής. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται στην μεμβράνη NF99 σαν υπόστρωμα.

Τέλος, οι ομάδες φαινυλο-σουλφονών (phenyl sulfone) διαθέτουν υψηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα (Εικ. 1.2).

Οι πολυσουλφόνες χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως υλικά των μεμβρανών υπερδιήθησης. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα τους αναφέρονται παρακάτω:24

- Ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή: τυπικά ως ανώτατο όριο θερμοκρασίας θεωρούνται οι
- 75°C, αν και πολλοί κατασκευαστές υποστηρίζουν ότι οι μεμβράνες πολυσουλφόνης μπορούν να χρησιμοποιούν σε θερμοκρασίες μέχρι 125 C.
- Ευρεία περιοχή του pH: οι PS μεμβράνες μπορούν να βρίσκονται συνεχώς εντεθειμένες σε pH 1-13

- Αρκετά καλή αντοχή στο χλώριο
- Εύκολη κατασκευή
- Καλή χημική αντοχή στους αλειφατικούς και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, στις αλκοόλες και στα οξέα



Εικόνα 1.2: Δομή πολυσουλφόνης

Σχήμα 3.3 :Δομή πολυσουλφόνης

Μειονεκτήματα των πολυσουλφονών θεωρούνται τα χαμηλά όρια πίεσης και η υδροφοβικότητα, που δημιουργεί την τάση για αλληλεπίδραση με άλλες ουσίες [Cheryan 1998b, Merry 1996].



Εικόνα 3.6 : Η πειραματική διάταξη πειραμάτων – εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς

3.2 Περιγραφή μεθόδων

3.2.1 Πείραμα I: εφαρμογή μεμβρανών NF σε υφάλμυρα νερά πεδίου

Τα σετ πειραμάτων πραγματοποιούνται με τις μεμβράνες **Nft-50 και NF99**. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων πραγματοποιούνται τα παρακάτω πειράματα:

- το πείραμα 1 με εφαρμοζόμενο διάλυμα το νερό βρύσης
- το πείραμα 2 με εφαρμοζόμενο διάλυμα το δείγμα B1 (μεσαίας σκληρότητας)
- το πείραμα 3 με εφαρμοζόμενο διάλυμα το δείγμα B2 (υψηλής σκληρότητας).

Κάθε πείραμα επαναλαμβάνεται και με τη μεμβράνη NF99, με την οποία έχει η Nft-50 την ίδια σύσταση.

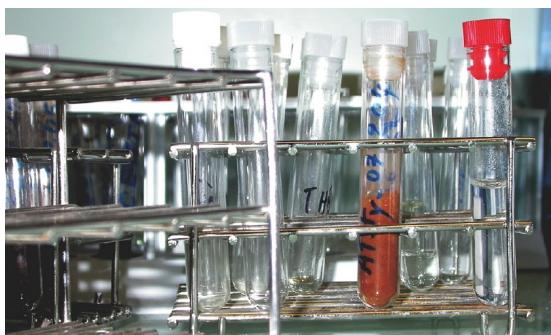
Προκειμένου να εξαχθούν τα αναγκαία συμπεράσματα τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιούνται σε τρεις φάσεις. Αρχικά εφαρμόζουμε απιονισμένο νερό από τη μεμβράνη και ανεβάζουμε διαδοχικά τη τιμή της διαμεμβρανικής πίεσης (transmembrane pressure) προκειμένου να εξάγουμε το διάγραμμα ροής (flux) – πίεσης. Το διάγραμμα αυτό είναι χαρακτηριστικό της μεμβράνης και προσδιορίζει το λεγόμενο status της μεμβράνης. Το διάγραμμα αυτό είναι δυνατόν να σημειώνει και διαφορές ακόμα και σε μεμβράνες του ίδιου τύπου, στο ίδιο εφαρμοζόμενο διάλυμα. Αυτό διότι οι μεμβράνες είναι διατάξεις εξαιρετικά ευαίσθητες, διότι κάθε διάταξη (module) καταρτίζεται διαφορετικά από πείραμα σε πείραμα αλλά και διότι εισέρχονται παράγοντες όπως η θερμοκρασία στην κατάρτιση του status της μεμβράνης

Στη συνέχεια εφαρμόζουμε στις μεμβράνες το διάλυμα (B1, B2 ή νερό βρύσης). Εδώ εξάγουμε και πάλι διάγραμμα ροής- πίεσης και το συγκρίνουμε με το πρώτο διάγραμμα. Επίσης στο σημείο αυτό μετράμε την αγωγιμότητα και την σκληρότητα και εξάγουμε τους την αντίστοιχη συγκράτηση της μεμβράνης με βάση και τα δύο παραπάνω μεγέθη. Έχουμε προηγουμένως πραγματοποιήσει φίλτρανση υπό κενό με κατάλληλο φίλτρο, των διαλυμάτων B1 και B2 προκειμένου να καθαριστούν από αδιάλυτα στερεά. Επίσης έχουμε

προσδιορίσει την αρχική αγωγιμότητα και σκληρότητα των διαλυμάτων B1 και B2.

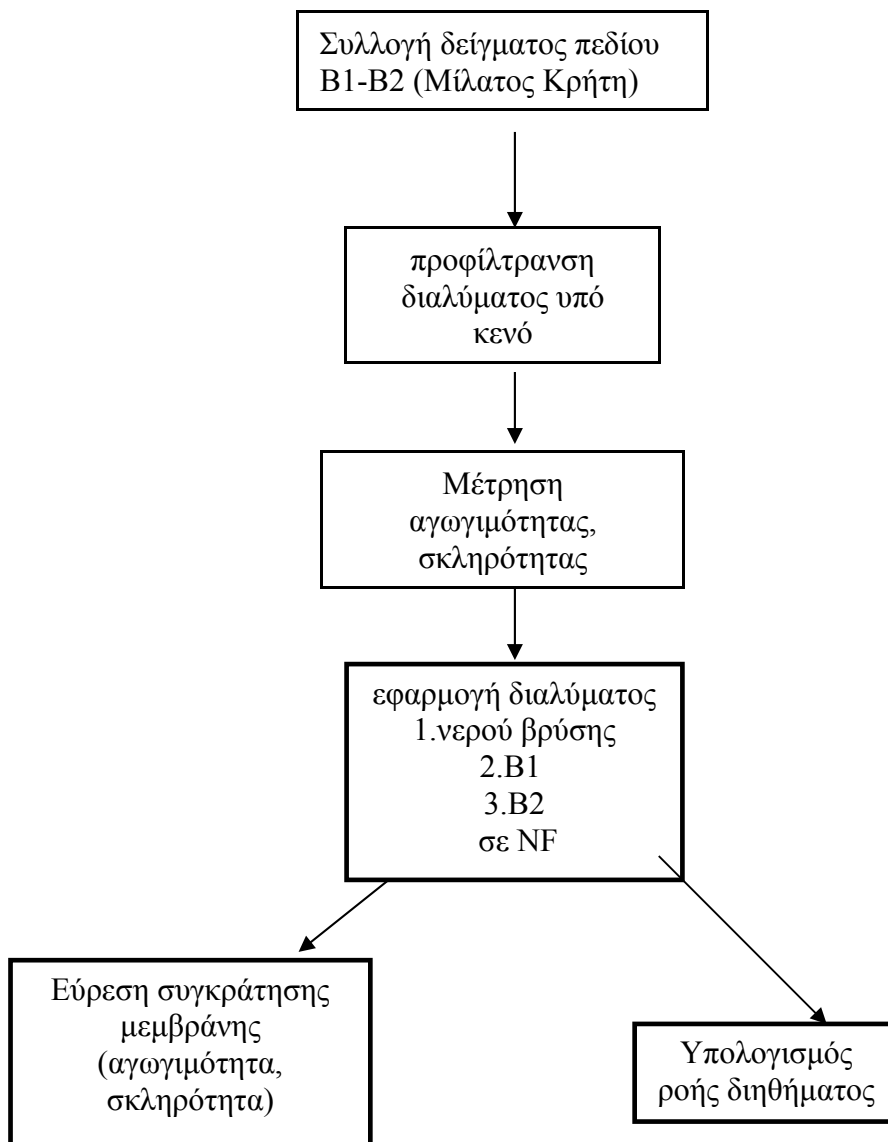
Τέλος εφαρμόζουμε στις μεμβράνες και πάλι απιονισμένο νερό προκειμένου να εξάγουμε συμπεράσματα για την τελική κατάσταση της μεμβράνης. Εδώ πάλι καταρτίζουμε διάγραμμα ροής- πίεσης (transmembrane pressure) και συγκρίνουμε με τα προηγούμενα διαγράμματα.

Πριν από κάθε πείραμα ακολουθούμε μια διαδικασία με συμπίεση (compaction) της μεμβράνης για περίπου 30 min στα 20 bar με εφαρμογή απιονισμένου νερού. Σε κάθε τιμή πίεσης, σε όλα τα πειράματα πραγματοποιούνταν 4 μετρήσεις της ροής με ογκομετρική φιάλη των 10 ml, από όπου εξάγαμε το μέσο όρο. Η θερμοκρασία διαλύματος στα πειραμάτων διατηρείται σχεδόν σταθερή με τη χρήση κατάλληλου υδατόλουτρου στο οποίο είναι τοποθετημένη η δεξαμενή τροφοδοσίας των πειραμάτων (feed tank).



Εικόνα 3.7

Διάγραμμα ροής πειραμάτων εφαρμογής NF σε υφάλμυρα νερά πεδίου



3.2.2 Πείραμα II: εφαρμογή μεμβρανών NF σε προσομοιωμένα διαλύματα αλάτων

Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης κατιόντων αλάτων και του pH στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης

Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα ιόντων μικρών συγκεντρώσεων αλάτων (KCl, CaCl₂, KNO₃, K₃PO₄). Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι επιλεγμένες ώστε να ελαχιστοποιείται η επίδραση της πόλωσης συγκέντρωσης στην μεμβράνη, ώστε κάθε φορά να αποτιμούμε κατά το δυνατόν καλύτερα την επίδραση των αλάτων ως προς τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα. Οι συγκεντρώσεις των αλάτων στα διαλύματα που εφαρμόζονται είναι είναι: **1mM, 10mM, 50mM και 100mM**.

Επίσης, γίνεται διάλυση ποσότητας 1g/l γλυκόζης, δηλαδή ενός ουδέτερου μορίου με μεγάλο μοριακό βάρος για να παρατηρηθεί η συγκράτηση του στη μεμβράνη νανοδιήθησης σε σύγκριση με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις και pH των αλάτων. Η γλυκόζη δεν αναμένεται να αναπτύξει σημαντική ηλεκτροχημική δράση κατά τη διάρκεια της νανοδιήθησης και είναι ένας καλός τρόπος σύγκρισης της έντασης των συγκεκριμένων φαινομένων στο σύστημα μεμβράνη – φορτισμένο ανιόν ή κατιόν. Για να γίνει η άμεση σύγκριση μετρούνται οι ολικοί άνθρακες μέσω της φωτομέτρησης, με τη μέθοδο που αναλύεται παραπάνω, πριν και μετά τη νανοδιήθηση, τόσο σε υδατικό διάλυμα γλυκόζης όσο και στο συνδυασμό γλυκόζης και άλατος. Με αυτό τον τρόπο ελέγχεται η επίδραση της γλυκόζης στη νανοδιήθηση και στο ποσοστό συγκράτησης στη μεμβράνη

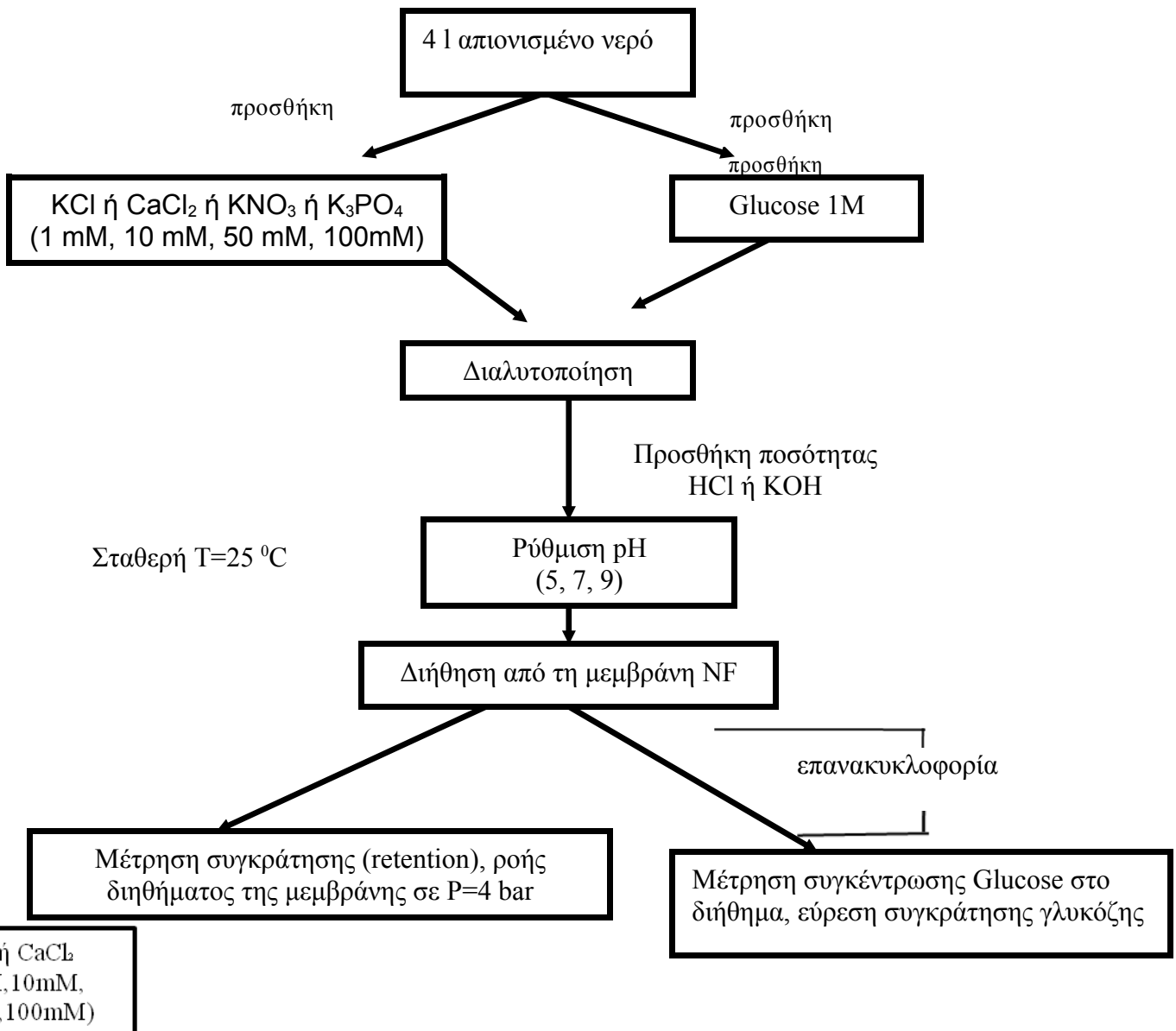
Στη συνέχεια, για να μελετηθεί η επίδραση του pH στη συγκράτηση της μεμβράνης γίνεται προσθήκη ποσοτήτων HCl και KOH στα διαλύματα των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων με σκοπό τη ρύθμιση του σε όξινο, ουδέτερο και βασικό. Τα pH που έχουν επιλεγεί για να γίνει η σύγκριση είναι: **5, 7 και 9**. Επιλέγονται τρεις τιμές με τις οποίες γίνεται εφικτή η μελέτη κάθε είδους επίδρασης, δηλαδή ένα διάλυμα με όξινο pH, ένα με ουδέτερο και ένα με βασικό.

Για τη σταθεροποίηση και τον έλεγχο καλής λειτουργίας της μεμβράνης πριν και μετά από κάθε πείραμα γίνεται χρήση απιονισμένου νερού για 20 τουλάχιστον λεπτά σε διάφορες πιέσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις, γίνεται διάλυση των αλάτων των μονοσθενών ή των δισθενών κατιόντων και της γλυκόζης σε **4 λίτρα** απιονισμένου νερού και ακολουθεί η διαδικασία της νανοδιήθησης. Ακόμη, δημιουργείται και ένα διάλυμα που περιέχει μόνο γλυκόζη σε απιονισμένο νερό για να μετρηθεί η συγκράτηση και να γίνει η σύγκριση με τα υπόλοιπα διαλύματα που περιέχουν τα άλατα

Επίσης, γίνεται μέτρηση της αρχικής αγωγιμότητας των διαλυμάτων, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μετά το πέρας της νανοδιήθησης. Η θερμοκρασία στα πειράματα είναι **25 °C**. Για να επιτευχθεί η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας, χρησιμοποιούμε υδατόλουτρο. Μετά τη διαδικασία της νανοδιήθησης, μετράται η τελική αγωγιμότητα και μέσω της εξίσωσης 1 υπολογίζεται το ποσοστό της συγκράτησης με τη μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω. Η κύριες δρώσες δυνάμεις σε αυτή τη μέθοδο είναι η πίεση και το ηλεκτροχημικό δυναμικό.

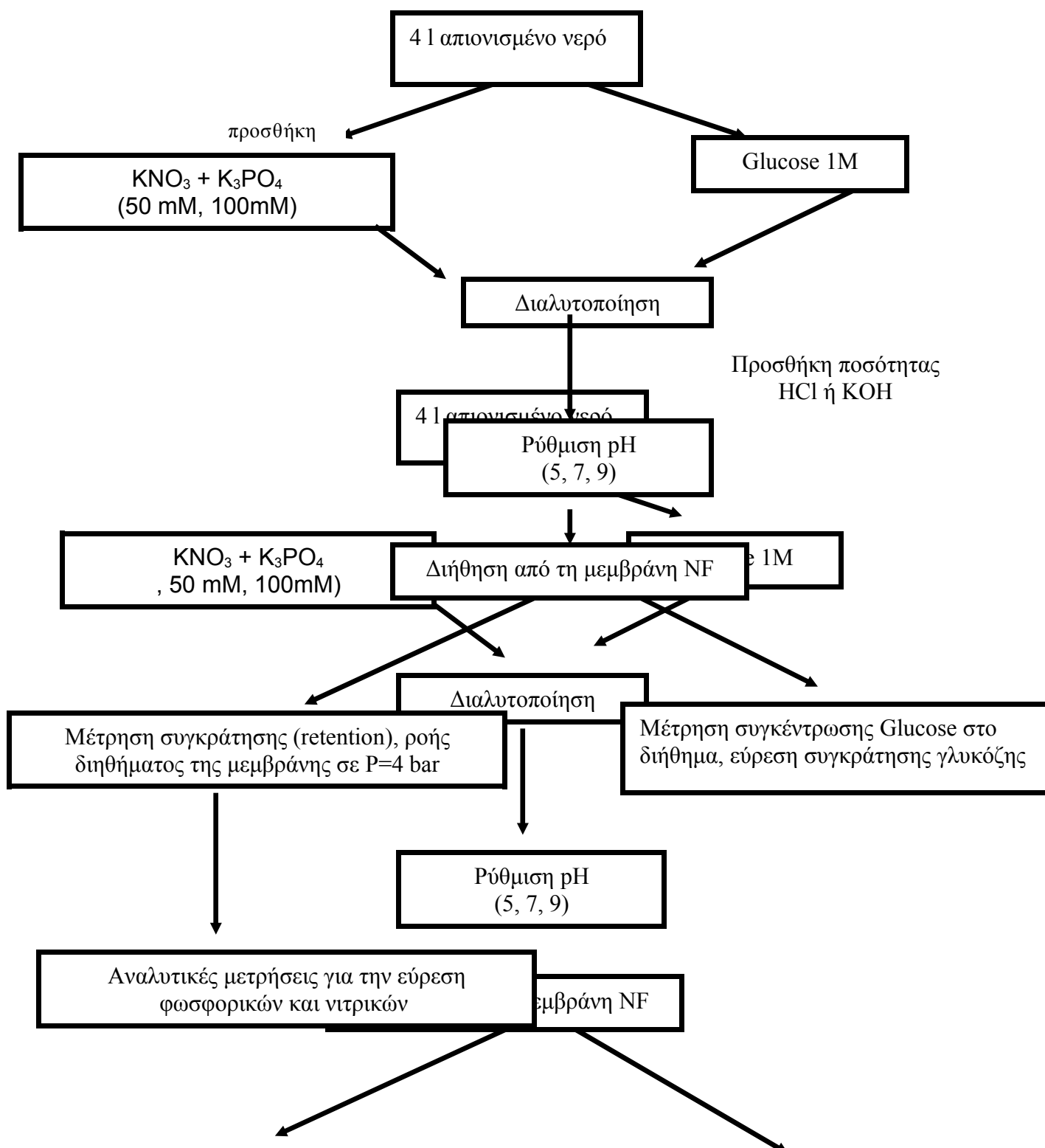
Τέλος, λαμβάνεται μια ποσότητα από το κάθε διάλυμα για τη διαδικασία της φωτομέτρησης μέσω της μεθόδου των ολικών υδρογονανθράκων για να μετρηθεί η συγκράτηση της γλυκόζης. Σε αυτή την περίπτωση γίνεται χρήση μιας πρότυπης καμπύλης για να γίνει η αναγωγή των απορροφήσεων που μετρούνται σε συγκεντρώσεις γλυκόζης.

**Διάγραμμα ροής πειραμάτων εφαρμογής NF σε διαλύματα γλυκόζης –
ιόντων (KCl, CaCl₂, KNO₃, K₃PO₄)**



3.2.3 Πείραμα III: εφαρμογή μεμβρανών NF σε προσομοιωμένα διαλύματα αλάτων – multi ions mixtures

Διάγραμμα ροής πειραμάτων εφαρμογής NF σε διαλύματα αλάτων -multi ion mixtures ($KNO_3 + K_3PO_4$) και γλυκόζης



4 Πειραματικά αποτελέσματα

4.1 Πειραματικό μέρος I- Εισαγωγή

Οι παρακάτω μετρήσεις οδηγούν στην εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς τα εξής:

- την εξέταση του ενδεχομένου του fouling της μεμβράνης
- τη δυνατότητα της μεμβράνης να παράγει ικανή ποσότητα διηθήματος (η ποσότητα αυτή προσδιορίζεται από την μετρούμενη ποσότητα ροής)
- τη δυνατότητα της μεμβράνης να παράγει κατάλληλης ποιότητας διηθήματος (η ποιότητα αυτή σχετίζεται με τη συγκράτηση-Retention της μεμβράνης)

Συνολικά, μπορούμε να αποκομίσουμε ένα πρώτο συμπέρασμα για την εφαρμογή της Νανοδιήθησης σε υφάλμυρα νερά πεδίου. Η μελέτη μπορεί να συνεχιστεί στη συνέχεια με κλιμάκωση προς τα πάνω (scale-up) στα μεγέθη μιας εγκατάστασης επεξεργασίας νερού σε πραγματικά μεγέθη..

4.1.1 Πείραμα 1.α

Στο πρώτο σετ πειραμάτων, το δείγμα ήταν νερό και η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Nft-50.

Αποτελέσματα Πειραμάτων

Αγωγιμότητα Πριν	285μS	T=21.3C°
Αγωγιμότητα Μετά	74,8μS	T=21C°

Σκληρότητα Πριν 13d°
Σκληρότητα Μετά 3d°

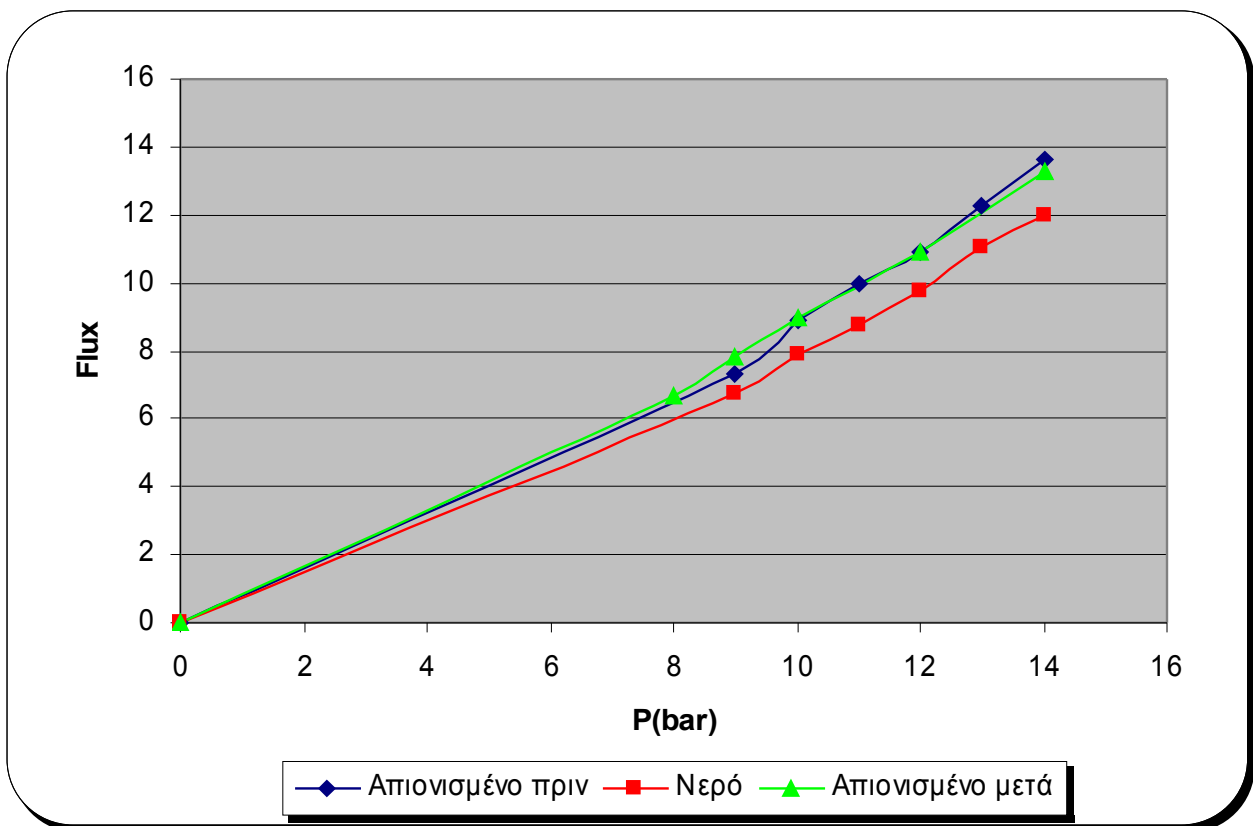
Πίνακας 4.1

$$R_{\text{αγωγιμότητας}} = 1 - 74,8/285 \rightarrow R_{\text{αγωγιμότητας}} = 0,737$$

$$R_{\text{σκληρότητας}} = 1 - 3/13 \rightarrow R_{\text{σκληρότητας}} = 0.769$$

Standard deviation ($R_{\text{αγωγιμότητας}}$) = 0,7 %

Standard deviation ($R_{\text{σκληρότητας}}$) = 2,1 %



Διάγραμμα 4.1

Συμπεράσματα:

Παράμετροι χαρακτηρισμού νερού:

Η σκληρότητα του νερού, όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα (table 7.3) ελαττώθηκε από 13 γερμανικούς βαθμούς σε 3 d°. Αντίστοιχα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε σε 74.8 μS από 285 μS που είχε μετρηθεί πριν τον διαχωρισμό. Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνουμε πως η μεμβράνη Nft-50 έχει την δυνατότητα να κατακρατάει έναν σημαντικό αριθμό δισθενών ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου (Ca^{+2} , Mg^{+2}), μιας και συγκράτηση R, με βάση υπολογισμού τη σκληρότητα είναι 76,9%. Την ίδια στιγμή βλέπουμε ότι και η απόδοση της μεμβράνης R, με βάση υπολογισμού την αγωγιμότητα είναι της τάξης του 73,7%. Το συμπέρασμα αυτό, της αποτελεσματικής αντιμετώπισης και άλλων, πέραν των «σκληρών» ιόντων είναι σημαντικό. Μελετάται αναλυτικότερα στα μέρη II και III της παρούσας εργασίας.

Φαινόμενα Πόλωσης Συγκέντρωσης και Στομώματος (fouling)

Στο διάγραμμα 4.1 η καμπύλη του απιονισμένου νερού “πριν” και η καμπύλη του απιονισμένου νερού μετά’ ταυτίζονται. Αλλά, η καμπύλη του δείγματος (νερό) έχει μικρότερη κλίση. Δηλαδή σε αυτήν την περίπτωση, εμφανίζεται το φαινόμενο πόλωσης, κατά το οποίο, μόρια του νερού επικάθονται στο πάνω τμήμα της μεμβράνης (Βλέπε Concentration-Polarization Κεφ.2). Το γεγονός αυτό είναι απόλυτα δικαιολογημένο αν αναλογιστούμε ότι το νερό βρύσης έχει μεγαλύτερα μόρια και μόρια με φορτίο, τα οποία συμβάλουν στο φαινόμενο της πόλωσης. Την ίδια στιγμή το απιονισμένο νερό δεν έχει (έχει ελάχιστα) τέτοια μόρια.

Παρόλα αυτά η γωνία μεταξύ των καμπύλων δεν διαφέρει κατά πολύ, πράγμα που σημαίνει πως η μεμβράνη NF μπορεί να χρησιμοποιηθεί πετυχαίνοντας υψηλές ροές (αντίστοιχες της διήθησης απιονισμένου), παράμετρος πολύ σπουδαία, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, στην εξυγίανση υφάλμυρων νερών.

4.1.2 Πείραμα 1.β

Το δεύτερο σετ πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την μεμβράνη NF99 και το Δείγμα1 (νερό βρύσης). Μετρήθηκε η ροή(flux) του διηθήματος, με σκοπό να μελετηθεί η σχέση ροής και πίεσης λειτουργίας. Σε κάθε τιμή πίεσης γινόντουσαν 4 μετρήσεις της ροής σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml.

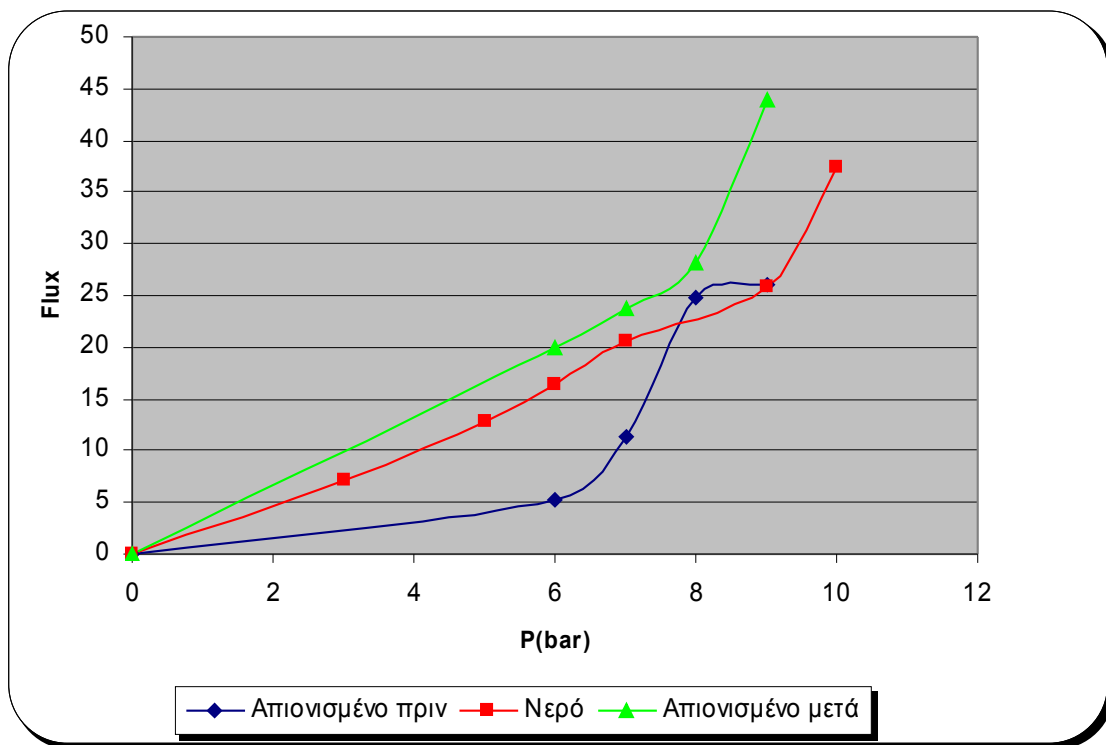
Μετά από το πείραμα, υπολογίστηκε η μέση ροή ανά πίεση. Τα τελικά αποτελέσματα έχουν μονάδες ροής $L/(m^2/24h)$ και πίεσης bar .

Αγωγιμότητα Πριν	239μS	T=18,2C°
Αγωγιμότητα Μετά	60,4μS	T=25,6C°
Σκληρότητα Πριν	10d°	
Σκληρότητα Μετά	2d°	

Πίνακας 4.2

$$R_{\text{αγωγιμότητας}} = 1 - 60,4/239 \rightarrow R_{\text{αγωγιμότητας}} = 0,747$$

$$R_{\text{σκληρότητας}} = 1 - 2/10 \rightarrow R_{\text{σκληρότητας}} = 0,8$$



Διάγραμμα 4.2

Συμπεράσματα:

Στο δεύτερο σετ πειραμάτων, το δείγμα ήταν ξανά νερό αλλά η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτήν τη φορά τύπου Nf-99

Παράμετροι χαρακτηρισμού νερού:

Το δείγμα δεν είχε υψηλή αρχική σκληρότητα (10 d°) και μετά τον διαχωρισμό η σκληρότητα μετρήθηκε μόλις σε 2 d°. Αντίστοιχα η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε από 239 μS σε 60.4 μS. (table 7.15)

Φαινόμενα Πόλωσης Συγκέντρωσης και Στομώματος (fouling)

4.1.3 Πείραμα 2.α

Το δεύτερο σετ πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την μεμβράνη Nft-50 και το Δείγμα2 (B1). Μετρήθηκε η ροή(flux) του διηθήματος, με σκοπό να μελετηθεί η σχέση ροής και πίεσης λειτουργίας. Σε κάθε τιμή πίεσης γινόντουσαν 4 μετρήσεις της ροής σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml.

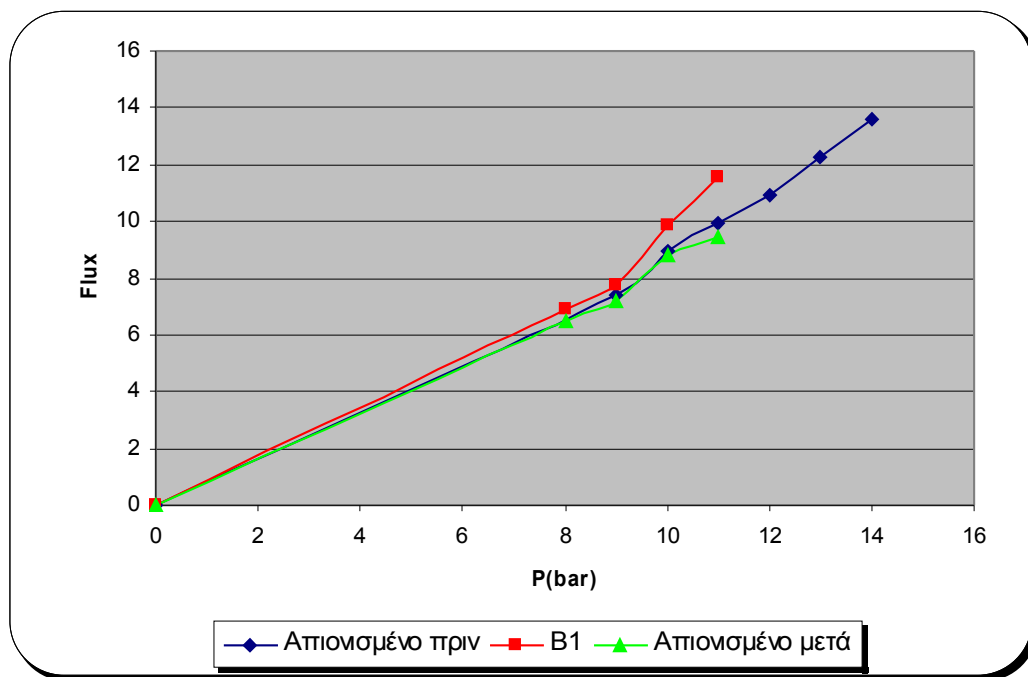
Μετά από το πείραμα, υπολογίστηκε η μέση ροή ανά πίεση. Τα τελικά αποτελέσματα έχουν μονάδες ροής $L/(m^2/24h)$ και πίεσης *bar*.

Αγωγιμότητα Πριν	1215 μ S	T=14.3C°
Αγωγιμότητα Μετά	515 μ S	T=24.4C°
Σκληρότητα Πριν	45d°	Αρ. 1/10
Σκληρότητα Μετά	13d°	Αρ. 1/2

Πίνακας 4.3

$$R_{\text{αγωγιμότητας}} = 1 - \frac{515}{1215} \rightarrow R_{\text{αγωγιμότητας}} = 0,424$$

$$R_{\text{σκληρότητας}} = 1 - \frac{13}{45} \rightarrow R_{\text{σκληρότητας}} = 0,711$$



Διάγραμμα 4.3

Συμπεράσματα:

Στο δεύτερο σετ πειραμάτων, το δείγμα ήταν μεγαλύτερης σκληρότητας και η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν πάλι η Nft-50. Σε αυτή την περίπτωση θέλαμε να μελετήσουμε, αν η μεμβράνη μπορεί να διαχωρίσει επαρκώς 'σκληρά' νερά τα οποία προέρχονται από υφάλμυρες πηγές.

Παράμετροι χαρακτηρισμού νερού:

Η σκληρότητα του νερού, μετρήθηκε αυτήν τη φορά 45 d ° όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα (πίνακας 4.3) και μετά τον διαχωρισμό μειώθηκε στους 13 γερμανικούς βαθμούς. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα από 1215 μS ελαττώθηκε στα 515 μS . Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να χαρακτηριστούν πολύ ικανοποιητικά και ενθαρρυντικά για την μελλοντική χρήση των μεμβράνων νανοδιήθησης σε μεγάλες βιομηχανίες αποσκλήρυνσης ή αφαλάτωσης νερού. Η συγκράτηση της μεμβράνης είναι της τάξης του 42,4 % όταν υπολογίζεται με βάση την αγωγιμότητα και 71,1%, όταν υπολογίζεται με βάση την σκληρότητα.

Η ροή του διηθήματος και στην περίπτωση της μεμβράνης Nft-50 με εφαρμογή του «σκληρού» νερού B1, είναι σε πολύ καλά επίπεδα, καθώς όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.3, η κλίση του B1 είναι σχεδόν ίδια με αυτή του απιονισμένου νερού στην πρώτη εφαρμογή (απιονισμένο νερό πριν)

Φαινόμενα Πόλωσης Συγκέντρωσης και Στομώματος (fouling)

Και σε αυτήν την περίπτωση, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.8 (figure 7.8) η καμπύλη του 'απιονισμένου νερού πριν' και η καμπύλη του 'απιονισμένου νερού μετά' ταυτίζονται. Αλλά, η καμπύλη του δείγματος (νερό) έχει μεγαλύτερη κλίση. Δηλαδή και σε αυτήν την περίπτωση, παρουσιάζεται το φαινόμενο πόλωσης, Παρόλα αυτά και εδώ η γωνία μεταξύ των τριών καμπύλων δεν διαφέρει κατά πολύ, πράγμα που σημαίνει πως.....

4.1.4 Πείραμα 2.β

Το δεύτερο σετ πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την μεμβράνη NF99 και το Δείγμα2 (B1). Μετρήθηκε η ροή(flux) του διηθήματος, με σκοπό να μελετηθεί η σχέση ροής και πίεσης λειτουργίας. Σε κάθε τιμή πίεσης γινόντουσαν 4 μετρήσεις της ροής σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml.

Μετά από το πείραμα, υπολογίστηκε η μέση ροή ανά πίεση. Τα τελικά αποτελέσματα έχουν μονάδες ροής $L/(m^2/24h)$ και πίεσης *bar*.

Αγωγιμότητα Πριν	1184μS	T=11C°
Αγωγιμότητα Μετά	390μS	T=23,5C°
Σκληρότητα Πριν	45d°	Αρ. 1/10
Σκληρότητα Μετά	10d°	Αρ. 1/2

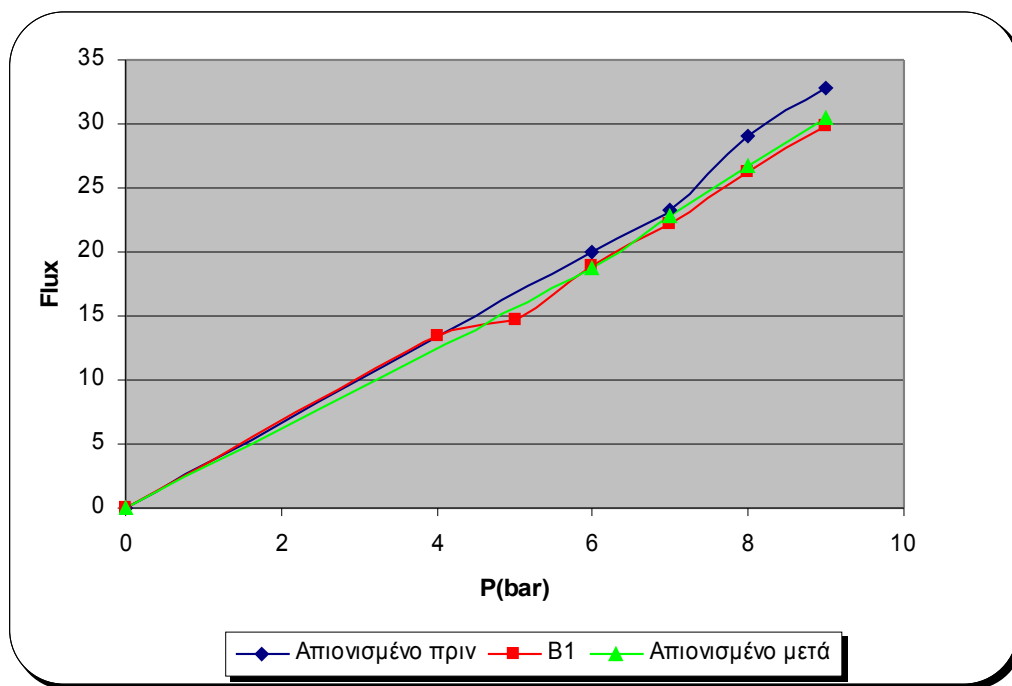
Πίνακας 4.4

$$R_{\text{αγωγιμότητας}} = 1 - 390/1184 \rightarrow R_{\text{αγωγιμότητας}} = 0,671$$

$$R_{\text{σκληρότητας}} = 1 - 10/45 \rightarrow R_{\text{σκληρότητας}} = 0,778$$

$$\text{Standard deviation } (R_{\text{αγωγιμότητας}}) = 17,5 \%$$

$$\text{Standard deviation } (R_{\text{σκληρότητας}}) = 4,7 \%$$



Δίγραμμα 4.4

Συμπεράσματα:

Στο πέμπτο σετ πειραμάτων, το δείγμα ήταν το B1 (μέτριας σκληρότητας) αλλά αυτή την φορά η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η NF99. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει οι μεμβράνες NFt50 και NF99, έχουν την ίδια σύσταση και τα πειράματα είναι με αυτή την έννοια επαναληπτικά.

Παράμετροι χαρακτηρισμού νερού:

Η μείωση της σκληρότητας αυτή την φορά ήταν από 45 d° σε 10 d° και η ηλεκτρική αγωγιμότητα από 1184 μS σε 390 μS. (πίνακας 4.5). Το γεγονός αυτό αντιστοιχεί σε συγκράτηση της μεμβράνης 67,1% με βάση υπολογισμού την αγωγιμότητα και 77,8% με βάση υπολογισμού την σκληρότητα.

Η ροή διηθήματος είναι και στο πείραμα αυτό υψηλή (διάγραμμα 4.4) και η καμπύλη B1, έχει μια ελαφρά κλίση σε σχέση με την καμπύλη «απιονισμένο νερό πριν». Η κλίση δικαιολογείται από το γεγονός του μεγέθους και του φορτίου του διαλύματος B1, που δυσκολεύουν τη διέλευση από τους πόρους της μεμβράνης και προκαλούν την απόφραξη της συγκέντρωσης. Παρόλα αυτά βλέπουμε ότι το φαινόμενο μικρότερης κλίσης (δηλαδή και μικρότερης ροής),

παρατηρείται στην ίδια κλίμακα και στην καμπύλη «απιονισμένο νερό μετά». Μια εξήγηση του φαινομένου έχει να κάνει με τις θερμοκρασιακές διαφορές και συγκεκριμένα εάν έχουμε μειωμένη θερμοκρασία έχουμε και λιγότερη ροή. Το γεγονός όμως της χρήσης του υδατόλουτρου αποσοβεί μεγάλη επίδραση της θερμοκρασίας στις διαφοροποιήσεις της ροής, χωρίς όμως να τις εξαλείφει. Μια άλλη εξήγηση (Nilsson et all) είναι ότι η επίδραση ιόντων όπως αυτά του KCl, έχει σαν συνέπεια τη διόγκωση των πόρων, καθώς τα ιόντα αντίθετου φορτίου που προσροφώνται στους πόρους της μεμβράνης, προκαλούν λόγω ηλεκτρικών φαινομένων τη διόγκωσή τους.

Φαινόμενα Πόλωσης Συγκέντρωσης και Στομώματος (fouling)

Και σε αυτήν την περίπτωση, εμφανίζεται, φαινόμενο πόλωσης. Πρέπει να αναφερθεί όμως πως η ροή δεν μειώνεται κατά σημαντικό βαθμό. Επίσης, είναι θετικό το ότι δεν εμφανίζεται το φαινόμενο fouling, το οποίο μειώνει την ροή σε μεγάλα ποσοστά και η αντιμετώπισή του είναι σαφώς πιο δύσκολη από αυτήν του φαινομένου πόλωσης συγκέντρωσης. (figure 7.20)

4.1.5 Πείραμα 3.α

Το τρίτο σετ πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την μεμβράνη Nft-50 και το Δείγμα3 (B2). Μετρήθηκε η ροή(flux) του διηθήματος, με σκοπό να μελετηθεί η σχέση ροής και πίεσης λειτουργίας. Σε κάθε τιμή πίεσης γινόντουσαν 4 μετρήσεις της ροής σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml.

Μετά από το πείραμα, υπολογίστηκε η μέση ροή ανά πίεση. Τα τελικά αποτελέσματα έχουν μονάδες ροής $L/(m^2/24h)$ και πίεσης *bar*.

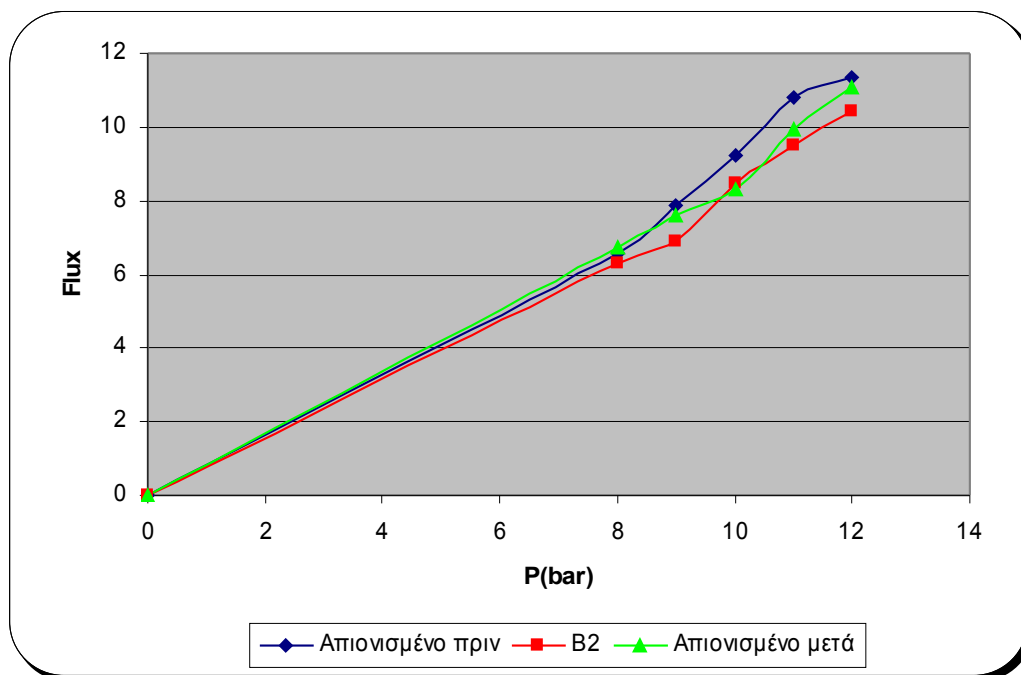
Αγωγιμότητα Πριν	6008μS	T=21,7C°
Αγωγιμότητα Μετά	3017μS	T=25C°
Σκληρότητα Πριν	75d°	Αρ. 1/10
Σκληρότητα Μετά	25d°	Αρ. 1/5

Πίνακας 4.5

$$R_{\text{αγωγιμότητας}} = 1 - \frac{3017}{6008} \rightarrow R_{\text{αγωγιμότητας}} = 0,498$$

$$R_{\text{σκληρότητας}}=1- 25/75$$

$$\rightarrow R_{\text{σκληρότητας}}= 0,667$$



Διάγραμμα 4.5

Συμπεράσματα:

Στο τρίτο σετ πειραμάτων, το δείγμα ήταν ακόμα μεγαλύτερης σκληρότητας και η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν πάλι η Nft-50.

Παράμετροι χαρακτηρισμού νερού:

Η μείωση της σκληρότητας αυτή την φορά ήταν από 75 d° σε 25 d° και η ηλεκτρική αγωγιμότητα από 6008 μS σε 3017 μS. Παρόλα που τα παραπάνω αποτελέσματα είναι πολύ καλά, για να είναι η δυνατή η χρήση του νερού αυτού, θα πρέπει να γίνει καλύτερος διαχωρισμός, σε κάποιο σύστημα με περισσότερες μεμβράνες. (table 7.11)

Φαινόμενα Πόλωσης Συγκέντρωσης και Στομώματος (fouling)

Η καμπύλη του 'απιονισμένου νερού μετά' παρουσιάζει κάποια απόκλιση σε σχέση με αυτήν του 'απιονισμένου νερού πριν'. Πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν κάποιες επικαθίσεις στους πόρους της μεμβράνης και επιβεβαιώνουν το φαινόμενο fouling. Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται από τους πίνακες (table 7.9 και table 7.12) η ροή (flux) δεν έχει μειωθεί κατά πολύ. (figure 7.12)

4.1.6 Πείραμα 3.β

Το έκτο και τελευταίο σετ πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την μεμβράνη NF99 και το Δείγμα3 (B2). Μετρήθηκε η ροή(flux) του διηθήματος, με σκοπό να μελετηθεί η σχέση ροής και πίεσης λειτουργίας. Σε κάθε τιμή πίεσης γινόντουσαν 4 μετρήσεις της ροής σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml.

Μετά από το πείραμα, υπολογίστηκε η μέση ροή ανά πίεση. Τα τελικά αποτελέσματα έχουν μονάδες ροής $L/(m^2/24h)$ και πίεσης *bar*.

Αγωγιμότητα Πριν	5100 μ S	T=18,6C°
Αγωγιμότητα Μετά	2740 μ S	T=24,3C°
Σκληρότητα Πριν	75d°	Αρ. 1/10
Σκληρότητα Μετά	18d°	Αρ. 1/2

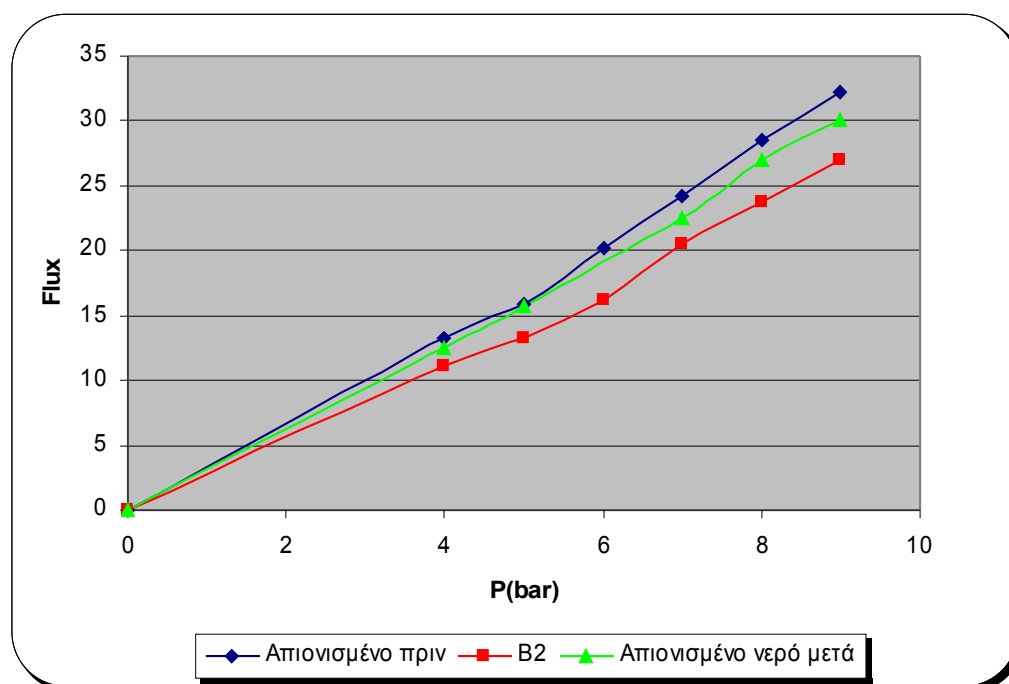
Πίνακας 4.6

$$R_{\text{αγωγιμότητας}} = 1 - \frac{2740}{5100} \rightarrow R_{\text{αγωγιμότητας}} = 0,463$$

$$R_{\text{σκληρότητας}} = 1 - \frac{18}{75} \rightarrow R_{\text{σκληρότητας}} = 0,76$$

Standard deviation ($R_{\text{αγωγιμότητας}}$) = 0,0247 ή 2,47%

Standard deviation ($R_{\text{σκληρότητας}}$) = 0,0657 ή 6,57%



Δίαγραμμα 4.6

Συμπεράσματα:

Στο τελευταίο σετ πειραμάτων, το δείγμα ήταν και το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στο τρίτο σετ πειραμάτων και η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η NF99. Και αυτή την φορά ο σκοπός ήταν να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο μεμβρανών (NF99 και Nft 50).

Παράμετροι χαρακτηρισμού νερού:

Η σκληρότητα του νερού, μετρήθηκε αυτήν τη φορά 75 d ° όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα (table 7.23) και μετά τον διαχωρισμό μειώθηκε στους 18 γερμανικούς βαθμούς. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα από 5100 μS ελαττώθηκε στα 2740 μS

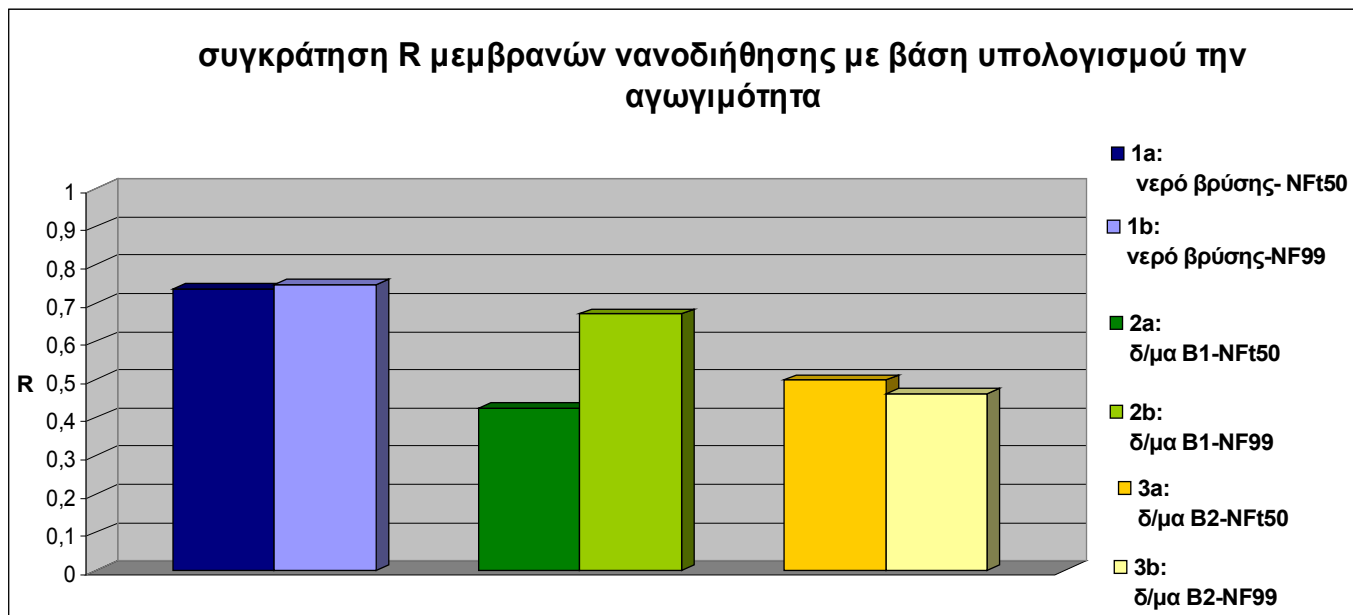
Η ροή.....

Φαινόμενα Πόλωσης Συγκέντρωσης και Στομώματος (fouling)

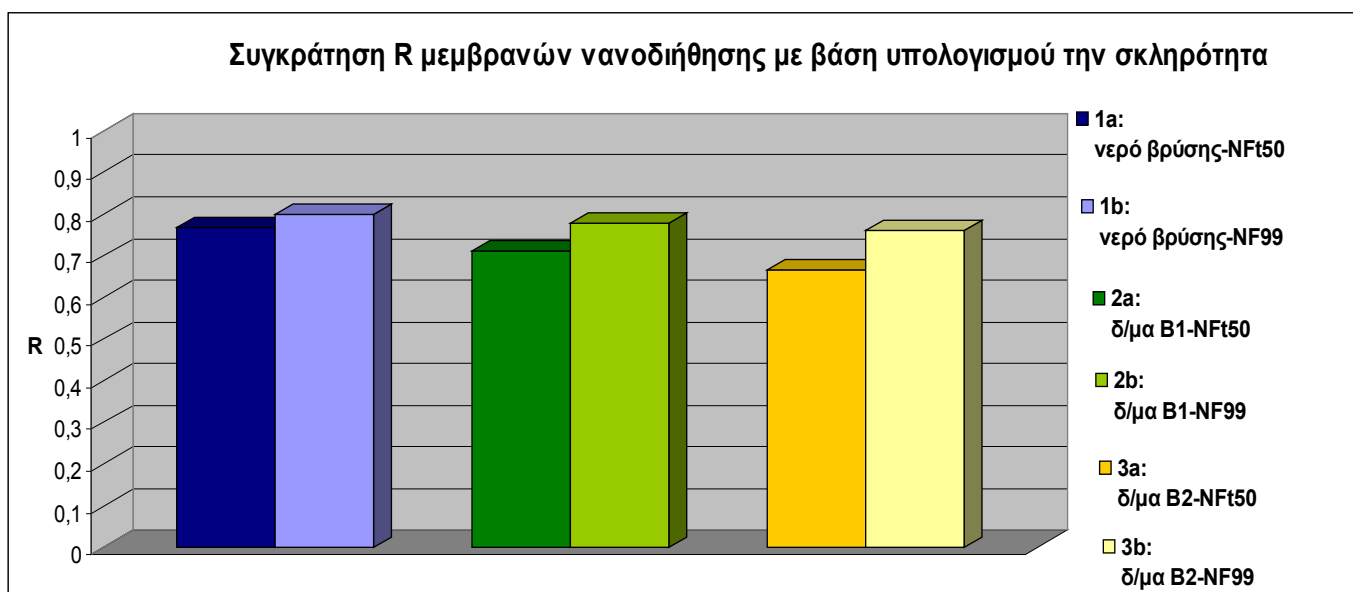
Σε αυτήν την περίπτωση, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.24 (figure 7.24) η καμπύλη του απιονισμένου νερού πριν και η καμπύλη του απιονισμένου νερού μετά' δεν ταυτίζονται. Και η καμπύλη του δείγματος (νερό) έχει μικρότερη κλίση. Δηλαδή παρουσιάζεται το φαινόμενο στομώματος (fouling).

4.1.7 Συγκριτικά αποτελέσματα πειραμάτων 1,2,3

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα στο σύνολο τους προς εξαγωγή συμπερασμάτων. Η πρώτη παρατήρηση είναι μεταξύ των δύο διαγραμμάτων: βλέπουμε ότι οι τιμές της συγκράτησης R στην σκληρότητα είναι ψηλότερες (70% έως 80%) σε σχέση με αυτές της αγωγιμότητας (40% έως 70%). Δηλαδή οι μεμβράνες συγκρατούν καλύτερα τα δισθενή ιόντα, τα οποία προσδίδουν τη σκληρότητα των διαλυμάτων. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το μέγεθος του ιόντος του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο. Εδώ αυξάνει την συγκράτηση της μεμβράνης. Την ίδια ώρα, κάτι που αναμέναμε, τα μικρότερα ιόντα διαπερνούν τη μεμβράνη μειώνοντας τη συγκράτησή της.



Διάγραμμα 4.7



Διάγραμμα 4.8

Μια δεύτερη παρατήρηση αφορά στην ικανότητα της μεμβράνης να αντιμετωπίζει εξίσου καλά τόσο τα υψηλής σκληρότητας διαλύματα (B2), όσο και τα μεσαίας (B1) και μικρής (νερό βρύσης). Βλέπουμε δηλαδή ότι ειδικά στο πρώτο διάγραμμα οι τιμές της συγκράτησης R που αφορούν στο διάλυμα B1 (πράσινα διαγράμματα) είναι ίδιες με τις τιμές που αφορούν στο διάλυμα B2 (πορτοκαλί διαγράμματα). Στο σύνολο τους, οι τιμές της συγκράτησης της

μεμβράνης ως προς τα «σκληρά» ιόντα, προσεγγίζουν τις τιμές του νερού της βρύσης. Το γεγονός αυτό μαρτυρά την ικανότητα της μεμβράνης να επεξεργάζεται με επιτυχία ένα μεγάλο φάσμα «σκληρών» νερών με παρέχοντας διαλύματα κατάλληλα και για πόση. Επίσης οι μεμβράνες NF που χρησιμοποιούμε φαίνεται και από αυτά τα διαγράμματα όπως και από τα διαγράμματα ροής ότι δεν παρουσιάζουν φαινόμενα στομώματος, διατηρώντας την ικανότητα συγκράτησης τους και στα διαλύματα υψηλής σκληρότητας.

Η κατάσταση διαφοροποιείται μερικώς όσον αφορά στη συγκράτηση των μεμβρανών μας ως προς την αγωγιμότητα. Εδώ οι τιμές των B1, B2 διαφοροποιούνται σε σχέση με αυτές του νερού της βρύσης. Η πληθώρα των ιόντων που περιέχουν τα διαλύματα B1, B2, και τα οποία διαπερνούν τελικά τη μεμβράνη αποτελούν την πρώτη εξήγηση. Οι μεμβράνες NF ή αλλιώς («χαλαρής» αντίστροφής όσμωσης) είναι αναμενόμενο να μην συγκρατούν τα όλο το φάσμα των ιόντων. Ειδικά για το διάλυμα B2 η μεμβράνη πετυχαίνει συγκράτηση γύρω στο 50 %, την ίδια ώρα που για το νερό της βρύσης αυτή φτάνει στο 70%. Το γεγονός αυτό επηρεάζει την ποιότητα του νερού, το οποίο προορίζεται για πόση. Ο προσδιορισμός της ποιότητάς του απαιτεί αναλυτικές μετρήσεις των συστατικών του. Ωστόσο ακόμα και στην περίπτωση αυτή η Νανοδιήθηση δείχνει την ικανότητα επεξεργασία υφάλμυρων νερών, παράγοντας υψηλής ποιότητας νερό.

Τέλος οι μεμβράνες NF99 και NF150 είναι εμφανές ότι έχουν την ίδια συμπεριφορά σαν όμοιας σύστασης μεμβράνες. Φαίνεται όμως ότι η παλαιά παρτίδα των NF150 έχει μειωμένες επιδόσεις στη συγκράτηση, λόγω επικάλυψης σκόνης στους νάνο- πόρους, ή λόγω επιδράσεων της θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά είναι εμφανές ότι η χρήση NF99 και NF150 συνιστά μια επιτυχημένη επαλήθευση των συμπερασμάτων, μιας και φαίνεται μια αρκετά καλή επαναληψιμότητα των πειραμάτων, με δεδομένη βέβαια τη δύσκολη «φύση» και εξαιρετική ευαισθησία των μεμβρανών.

4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ II - Εισαγωγή

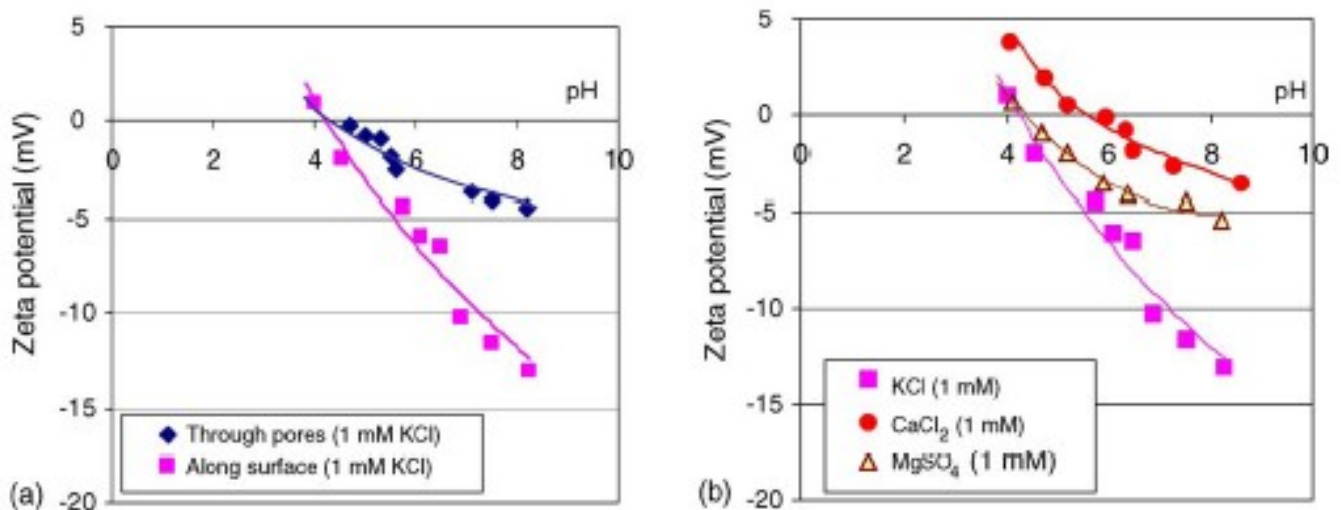
4.2.1 Μετρήσεις zeta- potential (ζήτα- δυναμικό)

Οι μετρήσεις αυτές αναφέρονται στην ερευνητική εργασία “ The role of membrane charge on nanofiltration performance”, των Margarida Ribau Texeira, Maria Joao Rosa, Marianne Nystrom. Στην εργασία αυτή ερευνάται ο ρόλος του φορτίου της μεμβράνης NFT50, στην απόδοση της. Η μεμβράνη NFT50 όπως ξέρουμε έχει την ίδια χημική σύσταση με την NF99. Επομένως μπορούμε να εφαρμόζουμε τα συμπεράσματα της προαναφερθείσας εργασίας και για την μεμβράνη NF99 που χρησιμοποιήσαμε, με σκοπό την ερμηνεία των πειραματικών μας δεδομένων.

Εξοπλισμός για την πραγματοποίηση μετρήσεων zeta-potential

Αποτελέσματα

Τα πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό του zeta-potential της μεμβράνης NFT50, τόσο στην επιφάνεια όσο και διαμέσου των πόρων της μεμβράνης πραγματοποιήθηκαν σε εύρος pH από 4 έως 8,3. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι: 1 mM KCl, 0,1 mM CaCl₂, 1 mM CaCl₂ και 1 mM MgSO₄. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

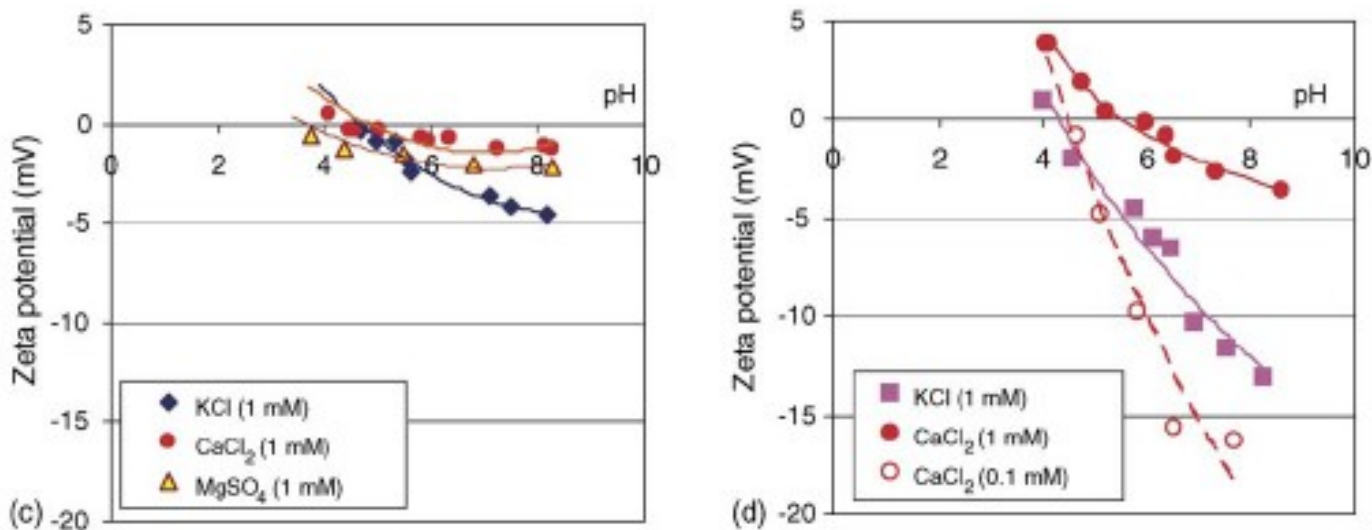


Εικόνα 4.1: (a) μετρήσεις zeta-potential στην επιφάνεια και διαμέσου των πόρων της μεμβράνης

(b) μετρήσεις zeta-potential στην επιφάνεια της μεμβράνης με KCl, MgSO₄, CaCl₂

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η επιφάνεια της μεμβράνης έχει οριακά θετικό zeta potential στη μικρότερη τιμή του pH (pH=4). Στη συνέχεια περνά από το ισοηλεκτρικό σημείο στην περιοχή pH $4,2 \pm 0,2$, και για μεγαλύτερες τιμές pH είναι αρνητικά φορτισμένη. Οι πόροι της μεμβράνης, όπως και η επιφάνεια, έχουν αρνητικό zeta-potential, για τις τιμές pH 4,4~8,3 και το αρνητικό τους φορτίο αυξάνεται με την αύξηση του pH. Το zeta-potential τόσο των πόρων όσο και της επιφάνειας έχουν το ίδιο περίπου ισοηλεκτρικό σημείο σε $pH \sim 4,2 \pm 0,2$ αλλά η επιφάνεια της μεμβράνης είναι περισσότερο φορτισμένη από τους πόρους (διάγραμμα).

Καμπύλες zeta-potential της μορφής αυτής είναι χαρακτηριστικές αμφοτερικών επιφανειών, δηλαδή επιφανειών που έχουν τόσο όξινες όσο και βασικές ρίζες. Στην περίπτωση μας καρβοξυλικών και αμινικών ομάδων αντιστοιχώς που έχουν οι μεμβράνες NFT50 και NF99.



Εικόνα 4.2: (c)μετρήσεις zeta-potential διαμέσου των πόρων της μεμβράνης με KCl, MgSO₄, CaCl₂

(d) μετρήσεις zeta-potential στην επιφάνεια της μεμβράνης με KCl, CaCl₂ 0.1mM και 1mM

Εάν η μεμβράνη είχε συνολικά μια ουδέτερη συμπεριφορά (ισοδύναμες όξινης και βασικές ομάδες), τότε το zeta-potential της μεμβράνης θα είχε ως εξής: για όξινο pH θετικές τιμές zeta-potential, για pH όξινο-ουδέτερο οριακά θετικές τιμές zeta-potential, για βασικό pH αρνητικές τιμές.

Σύμφωνα με τον Elimelech τα ανιόντα μπορούν να προσεγγίσουν ευκολότερα σε μη πολωμένες ή υδρόφοβες επιφάνειες, διότι είναι περισσότερο αφυδατωμένα από τα κατιόντα. Με αυτή τη διαδικασία η επιφάνεια θα αποκτήσει ένα αρνητικό ηλεκτροκινητικό δυναμικό εξαιτίας της παρουσίας των ανιόντων πέρα από το plateau.

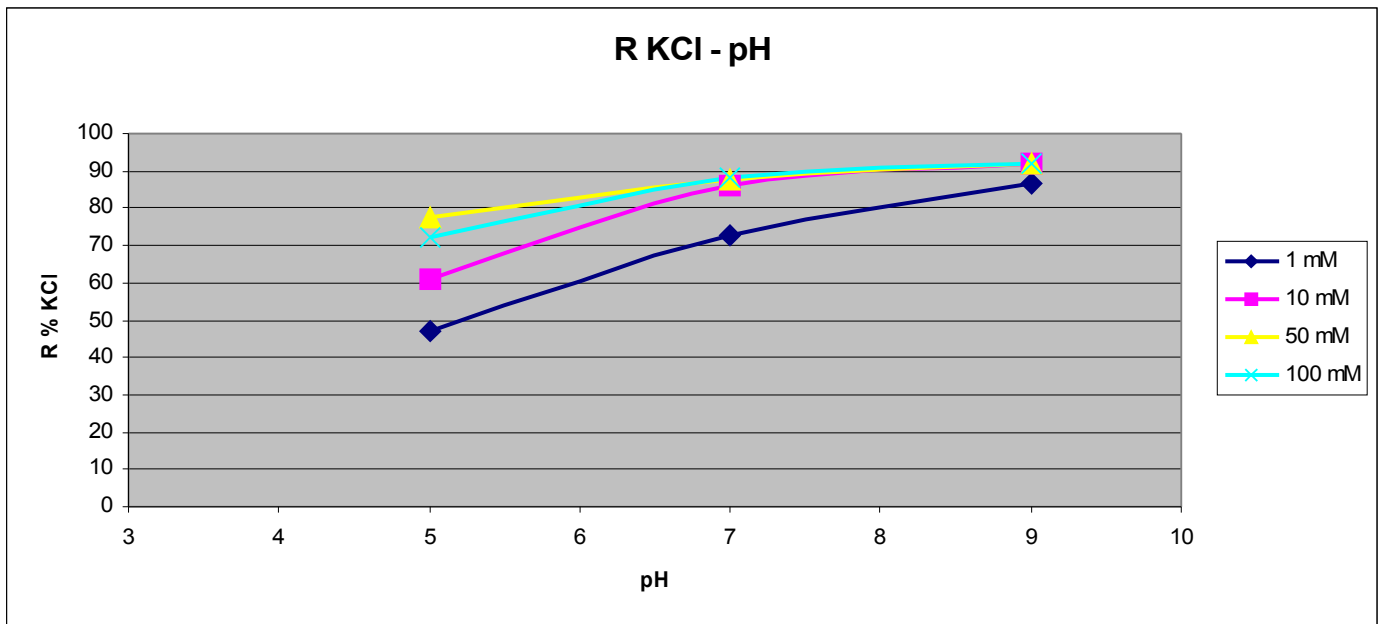
Εάν η μεμβράνη είχε συνολικά μια όξινη συμπεριφορά (περισσότερες καρβοξυλικές ομάδες από αμινομάδες), το zeta-potential της μεμβράνης θα είχε ως εξής: για πολύ όξινο pH θετικό zeta-potential, μηδενικό zeta-potential για όξινο pH, αρνητικό zeta-potential για ουδέτερο-όξινο pH, πολύ αρνητικό zeta-potential για βασικό pH.

Το διάγραμμα .. δείχνει το zeta-potential της επιφάνειας ως προς το pH για διαλύματα 1 mM CaCl₂ και 1 mM MgSO₄. Σύμφωνα με άλλους ερευνητές NF μεμβρανών [], τα δισθενή ιόντα έχουν σημαντική επίδραση στο φορτίο της επιφάνειας. Με την παρουσία των δισθενών ιόντων Ca⁺⁺ η μεμβράνη έχει περισσότερο θετικό zeta-potential σε όλο το φάσμα του pH. Αυτό σημαίνει ότι

σχηματίζεται ηλεκτροστατικά μια πολύπλοκη διάταξη των ιόντων Ca^{++} με την μεμβράνη. Η προσρόφηση των Ca^{++} μειώνει το αρνητικό της φορτίο επιφέροντας μετατόπιση του ισοηλεκτρικού φορτίου γύρω από το pH 5~6. ; Στην περίπτωση που έχουμε στο διάλυμα, τόσο δισθενή κατιόντα (Ca^{++}) όσο και δισθενή ανιόντα (Mg^{++}), έχουμε αλληλεξουδετέρωση φορτίων, το Mg^{++} προσροφάται περισσότερο από το Ca^{++} , οπότε η καμπύλη zeta-potential είναι ενδιάμεση της καμπύλης του KCl και του CaCl_2 . Επίσης η ιοντική ισχύς του KCl είναι μεγαλύτερη τόσο του MgSO_4 όσο και του CaCl_2 , γεγονός που προκαλεί ένα φαινόμενο «ασπίδα» στην επιφάνεια της μεμβράνης, εξηγώντας έτσι την μείωση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια της μεμβράνης.

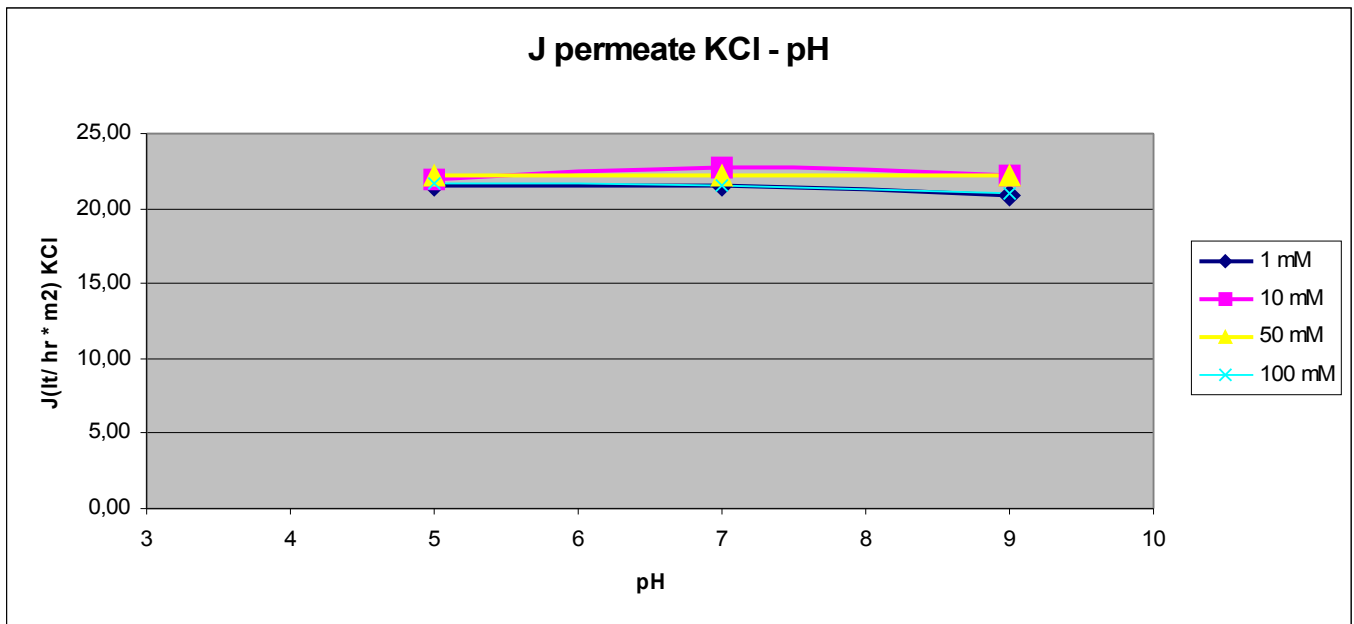
4.2.2 Επίδραση ιοντικής ισχύος αλάτων KCl, CaCl_2 και pH στην απόδοση της μεμβράνης

Στο σημείο αυτό επιδιώκουμε τη μελέτη της επίδρασης των αλάτων KCl και CaCl_2 , στην απόδοση της μεμβράνης. Υπενθυμίζεται ότι οι συγκεντρώσεις που μελετώνται είναι 1mM, 10mM, 50mM και 100mM, ενώ τα pH είναι 5,7,9. Η μελέτη των συγκεκριμένων αλάτων στην επίδραση της απόδοσης των μεμβρανών νανοδιήθησης είναι ουσιώδες για το λόγο ότι το CaCl_2 , αποτελεί «εκπρόσωπο» των αλάτων της σκληρότητας, το δε KCl έχει μεγάλη επίδραση στις μεμβράνες νανοδιήθησης και εκπροσωπεί τα μονοσθενή διαλυμένα ιόντα.



Διάγραμμα 4.9

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται επίδραση της ιοντικής ισχύος του μονοσθενούς άλατος KCl, στην συγκράτηση (R), της μεμβράνης NF99. Βλέπουμε ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος είναι σημαντική κυρίως μεταξύ των συγκεντρώσεων 1 mM και 10 mM, ενώ οι συγκεντρώσεις 10, 50, 100 mM είναι σχετικά κοντά. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι η ποσότητα του 1 mM είναι μικρή προκειμένου να επιδρούν στη μεμβράνη τα ηλεκτροστατικά φαινόμενα. Η σύγκλιση αυτή που παρατηρείται κυρίως μεταξύ των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ερμηνεύεται σύμφωνα με την Ribau Texeira διότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος δημιουργεί ένα είδος φαινομένου ασπίδας (shielding effect) στην επιφάνεια της μεμβράνης το οποίο ευθύνεται για τη μείωση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια της μεμβράνης. Με άλλα λόγια υπάρχει ένα απώτατο όριο στην επίδραση των ηλεκτροστατικών φαινομένων στη μεμβράνη, το οποίο δεν αυξάνεται όσο αυξάνεται η ιοντική ισχύς διαλυμάτων.

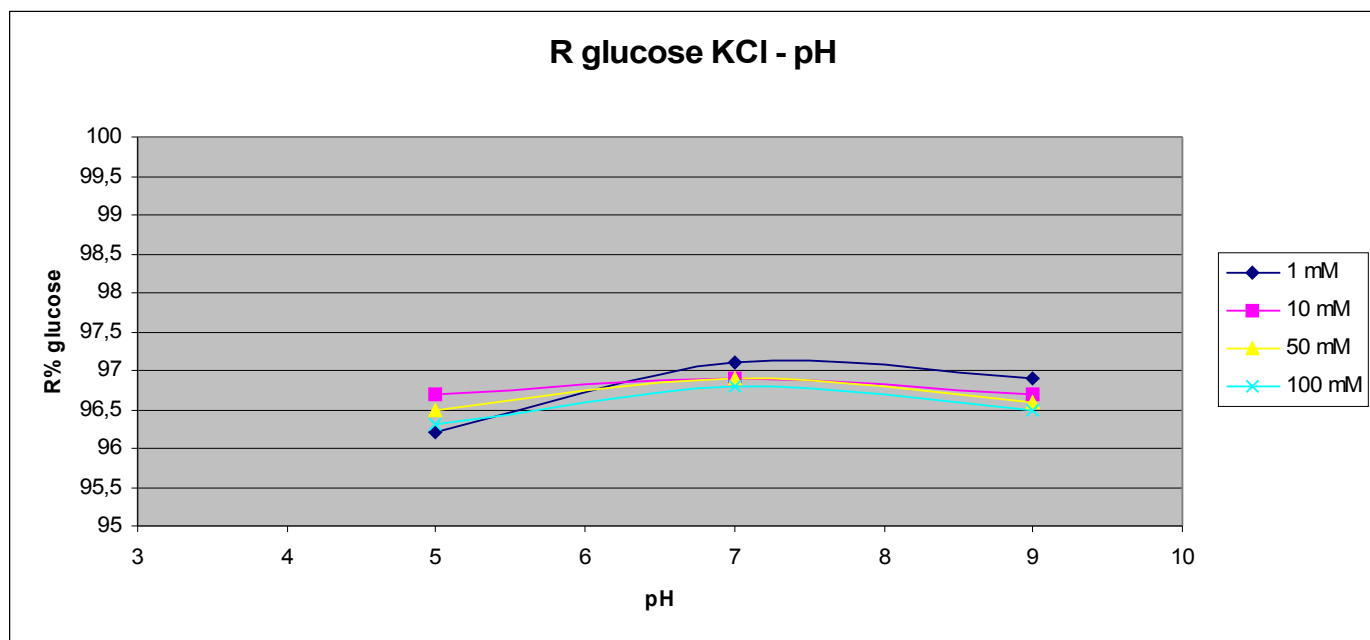


Διάγραμμα 4.10

Αντίθετα η επίδραση του pH είναι αρκετά σημαντικότερη από αυτή της ιοντικής ισχύος, όπως φαίνεται στο σχήμα. Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της συγκράτησης έως και κατά 90% (από 47% έως 86,5%, στην περίπτωση του KCl 1 mM). Για την ερμηνεία του φαινομένου αυτού πρέπει να ανατρέξουμε στην ανάλυση του zeta-potential της μεμβράνης NF99. Το ισοηλεκτρικό σημείο της μεμβράνης που έχει προσδιοριστεί για συγκέντρωση 1 mM KCl, είναι λίγο μεγαλύτερο από 4. Στο σημείο αυτό δεν υπάρχει καμία ηλεκτροστατική δράση, εφόσον η επιφάνεια της μεμβράνης παραμένει αφόρτιστη. Βέβαια το ισοηλεκτρικό σημείο για την επιφάνεια της μεμβράνης είναι περίπου ίδιο με το ισοηλεκτρικό σημείο για το εσωτερικό σημείο, αλλά δεν ταυτίζονται απόλυτα. Προσεγγιστικά όμως μπορούμε να πούμε ότι στο ισοηλεκτρικό σημείο (πόρων και επιφάνειας) έχουμε τη μικρότερη απόδοση για τη συγκράτηση της μεμβράνης, διότι στο σημείο αυτό η μεταφορά των ιόντων εμποδίζεται μόνο από χωρικά φαινόμενα.

Στο διάγραμμα της ροής για το διάλυμα KCl παρατηρούμε μια σταθερότητα στη διακύμανση των τιμών. Εδώ η διάμετρος των πόρων της μεμβράνης φαίνεται να μην επιρρειάζεται σημαντικά από την αύξηση του pH ή από την ιοντική ισχύς. Σύμφωνα με την Ribau Texeira η αύξηση του pH οδηγεί στην αύξηση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια της μεμβράνης, σύμφωνα με τις μετρήσεις του zeta-potential. Το γεγονός αυτό επιφέρει μια προσαρμογή

των αρνητικών ιόντων της επιφάνειας της μεμβράνης η οποία οδηγεί σε μείωση του όγκου των πόρων. Ωστόσο η τάση αυτή δεν φαίνεται καθαρά στο παραπάνω διάγραμμα.

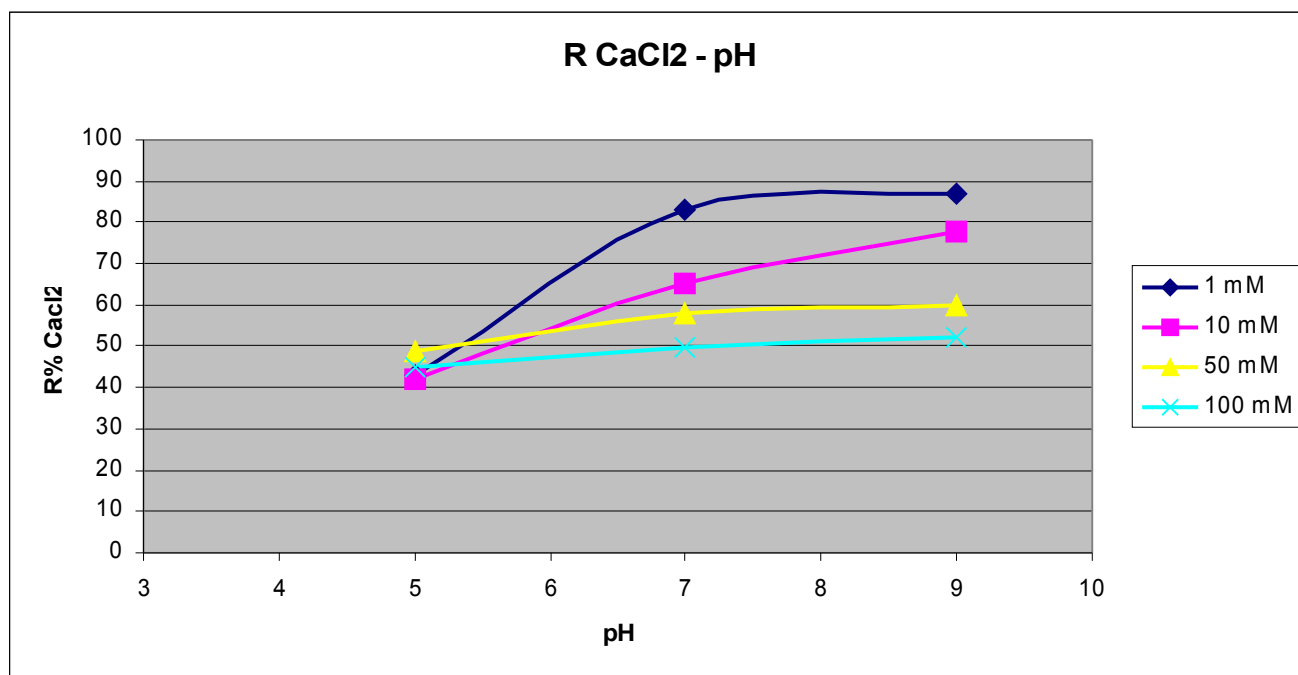


Διάγραμμα 4.11

Το παραπάνω συμπέρασμα, της διατήρησης του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης, επιβεβαιώνεται και στο διάγραμμα (4.11) της συγκράτησης της γλυκόζης σε σχέση με το pH. Η συγκράτηση της γλυκόζης ανέρχεται σε υψηλά ποσοστά (από 96,2% έως 97,1 %) και δεν επηρεάζεται από την αύξηση του pH. Από το γεγονός αυτό εξαγάγουμε το συμπέρασμα ότι η χρήση μεμβρανών NF μπορεί να γίνει και στην περίπτωση υδάτων που περιέχουν με τα άλατα και οργανικές ουσίες. Οι μεμβράνες NF πετυχαίνουν ικανοποιητικά να απομακρύνουν από τα διήθημα οργανικές και ανόργανες ενώσεις.

Στο σημείο αυτό κρίσιμη είναι η συνεισφορά της εργασίας “Nanofiltration of multicomponent feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention” , G.Bargeman, J.M. Vollenbroek, J.Straatsma, C.G.P.H Schroen, R.M Boom. Στην εργασία μελετώνται οι επιδράσεις των διαλυμένων ιόντων στη συγκράτηση οργανικών ουσιών από μεμβράνες νανοδιήθησης. Σύμφωνα με τους ερευνητές τα άλατα μειώνουν τη συγκράτηση τη γλυκόζης ακόμα και 3%. Το ποσοστό αυτό της μείωσης

εξαρτάται από το βαθμό συγκράτησης των ιόντων Cl^- του άλατος ή διαφορετικά με το πόσο ιόντα Cl^- βρίσκονται στο διήθημα. Οι συγκεκριμένοι μελετητές υποστηρίζουν με σειρά πειραμάτων ότι η αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένων αλάτων (NaCl , CaCl_2 στη συγκεκριμένη περίπτωση), έχει σαν συνέπεια τη μείωση της συγκράτησης της γλυκόζης. Κάτι τέτοιο βλέπουμε να επιβεβαιώνεται στο διάγραμμα 4.10, για τις τιμές του pH πάνω από 7. Οι ερευνητές στηρίζουν δύο υποθέσεις ερμηνείας του φαινομένου. Σύμφωνα με την πρώτη η ύπαρξη μεγάλης συγκέντρωσης αλάτων στους πόρους τους μεμβράνης έχει σαν συνέπεια μεγαλύτερο φορτίο επιφάνειας και των πόρων της μεμβράνης. Σύμφωνα με τη θεωρία του Donnan, θα έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων αντίθετου φορτίου στο ηλεκτρικό πεδίο μέσα στους πόρους. Οι μεγαλύτερες δυνάμεις άπωσης που αναπτύσσονται θα έχουν σαν συνέπεια τη διόγκωση πόρων της μεμβράνης. Η δεύτερη ερμηνεία στηρίζει ότι υπάρχει μια κατανομή πόρων στο εσωτερικό της μεμβράνης

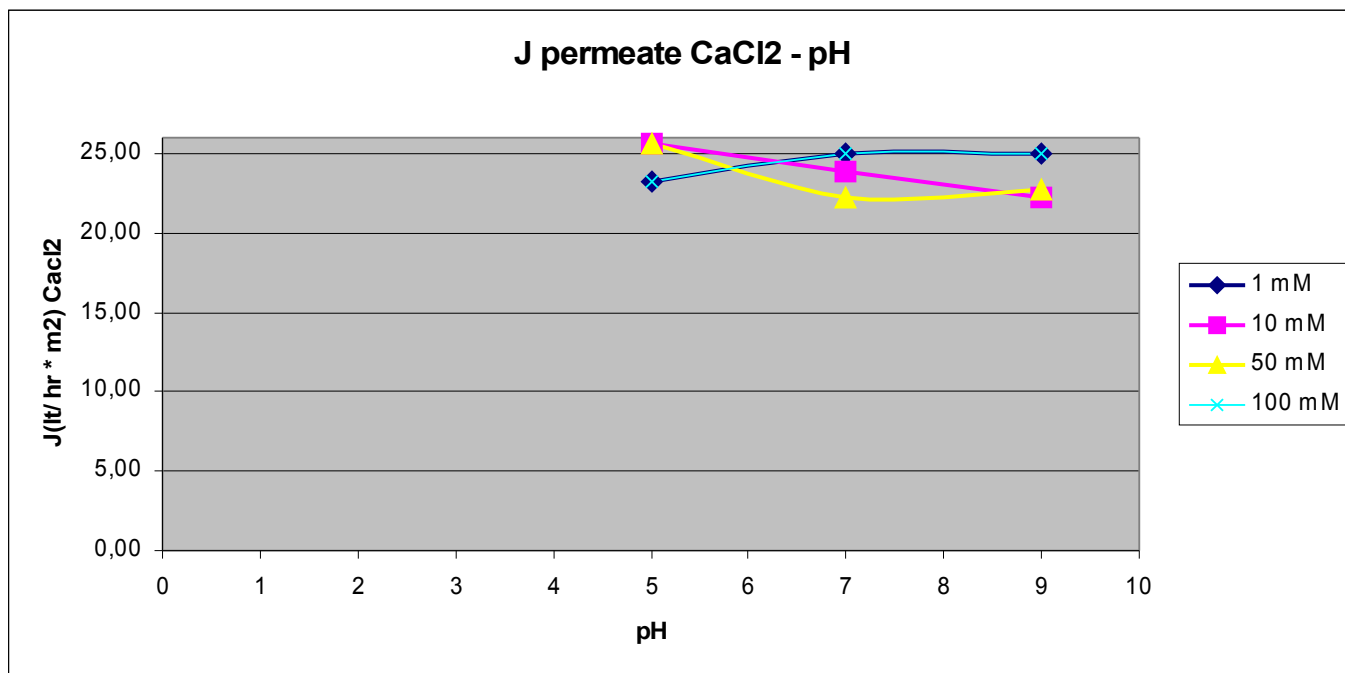


Διάγραμμα 4.12

Στο παραπάνω διάγραμμα (4.12) παρουσιάζεται επίδραση της ιοντικής ισχύος του δισθενούς άλατος CaCl_2 , στην συγκράτηση (R), της μεμβράνης NF99. Βλέπουμε ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος είναι σημαντική μεν, αλλά στην περιοχή του βασικού pH. Αντίθετα στην περιοχή κοντά στην τιμή 5 του pH, έχουμε μια σύμπτωση των καμπύλων. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός

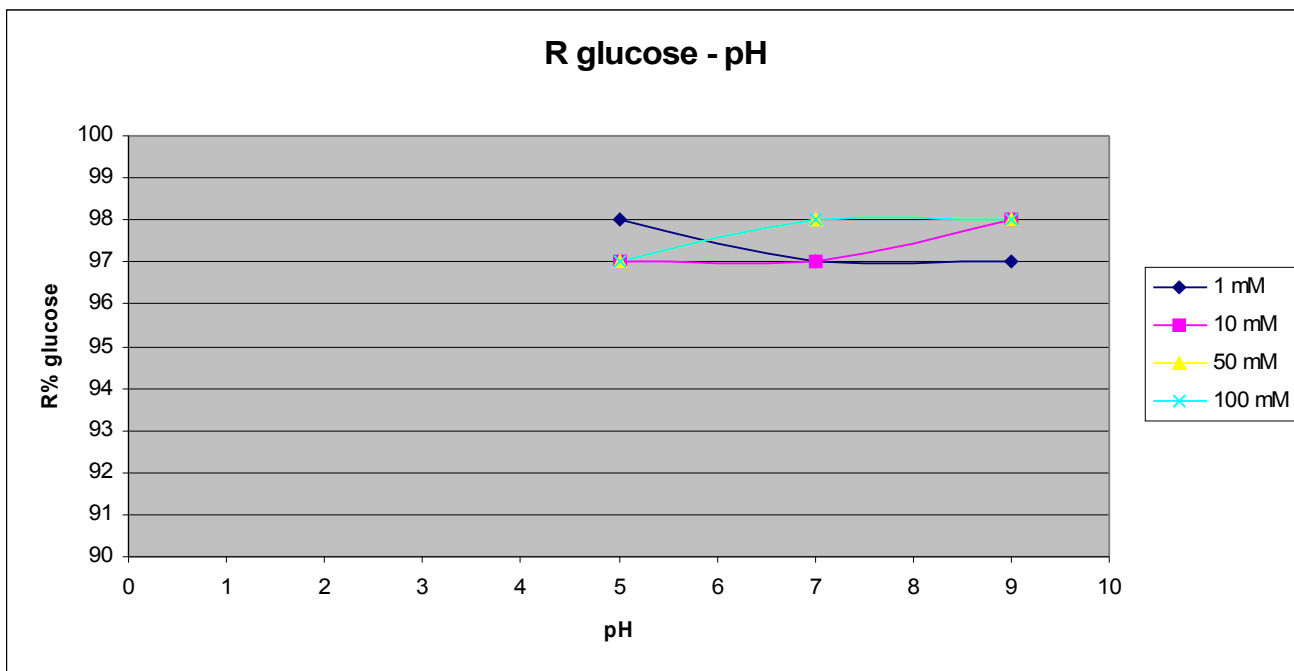
ότι στην περιοχή αυτή του pH, η μέτρηση του zeta-potential για 1 mM CaCl₂ δείχνει ότι είμαστε στο ισοηλεκτρικό σημείο της μεμβράνης. Δηλαδή στο σημείο αυτό προσεγγιστικά (με την έννοια ότι το ισοηλεκτρικό σημείο για το εσωτερικό της μεμβράνης είναι μικρότερης τιμής) δεν έχουμε την επίδραση ηλεκτροστατικών φαινομένων. Επομένως έχουμε μόνο φαινόμενα χωρικής παρεμπόδισης των ιόντων ή αλλιώς το φαινόμενο του σουρώματος (sieving effect). Γι αυτό το λόγο έχουμε στο σημείο αυτό και τη μικρότερη απόδοση της μεμβράνης. Οι μικρές συγκεντρώσεις που εφαρμόζουμε δεν δημιουργούν πόλωση συγκέντρωσης στους πόρους της μεμβράνης με αποτέλεσμα την σύμπτωση των καμπυλών.

Η επίδραση του pH στο παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανής, αλλά περισσότερο έντονη στα διαλύματα χαμηλής ιοντική ισχύος (1 mM και 10 mM) από ότι στα 50 mM και 100 mM. Το γεγονός αυτό εξηγείται από την παρουσίαση των μετρήσεων του zeta-potential της προηγούμενης παραγράφου και τη σύγκριση αυτού στις συγκεντρώσεις 0,1 mM και 1 mM. Στις συγκεντρώσεις αυτές παρατηρούμε ότι έχουμε μείωση του zeta-potential με την αύξηση της συγκέντρωσης από 0,1 σε 1 mM. Εάν αυτή η τάση ισχύει και στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, τότε η λιγότερο φορτισμένη επιφάνεια της μεμβράνης έχει σαν αποτέλεσμα να απωθούνται τα θετικά ιόντα λιγότερο, δηλαδή να μειώνεται η συγκράτηση R της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό βλέπουμε καθαρά στο διάγραμμά μας,



Διάγραμμα 4.13

Στο διάγραμμα 4.14 βλέπουμε την επίδραση του άλατος CaCl_2 , στη συγκράτηση R της γλυκόζης. Θεωρητικά θα περιμέναμε μια μικρότερη επίδραση στη συγκράτηση R της γλυκόζης. Το γεγονός αυτό δεν επιβεβαιώνεται μόνο βιβλιογραφικά [βλ “Nanofiltration of multicomponent feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention” , G.Bargeman, J.M. Vollenbroek, J.Straatsma, C.G.P.H Schroen, R.M Boom], αλλά το αναμένουμε και λόγω των αναλύσεων zeta potential και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων για το KCl και το CaCl_2 . Παρόλα αυτά αυτά τα συμπεράσματα δεν αποδεικνύονται καθαρά στο διάγραμμα 4.14. Εντούτοις οι διαφορές είναι της τάξης του 1%, δηλαδή είναι μέσα στο σφάλμα της μέτρησης.

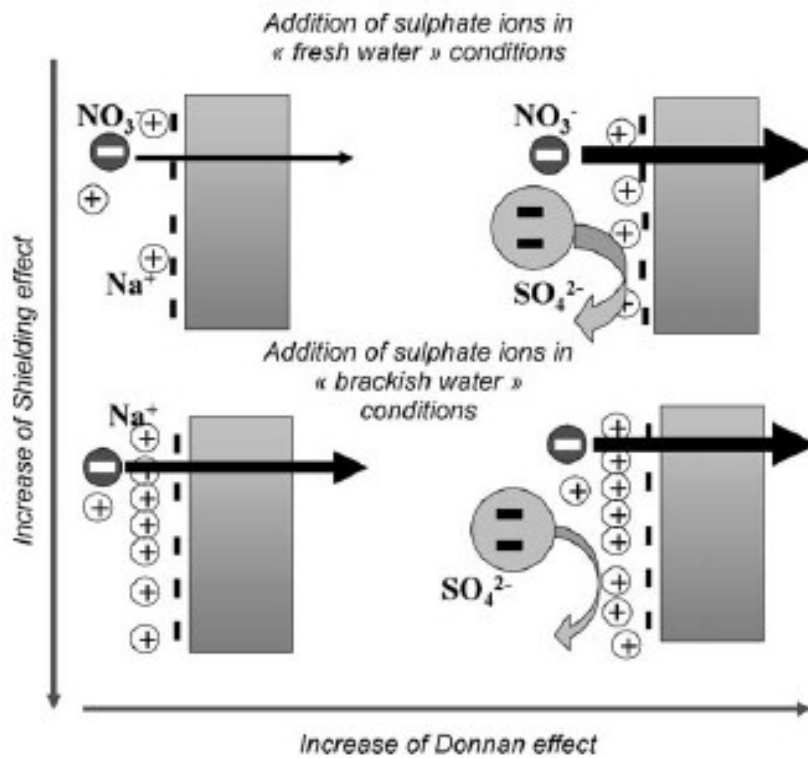


Διάγραμμα 4.14

4.2.3 Επίδραση ιοντικής ισχύος αλάτων KNO_3 , K_3PO_4 και pH στην απόδοση της μεμβράνης

Στο διάγραμμα 4.15 παρουσιάζεται επίδραση της ιοντικής ισχύος του KNO_3 άλατος στην συγκράτηση (R), της μεμβράνης NF99. Εδώ βλέπουμε ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος δεν φαίνεται σημαντική καθώς οι καμπύλες για τιμές ιοντικής ισχύος 10 mM, 50 mM και 100 mM, φαίνονται να συμπίπτουν. Το γεγονός της ταύτισης σε μεγάλο βαθμό των καμπυλών διαφορετικής ισχύος ενισχύει την παρακάτω υπόθεση. Σύμφωνα με αυτή σε διαλύματα μεγάλης ιοντικής ισχύος και παρουσίας πολλών ιόντων έχουμε μείωση των ηλεκτροκινητικών φαινομένων μεμβράνης-διαλύματος και διαλύματος-διαλύματος. Βλέπε σχετικά και την εργασία “Transfer of monovalent anions and nitrates especially through nanofiltration membranes in brackish water conditions”, L. Paugam, C.K. Diawara, J.P. Schlumpf, P. Jaouen, F. Quemneur. Σύμφωνα με τους παραπάνω όταν η συγκέντρωση ιόντων του διαλύματος αυξάνει, το φαινόμενο «ασπίδα» (“shielding phenomena”) στην επιφάνεια της μεμβράνης αυξάνει εξίσου, δηλαδή ηλεκτροστατικές επιδράσεις αδυνατίζουν και η απόδοση εξαρτάται περισσότερο από το μέγεθος και τη γεωμετρία του

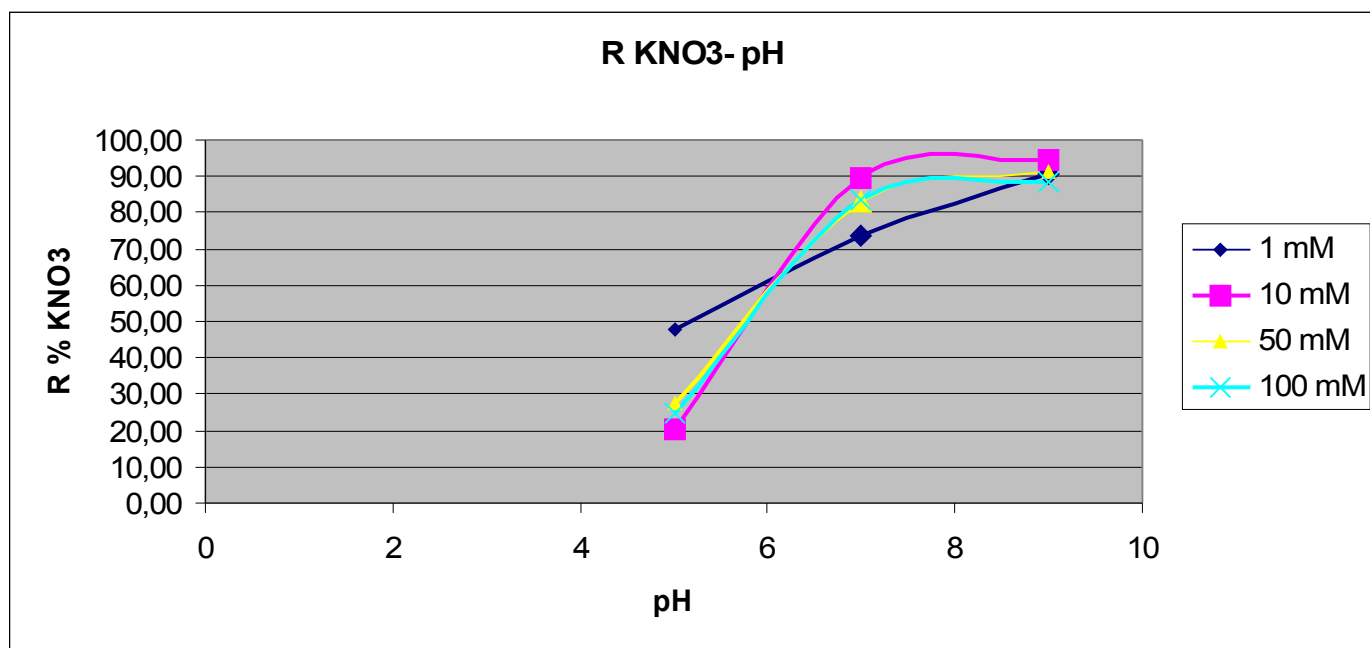
ιόντος που μεταφέρεται. Η ένσταση στη θεώρηση αυτή, έχει να κάνει με τη αδυναμία της να περιγράψει τα ηλεκτροστατικά φαινόμενα στους πόρους της μεμβράνης, τα οποία και απαλείφει εξ'ολοκλήρου.



Εικόνα 4.3

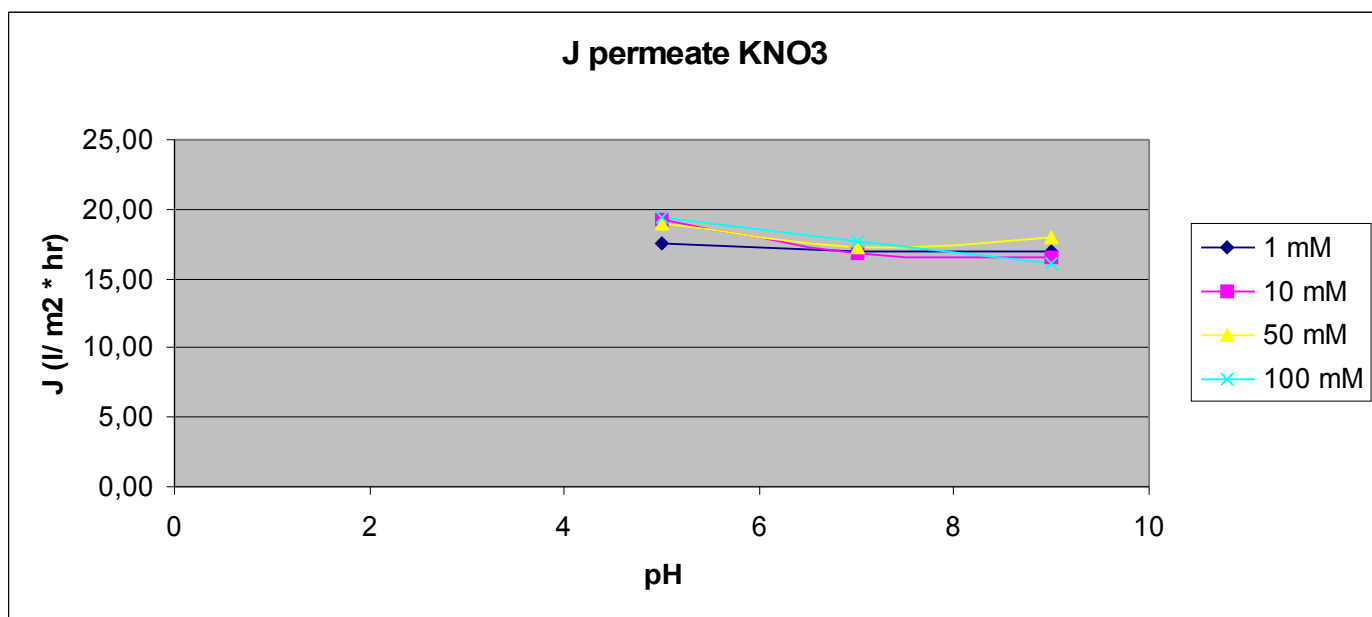
Αντίθετα η επίδραση της αλλαγής του pH φαίνεται να έχει μεγάλη επίδραση στην απόδοση της μεμβράνης καθώς στην τιμή 5 του pH έχουμε απόδοση R 20,94%, στη συγκέντρωση των 10 mM, ενώ στην τιμή 9 του pH φτάνει η απόδοση R της μεμβράνης στην τιμή 94,73%. Η έντονη αυτή επίδραση του pH στην απόδοση της μεμβράνης εξηγείται από το γεγονός ότι το όξινο περιβάλλον σε συνδυασμό με το αρνητικό zeta-potential την επιφάνεια της μεμβράνης έχει σαν συνέπεια την παραπάνω απόθεση των ιόντων NO_3^- με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της συγκράτησης R της μεμβράνης. Αν και δεν έχουμε τις μετρήσεις zeta-potential στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης NF για το άλας KNO_3 , μπορούμε

να υποθέσουμε ότι το ισοηλεκτρικό σημείο της μεμβράνης στους πόρους και στην επιφάνεια είναι περισσότερο κοντά στο 5, με συνέπεια να έχουμε στο σημείο αυτό και την μικρότερη απόδοση. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το μικρότερο μέγεθος ιόντος σε σχέση πχ με το μέγεθος των Ca^{+2} , εξηγεί την χαμηλή απόδοση στο $\text{pH}=5$



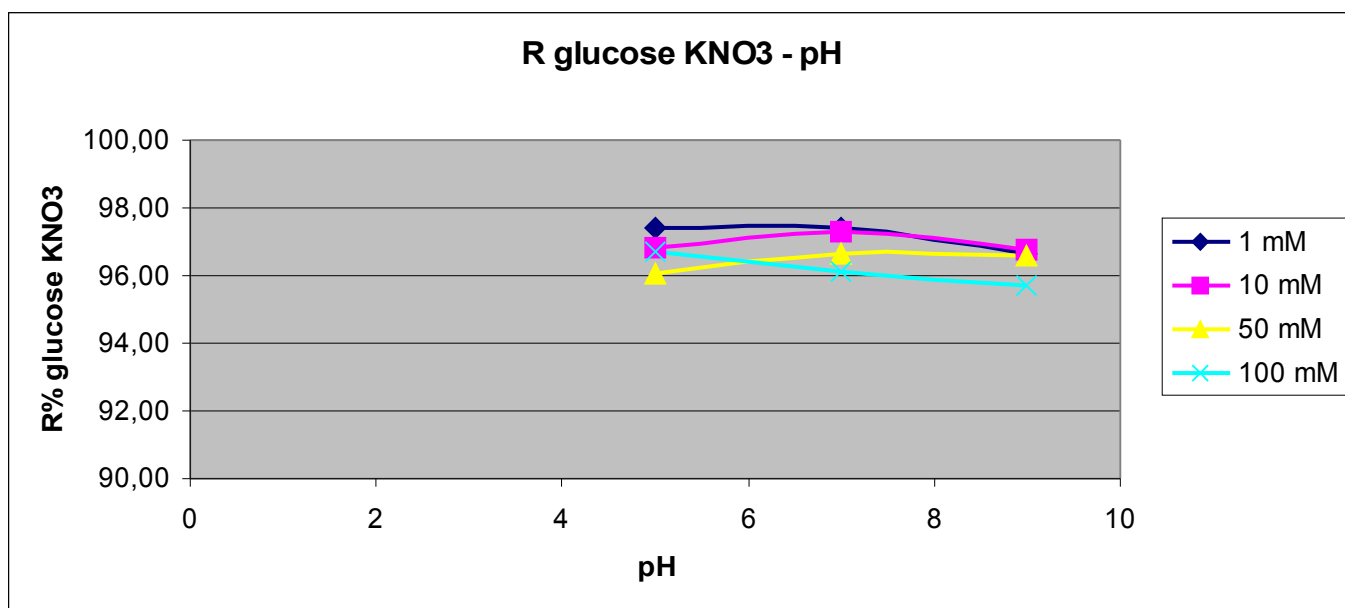
Διάγραμμα 4.15

Στο διάγραμμα 4.16 παρουσιάζεται η ροή του διηθήματος ($\text{lt}/\text{m}^2\text{ hr}$), ως προς το pH . Στο διάγραμμα φαίνεται μια μικρή τάση μείωσης της ροής. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, το αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια της μεμβράνης και η παρουσία των αρνητικών ιόντων NO_3^- έχουν σαν συνέπεια μια διάταξη των ιόντων της μεμβράνης που καταλήγει σε ελάττωση των πόρων της. Το διάγραμμα αυτό (4.16) βεβαιώνουν και την σπουδαιότητα των ηλεκτροστατικών φαινομένων σε σύγκριση με τα χωρικά φαινόμενα παρεμπόδισης στις μεμβράνες NF.



Διάγραμμα 4.16

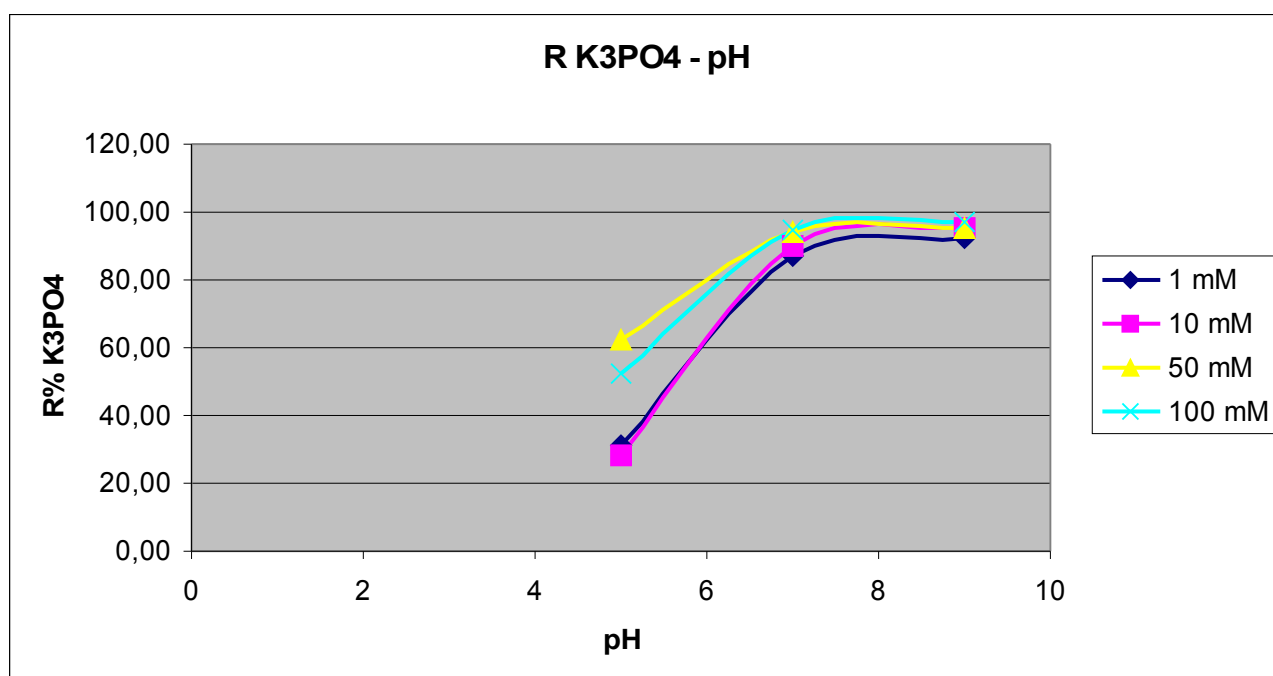
Η τάση μείωσης των πόρων της μεμβράνης NF99, επιβεβαιώνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, όπου παρατηρούμε την απόδοση της μεμβράνης σε σχέση με την συγκράτηση της γλυκόζης στους πόρους της. Παρόλα αυτά δεν παρατηρούμε φαινόμενα πόλωσης-συγκέντρωσης ώστε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις να έχουμε μικρότερη απόδοση της μεμβράνης



Διάγραμμα 4.17

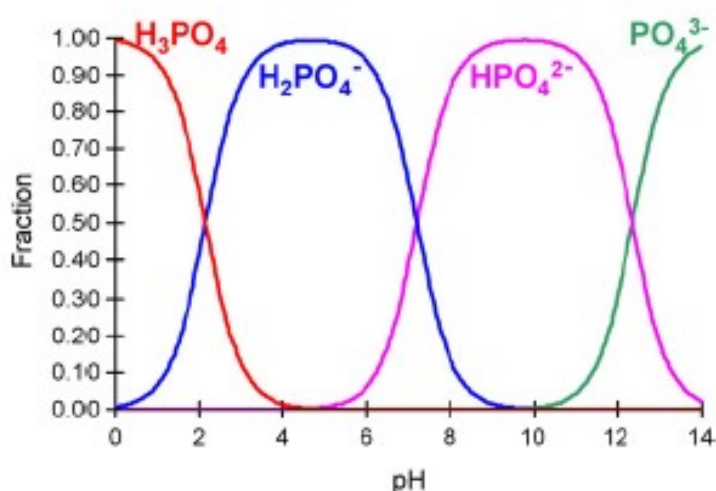
B.

B. A. Στο διάγραμμα 4.17 παρουσιάζεται επίδραση της ιοντικής ισχύος του άλατος K_3PO_4 , στην συγκράτηση (R), της μεμβράνης NF99. Βλέπουμε ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος δεν είναι μεγάλη στις τιμές του βασικού pH, καθώς έχουμε σύμπτωση των καμπυλών στην τιμή 9 του pH. Στις τιμές του pH που πλησιάζουν προς το 5 έχουμε μεγαλύτερη επίδραση της ιοντικής ισχύος του K_3PO_4 , καθώς στην περιοχή αυτή οι καμπύλες ξεχωρίζουν. Βλέπουμε επίσης ότι υπάρχει μια διάκριση στις καμπύλες υψηλότερης ιοντικής ισχύος (100, 50 mM), σε σχέση με αυτές χαμηλότερης ιοντικής ισχύος, όπου οι πρώτες έχουν μεγαλύτερη απόδοση για pH=5, από τις δεύτερες. Θα μπορούσαμε να υποθέσουμε, χωρίς να έχουμε διαθέσιμες αντίστοιχες μετρήσεις zeta-potential, ότι το zeta-potential πόρων και μεμβράνης είναι μεγαλύτερο για αυτές ακριβώς τις συγκεντρώσεις (100 και 50 mM), με συνέπεια εντονότερη ηλεκτροστατική επίδραση στα (αρνητικά) ιόντα, που επιφέρει μεγαλύτερη άπωσή τους, δηλαδή μεγαλύτερη τιμή στην συγκράτηση R της μεμβράνης.



Διάγραμμα 4.18

Όπως βλέπουμε στο διάγραμμα 4.18 η επίδραση του pH στην απόδοση της μεμβράνης είναι έντονη. Για παράδειγμα στην περίπτωση της ιοντικής ισχύος 10 mM, η απόδοση R της μεμβράνης ξεκινά στο 28,04% για pH=5 και φτάνει στο 95,14 για pH=9. Αν και δεν υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις zeta-potential



Σχήμα 4.1 : η μεταβολή κλάσματος ιόντων φωσφόρου ως προς το pH

για το K_3PO_4 στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις, που θα μας επέτρεπαν μια πιο ενδεδειγμένη ματιά στα αποτελέσματα, μπορούμε να υποθέσουμε ότι το ισοηλεκτρικό σημείο είναι κοντά στην τιμή 5 του pH. Δηλαδή μπορούμε να υποθέσουμε ότι στην τιμή αυτή δεν έχουμε τόσες ηλεκτροστατικές επιδράσεις στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης, με συνέπεια εκεί να σημειώνεται και μικρότερη απόδοση της μεμβράνης. Στην συνέχεια η αύξηση, ενδεχόμενα, των τιμών του zeta-potential κατά απόλυτη τιμή (έχει αρνητικές τιμές mV), οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτροστατικής άπωσης των ιόντων PO_4^{3-} , και επομένως σε υψηλές τιμές συγκράτησής του.

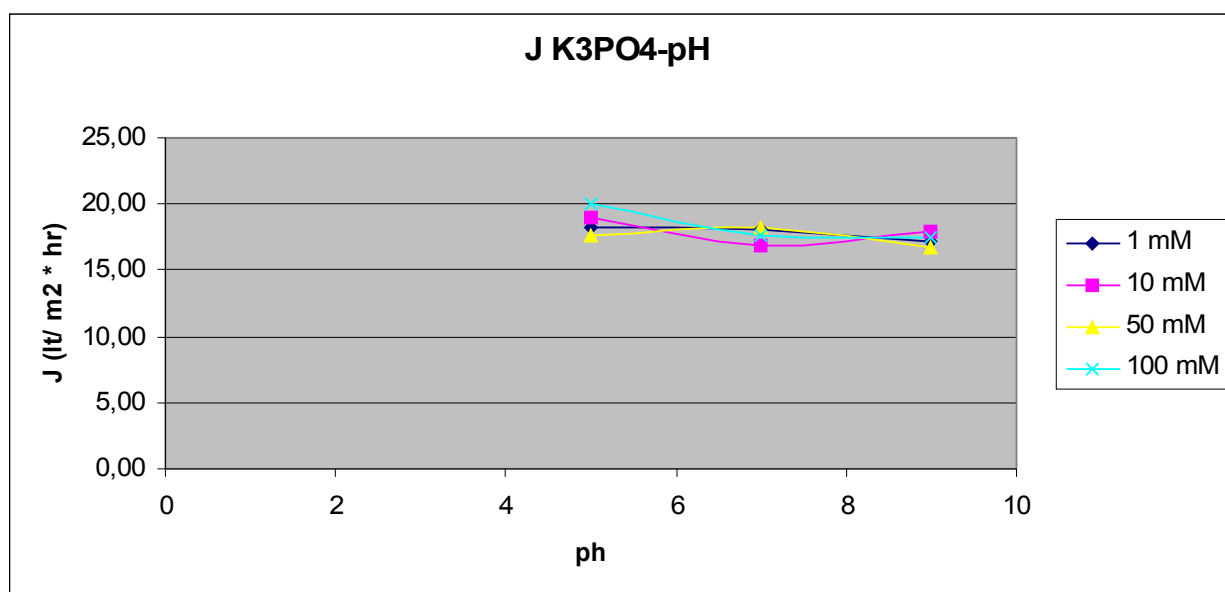
Η μεγαλύτερη παρουσία διαλυμένων ιόντων φωσφόρου σε μορφή δισθενών ιόντων μετά την τιμή 7 του pH (βλ σχήμα 4.1), ενώ πριν την τιμή 5 του pH, κυριαρχούν τα μονοσθενή ιόντα φωσφόρου, έχει σαν συνέπεια την αλλαγή της ιοντικής ισχύος σε σχέση με το pH, η οποία αλλάζει και το zeta-potential

Hydrated ionic radius

Ion	Hydrated ionic radius (nm)	
	Kiriukhin and Collins [25]	Marcus [26]
NO ₃ ⁻	–	0.177
Cl ⁻	0.195	0.180
H ₂ PO ₄ ⁻	0.302	0.238
SO ₄ ²⁻	0.300	0.242
HPO ₄ ²⁻	0.327	–
K ⁺	0.201	0.141
Na ⁺	0.178	0.097
NH ₄ ⁺	0.104	–
CrO ₄ ²⁻	–	–
Ca ²⁺	0.253	0.103

Πίνακας 4.1: οι ακτίνες ενυδατωμένων ιόντων

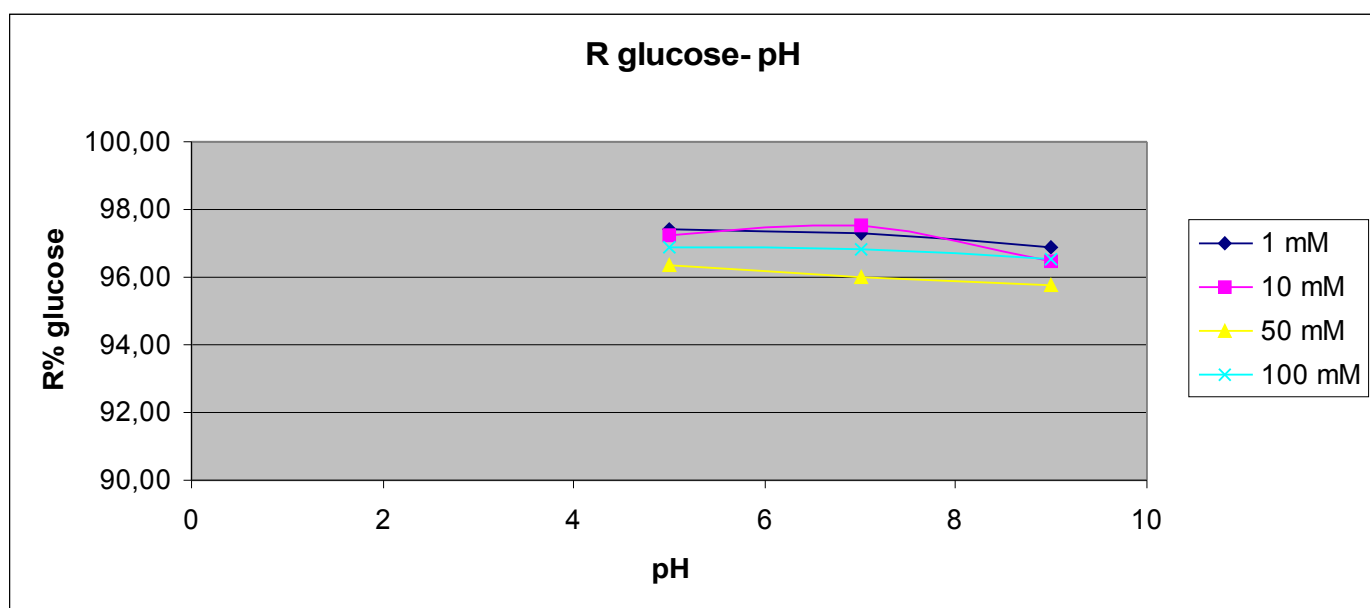
Στην δράση των ηλεκτροστατικών φαινομένων θα πρέπει να προσθέσουμε και την αλληλεπίδραση των χωρικών. Βλέπουμε στον πίνακα 4.1 ότι η τα ενυδατωμένα ιόντα του δισθενούς φωσφόρου είναι τα μεγαλύτερα και ακολουθούν τα ιόντα NO₃⁻, και στη συνέχεια τα ιόντα Ca²⁺. Τα παραπάνω συμφωνούν με τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων.



Διάγραμμα 4.19

Στο διάγραμμα 4.19 παρουσιάζεται η ροή του διηθήματος (lt/ m² hr), ως προς το pH. Στο διάγραμμα φαίνεται μια μικρή τάση μείωσης της ροής. Το

διάγραμμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με το αντίστοιχο (4.16) για την ροή διηθήματος στο διάλυμα KNO_3 . Πάλι στο σημείο αυτό φαίνεται να ισχύει η διαπίστωση τα αρνητικά ιόντα της επιφάνειας της μεμβράνης σε βασικό περιβάλλον, έχει σαν συνέπεια μια διάταξη των ιόντων της μεμβράνης που καταλήγει σε ελάττωση των πόρων της. Το γεγονός αυτό μεταφράζεται και σε μείωση της ροής του διηθήματος από τους πόρους της μεμβράνης.

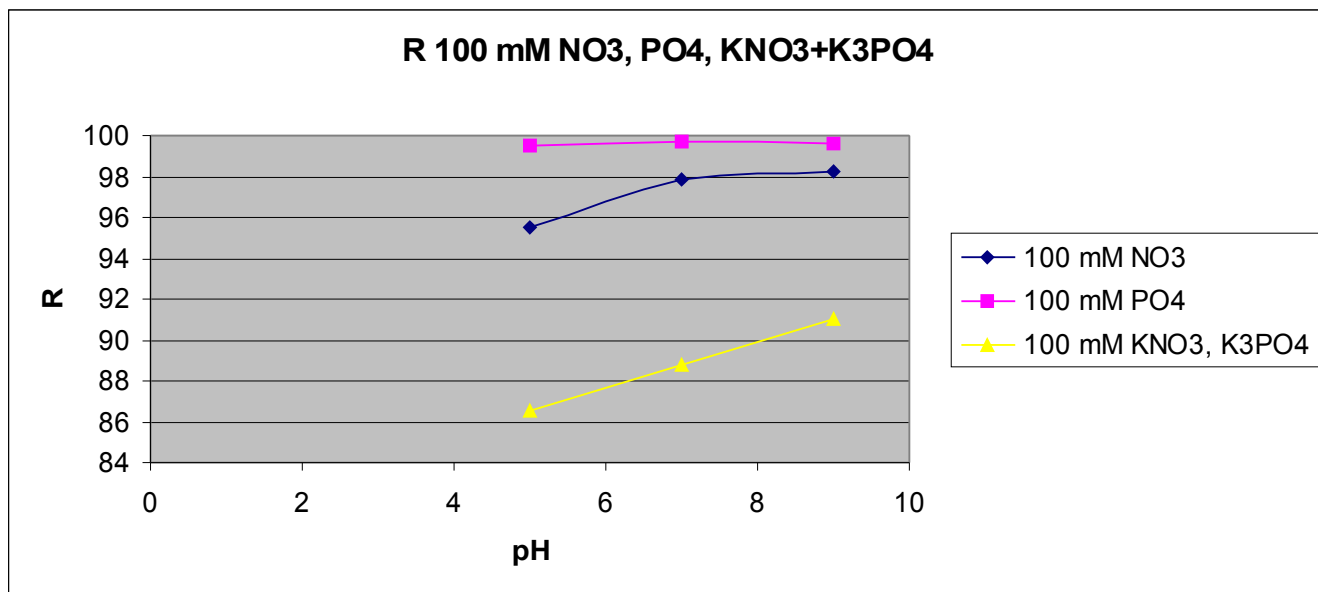


Διάγραμμα 4.20

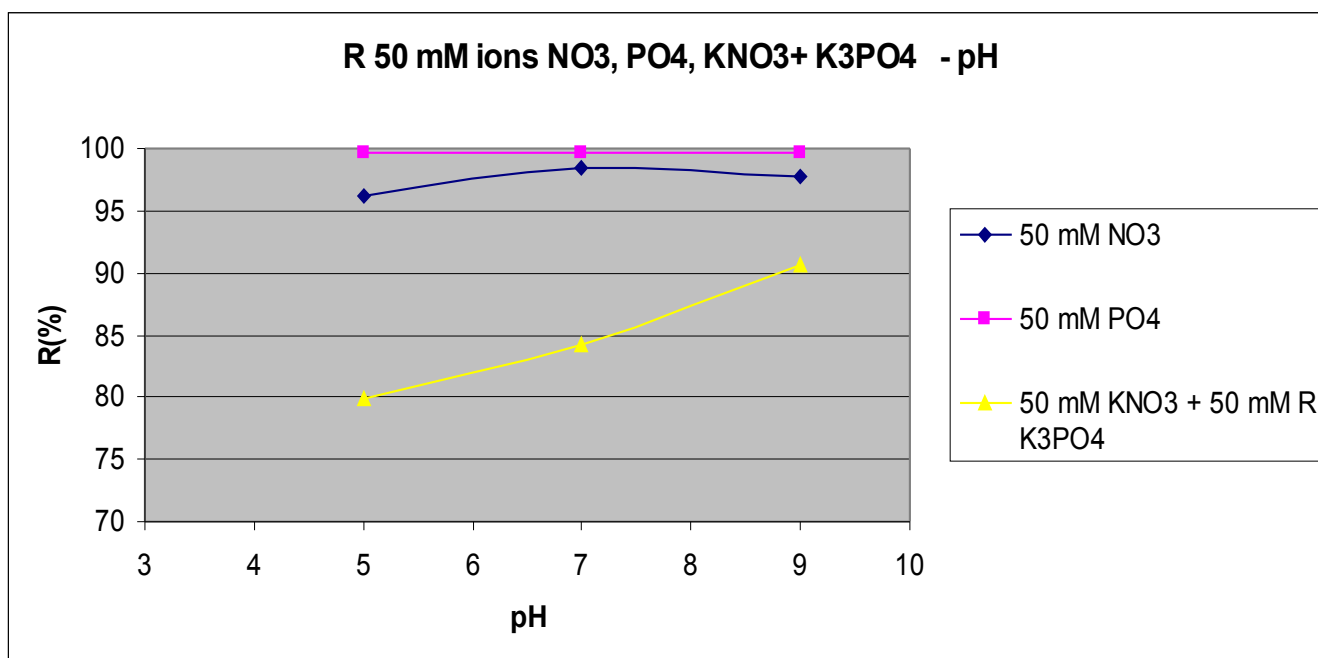
Τα παραπάνω φαίνεται να επιβεβαιώνονται και στο διάγραμμα 4.20, όπου έχουμε τη συγκράτηση R της μεμβράνης για τη γλυκόζη, ως προς το pH. Αν και οι διαφορές είναι πολύ μικρές, της τάξης του 1%, έχουμε μια μικρή τάση μείωσης της συγκράτησης R της μεμβράνης.

4.3 πειραματικό μέρος III – multi ions mixture

Στο σημείο αυτό προχωράμε στην εφαρμογή στην μεμβράνη NF99, διαλύματος με συνδυασμό δύο αλάτων: KNO_3 και K_3PO_4 . Για να καταλάβουμε πλήρως τους μηχανισμούς της νανοδιήθησης είναι ανάγκη να γνωρίζουμε τη συμπεριφορά της μεμβράνης σε διαλύματα μείγματος ιόντων, μιας και αυτά τα διαλύματα είναι πιο κοντά στα διαλύματα του πεδίου. Πολλοί μελετητές στρέφονται στην μοντελοποίηση για την εύρεση της απόδοσης των μεμβρανών, ώστε να μπορούν να υπολογίσουν την αποτελεσματικότητά τους. Στο διαγράμματα 4.21 και 4.22 εξάγονται μια σειρά χρήσιμων συμπερασμάτων: Αρχικά βλέπουμε ότι και στα δύο διαγράμματα η συγκράτηση των ιόντων NO_3^- και PO_4^- είναι αρκετά ψηλότερα από τις αντίστοιχες τιμές των KNO_3 και K_3PO_4 . Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο μιας και η μέτρηση της αγωγιμότητας στο διήθημα περιλαμβάνει και τα ιόντα K^+ , οποία λόγω μικρότερου μεγέθους και φορτίου διέρχονται της μεμβράνης



Διάγραμμα 4.21



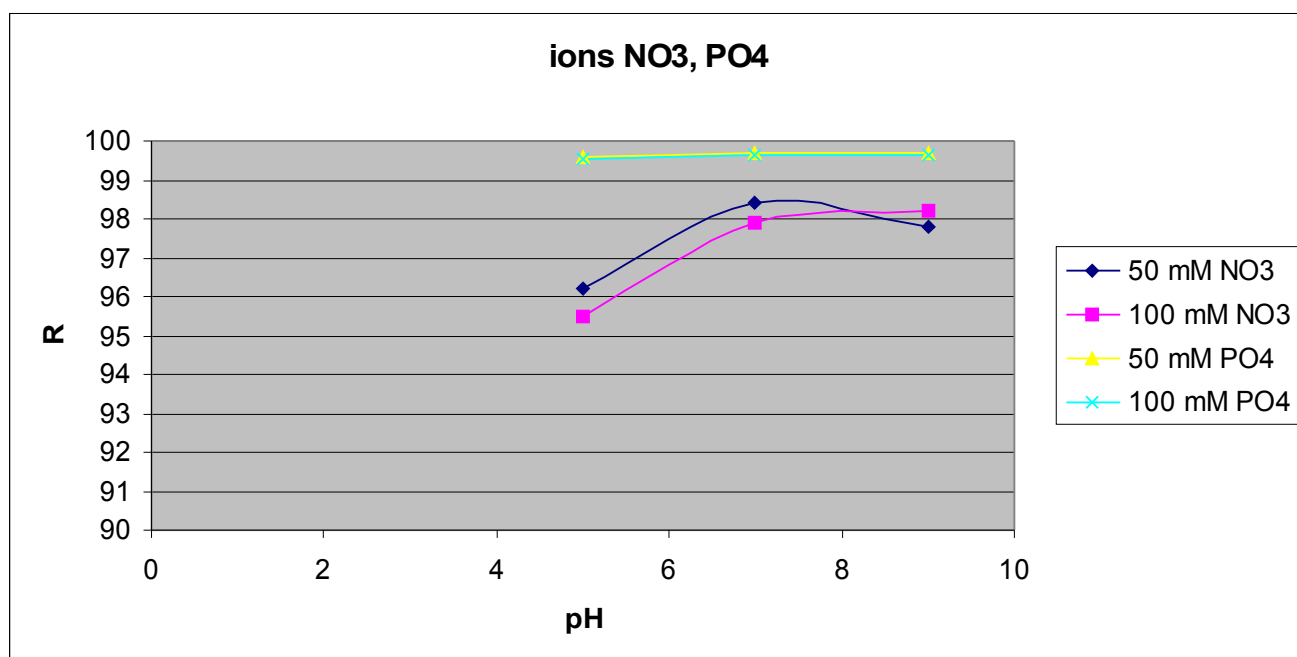
Διάγραμμα 4.22

Όπως βλέπουμε στα διαγράμματα 4.20 και 4.21 η συγκράτηση στην περίπτωση των ιόντων PO_4^{3-} , ξεπερνά όχι μόνο τη συγκράτηση που υπολογίζουμε σαν άθροισμα των KNO_3 και K_3PO_4 , αλλά και τη συγκράτηση των ιόντων NO_3^- . Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται η σημασία των ηλεκτροστατικών φαινομένων της νανοδιήθησης. Το ιόν PO_4^{3-} απωθείται

ισχυρότερα από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια της μεμβράνης σε ποσοστό σχεδόν 99%. Τα ανιόντα τα οποία αυξάνονται όσο μεγαλώνει το pH, δεν επηρεάζουν την απόδοση της μεμβράνης καθώς το ισχυρό φορτίο του ιόντος υπερκαλύπτει την επίδρασή τους. Αν και δεν έχουμε διαθέσιμες τις μετρήσεις zeta- potential για το συγκεκριμένο συνδυασμό αλάτων, κάτι που θα αποτελούσε ένα ενδιαφέρον αντικείμενο μελλοντικής έρευνας, εντούτοις μπορούμε να υποθέσουμε ότι έχουμε μια αύξηση της τιμής του σε απόλυτη τιμή. Με τον τρόπο αυτό εξηγείται η σημαντική αύξηση της απόδοσης που μετράμε αθροιστικά (κίτρινη γραμμή: $\text{KNO}_3 + \text{K}_3\text{PO}_4$). Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα βλέπουμε καθαρά ότι στο διάγραμμα 4.21 η τιμή της συγκράτησης R, είναι για $\text{pH}=5$ ίση με 86,5%, τη στιγμή που η αντίστοιχη τιμή στο διάγραμμα 4.15 είναι 24,49%. Με άλλα λόγια η απόδοση της μεμβράνης σημειώνει αύξηση κατά 253%. Το γεγονός αυτό αποτελεί και το σπουδαιότερο σημείο αυτής της σειράς πειραμάτων. Σημειωτέον ότι η παραπάνω σύγκριση είναι δόκιμη μιας και χρησιμοποιούμε την ίδια μέθοδο για την εύρεση της συγκράτησης R της μεμβράνης, που είναι η μέτρηση της αγωγιμότητας. Αντιστοίχως σημαντική είναι η αύξηση και στην περίπτωση που συγκρίνουμε το διάγραμμα 4.22 με το διάγραμμα 4.15, εάν δηλαδή συγκρίνουμε την απόδοση της μεμβράνης σε ένα Multi ion mixture διάλυμα, με ένα απλό διάλυμα. Εδώ η τιμή της συγκράτησης R της μεμβράνης ανεβαίνει από 27,64% στο απλό διάλυμα στην τιμή 79,9%, δηλαδή έχουμε και εδώ μια αύξηση της τάξης 189%. Με άλλα λόγια οι καμπύλες της συγκράτησης R, στην περίπτωση του multi- ion mixture διαλύματος για συγκεντρώσεις 50 mM και 100 mM, μετατοπίζονται προς τα πάνω. Έχουμε δηλαδή μια μεγάλη αύξηση της απόδοσης της μεμβράνης.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 4.21 και 4.22 μεταξύ τους μπορούμε να πούμε τα εξάγουμε τα παρακάτω συμπεράσματα. Στην περίπτωση των καμπυλών του ιόντων PO_4^{3-} , βλέπουμε μια σημαντική σύμπτωση. Οι δύο καμπύλες είναι όμοιες. Επομένως η ιοντική ισχύς αφενός και το pH αφετέρου δεν φαίνεται να έχουν επίδραση στην απόδοση R της μεμβράνης. Εδώ το μέγεθος του ιόντος PO_4^{3-} και το σθένος του είναι οι επικρατούσες παράμετροι. Ανάλογη είναι η εικόνα και για τα ιόντα NO_3^- . Φαίνεται μια μικρή επίδραση του pH στην τιμή 5, γεγονός που φανερώνει την σημασία των ηλεκτρικών φαινομένων. Εδώ ούτε το μέγεθος του ιόντος, ούτε και το σθένος του είναι

ικανά να δώσουν ευθεία γραμμή, αλλά το Zeta- potential της μεμβράνης είναι χαμηλότερο σε αυτήν την τιμή του pH, που μας δίνει χαμηλότερη απόδοση.



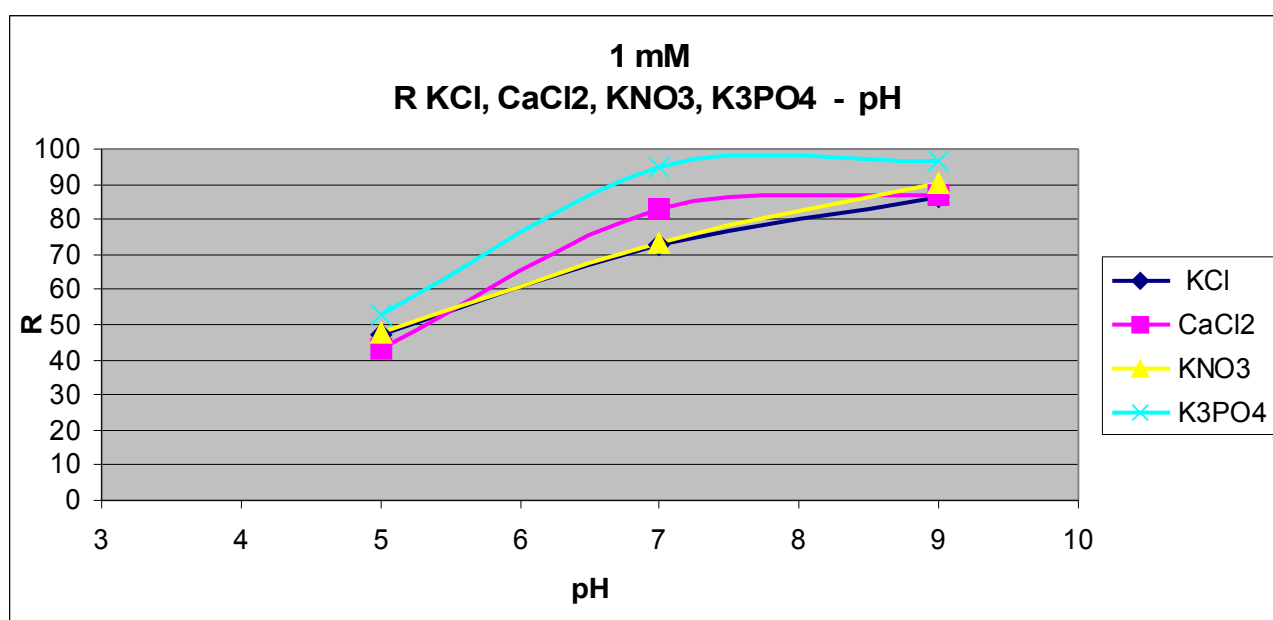
Διάγραμμα 4.23

Στο διάγραμμα 4.23 βλέπουμε τη σημασία του μεγέθους του ιόντος και του σθένους του στην απόδοση της μεμβράνης. Ενώ η ιοντική ισχύς μεταβάλλεται από 50 mM σε 100 mM, στις σειρές των πειραμάτων που πραγματοποιήσαμε βλέπουμε στο παραπάνω διάγραμμα μια «κατάταξη» των καμπυλών της απόδοσης ανά είδος ιόντος. Οι καμπύλες που αφορούν στα PO_4^{3-} την έχουν υψηλότερη απόδοση και δεν επηρεάζονται από την αλλαγή του pH. Αντιθέτως οι καμπύλες των NO_3^- έχουν χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με αυτές των PO_4^{3-} και στην τιμή 5 του pH, σημειώνουν κάμψη. Το κρίσιμο συμπέρασμα από τα παραπάνω είναι ότι έχουμε ένα συνδυασμό ηλεκτρικών και χωρικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα και καθορίζουν την απόδοση των μεμβρανών νανοδιήθησης. Σε κάθε περίπτωση όμως η αύξηση της ιοντικής

ισχύος του διαλύματος είχε σαν αποτέλεσμα την βελτιστοποίηση της απόδοσης της μεμβράνης.

4.4 Συγκριτικά αποτελέσματα

4.4.1 Συγκριτικά αποτελέσματα συγκράτησης R της μεμβράνης ως προς το άλας

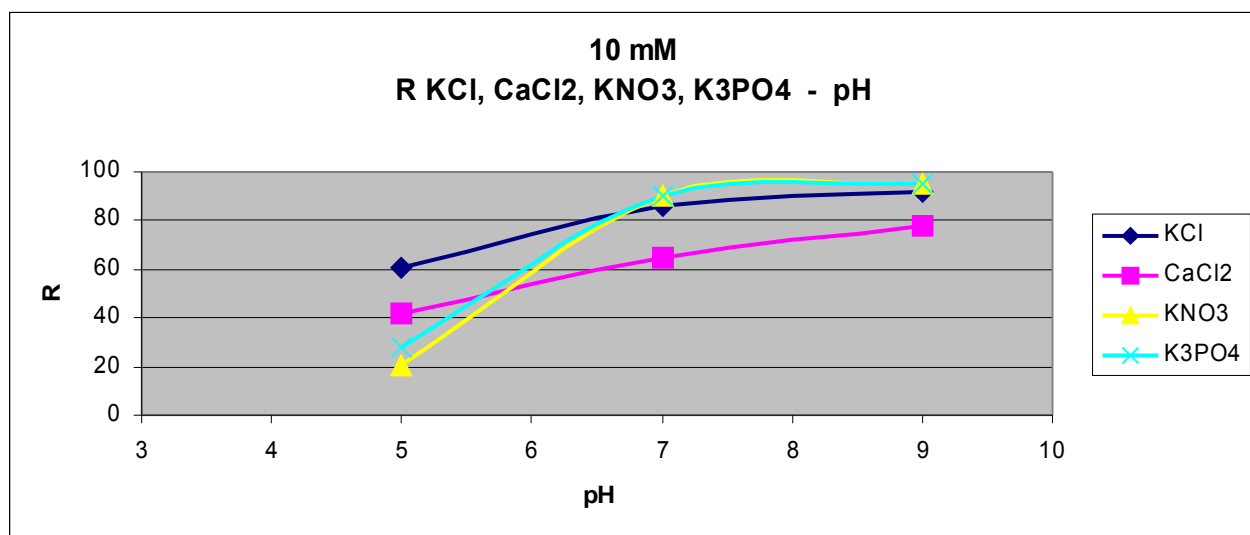


Διάγραμμα 4.24

Στα παραπάνω συγκριτικά διαγράμματα μπορούμε να προχωρήσουμε σε μια πιο βαθιά εκτίμηση των παραγόντων που συμβάλουν στην νανοδιήθηση. Από τη συζήτηση των προηγούμενων διαγραμμάτων είναι πλέον εμφανές ότι δεν μπορούμε να ερμηνεύσουμε τα αποτελέσματα στην περίπτωση που επιλέξουμε να «δούμε» την μεμβράνη NF σαν μια συμπαγή επιφάνεια (dense surface), όπως οι μεμβράνες RO (οπότε θα αρκούσε η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με βάση την εύρεση των συντελεστών αντανάκλασης -reflection coefficients, για κάθε αλάτι. Οι συντελεστές αυτοί εκφράζουν την

μεταφορά των ιόντων από τη μεμβράνη με φαινόμενα συμμεταφοράς). Τα αποτελέσματα δεν μπορούν να ερμηνευτούν ούτε με βάση τη θεώρηση των μεμβρανών NF, ως μεμβράνες ούλτραδιήθησης (oultrafiltration) με μικρότερους πόρους. Η περίπτωση των μεμβρανών NF είναι ξεχωριστή. Σε αυτή συνδυάζονται τα φαινόμενα που παρατηρούνται στις RO και UF μεμβράνες γεγονός που καθιστά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων πιο δύσκολη.

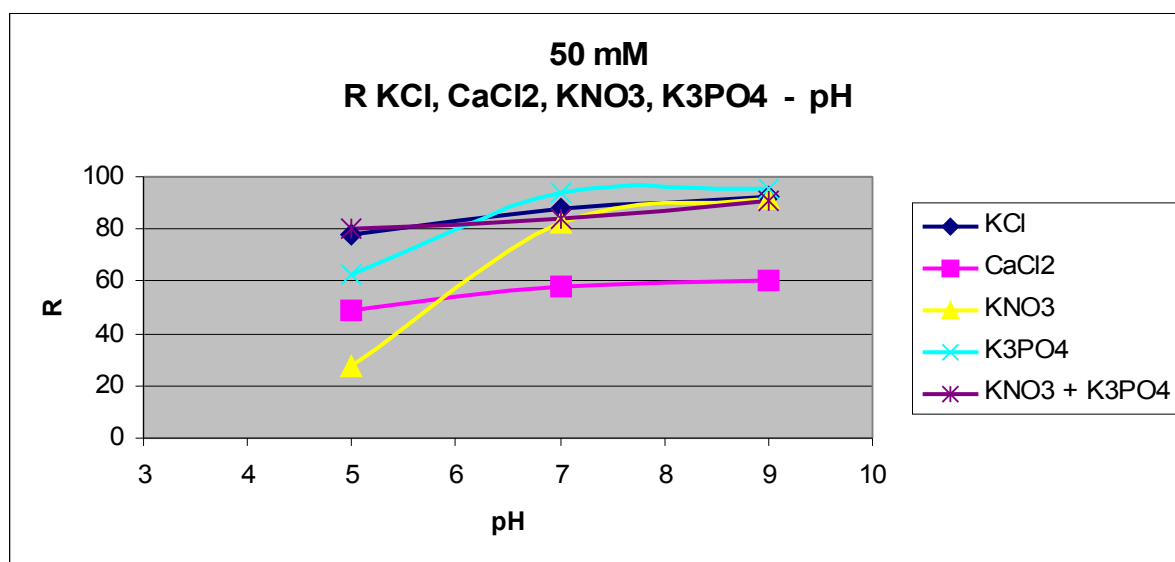
Η ερμηνεία των διαγραμμάτων δυσχεραίνεται λόγω της απουσίας για κάθε αλάτι, μετρήσεων zeta-potential στις ανάλογες συγκεντρώσεις. Όμως κάθε άλλη ερμηνεία δεν είναι ικανή για την πλήρη ερμηνεία. Για παράδειγμα στα διαγράμματα σημειώνεται καθαρά το φαινόμενο στο $\text{pH}=5$, τόσο το K_3PO_4 , να έχει μικρότερη απόδοση από το KCl στη συγκράτηση της μεμβράνης. Δηλαδή το μέγεθος του ιόντος, η ενυδατωμένη ακτίνα του ιόντος (Hydrated ionic radius), ή το σθένος δεν μπορούν να δώσουν μια ερμηνεία.



Διάγραμμα 4.25

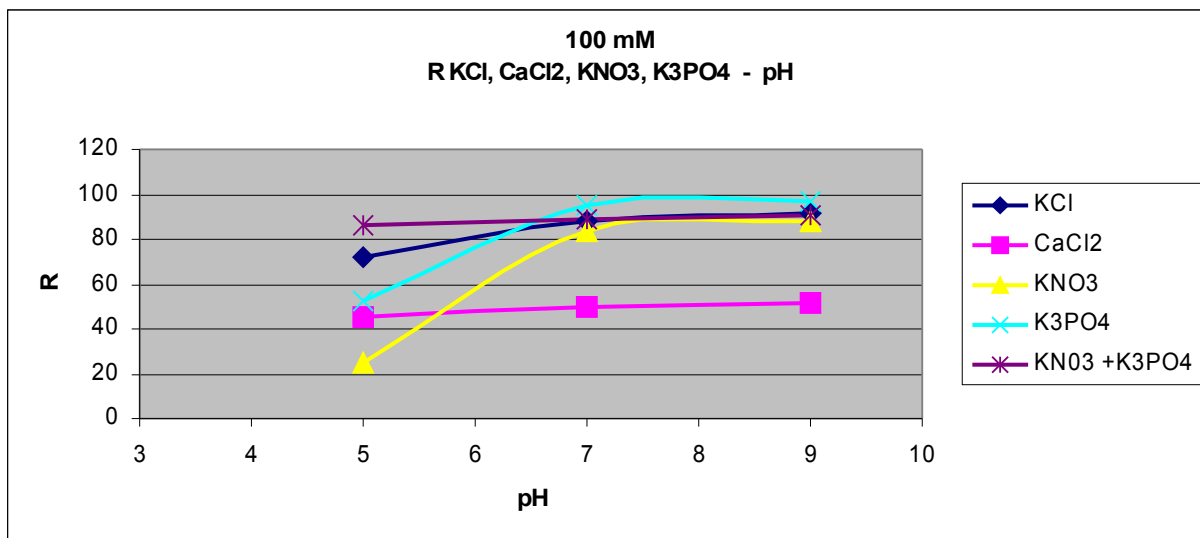
Στα διαγράμματα 4.24, 4.25 και 4.26 υπάρχει μια ομοιότητα ως προς τα τελικά αποτελέσματα. Σύμφωνα με αυτά στα χαμηλά pH την υψηλότερη απόδοση σημειώνει το KCl, θέση την οποία χάνει στο $\text{pH}=7$ όπου έχουμε τιμές

παραπλήσιες με αυτές των K_3PO_4 , KNO_3 ενώ στο $pH=9$, έχουμε οριακά υψηλότερες τιμές για τα δύο προαναφερθέντα άλατα. Το $CaCl_2$ σημειώνει σε όλα τα διαγράμματα πλην του 4.25 τη μικρότερη απόδοση στα pH με τιμές 7 και 9, γεγονός που έχουμε ήδη εξηγήσει προηγουμένα σε σχέση με το KCl .



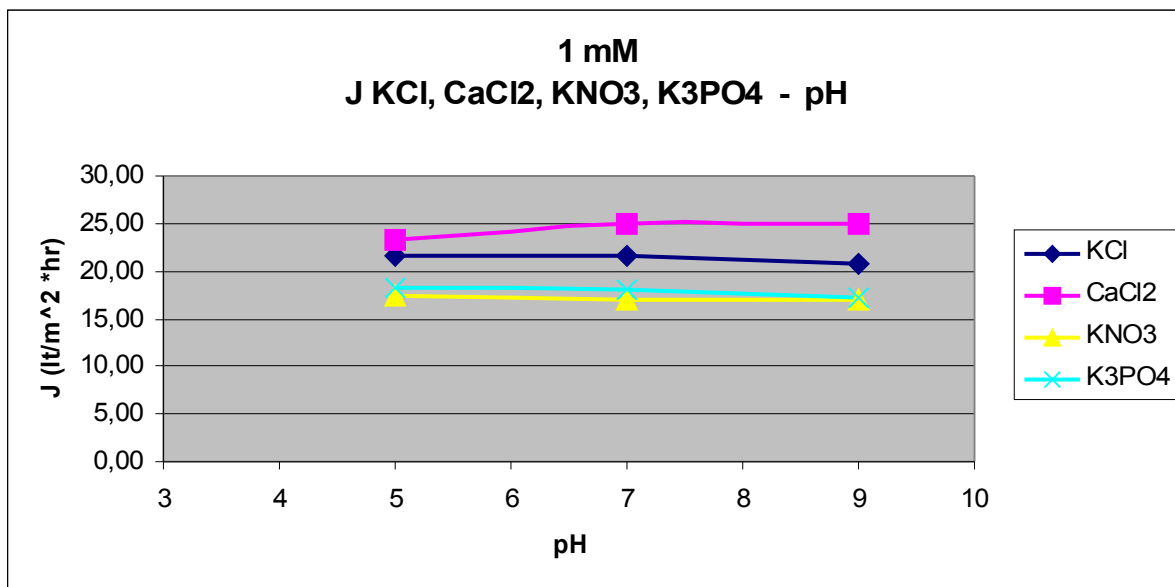
Διάγραμμα 4.26

Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στην περίπτωση όπου εφαρμόζουμε multi-mixture solution από K_3PO_4 , KNO_3 . Εδώ έχουμε μια εξομάλυνση της καμπύλης της συγκράτησης της μεμβράνης τόσο για συγκεντρώσεις 50 mM, όσο και για συγκεντρώσεις 100 mM.



Διάγραμμα 4.27

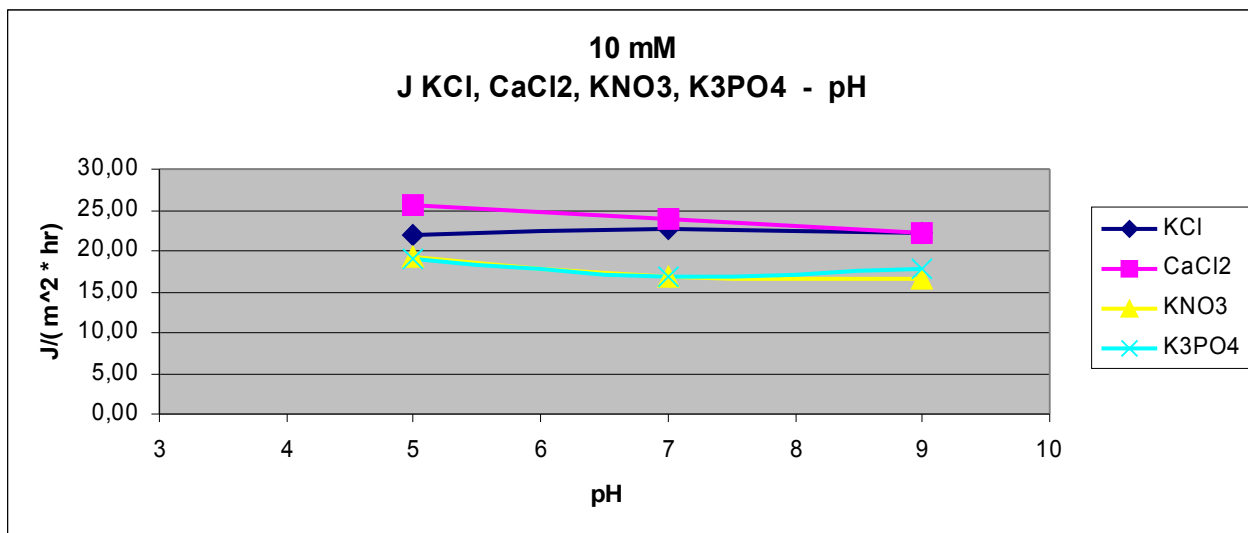
4.4.2 Συγκριτικά αποτελέσματα ροής διηθήματος J της μεμβράνης ως προς το άλας



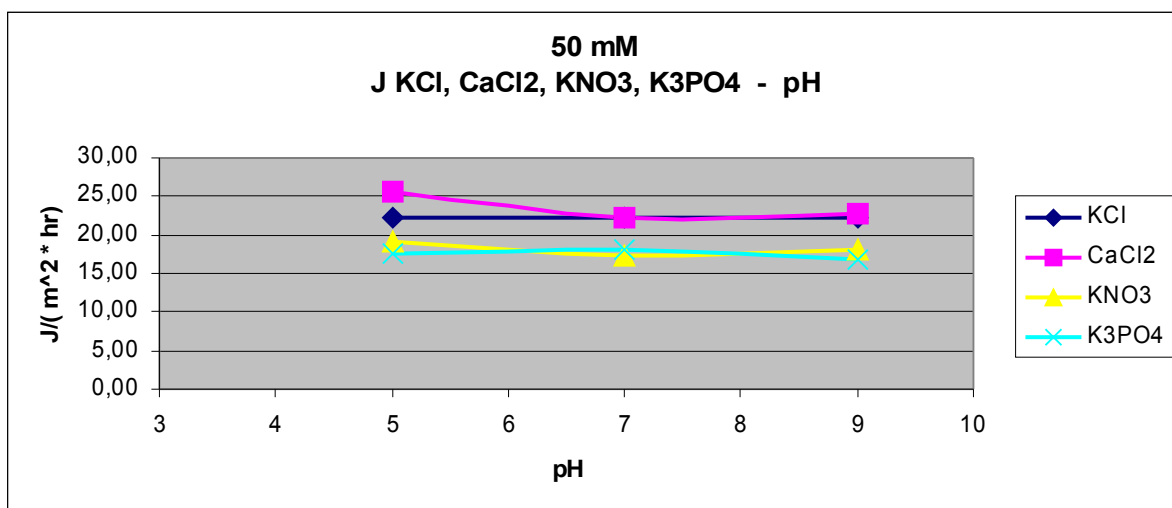
Διάγραμμα 4.28

Στα διαγράμματα 4.28, 4.29, 4.30 και 4.31 , μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για την επίδραση του pH και του είδους του ιόντος, στην ροή

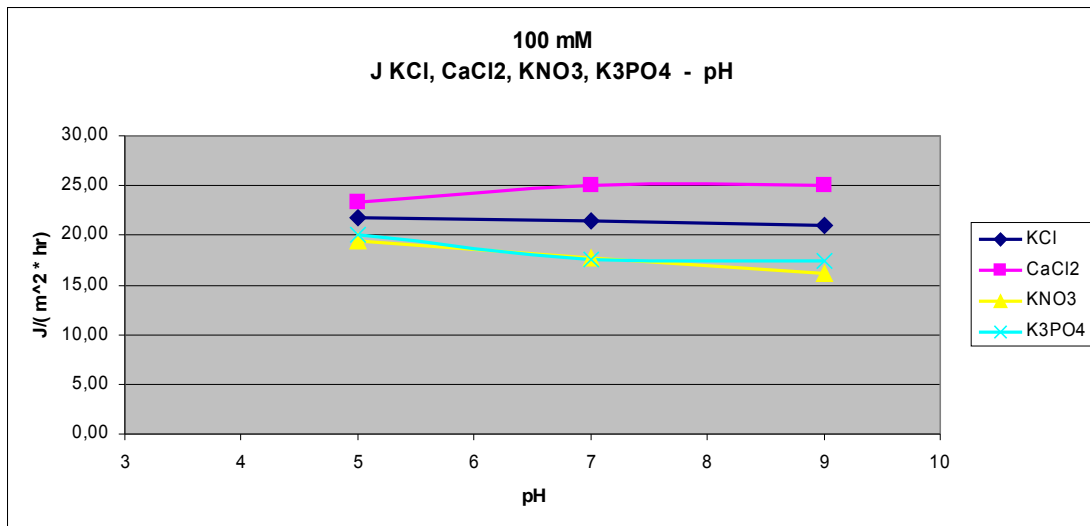
διαμέσου των πότων της μεμβράνης. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφέρουμε τη δυσκολία στον προσδιορισμό της ροής, μιας και αυτός πραγματοποιήθηκε ογκομετρικά και χωρίς τη χρήση ροόμετρου. Επίσης πρέπει να αναφέρουμε ότι στα διαγράμματα είναι ορατή η αλλαγή μεμβράνης όταν ολοκληρώσαμε τα πειράματα με KCl, CaCl₂ και συνεχίσαμε με καινούργια μεμβράνη. Σε όλες τις μετρήσεις η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή. Το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι δεν παρατηρούμε μεγάλη διαφοροποίηση στους πόρους της μεμβράνης με τη μεταβολή του pH. Με άλλα λόγια η μεμβράνη διατηρεί την ικανότητα υψηλής συγκράτησης, χωρίς αυτή να μεταφράζεται σε μείωση του διηθήματος, γεγονός που υπογραμμίζει την αξιοπιστία στην εφαρμογή των μεμβρανών νανοδιήθησης στην εξυγίανση διαλυμάτων. Επιπλέον, από τα διαγράμματα 4.28, 4.29, 4.30 και 4.31 μπορούμε να καταλάβουμε τη σπουδαιότητα των ηλεκτροστατικών φαινομένων, μιας και ενώ έχουμε μεγάλες διαφοροποιήσεις στην συγκράτηση των ιόντων από τη μεμβράνη, οι πόροι της δεν ακολουθούν τις διαφοροποιήσεις αυτές. Ένα γεγονός το οποίο συνάγεται και από άλλες επιστημονικές εργασίες και είναι φανερό στα διαγράμματα είναι η επίδραση του K⁺ στους πόρους της μεμβράνης. Έτσι σε όλα τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι το CaCl₂ έχει την υψηλότερη ροή διηθήματος, ενώ όλα τα υπόλοιπα διαλύματα ακολουθούν. Σε γενικές γραμμές παρατηρούμε ότι εκφράζεται η τάση για μείωση της ροής του διηθήματος όσο αυξάνει το pH. Η συγκέντρωση των αλάτων είναι μικρή για να παρατηρήσουμε φαινόμενα πόλωσης συγκέντρωσης τα οποία και θα επηρέαζαν τη ροή του διηθήματος.



Διάγραμμα 4.29

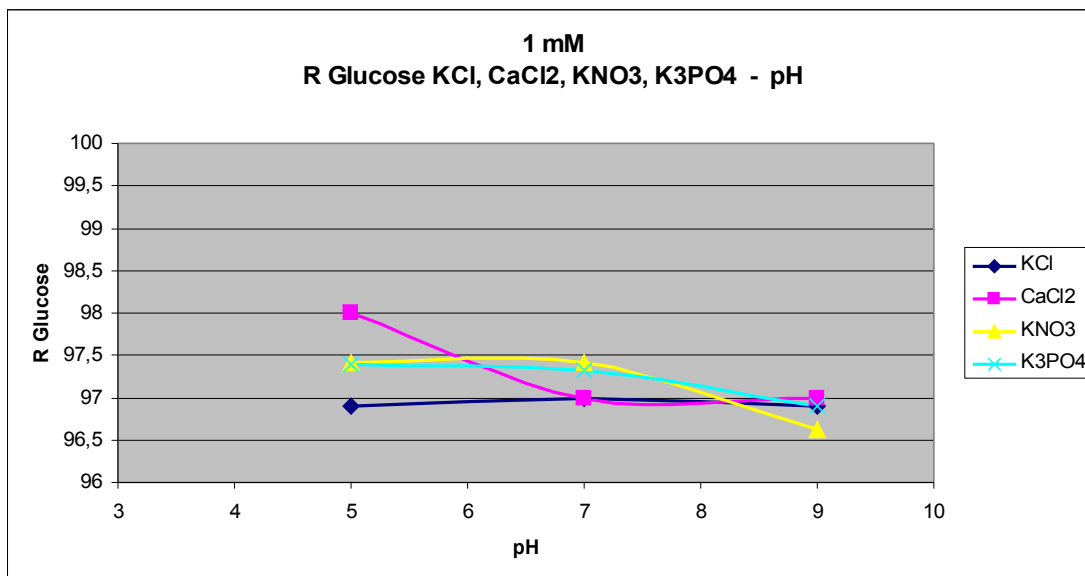


Διάγραμμα 4.30



Διάγραμμα 4.31

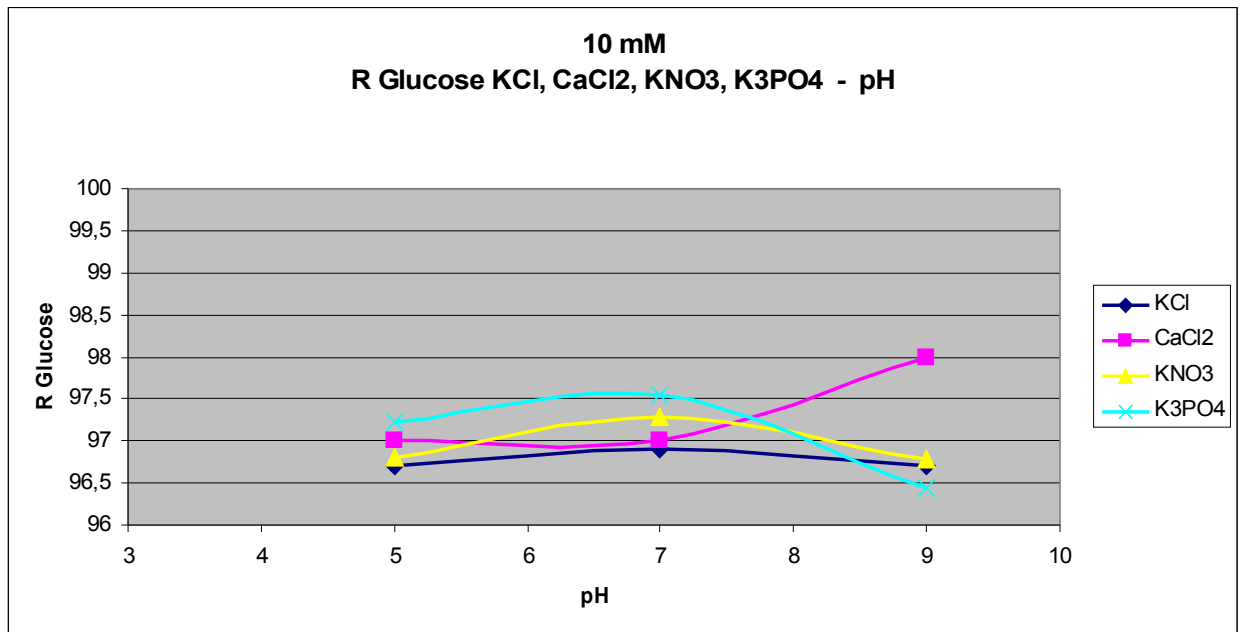
4.4.3 Συγκριτικά αποτελέσματα συγκράτησης γλυκόζης R της μεμβράνης ως προς το άλας



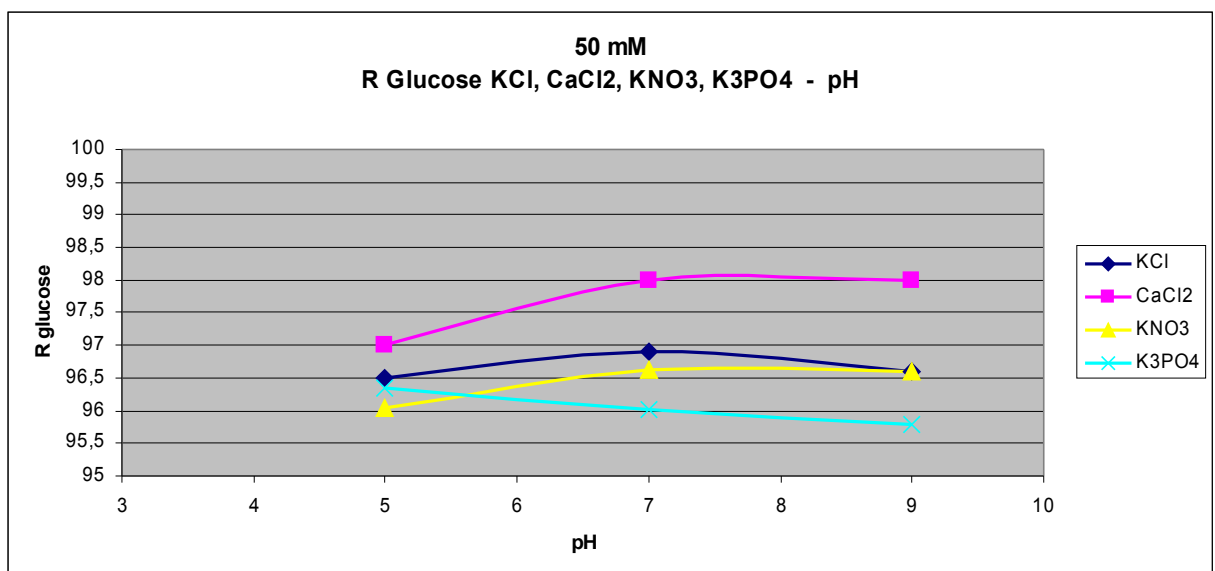
Διάγραμμα 4.32

Στα διαγράμματα 4.32, 4.33, 4.34 και 4.35 μπορούμε να διερευνήσουμε την έκταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών του διαλύματος, φορτισμένων και ουδέτερων, και της μεμβράνης NF ως προς τη μεταβολή του pH. Από ότι βλέπουμε ,το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι υπάρχει μια τέτοια αλληλεπίδραση, καθώς έχουμε μικρή μεταβολή στη συγκράτηση R της γλυκόζης.

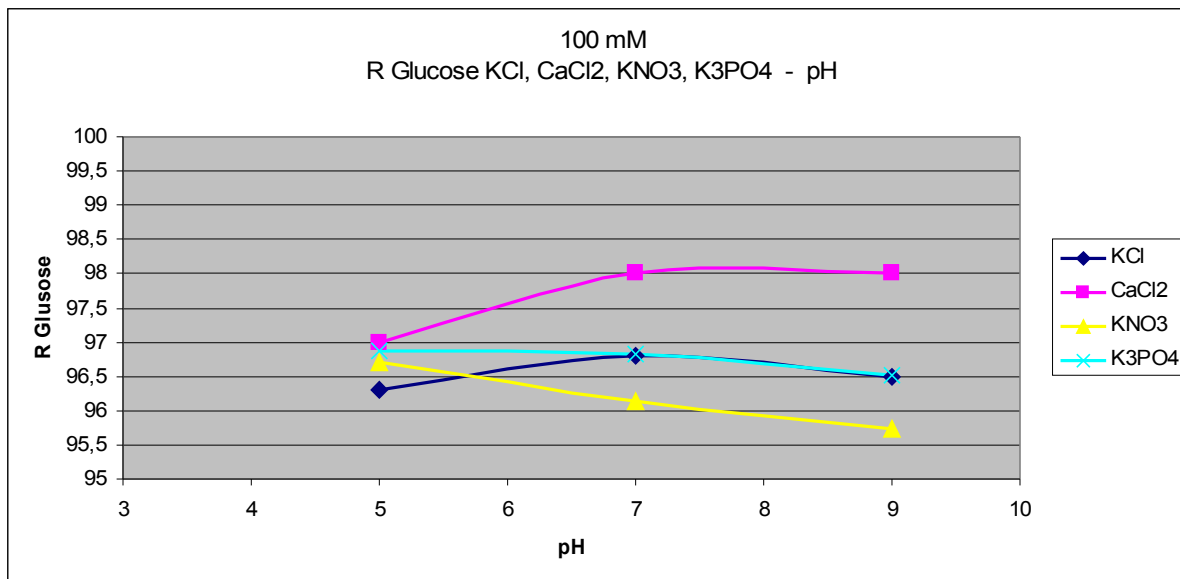
Όπως σημειώνουν οι ερευνητές της “Nanofiltration of multicomponent feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention” , G.Bargeman, J.M. Vollenbroek, J.Straatsma, C.G.P.H Schroen, R.M Boom, οι αλληλεπιδράσεις αυτές, μεταξύ ουδέτερων συστατικών και ιόντων δεν έχουν επαρκώς κατανοηθεί. Στην εργασία μελετώνται οι επιδράσεις των διαλυμένων ιόντων στη συγκράτηση οργανικών ουσιών από μεμβράνες νανοδιήθησης. Σύμφωνα με τους ερευνητές τα άλατα μειώνουν τη συγκράτηση τη γλυκόζης ακόμα και 3%. Στην περίπτωση των διαγραμμάτων 4.32, 4.33, 4.34 και 4.35, παρατηρείται μια επίδραση από 1% έως 2%. Η επίδραση του pH φαίνεται να μειώνει την συγκράτηση της γλυκόζης, στον πολύ μικρό ποσοστό που προαναφέραμε, ή να μην επηρεάζει την συγκράτηση της γλυκόζης. Εξαιρεση αποτελεί η περίπτωση του CaCl₂, στο οποίο η αύξηση του pH φαίνεται να αυξάνει τη συγκράτηση στη γλυκόζη.



Διάγραμμα 4.33

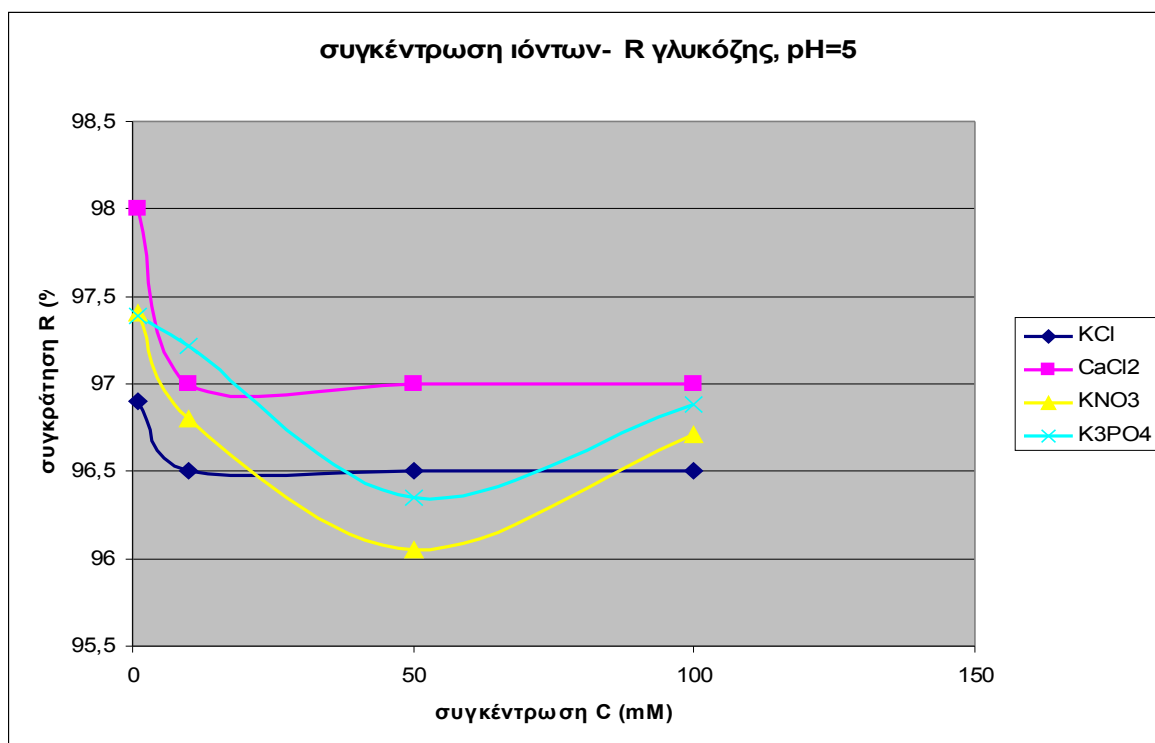


Διάγραμμα 4.34



Διάγραμμα 4.35

Στο διάγραμμα 4.36 παρατηρούμε ότι αν διατηρήσουμε σταθερό το pH, για παράδειγμα στην τιμή 5, καταγράφεται μια τάση μείωσης της συγκράτησης R όσο αυξάνει η συγκέντρωση των αλάτων που εφαρμόζουμε. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρθηκαν παραπάνω



Διάγραμμα 4.36

5 Τελικά συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία επιδιώκει να συμβάλει στην περαιτέρω εμβάθυνση γύρω από τα φαινόμενα της νανοδιήθησης, με εφαρμογή διαλυμάτων αλάτων. Τα συμπεράσματα που εξάγονται βοηθούν στην κατεύθυνση αυτή. Στο πρώτο μέρος της εργασίας αποδεικνύεται η δυνατότητα απευθείας εφαρμογής μεμβρανών NF σε διαλύματα υψηλής (~1000 μS) και πολύ υψηλής σκληρότητας (~5000 μS). Η απόδοση των μεμβρανών Alpha Lava , φτάνει στο 70-80% παράγοντας νερό υψηλών προδιαγραφών. Επίσης οι μεμβράνες ανταποκρίνονται με την ίδια ικανότητα συγκράτησης σε όλο το φάσμα των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (νερό βρύσης, B1, B2). Επομένως οι μεμβράνες δείχνουν να είναι εφαρμόσιμες στο πεδίο δίχως προβλήματα στομώματος, που θα επέβαλλαν την αντικατάσταση ή την συντήρησή τους.

Στη συνέχεια στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων επιδιώκουμε να διερευνήσουμε το μηχανισμό της νανοδιήθησης. Η ισχύς των ηλεκτρικών φαινομένων μεταξύ των φορτίων μεμβράνης -ιόντων. Για το λόγο αυτό η μεταβολή του pH, έχει σαν συνέπεια την αύξηση της απόδοσης στη συγκράτηση των αλάτων KCl, CaCl₂, KNO₃, K₃PO₄. Για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων παρατίθενται τα διαγράμματα μετρήσεων zeta-potential σε μεμβράνες NFt50 (και NF99). Εκεί φαίνεται ότι η μέτρηση του zeta-

potential αποτελεί την κρίσιμη παράμετρο, μιας και οι μετρήσεις αυτές επιλύουν τα όσα καταγράφονται στα πειραματικά αποτελέσματα. Σημαντική είναι η επίδραση. Σημαντική είναι η επίδραση των ιόντων Ca, στο zeta-potential της μεμβράνης. Εκεί έχουμε σημαντική μείωση του δυναμικού της επιφάνειας της μεμβράνης και σημαντική, αλλά μικρότερη στους πόρους της μεμβράνης. Αυτό εξηγεί και την πτώση της απόδοσης στην συγκράτηση της μεμβράνης που παρατηρείται στα διαγράμματα 4.26, 4.27, 4.28 όπου και στα τρία (με εξαίρεση το διάγραμμα 4.25) η απόδοση της συγκράτησης του KCl είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για το CaCl₂.

6 Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Η μελέτη των φαινομένων και των παραγόντων που αφορούν στη τεχνολογία μεμβρανών νανοδιήθησης είναι συνεχώς στο επίκεντρο ερευνητών. Στην εργασία μελλοντικές προσπάθειες ανάπτυξης της έρευνας θα μπορούσαν να αφορούν:

1. Στην εφαρμογή ενός μεγαλύτερου φάσματος ηλεκτρολυτών αλλά και μείγματος ηλεκτρολυτών (multi-mixed electrolytes). Με τον τρόπο αυτό οφείλουμε με πιο πλήρη τρόπο να ερευνήσουμε την συμπεριφορά των μεμβρανών NF, ώστε να αυξήσουμε την απόδοσή τους.
2. Στην δοκιμή ενός μεγαλύτερου φάσματος μεμβρανών NF, ώστε να εξάγουμε συμπεράσματα ως προς το ρόλο των υλικών των μεμβρανών και της απόδοσής τους για την παραγωγή αποσκληρυμένου νερού, ή γενικότερα στην εξυγίανση υδάτων. Θα μπορούσε μια μελέτη να καταπιαστεί με την παραγωγή υλικών για μεμβράνες NF, μιας και το κόστος της τεχνολογίας έγκειται στην παραγωγή μεμβρανών.

3. Στην μελέτη των ηλεκτροστατικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια και στους πόρους των μεμβρανών NF. Έχουμε ήδη αναφέρει τη δυσκολία ερμηνείας των διαγραμμάτων με ηλεκτρολύτες για τους οποίους δεν έχουμε διαθέσιμες μετρήσεις zeta-potential. Έχουμε ήδη δείξει τη σπουδαιότητα των ηλεκτροστατικών φαινομένων στην τεχνολογία των μεμβρανών NF
4. Στην μελέτη των παραγόντων που εμπλέκονται στην νανοδιήθηση με μεμβράνες, όπως είναι: η ροή (flux), η θερμοκρασία, η διαμεμβριανική πίεση (transmembrane pressure). Η επίδραση κάθε μιας από αυτές τις παραμέτρους αποτελεί και μια ενδιαφέρουσα ανάπτυξη της παρούσας εργασίας
5. Στη μελέτη και μοντελοποίηση παραμέτρων τις οποίες δεν εξέτασε η εργασία αυτή, όπως είναι το φαινόμενο του fouling. Θα μπορούσε να γίνει έρευνα πάνω στην επίδραση οργανικών ουσιών και ηλεκτρολυτών μεγαλύτερης συγκέντρωσης, ως προς το fouling σε μεμβράνες NF
6. Στην ανάπτυξη ενός μοντέλου την πρόβλεψη της απόδοσης μεμβρανών νανοδιήθησης όταν εφαρμόζονται διαλύματα ηλεκτρολυτών ή άλλα διαλύματα. Βασικά ζητήματα στη μοντελοποίηση είναι:
 - ο χαρακτηρισμός της μεμβράνης NF (σαν πορώδης επιφάνεια ή σαν ενιαίο στρώμα, ο χαρακτηρισμός της μεμβράνης από μια σειρά παραμέτρων – μέσο μέγεθος πόρων, πυκνότητα φορτίου, πάχος μεμβράνης
 - τα φαινόμενα στερικής επίδρασης (steric hindrance) και ηλεκτρικών επιδράσεων
 - τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας: η εξίσωση Nernst-Planck, η διάχυση και η μεταφορά, κ.ά.

7 Βιβλιογραφία

1. Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού- Δρ. Βασίλειος Γκέκας, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης, Σπυριδούλα Πρωιμάκη Msc Μηχ. Περιβάλλοντος. Εκδόσεις Τζιόλα
2. Βοιμηχανία Τροφίμων και περιβάλλον, Δρ. Βασίλειος Γκέκας, Κ.Μπαλτά. Εκδόσεις Τζιόλα
3. Διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες: Εισαγωγή στις βασικές αρχές και εφαρμογές τους, Ι.Ν.Μαρκόπουλος, Ε.Μπαμπαλώνα
4. Θερμοδυναμική για μηχανικούς , Yunus A. Cengel, Michael A.Boles, Εκδόσεις Τζιόλα
5. Μηχανικές φυσικές διεργασίες, Ελευθέριου Καστρινάκη, Επίκουρος Καθηγητής ΑΠΘ, εκδόσεις Τζιόλα
6. Mass transfer in multicomponent mixtures, J.R Wesselingh, R.Krishna
7. Basic Principles of membrane Technology, Marcel Mulder, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS
8. Transport Processes and unit operations

Επιστημονικές δημοσιεύσεις :

1. The role of membrane charge on nanofiltration performance, Margarida Ribau Texeira, Maria Joao Rosa, Marianne Nystrom
2. Determination of some transport coefficients for the skin and porous layer of a composite membrane, G.Jonsson, J.Benavente
3. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modeling and atomic force microscopy, N.Hilal, Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, M.Abu Arabi
4. Electrokinetic investigations of charged porous membranes, Robert Blank, Karl Heinz Muth, Sabine Proske-Gerhards, Eberhard Staude
5. Permeation and tangential flow streaming potential measurements for electrokinetic characterization of track-etched microfiltration membranes, Christian Lettmann, Dirk Mockel, Eberhard Staude
6. Streaming potential along the surface of polysulfone membranes : a comparative study between two different experimental systems and determination of electrokinetic and adsorption parameters, M.J. Ariza, J. Benavente
7. Zeta-potential and rejection rates of polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions, Mathias Ernst, Alexander Bismarck, Jurgen Springer, Martin Jekel
8. Nanofiltration of multi component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, G.Bargeman, J.M.Vollenbroek, J.Straatsma, C.G.P.H.Schoen, R.M.Boom
9. Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity, N.Hilal, Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad
10. Theoretical Study of the effect of ion adsorption on membrane potential and its application to collodion membranes, Ryosuke Tagaki, Masyuki Nakagaki
11. Separation of concentrated organic/inorganic salt mixtures by nanofiltration, V.Freeger, T.C.Arnot, J.A.Howell

12. Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration, Guy Tiama Ballet, Amor Hafiane, Mahmoud Dhahbi
13. Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes, Seong Uk Hong, Lu Quyang, Merlin L. Bruening
14. Effect of charge membrane on the particle motion through a nanopore, Reiyu Chen, Prasanta Dutta
15. Streaming Potential as a Tool in the Characterization of Ultrafiltration Membranes, Marianne Nystrom, Matti Lindstrom, Einar Matthiasson
16. Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment, K.V. Plakas, A.J. Karabelas
17. Statistical-Mechanical Theory of membrane transport, E.A. Mason
18. Characterization of active and porous sublayers of composite membranes from hydrodynamic and electrical measurements, J. Benavente, G. Jonsson
19. Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, G. Hagemeyer, R. Gimbel
20. Non-equilibrium thermodynamics as applied to membrane transport, B. Baranowski
21. Thermodynamics of Hyperfiltration (Reverse Osmosis): Criteria for efficient membranes: K.S. Spiegler, O. Kedem
22. Influence of ion size and charge in nanofiltration, John Schaep, Bart Van der Bruggen, Carlo Vandecasteele, Dirk Wilms
23. Fouling and retention of nanofiltration membranes, Marianne Nystrom, Lena Kaipia, Susaa Luque
24. Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, W. Richard Bowen, Hilmi Mukhtar
25. Theory of Electrokinetic flow in Fine Cylindrical Capillaries at High Zeta –Potentials, S. Levine, J.R. Marriott, G. Neale, N. Epstein
26. Characterization and prediction of separation of nanofiltration membranes, W. Richard Bowen, Hilmi Mukhtar

27. The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes, Luigi Bruni, Serena Bandini
28. Electrokinetic and chemical characterizations of porous membranes, M.J. Ariza, A. Canas, J. Benavente
29. Influence of the external conditions on salt retention and pressure-induced electrical potential across a composite membrane, J. Benavente, G. Jonsson
30. Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, Maria Dina Afonso, Georg Hagemeyer, Rolf Gimbel
31. Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology, Maryna Peter-Varbanets, Chris Zurbrugg, Chris Swartz, Wouter Pronk
32. Pressure driven membrane processes – the answer to the need of a growing world population for quality water supply and waste water disposal, R. Rautenbach, K. Vosenkaul