

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**‘ΧΡΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ
ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ’**

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ:

ΣΤΡΑΠΑΤΣΑ Α. ΜΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ Σ. ΚΙΚΚΙΝΙΔΗΣ

ΚΟΖΑΝΗ 2005

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**‘ΧΡΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ
ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ’**

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ:

ΣΤΡΑΠΑΤΣΑ Α. ΜΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ Σ. ΚΙΚΚΙΝΙΔΗΣ

ΚΟΖΑΝΗ 2005

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η τεχνολογία διαχωρισμού υγρών με χρήση κεραμικών μεμβρανών είναι μία μέθοδος που έρχεται να προστεθεί στις ήδη υπάρχουσες. Οι προσδοκίες για την χρήση τους είναι υψηλές καθώς τα μέχρι τώρα πειραματικά αποτελέσματα διαχωρισμών υδατικών διαλυμάτων κρίνονται ικανοποιητικά και σε αρκετές περιπτώσεις ελπιδοφόρα. Η μελλοντική ανάπτυξη της τεχνολογίας διαχωρισμού υγρών αποβλήτων με χρήση μεμβρανών αναμένεται να αξιοποιηθεί στις βιομηχανίες τροφίμων, στις φαρμακευτικές και χημικές βιομηχανίες κτλ.. Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων επικίνδυνων και τοξικών ουσιών από το νερό, καθώς επίσης και ο διαχωρισμός σωματιδίων από τα υγρά, αποτελεί και θα αποτελέσει ένα σημαντικό πεδίο ανάπτυξης τις επόμενες δεκαετίες. Τα βαρέα μέταλλα, όπως και το αρσενικό είναι επικίνδυνα και τοξικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, γι' αυτό και η απομάκρυνσή τους κρίνεται απαραίτητη. Βρίσκονται στα υπόγεια και επιφανειακά νερά (όξινη απορροή μεταλλείων), στην ιπτάμενη τέφρα από την καύση του άνθρακα και αλλού (απόβλητα βυρσοδευείων κ.α.). Ακριβώς για αυτόν το λόγο υπάρχει έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την δημιουργία και επεξεργασία των κεραμικών μεμβρανών με σκοπό τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας και κατά συνέπεια της απόδοσής τους.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η συγγραφέας της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελε να ευχαριστήσει θερμά τους:

Δρ. Χημικό Μηχανικό Ευστάθιο Σ. Κικκινίδη, Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων και Συνεργαζόμενο Μέλος Δ.Ε.Π. με το Εργαστήριο Ανόργανων Υλικών (Ε.Α.Υ.) του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.), που ανέλαβε υπεύθυνος της επίβλεψης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η συμβολή και η καθοδήγησή του υπήρξε πολύτιμη και καθοριστική σε κάθε στάδιο εκπόνησης της εργασίας.

Χημικό Μηχανικό Κωνσταντίνο Α. Στοίτσα και τη Μηχανικό Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων Αδαμαντία Ε. Παγανά, Υποψηφίους Διδάκτορες στο Εργαστήριο Ανόργανων Υλικών (Ε.Α.Υ.) του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.) καθώς οι υποδείξεις τους στη χρήση της πειραματικής διάταξης αλλά και η συμμετοχή τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων υπήρξε καθοριστικός παράγοντας για την εκπόνηση της εργασίας.

Δρ. Χημικό Μηχανικό Βασίλειο Τ. Ζασπάλη, Διευθυντή του Εργαστηρίου Ανόργανων Υλικών (Ε.Α.Υ.) του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.), για τη δυνατότητα που της δόθηκε να χρησιμοποιήσει την υλικοτεχνική υποδομή του Εργαστηρίου Ανόργανων Υλικών (Ε.Α.Υ.) που στεγάζεται στο Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.) στην Θέρμη Θεσσαλονίκης.

**Α.Π.Θ. - ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**
Αριθμ. Εισαγ.:...1614...
Ημερομηνία:...19/4/06...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ΣΕΛΙΔΑ
ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	2
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	6
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	10
ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ	1 ^ο
Υγρά Απόβλητα και Επιπτώσεις στον Άνθρωπο και το Περιβάλλον	13
1.1 Επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα	14
1.2 Ταξινόμηση των επικίνδυνων αποβλήτων	14
1.2.1 Καρκινογόνες ουσίες	14
1.2.2 Τοξικά υλικά	15
1.3 Βαρέα μέταλλα	15
1.3.1 Μηχανισμοί της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων – Βιοσυσσωρευση	15
1.3.2 Η τοξική δράση των ατμών του μολύβδου	16
1.3.3 Η τοξική δράση του καδμίου	16
1.3.4 Η τοξική δράση του αρσενικού	16
1.4 Το νερό	17
1.4.1 Ρύπανση των υδάτων	17
1.4.2 Πηγές της ρύπανσης των υδάτων	18
1.5 Βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον	18
1.5.1 Πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στις θάλασσες	18
1.5.2 Είσοδος μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον από την ατμόσφαιρα	20
1.5.3 Τύχη των βαρέων μετάλλων στο θαλασσινό νερό	20
1.5.4 Βαρέα μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα	21
1.5.5 Μέθοδοι απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τις θάλασσες	21
1.6 Μόλυνση των υπόγειων υδάτων από εξορυκτικές διαδικασίες	21
1.6.1 Όξινη απορροή μεταλλείων	22
1.6.2 Προβλήματα που σχετίζονται με το όξινο νερό των μεταλλείων	23
1.6.3 Πως μπορεί να προληφθεί η όξινη απορροή των μεταλλείων	23
1.7 Μόλυνση των υπόγειων υδάτων από διαδικασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	24
1.7.1 Ιπτάμενη τέφρα και στοιχειακή της ανάλυση	24
1.8 Απομάκρυνση αρσενικού από το νερό	25
1.9 Θεσμικό πλαίσιο	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	
Διεργασίες Διαχωρισμού Υγρών Αποβλήτων	30
2.1 Εκχύλιση	31
2.2 Επίπλευση	31
2.3 Καθίζηση	31
2.4 Διήθηση	32
2.5 Ξήρανση	32
2.6 Προσρόφηση	32
2.7 Απορρόφηση – Εκρόφηση	33
2.8 Απογύμνωση (Stripping)	33
2.9 Απόσταξη	33
2.10 Διεργασίες Μεμβρανών	33
2.10.1 Υπερδιήθηση	38
2.10.2 Μικροδιήθηση	39

2.10.3 Αντίστροφη Όσμωση.....	40
2.10.4 Νανοδιήθηση.....	41
2.10.5 Ηλεκτροδιάλυση.....	42
2.11 Τύποι μεμβρανών.....	42
2.11.1 Μη πορώδεις μεμβράνες.....	43
2.11.2 Πορώδεις μεμβράνες.....	43
2.11.3 Πυκνές συμμετρικές μεμβράνες.....	43
2.11.4 Ασύμμετρες μεμβράνες.....	44
2.11.5 Επίπεδες μεμβράνες (flat membranes).....	45
2.11.6 Μεμβράνες σπειροειδούς γεωμετρίας (spiral – wound membranes).....	46
2.11.7 Μεμβράνες κοίλης ίνας ή μεμβράνες λεπτών πορώδων ινών (hollow fiber membranes).....	47
2.11.8 Μεμβράνες σωληνοειδούς διατάξεως (tubular module).....	48
2.12 Σύνθεση μεμβρανών με τη μέθοδο διάλυμα – πήκτης (sol – gel modification).....	49
2.13 Σύνθεση μεμβρανών με μαγνησία (Modification with magnesia).....	52
2.14 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των ανόργανων (κεραμικών) μεμβρανών σε σύγκριση με τις οργανικές μεμβράνες.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	
Πειραματική Διάταξη και Θεωρητική Ανάλυση Μοντέλου Διαπερατότητας σε Κεραμικές Μεμβράνες με Ροή Νερού.....	56
3.1 Περιγραφή συσκευής.....	57
3.1.1 Μικροδιήθηση μετωπικής ροής.....	60
3.1.2 Μεμβράνες.....	60
3.1.3 Κυκλοφορία ροής και πίεσης.....	61
3.1.4 Αντίστροφη ροή.....	62
3.1.5 Ροές διηθήματος και υπολείμματος.....	62
3.1.6 Παράμετροι της διεργασίας.....	62
3.2 Περιγραφή εκτέλεσης πειραμάτων.....	63
3.3 Ο νόμος του Darcy και η έννοια της διαπερατότητας.....	65
3.4 Μοντέλο μετωπικής ροής σε διεργασίες μεμβρανών.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	
Παρουσίαση Πειραμάτων και Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	71
4.1 Στοιχεία και ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία των πειραμάτων.....	72
4.2 Διήθηση για απομάκρυνση ιόντων As από διάλυμα απιονισμένου νερού και $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	74
4.2.1 Μελέτη κινητικής προσρόφησης ιόντων As σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σε θερμοκρασία 20°C.....	74
4.2.2 Μελέτη κινητικής προσρόφησης ιόντων As σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σε θερμοκρασία 40°C και υγρασία 30%.....	78
4.3 Μικροδιήθηση (Υπερδιήθηση).....	79
4.3.1 Διαχωρισμός σκόνης σιδήρου από υγρά.....	79
4.3.1.1 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε στερεά σωματίδια (χωρίς αντίστροφη ροή).....	79
4.3.1.2 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε στερεά σωματίδια (με αντίστροφη ροή).....	81
4.3.1.3 Πειράματα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,01%κ.β. σε στερεά σωματίδια και με ανακύκλωση του υπολείμματος.....	81

4.3.2 Απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από διάλυμά τους σε απιονισμένο νερό με χρήση σκόνης σιδήρου.....	84
4.3.2.1 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,2% κ.β. σε σκόνη Fe ₂ O ₃ και 1ppm As.....	84
4.3.2.2 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 1,2% κ.β. σε σκόνη Fe ₂ O ₃ και 1ppm As.....	84
4.3.2.3 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 1,2% κ.β. σε σκόνη Fe ₂ O ₃ και 1ppm As και NH ₃ (αμμωνία).....	85
4.4 Νανοδιήθηση.....	87
4.4.1 Διαχωρισμός στερεών νανοσωματιδίων (γ - Fe ₂ O ₃) από υγρά.....	87
4.4.1.1 Πειράματα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη γ - Fe ₂ O ₃	87
4.4.1.2 Πειράματα μέτρησης σκόνης σιδήρου που κατακρατήθηκε στη μεμβράνη διάλυμα - πήκτης.....	90
4.4.2 Απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από διάλυμά τους σε απιονισμένο νερό με χρήση νανοσωματιδίων γ-Fe ₂ O ₃	91
4.4.2.1 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε γ-Fe ₂ O ₃ και 1ppm As.....	91
4.4.2.2 Πείραμα διήθησης με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,2% κ.β. σε γ-Fe ₂ O ₃ και 1ppm As.....	92
4.4.3 Απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από διάλυμά τους σε απιονισμένο νερό με χρήση κεραμικών μεμβρανών εμποτισμένων με μαγνησία.....	93
4.4.3.1 Πείραμα με συγκέντρωση αρσενικού στην τροφοδοσία 1 ppm.....	93
4.4.3.2 Πείραμα με συγκέντρωση αρσενικού στην τροφοδοσία 0,5 ppm.....	94
4.4.3.3 Επαναληπτικό πείραμα με συγκέντρωση αρσενικού στην τροφοδοσία 1 ppm.....	95
4.5 Μελέτη μεμβράνης διάλυμα - πήκτης (sol – gel) μετά από χρήση της σε πειράματα διαχωρισμού στερεών νανοσωματιδίων Fe ₂ O ₃	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο	
Εφαρμογές της Τεχνολογίας Κεραμικών Μεμβρανών – Συμπεράσματα.....	100
5.1 Εφαρμογές μικροδιήθησης μετωπικής ροής.....	101
5.2 Εφαρμογές υπερδιήθησης στη βιομηχανία τροφίμων.....	101
5.2.1 Γαλακτοκομικές εφαρμογές.....	101
5.2.2 Εφαρμογή στη διάγνωση χυμών φρούτων.....	102
5.3 Εφαρμογές υπερδιήθησης στα απόβλητα.....	102
5.3.1 Επεξεργασία αποβλήτων σταθμών συλλογής γάλακτος.....	102
5.3.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων τυροκομείου.....	102
5.3.3 Επεξεργασία αστικών λυμάτων.....	103
5.3.4 Επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων.....	103
5.3.5 Επεξεργασία αποβλήτων σφαγείων και αλιευμάτων.....	104
5.3.6 Επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν αμυλούχες ενώσεις.....	104
5.3.7 Επεξεργασία αποβλήτων ηλεκτροφορητικής βαφής.....	104
5.4 Φαρμακευτικές και βιολογικές εφαρμογές.....	104
5.5 Εφαρμογές διεργασιών μεμβρανών υπερδιήθησης στα περιβαλλοντικά προβλήματα.....	107
5.6 Συμπεράσματα.....	108
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	111
Π.1 Μικροδιήθηση.....	111
Π.1.1 Διαχωρισμός σκόνης σιδήρου Fe ₂ O ₃ από υγρά.....	111

Π.1.2 Διαχωρισμός ακατέργαστης σκόνης σιδήρου από υγρά.....	113
Π.2. Νανοδιήθηση.....	113
Π.2.1 Διαχωρισμός στερεών νανοσωματιδίων (γ - Fe_2O_3) από υγρά.....	113
Π.2.2 Μέτρηση PSD (μέτρηση διαμέτρου σωματιδίων).....	114
Π.2.3 Απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από διάλυμά τους σε απιονισμένο νερό με χρήση νανοσωματιδίων γ - Fe_2O_3	115
Π.2.3.1 Πείραμα με συγκέντρωση τροφοδοσίας 0,05% κ.β. γ - Fe_2O_3 και 1ppm ιόντα As.....	115
Π.3 Απομάκρυνση αρσενικού από συνθετικά και επιφανειακά ύδατα με μεμβράνη νανοδιήθησης.....	116
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	120

ΠΙΝΑΚΑΣ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ**ΣΕΛΙΔΑ****ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°**

Πίνακας 1.1: Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για ανόργανα χημικά και μέταλλα (mg/L εκτός από εκείνα που είναι σημειωμένα).....	17
Πίνακας 1.2: Παγκόσμιες εκπομπές μετάλλων στην ατμόσφαιρα (σε χιλιάδες τόνους/έτος).....	20
Πίνακας 1.3: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε νερά, ιζήματα, άλγη και ψάρια στους ωκεανούς (* ppb, ** ppm).....	21
Πίνακας 1.4: Στοιχειακή ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας του άνθρακα (ΜΔ = Μη Διαθέσιμο).....	24
Πίνακας 1.5: Χαρακτηριστικά και αποτελέσματα των πειραμάτων σε προσροφητική στήλη (n.d. = μη προσδιορισμένο).....	25
Διάγραμμα 1.1: Αποτελέσματα των πειραμάτων σε αντιδραστήρα για όλα τα απορροφητικά υλικά για το As (V).....	26
Διάγραμμα 1.2: Αποτελέσματα των πειραμάτων σε αντιδραστήρα για όλα τα απορροφητικά υλικά για το As (III).....	26
Διάγραμμα 1.3: Πειράματα αναερόβιας κινητικής με ενεργό άνθρακα (AC) και σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe ⁰) χρησιμοποιώντας μόνο αρσενικό.....	27
Πίνακας 1.6: Σύγκριση της προσρόφησης As (V) σε διάφορες φυσικές σκόνες σιδήρου σε pH 6,5.....	27
Πίνακας 1.7: Επιτρεπόμενα όρια μετάλλων στο νερό.....	29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

Πίνακας 2.1: Διαδικασίες διαχωρισμού μεμβρανών σε σχέση με τη δρώσα δύναμή τους.....	35
Πίνακας 2.2: Διεργασίες μεμβρανών και μεγέθη σωματιδίων.....	38
Διάγραμμα 2.1: Ισόθερμος προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου σε δείγματα γ-Al ₂ O ₃	51
Διάγραμμα 2.2: Διατήρηση τιμών PEG για μεμβράνες με υποστήριγμα γ-Al ₂ O ₃ πριν και μετά τον εμποτισμό τους με Mg.....	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

Πίνακας 3.1: Ροές στο διήθημα των μεμβρανών σε σχέση με την πτώση πίεσης στη συσκευή.....	66
Διάγραμμα 3.1: Εξάρτηση του διηθήματος από τη μεταβολή στην πτώση πίεσης εγκαρσώς των μεμβρανών.....	66
Πίνακας 3.2: Ροές στο διήθημα των μεμβρανών σε σχέση με το χρόνο του πειράματος.....	67
Πίνακας 3.3: Διαπερατότητες για κάθε ζευγάρι μεμβρανών σε σχέση με τους χρόνους συλλογής των διηθημάτων (ΔP = 3 bar).....	68
Διάγραμμα 3.2: Διαπερατότητες των μεμβρανών σε σχέση με το χρόνο του πειράματος.....	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°

Διάγραμμα 4.1: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της σκόνης της τροφοδοσίας από οξειδίο τρισθενούς σιδήρου.....	72
Διάγραμμα 4.2: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της σκόνης της τροφοδοσίας που αποτελείται από Fe ₂ O ₃ (69,65% κ.β.), MnO (13,95% κ.β.) και ZnO (16,40% κ.β.).....	73
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP διηθήματος με αρχική τροφοδοσία 0,1% κ.β. γ-Fe ₂ O ₃ και 1ppm As. Οι τιμές για 0 min αποτελούν δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις του πειράματος, γιατί δεν έγινε ανάλυση ICP στο αρχικό διάλυμα.....	74

Διάγραμμα 4.3: Κινητική προσρόφηση ιόντων As (1 ppm) σε νανοσωματίδια γ - Fe_2O_3 0,1% κ.β.....	74
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP διηθήματος με αρχική τροφοδοσία 0,05% κ.β. γ - Fe_2O_3 και 1ppm As. Οι τιμές για 0 min αποτελούν δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις του πειράματος, γιατί δεν έγινε ανάλυση ICP στο αρχικό διάλυμα.....	75
Διάγραμμα 4.4: Κινητική προσρόφηση ιόντων As (1 ppm) σε νανοσωματίδια γ - Fe_2O_3 0,05% κ.β.....	75
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP διηθήματος με αρχική τροφοδοσία 0,2% κ.β. γ - Fe_2O_3 και 1ppm As. Οι τιμές για 0 min αποτελούν δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις του πειράματος, γιατί δεν έγινε ανάλυση ICP στο αρχικό διάλυμα.....	76
Διάγραμμα 4.5: Κινητική προσρόφηση ιόντων As (1 ppm) σε νανοσωματίδια γ - Fe_2O_3 0,2% κ.β.....	76
Διάγραμμα 4.6: Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής προσρόφησης ιόντων αρσενικού (1 ppm) σε τρία διαφορετικά διαλύματα σκόνης γ - Fe_2O_3 συγκέντρωσης 0,1% κ.β., 0,2% κ.β. και 0,05% κ.β.....	77
Διάγραμμα 4.7: Συγκριτικό διάγραμμα της εξίσωσης Lagergren για προσρόφηση αρσενικού σε χρόνο 2 ωρών για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γ - Fe_2O_3 στο αρχικό διάλυμα.....	78
Διάγραμμα 4.8: Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής προσρόφησης σε θερμοκρασίες 20°C και 40°C για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γ - Fe_2O_3	79
Διάγραμμα 4.9: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος όταν η συγκέντρωση της τροφοδοσίας είναι 0,1%κ.β. σε στερεά στα 50 lt απιονισμένου νερού.....	80
Διάγραμμα 4.10: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο όταν η συγκέντρωση της τροφοδοσίας είναι 0,1%κ.β. σε στερεά (σκόνη σιδήρου) στα 90 lt απιονισμένου νερού. Με αντίστροφη ροή κάθε 20 min και χρόνο πλήρωσης 20 sec.....	81
Διάγραμμα 4.11: Ροή στο διήθημα και το υπόλειμμα σε συνάρτηση με το χρόνο όταν η συγκέντρωση της τροφοδοσίας είναι 0,01%κ.β. σε στερεά στα 50 lt (απιονισμένου νερού). Με ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία και χωρίς αντίστροφη ροή.....	82
Διάγραμμα 4.12: Ροή στο διήθημα και στο υπόλειμμα σε συνάρτηση με το χρόνο όταν η συγκέντρωση της τροφοδοσίας είναι 0,01%κ.β. σε στερεά στα 50 lt (απιονισμένου νερού). Με αντίστροφη ροή κάθε 30 min, χρόνο πλήρωσης 20 sec, και με ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία.....	83
Διάγραμμα 4.13: Ροή στο διήθημα με και χωρίς αντίστροφη ροή κάθε 30 min, και με ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία.....	83
Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP δείγματος διηθήματος από αρχική τροφοδοσία 0,2% κ.β. Fe_2O_3 και 1ppm As.....	84
Διάγραμμα 4.14: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος, του οποίου η τροφοδοσία αποτελείται από 40 lt απιονισμένου νερού, 1,2% κ.β. σκόνη σιδήρου, 1ppm ιόντα As και NH_3 . Στο πείραμα γινόταν αντίστροφη ροή κάθε 15 min.....	85
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP δείγματος διηθήματος από αρχική τροφοδοσία 1,2% κ.β. Fe_2O_3 και 1ppm As.....	85
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP δείγματος διηθήματος από αρχική τροφοδοσία 1,2% κ.β. Fe_2O_3 , 1ppm As και NH_3	86
Διάγραμμα 4.15: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος, του οποίου η τροφοδοσία αποτελείται από 20 lt απιονισμένου νερού, 1,2% κ.β. σκόνη σιδήρου, 1ppm ιόντα As και NH_3 . Στο πείραμα γινόταν αντίστροφη ροή κάθε 15 min.....	86

Διάγραμμα 4.16: Ροή στο διήθημα των μεμβρανών διάλυμα – πήκτης σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος, όταν η τροφοδοσία είναι υδατικό αιώρημα 10 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη Fe_2O_3 . Δεν έγινε αντίστροφη ροή.....	88
Διάγραμμα 4.17: Ροή στο διήθημα των μεμβρανών διάλυμα – πήκτης και 0,1μm σε συνάρτηση με το χρόνο, όταν η τροφοδοσία είναι υδατικό αιώρημα 10 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη Fe_2O_3 . Δεν έγινε αντίστροφη ροή.....	88
Διάγραμμα 4.18: Ροή στο διήθημα της μεμβράνης των 0,1μm και της μεμβράνης διάλυμα – πήκτης σε συνάρτηση με το χρόνο, όταν η τροφοδοσία είναι υδατικό αιώρημα 10 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη Fe_2O_3 . Με αντίστροφη ροή κάθε 10 min και χρόνο πλήρωσης 10 sec.....	89
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση Fe μετά από καθαρισμό της συσκευής (τροφοδοσία: απιονισμένο νερό, χωρίς μεμβράνες).....	90
Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση Fe (τροφοδοσία: απιονισμένο νερό, 2 μεμβράνες διάλυμα – πήκτης).....	90
Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση Fe (τροφοδοσία: σκόνη σιδήρου και απιονισμένο νερό, 2 μεμβράνες διάλυμα – πήκτης).....	91
Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση Fe και As(τροφοδοσία: σκόνη $\gamma-Fe_2O_3$ 0,1% κ.β. και 5 lt απιονισμένο νερό, 2 μεμβράνες διάλυμα – πήκτης).....	92
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP μετά από διήθηση υδατικού αιωρήματος αποτελούμενο από 5 lt απιονισμένου νερού, νανοσωματίδια $\gamma-Fe_2O_3$ συγκέντρωσης 0,2% κ.β. και 1 ppm ιόντα As.....	92
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP των δειγμάτων της διάταξης (τροφοδοσία και διήθημα), στα 105 min διεξαγωγής του πειράματος, με περαιτέρω διήθηση από διηθητικό χαρτί (3 φορές), όταν η αρχική τροφοδοσία έχει συγκέντρωση 0,2% κ.β. σε $\gamma-Fe_2O_3$ και 1ppm As.....	92
Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP των δειγμάτων της διάταξης (τροφοδοσία και διήθημα), στα 115 min διεξαγωγής του πειράματος, με περαιτέρω διήθηση από διηθητικό χαρτί (3 φορές), όταν η αρχική τροφοδοσία έχει συγκέντρωση 0,2% κ.β. σε $\gamma-Fe_2O_3$ και 1ppm As.....	93
Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP από δείγματα που συλλέχθηκαν στα 30 min και στα 60 min διεξαγωγής του πειράματος. (τροφοδοσία: 10 lt απιονισμένου νερού και 1 ppm ιόντα As, μεμβράνες: δύο εμποτισμένες με μαγνησία).....	94
Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP από δείγματα που συλλέχθηκαν στα 30 min και στα 60 min διεξαγωγής του πειράματος. (τροφοδοσία: 10 lt απιονισμένου νερού και 0,5 ppm ιόντα As, μεμβράνες: δύο εμποτισμένες με μαγνησία).....	94
Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP από δείγματα που συλλέχθηκαν στα 30 min και στα 60 min διεξαγωγής του πειράματος. (τροφοδοσία: 10 lt απιονισμένου νερού και 1 ppm ιόντα As, μεμβράνες: δύο εμποτισμένες με μαγνησία, μετά από θέρμανσή τους στους 300°C).....	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	
Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά των διεργασιών με μεμβράνες.....	107
Πίνακας 5.2: Μερικές τυπικές εφαρμογές μικροδιήθησης (MF), υπερδιήθησης (UF), νανοδιήθησης (NF) και αντίστροφης όσμωσης (RO) στα περιβαλλοντικά προβλήματα.....	107

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

- Διάγραμμα Π - 1:** Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 70lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. Fe_2O_3 , $\Delta P = 3$ bar).....111
- Διάγραμμα Π - 2:** Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 90lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. Fe_2O_3 . Αντίστροφη ροή κάθε 20 min, χρόνος πλήρωσης 5 sec, $\Delta P = 3$ bar).....112
- Διάγραμμα Π - 3:** Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 90lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. Fe_2O_3 . Αντίστροφη ροή κάθε 20 min, χρόνος πλήρωσης 20 sec, $\Delta P = 3$ bar).....112
- Διάγραμμα Π - 4:** Ροή στο διήθημα και στο υπόλειμμα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 50lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β., ψημένη σκόνη σιδήρου. Ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία, $\Delta P = 3$ bar).....113
- Διάγραμμα Π - 5:** Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της τροφοδοσίας (10lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. σκόνη $\gamma - Fe_2O_3$) με χρήση μόνο ανάδευσης.....114
- Διάγραμμα Π - 6:** Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της τροφοδοσίας (10lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. σκόνη $\gamma - Fe_2O_3$) με χρήση υπερήχων (15 min) και ανάδευσης.....114
- Διάγραμμα Π - 7:** Ροή στο διήθημα των μεμβρανών με διάμετρο πόρων 3 – 5 nm (sol – gel) σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 10lt απιονισμένου νερού, 0,05% κ.β., $\gamma - Fe_2O_3$ διαμέτρου 20-30 nm και 1 ppm As. Αντίστροφη ροή κάθε 15 min, $\Delta P = 3$ bar, $pH_{\text{τροφοδοσίας}} = 4$, $T = 25^\circ C$).....115
- Πίνακας Π – 1:** Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση ιόντων As και Fe στα δείγματα που συλλέχθηκαν από το διήθημα (στα 20 και 50 min).....115
- Πίνακας Π – 2:** Συγκεντρώσεις του As (V) στο διήθημα και το υπόλειμμα σε σχέση με το χρόνο.....116
- Πίνακας Π – 3:** Ανάλυση δειγμάτων από δοκιμή νανοδιήθησης επιφανειακού νερού.....117
- Διάγραμμα Π – 8:** Ροές των τριών τύπων της τροφοδοσίας (ταχύτητα μετωπικής ροής: 18,11 cm/s και θερμοκρασία: $25^\circ C$).....117
- Διάγραμμα Π – 9:** Επίδραση της διαφορά πίεσης της μεμβράνης στην απομάκρυνση του As (V) (ταχύτητα μετωπικής ροής: 18,11 cm/s, pH: 8,1 – 8,2 και θερμοκρασία: $25^\circ C$).....118
- Διάγραμμα Π – 10:** Επίδραση της ταχύτητας της μετωπικής ροής στην απομάκρυνση του As (V) και στη ροή του διηθήματος (pH: 8,1 – 8,2 και θερμοκρασία: $25^\circ C$).....118
- Διάγραμμα Π – 11:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του As (V) και στη ροή του διηθήματος (ταχύτητα μετωπικής ροής: 18,11 cm/s, pH: 8,1 – 8,2).....119

ΣΧΗΜΑΤΑ

ΣΕΛΙΔΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Σχήμα 1.1 Η πορεία των βαρέων μετάλλων στον υδρολογικό κύκλο..... 19

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Σχήμα 2.1: Αρχή υπερδιήθησης και δρώσα δύναμη, ΔP 34

Σχήμα 2.2: Δύο σχέδια διήθησης: Ροή διαμέσου (επίσης αποκαλούμενη ‘αδιεξόδου’), που είναι ο τρόπος με τον οποίο μια πρέσα φίλτραρίσματος και ένα εργαστηριακό φίλτρο λειτουργούν, και Διασταυρωμένη ροή, που είναι ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί η διήθηση με μεμβράνες..... 35

Σχήμα 2.3: Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης..... 37

Σχήμα 2.4: Σχεδιάγραμμα συμμετρικής (α) και ασύμμετρης (β) μεμβράνης..... 43

Σχήμα 2.5: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Τομή μιας ασύμμετρης μεμβράνης υπερδιήθησης (polysulfone)..... 44

Σχήμα 2.6: Συμπεριφορά (α) μιας ασύμμετρης και (β) μιας συμμετρικής μεμβράνης στο διαχωρισμό..... 44

Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση ροής σε διάταξη αντίστροφης όσμωσης με πλάκα και πλαίσιο..... 45

Σχήμα 2.8: Στοιχείο με πλάκα και πλαίσιο..... 45

Σχήμα 2.9: Μεμβράνη ελικοειδούς μορφής..... 46

Σχήμα 2.10: Διαμόρφωση ροών σε διαχωριστή ελικοειδούς μορφής..... 47

Σχήμα 2.11: Μεμβράνη κοίλης ίνας..... 48

Σχήμα 2.12: Σωληνωτά στοιχεία..... 49

Σχήμα 2.13: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου εγκάρσιας διατομής κυλινδρικού υποστηρίγματος..... 49

Σχήμα 2.14: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου κεραμικής μεμβράνης στο εσωτερικό του υποστηρίγματος..... 50

Σχήμα 2.15: Η διαδικασία της δημιουργίας της δομής της μεμβράνης $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ βάση θεωρητικού μοντέλου (οι κρυσταλλίτες είναι χρώματος μαύρου)..... 52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Σχήμα 3.1: Λεπτομέρειες της συσκευής Sephimatec Suitcase TS3- 34..... 58

Σχήμα 3.2: Η δεξαμενή υγρών της συσκευής..... 59

Σχήμα 3.3: Λειτουργία μικροδιήθησης μετωπικής ροής..... 60

Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας της συσκευής Sephimatec Suitcase TS3-34..... 60

Σχήμα 3.5: (α) Διάταξη της συσκευής κατά τη λειτουργία της, (β) Κεραμική μεμβράνη (σωληνοειδής) που χρησιμοποιούμε και (γ) φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) η οποία απεικονίζει τη δομή της μεμβράνης..... 61

Σχήμα 3.6: Διάγραμμα ροής της διεργασίας διαχωρισμού υγρών αποβλήτων. Δεξιά και αριστερά φαίνονται φωτογραφίες από την τροφοδοσία και το διήθημα κατά τη λειτουργία..... 63

Σχήμα 3.7: Φωτογραφίες από το θολοσίμετρο (αριστερά) και από τις σκόνες σιδήρου και τα ιόντα αρσενικού (As) που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ως διάλυμα τροφοδοσίας (δεξιά)..... 64

Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου μετωπικής ροής σε διεργασίες μεμβρανών..... 69

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Σχήμα 4.1: Σχηματική παράσταση της διάταξης των μεμβρανών..... 87

Σχήμα 4.2: Σχηματική παράσταση διαίρεσης μιας μεμβράνης διάλυμα – πήκτης σε 11 τμήματα..... 95

Σχήμα 4.3: Φωτογραφίες από SEM (α) Εσωτερική επιφάνεια μεμβράνης η οποία αποτελείται από 98% σίδηρο και 2% αλούμινα, και (β) μεγένθυση της φωτογραφίας (α), στην οποία φαίνονται οι κόκκοι της σκόνης σιδήρου.....	96
Σχήμα 4.4: Φωτογραφίες από SEM (α) Τομή μιας μεμβράνης διάλυμα – πήκτης η οποία αποτελείται από 98% σίδηρο και 2% αλούμινα και (β) μεγένθυση της φωτογραφίας (α) στην οποία φαίνεται το πάχος του στρώματος σιδήρου που έχει εναποτεθεί στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης (δεξιά της φωτογραφίας).....	96
Σχήμα 4.5: Φωτογραφίες από SEM. Χαρτογράφηση τομής παρόμοιας με αυτής του Σχήματος 4.4. Με το πράσινο χρώμα φαίνεται η αλούμινα από την οποία αποτελείται η μεμβράνη, ενώ με το κόκκινο φαίνεται η σκόνη σιδήρου που έχει εναποτεθεί στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης.....	97
Σχήμα 4.6: Φωτογραφία από SEM. Εσωτερική επιφάνεια μεμβράνης στην οποία φαίνονται οι κόκκοι σιδήρου (14%), (άσπρη περιοχή), (μεγέθυνση 1.900 φορές).....	98
Σχήμα 4.7: Φωτογραφία από SEM. Τομή μεμβράνης στην οποία διακρίνονται οι πόροι της μεμβράνης των διαφορετικών διαμέτρων (μεγέθυνση 7.000 φορές).....	98
Σχήμα 4.8: Φωτογραφίες από SEM. Χαρτογράφηση τομής της μεμβράνης. Με το πράσινο χρώμα φαίνεται η αλούμινα από την οποία αποτελείται η μεμβράνη, ενώ με το κόκκινο φαίνεται η σκόνη σιδήρου που έχει εναποτεθεί στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης.....	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	
Σχήμα 5.1: Ένας πιθανός κύκλος παραγωγής κρασιού και χυμών με τη χρήση μεμβρανών.....	105
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ροής μονάδας καθαρισμού υγρών αποβλήτων σταθμών συλλογής γάλακτος της ΔΕΛΤΑ.....	105
Σχήμα 5.3: Διάγραμμα ροής για την υπερδιήθηση και την αντίστροφη όσμωση που χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση αστικών αποβλήτων.....	106
Σχήμα 5.4: Εφαρμογή υπερδιήθησης σε απόβλητα ηλεκτροφορητικής βαφής.....	106
Σχήμα 5.5: Μονάδες υπερδιήθησης για επεξεργασία υγρών αποβλήτων τυροκομείου.....	106
Σχήμα 5.6: εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών για την ανάκτηση του διαλύματος έκπλυσης στη βιομηχανία της βαφής.....	108
Σχήμα 5.7: Σχηματική απεικόνιση εγκατάστασης πλυσίματος αυτοκινήτων με μικροδιήθηση για ανάκτηση του νερού.....	108

Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας δίνεται μια γενική εικόνα της μόλυνσης των υδάτων, των επιπτώσεων αυτής στον άνθρωπο και το περιβάλλον καθώς επίσης και στον τρόπο πρόληψης ή και αντιμετώπισης της μόλυνσης του νερού. Πιο ειδικά αναφέρονται η όξινη απορροή των μεταλλείων και η ιπτάμενη τέφρα όπου και βρίσκεται αρσενικό. Στη συνέχεια, (δεύτερο κεφάλαιο) αναφέρονται οι φυσικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τη επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Περισσότερη έμφαση δίνεται στην τεχνολογία των μεμβρανών (υπερδιήθηση ή μικροδιήθηση και νανοδιήθηση). Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης και της εκτέλεσης των πειραμάτων. Ακόμα παρουσιάζονται οι νόμοι και οι εξισώσεις λειτουργίας που ισχύουν για τις διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες. Έπειτα ακολουθεί το τέταρτο κεφάλαιο, το οποίο αποτελεί το κύριο μέρος αυτής της εργασίας. Παρατίθενται σε αυτό όλα τα πειράματα που εκτελέστηκαν καθώς επίσης και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων τους. Τα πειράματα αφορούν το διαχωρισμό σκόνης σιδήρου και αρσενικού από κεραμικές μεμβράνες. Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο παρατίθενται παραδείγματα εφαρμογών της τεχνολογίας μεμβρανών σε βιομηχανικό επίπεδο και αναφέρονται τα σχετικά συμπεράσματα που προέκυψαν μετά το πέρας της διπλωματικής εργασίας.

**Υγρά Απόβλητα και Επιπτώσεις στον Άνθρωπο
και το Περιβάλλον**

Περίληψη

Στο πρώτο αυτό κεφάλαιο της εργασίας δίνεται μια γενική εικόνα της μόλυνσης των υδάτων, των επιπτώσεων αυτής στον άνθρωπο και το περιβάλλον καθώς επίσης και στον τρόπο πρόληψης ή και αντιμετώπισης της μόλυνσης του νερού. Γίνεται αναφορά στα υγρά απόβλητα και στις πηγές τους (κυρίως από βιομηχανίες) και γίνεται εκτενής αναφορά για το αρσενικό που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα και στα απόβλητα των εξορυκτικών διαδικασιών.

1.1 Επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα

Επικίνδυνα απόβλητα ορίζονται εκείνα τα απόβλητα ή οι συνδυασμοί αποβλήτων που δημιουργούν σημαντικό πραγματικό ή πιθανό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία και τους ζωντανούς οργανισμούς. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι δύσκολα ή καθόλου αποικοδομήσιμα στη φύση, δύναται να συσσωρεύονται βιολογικά, μπορεί να αποβούν θανατηφόρα και να επιφέρουν επιζήμια συσσωρευτικά αποτελέσματα (μεταλλάξεις, τερατογενέσεις, καρκινογένεση).

1.2 Ταξινόμηση των επικίνδυνων αποβλήτων

Βάσει των χημικών χαρακτηριστικών τους:

- Εκρηκτικές ύλες
- Συμπιεσμένα αέρια
- Εύφλεκτα υγρά
- Εύφλεκτα στερεά
- Οξειδωτικά υλικά
- Διαβρωτικά υλικά
- Δηλητηριώδη υλικά
- Ραδιενεργά υλικά
- Καρκινογόνες ουσίες
- Τοξικά υλικά

Παρακάτω θα περιγραφούν αναλυτικά οι καρκινογόνες ουσίες και τα τοξικά υλικά, καθώς αυτά παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην παρούσα εργασία.

Βάσει των φυσικών χαρακτηριστικών τους:

- Οργανικά απόβλητα
- Υδατικά απόβλητα
- Λασπώδη απόβλητα υπονόμων

1.2.1 Καρκινογόνες ουσίες

Είναι οι χημικές ενώσεις που μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο, απορροφούνται, μεταβολίζονται και εκκρίνονται όπως οι μη καρκινογόνες ουσίες, όμως διαφέρουν σημαντικά από αυτές γιατί επιφέρουν 'συσσωρευτικά' και μετέπειτα αποτελέσματα. Κάποια από τα συστατικά που προκαλούν καρκίνο στον άνθρωπο είναι τα εξής: αρσενικό, αμίαντος, βενζόλιο, βενζιδίνη, εξασθενές χρώμιο, νικέλιο, πλουτόνιο-239, ράδιο-226 κ.ά..

1.2.2 Τοξικά υλικά

Η τοξικότητα είναι η ιδιότητα των επικίνδυνων αποβλήτων που μπορεί να βλάψει και να αποβεί μοιραία τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτό υπονοεί τόσο μακροχρόνια επίδραση λόγω συνεχούς ή περιοδικής έκθεσης σε χαμηλά επίπεδα τοξικότητας, όσο και μεμονωμένη έκθεση σε υψηλά επίπεδα τοξικότητας. Η ιδιότητα που χαρακτηρίζει τα τοξικά υλικά είναι η τάση τους για συμπλοκοποίηση άλλων συστατικών στα οποία περιλαμβάνονται χουμικές ενώσεις στο έδαφος και βιοπολυμερή όπως πρωτεΐνες. Κύριοι τοξικοί ρύποι είναι: υδρογονάνθρακες και προϊόντα μετατροπής τους, μονοξειδίο του άνθρακα, φωτοχημικά οξειδωτικά, ενώσεις του θείου, σωματιδιακοί ρύποι, αλογονούχες ενώσεις και μέταλλα.

1.3 Βαρέα μέταλλα

Ο όρος 'βαρέα μέταλλα' συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο) τα οποία βρίσκονται στα φυσικά ύδατα. Ο όρος 'βαρέα μέταλλα', συχνά αναφέρεται και για τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου. Τα 'ιχνοστοιχεία' είναι βαρέα μέταλλα τα οποία είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες (π.χ. χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο). Τα βαρέα μέταλλα διαφέρουν από τους ανθρωπογενείς ρύπους, διότι συχνά βρίσκονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική τους μάζα παραμένει σταθερή παρόλο που μπορεί να αλλάξει η χημική τους μορφή. Δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα, όπως συχνά συμβαίνει με τις τοξικές οργανικές ενώσεις. Τα πτητικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) εκπέμπονται από τις καμινάδες. Οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις αρσενικού, χρωμίου και σεληνίου, τα οποία εναποτίθενται στα ύδατα και στο έδαφος.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης, όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για το νερό. Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης και η ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων μείωσαν σε μεγάλο βαθμό αυτό που ορίζεται ως μη ρυπασμένη 'συγκέντρωση προέλευσης' (background concentration).

1.3.1 Μηχανισμοί της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων - Βιοσυσσώρευση

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε αμινο – ιμινο – και σουλφυδρυλο – ομάδες. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων [1].

Η βιοσυσσώρευση είναι ένα από τα προβλήματα που συμβάλλουν τα βαρέα μέταλλα. Συμβαίνει όσο ανεβαίνουμε μέσα στην τροφική αλυσίδα. Τα μέταλλα δεν αφομοιώνονται (λόγω αδυναμίας των οργανισμών να τα 'αναγνωρίσουν'), ούτε όμως

αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών. Κατά συνέπεια συσσωρεύονται, και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά κλπ.) εμφανίζοντας έτσι συγκεντρώσεις πολλαπλάσιες από τις μέσες (κατά βάρος). Τέλος, το γεγονός ότι δεν είναι όλοι οι οργανισμοί το ίδιο ευεπίφοροι στη βιοσυσσώρευση (μύδια, στρείδια) συμβάλλει στη μείωση της βιοποικιλότητας [2].

1.3.2 Η τοξική δράση των ατμών του μολύβδου

Η τοξικότητα του μολύβδου είναι ανάλογη με την ποσότητά του στους μαλακούς ιστούς και όχι με αυτήν στο αίμα ή στα κόκαλα. Ο μόλυβδος παραμένει στο ανθρώπινο σώμα για πολλά έτη και συσσωρεύεται. Οι κυριότερες επιδράσεις του τοξικού μολύβδου αφορούν το νευρικό σύστημα. Εμφανίζονται προβλήματα στον ύπνο, αδυναμία, ανορεξία, πονοκέφαλος, διανοητικές διαταραχές. Ο μόλυβδος που εισπνέεται αποτίθεται στον οργανισμό και αυξάνει τη συγκέντρωσή του σε πολλά ζωτικά όργανα, ένα από αυτά είναι η καρδιά.

1.3.3 Η τοξική δράση του καδμίου

Το μεγαλύτερο μέρος του καδμίου παράγεται ως παραπροϊόν της χύτευσης του ψευδαργύρου, ενώ άλλες πηγές του είναι η καύση του άνθρακα, η αποτέφρωση απορριμμάτων που περιέχουν κάδμιο και μέσω της τροφικής αλυσίδας. Πρέπει να επισημανθεί ότι το κάδμιο που προσλαμβάνεται μέσω της βρώσης παραμένει μόνο κατά 5% στο σώμα, ενώ μέσω της αναπνοής κατά 40%. Το κάδμιο συσσωρεύεται στο ήπαρ, στα νεφρά, στη σπλήνα και στο θυροειδή αδένα, όπου προκαλεί σοβαρές παθήσεις. Η τοξική δράση του καδμίου εκδηλώνεται με διάφορους τρόπους, όπως με την αντικατάσταση του ψευδαργύρου, ο οποίος είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο σε διάφορα βιολογικά συστήματα. Αν και το κάδμιο δε βιομεγενθύνεται, είναι ένα συσσωρευτικό δηλητήριο και αν δεν αποβληθεί άμεσα με την ουρίνη, η παραμονή του στο ανθρώπινο σώμα διαρκεί μερικές δεκαετίες, δεδομένου ότι η ημιπερίοδος ζωής του καδμίου στον άνθρωπο ανέρχεται σε 10 – 30 χρόνια.

1.3.4 Η τοξική δράση του αρσενικού

Από τις ενώσεις του αρσενικού το τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3) παρουσιάζει αυξημένη επικινδυνότητα και αποτελεί πρώτη ύλη για την παρασκευή ζιζανιοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων, συντηρητικών ξυλείας, προσθετικών τροφίμων και φαρμάκων για τον άνθρωπο και τα ζώα. Εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής, της βρώσης και της δερματικής απορρόφησης. Το αρσενικό είναι δηλητήριο των κυττάρων, διότι εμποδίζει την οξειδωτική τους ικανότητα. Η χρόνια έκθεση του ανθρώπου σε ανόργανες ενώσεις του αρσενικού αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα. Επίσης, η λήψη τροφής που περιέχει ενώσεις αρσενικού σχετίζεται άμεσα με την εμφάνιση μιας μορφής καρκίνου του δέρματος, καθώς και καρκίνου του ήπατος και του πνεύμονα. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για την επικινδυνότητα του αρσενικού όσον αφορά την εμφάνιση καρκίνου από δερματική επαφή. Παρόλα αυτά κατά την επαφή με το δέρμα προκαλείται προσωρινός ερεθισμός και των βλεννογόνων μεμβρανών. Συγκεκριμένα μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα, επεφυκίτιδα, φαρυγγίτιδα και ρινίτιδα [1]. Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού.

Πίνακας 1.1: Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για ανόργανα χημικά και μέταλλα (mg/lit εκτός από εκείνα που είναι σημειωμένα) [3].

Ρυπαντής	Μέγιστο Επίπεδο Ρύπανσης (MCL), mg L ⁻¹
Αρσενικό	0.05
Αμίαντος	7.0 MFL ^a
Βάριο	2.0
Κάδμιο	0.005
Χρώμιο	0.100
Χαλκός	1.3
Φθοριούχα	4.0
Μόλυβδος	0.015
Υδράργυρος	0.002
Νιτρικό Άζωτο	10.
Νιτρώδες Άζωτο	1.0
Σελήνιο	0.05

Οι μονάδες για το MCL του αμιάντου είναι ίνες/λίτρο

1.4 Το νερό

Το νερό είναι η βάση της ζωής στον πλανήτη. Περίπου το 70% της επιφάνειας της γης σκεπάζεται με νερό. Οι ωκεανοί ρυθμίζουν το κλίμα και είναι ο βιότοπος πολλών ζωντανών οργανισμών, οι οποίοι αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από το νερό. Το νερό συνιστά το 60% του συνολικού βάρους ενός δέντρου και το 50-65% του βάρους των ζωικών οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Είναι ζωτικός πόρος για τη γεωργία, τη βιοτεχνία, τις μεταφορές και άλλες αμέτρητες ανθρώπινες δραστηριότητες. Από το συνολικό διαθέσιμο νερό στη γη, το 97% βρίσκεται στους ωκεανούς, ενώ από το υπόλοιπο 3% το 2,997% είναι παγιδευμένο σε παγετώνες και παγόβουνα ή βρίσκεται βαθιά στη γη, ώστε είναι πρακτικά απροσπέλαστο. Επομένως μόνο το 0,003% του συνόλου είναι άμεσα διαθέσιμο υπό μορφή υγρασίας στο έδαφος, εκμεταλλεύσιμου υπόγειου νερού, υδρατμών, λιμνών και υδατορευμάτων.

Το διαθέσιμο νερό συνεχώς συγκεντρώνεται, καθαρίζεται και ανακυκλώνεται κατά τον υδρολογικό κύκλο. Η διαδικασία αυτή παρέχει αρκετές ποσότητες νερού, υπό τις προϋποθέσεις ότι (α) δε φορτώνεται με μη αποικοδομήσιμες ή με βραδέως αποικοδομήσιμες ενώσεις, οι οποίες βαθμιαία θα συγκεντρώνονται και κάποτε θα φτάσουν σε απαγορευτικά επίπεδα, και (β) δεν αντλείται νερό από τα υπόγεια αποθέματα με ρυθμό μεγαλύτερο από όσο αυτά επαναφορτίζονται. Δυστυχώς, σήμερα συμβαίνουν και τα δύο, με αποτέλεσμα το πόσιμο νερό να μειώνεται συνεχώς και η κατάσταση να έχει γίνει ιδιαίτερα δραματική, αφού ο μισός πληθυσμός της γης δεν έχει πρόσβαση σε πόσιμο νερό. Η κατάσταση των υδάτων στην Ελλάδα σε γενικές γραμμές βρίσκεται σε ικανοποιητικά επίπεδα, αλλά και εδώ απαιτούνται σχέδια για τη διαχείριση των υδατικών πόρων.

1.4.1 Ρύπανση των υδάτων

Ρύπανση των υδάτων ονομάζεται οποιαδήποτε μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων του νερού (θαλασσών, ποταμών, λιμνών), λόγω της παρουσίας σε αυτό ουσιών σε ποσότητα που υπερβαίνει τα φυσιολογικά όρια. Η μεταβολή αυτή μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο, σε άλλους

ζωικούς ή φυτικούς οργανισμούς και γενικότερα να διαταράξει την ισορροπία των οικοσυστημάτων σε μικρή ή μεγάλη γεωγραφική κλίμακα. Οι ουσίες αυτές διαλύονται στο νερό, επιπλέουν ή κατακάθονται στον πυθμένα και προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως το πετρέλαιο και τα λιπάσματα. Επίσης είναι πιθανή η απελευθέρωση ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας ή ραδιενέργειας, η οποία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του νερού, οπότε έχουμε τη 'θερμική ρύπανση των υδάτων'. Ρύποι θεωρούνται οι παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια, ιοί, πρωτόζωα), οι ανόργανες και οργανικές διαλυτές στο νερό ουσίες και οι αιωρούμενες στο νερό ενώσεις.

1.4.2 Πηγές της ρύπανσης των υδάτων

Υπάρχουν οι σημειακές και οι μη σημειακές πηγές ρύπανσης των υδάτων. Σημειακές χαρακτηρίζονται όλες οι πηγές που εκβάλλουν ρύπους σε εντοπισμένα σημεία. Αυτά είναι τα άκρα αγωγών, τάφρων ή αποχετευτικών δικτύων που καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες. Σε αυτήν την κατηγορία ταξινομούνται οι βιομηχανικές μονάδες, οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που απομακρύνουν μέρος των ρύπων, ενεργά ή εγκαταλελειμμένα ορυχεία, πετρελαιοπηγές και τάνκερς. Επειδή βρίσκονται σε συγκεκριμένο μέρος, συνήθως σε αστικές περιοχές, είναι σχετικά εύκολος ο εντοπισμός τους και κατά συνέπεια η παρακολούθησή τους.

Μη σημειακές πηγές ρύπανσης είναι αυτές οι οποίες δεν είναι δυνατόν να εντοπιστούν σε κανένα ειδικό σημείο απορροής. Είναι συνήθως μεγάλες περιοχές που ρυπαίνουν το νερό με επιφανειακή απορροή, υπεδάφια ροή ή απόθεση στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες είναι, οι απορροές χημικών στα επιφανειακά νερά και η διαρροή τους στο έδαφος μέσα από χωράφια, υλοτομημένα δάση, ζωοτροφές, δρόμους, αποχετεύσεις κ.ά.. Εκτιμάται ότι σε χώρες με αγροτική παραγωγή η γεωργική ρύπανση, υπό τη μορφή στερεών αποθέσεων, ανόργανων λιπασμάτων, κοπριάς, αλάτων διαλυμένων στο νερό άρδευσης και παρασιτοκτόνων, είναι υπεύθυνη για πάνω από το 60% των συνολικών ρύπων που φτάνουν σε ποτάμια και λίμνες. Ο έλεγχος της ρύπανσης αυτού του τύπου είναι πολύ δυσχερής, επειδή είναι δύσκολο να εντοπιστούν οι τόσο διαφορετικές και διεσπαρμένες πηγές ρύπανσης [4], [5].

1.5 Βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον

1.5.1 Πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στις θάλασσες

Οι πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στις θάλασσες διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές. Οι φυσικές πηγές εισόδου των βαρέων μετάλλων στους ωκεανούς είναι, η διάβρωση των ακτών από τα ποτάμια και τις θάλασσες, τα ιζήματα που απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα με χημικές διεργασίες καθώς και η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο από τις ακτές και που περιέχει τα βαρέα μέταλλα σε σωματιδιακή μορφή. Στις τεχνητές πηγές κατατάσσεται η έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα που αποτελεί σημαντική αιτία εισόδου μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων στη θάλασσα.

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται, κυρίως από τη βιομηχανία, κατά πολλαπλούς τρόπους και καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον, ή με τα υγρά απόβλητα, ή με τα αερολύματα με τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, εγκαταστάσεις οικιακής θέρμανσης, καύσης

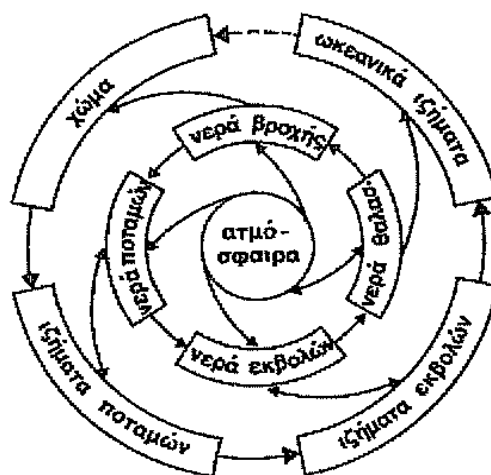
απορριμμάτων κ.ά.. Τα αστικά απόβλητα (κατεργασμένα ή ακατέργαστα) αποτελούν μια πολύ σημαντική πηγή εισόδου των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον κοντά στα αστικά κέντρα.

Επίσης η ύπαρξη απορρυπαντικών στα αστικά λύματα, προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων από αυτά που βρίσκονται στα ένζυμα που περιέχουν τα απορρυπαντικά.

Με τα νερά έκπλυσης των δρόμων από τις βροχές, στις μεγαλουπόλεις, καταλήγουν στη θάλασσα μεγάλες ποσότητες μετάλλων και κυρίως μολύβδου λόγω της υψηλής κυκλοφοριακής πυκνότητας.

Τέλος στις πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων, ανήκουν και οι ναυπηγικές δραστηριότητες, από τα τοξικά μέταλλα των υφαλοχρωμάτων που χρησιμοποιούνται σε αυτές.

Στο Σχήμα 1.1 δίνεται μια σχηματική παράσταση της πορείας των βαρέων μετάλλων στον υδρολογικό κύκλο. Ο εξωτερικός δακτύλιος παριστάνει τη μεταφορά των μετάλλων με σωματιδιακή μορφή, ενώ ο εσωτερικός τη μεταφορά των εν διαλύσει μετάλλων και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Τέλος το κέντρο παριστάνει την ατμόσφαιρα και την επίδρασή της στον υδρολογικό κύκλο.



Σχήμα 1.1 Η πορεία των βαρέων μετάλλων στον υδρολογικό κύκλο.

Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς τους από τις ηπείρους στους ωκεανούς, τα βαρέα μέταλλα υφίστανται την επίδραση ενός μεγάλου αριθμού διεργασιών που καθορίζουν την κατανομή τους.

Στην ατμόσφαιρα τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται από την καύση καύσιμων υλικών, από τα χυτήρια, τη χρήση ορισμένων μεταλλικών προϊόντων, όπως τα αρσενικούχα παρασιτοκτόνα ή η μολυβδούχος βενζίνη, καθώς επίσης και από την εξάχνωση πτητικών μετάλλων, όπως As, Cd, Hg, Sn, Pb, Zn και Ag.

1.5.2 Είσοδος μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον από την ατμόσφαιρα

Πίνακας 1.2: Παγκόσμιες εκπομπές μετάλλων στην ατμόσφαιρα (σε χιλιάδες τόνους/έτος).

Μέταλλο	Φυσικές πηγές	Ανθρωπογενείς πηγές
Αρσενικό	7,8	24
Κάδμιο	0,96	7,3
Χαλκός	19	56
Νικέλιο	26	47
Μόλυβδος	19	449
Σελήνιο	0,4	1,1
Ψευδάργυρος	4	314

Αυτοί οι ατμοσφαιρικοί ρύποι του Πίνακα 1.2 μπορεί να υπάρχουν ως αέρια (υδράργυρος, σελήνιο, βόριο) ή αεροζόλ (τα περισσότερα άλλα μέταλλα). Αποτίθενται στη θαλάσσια επιφάνεια ή στα αιωρούμενα σωματίδια (ξηρή απόθεση) ή απομακρύνονται από την αέρια στήλη λόγω συμπύκνωσης μέσα στα σύννεφα (υγρή απόθεση). Μερικές φορές τα σωματίδια αποτελούν τους πυρήνες γύρω από τους οποίους σχηματίζονται σταγόνες νερού. Ο χρόνος που ένας ρύπος παραμένει στην ατμόσφαιρα, δηλαδή η απόσταση που ταξιδεύει σε μια αέρια μάζα, εξαρτάται από τη δραστηριότητά του αν είναι αέριο, ή την πυκνότητά του αν είναι σωματίδιο. Ο μόλυβδος έχει ένα χρόνο παραμονής περίπου 5 ημέρες. Οι αέριες οργανικές ενώσεις, δεκάδες ή εκατοντάδες ημέρες.

1.5.3 Τύχη των βαρέων μετάλλων στο θαλασσινό νερό

Από τη στιγμή που τα βαρέα μέταλλα φθάσουν στη θάλασσα, η μετέπειτα τύχη τους εξαρτάται από παράγοντες που καθορίζουν τη συγκέντρωσή τους στο θαλασσινό νερό, όπως η διάλυση, η προσρόφηση και η απορρόφηση. Η διάλυση και η διασπορά είναι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα καθώς τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο θαλασσινό νερό και διαλύονται σ' αυτό, ενώ ταυτόχρονα λόγω των ρευμάτων και της διάχυσης μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εισόδου τους.

Όσον αφορά τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή αδιάλυτων θειούχων αλάτων ή είναι τμήμα οργανικών και ανόργανων στερεών σωματιδίων, ενώ μικρό μέρος βρίσκεται σε διαλυτή μορφή.

Όταν τα απόβλητα εισέλθουν στη θάλασσα, με την ανάμιξή τους με καθαρά νερά, γίνεται ταυτόχρονη οξειδωση και αραίωση, που έχει σαν αποτέλεσμα την μερική διαλυτοποίηση των ιχνοστοιχείων. Πριν τη διαλυτοποίηση αυτή, το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων καθιζάνει με τα οργανικά και ανόργανα σωματίδια και εναποτίθεται στα ιζήματα.

1.5.4 Βαρέα μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα

Οι χημικές μορφές με τις οποίες βαρέα μέταλλα βρίσκονται στα θαλάσσια ιζήματα διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες [6]:

- Προσοροφημένα στην επιφάνεια σωματιδίων.
- Ενωμένα με οξείδια – υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, λόγω συγκαταβύθισης.
- Ενωμένα με οργανική ύλη και θειούχες ενώσεις, λόγω συμπλοκοποίησης και εγκλωβισμού.
- Ενωμένα με το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών που αποτελούν τον πυρήνα των σωματιδίων και προέρχονται από την αποσάθρωση των ηπείρων.

Πίνακας 1.3: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε νερά, ιζήματα, άλγη και ψάρια στους ωκεανούς (* ppb, ** ppm).

	Zn	Cd	Pd	Cu	Mn	Ni	Co	Cr	Hg	Ag	As
Ανοικτές* θάλασσες	2-10	0,1-0,3	0,1	1-3	0,2-1	1-3	0,1	0,1	0,05	0,15	
Παράκτιες* περιοχές	1-10	0,1-0,5	0,2-1	1-15	1	1-4	0,1			0,1	
Εκβολές* ποταμών	10-500	1-10	2-40	2-20	1-100	1-10	6			0,2	
Ιζήματα**	20-1000	0,5-5	5-100	5-50	50-500	30-50	10-20	40-100	0,2-3		1
Άλγη**	50-500	1-10	2-50	5-50	50-400	4-10	2-10	4	0,1-0,2	0,1	20-40
Ιστούς** ψαριών	5-50	0,1-1	0,2-2	0,5-5		0,1-2		0,5-1	0,1-1		1-8

1.5.5 Μέθοδοι απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τις θάλασσες

Κάποιοι τρόποι απομάκρυνσης ρύπων από το θαλάσσιο νερό είναι οι παρακάτω [7]:

- Κλείσιμο ιδιαίτερων ρυπογόνων βιομηχανιών.
- Αλλαγή στις μεθόδους παραγωγής προϊόντων των ρυπογόνων βιομηχανιών.
- Εγκατάσταση συστήματος καθαρισμού αποβλήτων από αρκετές βιομηχανίες.
- Μείωση του αριθμού των παροπλισμένων πλοίων.
- Άντληση της μεγαλύτερης ποσότητας των πετρελαιοειδών (από διαρροές).
- Εξέλιξη προγράμματος ελέγχου των δεξαμενών για πιθανές διαρροές.
- Μετεγκατάσταση των βιομηχανιών σε κατάλληλο χώρο, ώστε να γίνεται επεξεργασία των αποβλήτων τους χωρίς ρύπανση οποιουδήποτε αποδέκτη.

1.6 Μόλυνση των υπόγειων υδάτων από εξορυκτικές διαδικασίες

Η εξόρυξη και ο εμπλουτισμός των ορυκτών πόρων αποτελούν σημαντική πηγή επιφανειακής και υπόγειας ρύπανσης του ύδατος. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους:

- Σε υπόγεια ορυχεία, όπου στοές και φρέατα διασταυρώνονται με τον υδροφόρο.

- Σε σωρούς στείων υλικών, όπου ρύποι μπορούν να στραγγίσουν στο υπόγειο ύδωρ.
- Με την έκθεση ορισμένων ορυκτών στο οξυγόνο και στο ύδωρ οπότε δημιουργείται το 'όξινο ύδωρ των μεταλλείων' που υποβαθμίζει την ποιότητα του υπόγειου ύδατος.
- Με την εξόρυξη ραδιενεργών υλικών όπως π.χ. ουρανίου και θορίου, η οποία μπορεί να απελευθερώσει ραδιενεργά ισότοπα στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα.
- Με τη στράγγιση νιτρικών ουσιών στο υπόγειο ύδωρ από τα εκρηκτικά που χρησιμοποιούνται για την εξόρυξη των ορυκτών και των μεταλλευμάτων. Ορισμένα εκρηκτικά είναι μίγμα νιτρικής αμμωνίας με νίτζελ και τα υπολείμματά τους δημιουργούν πηγή ρύπανσης.

Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε μόνο με την όξινη απορροή των μεταλλείων (AMD), η οποία μας ενδιαφέρει ιδιαίτερος λόγω της ύπαρξης σε αυτήν αρσενικού [1].

1.6.1 Όξινη απορροή μεταλλείων

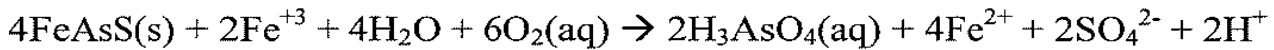
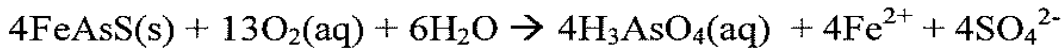
Η όξινη απορροή μεταλλείων (OAM) είναι το αποτέλεσμα της οξειδωσης των θειούχων μεταλλευμάτων και αποβλήτων, όταν αυτά εκτίθενται στη συνδυασμένη δράση του νερού και του οξυγόνου. Θεωρείται το χειρότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από τις μεταλλευτικές δραστηριότητες εξόρυξης άνθρακα, λιγνίτη και πολυμεταλλικών θειούχων μεταλλευμάτων [8]. Οι εξορυκτικές διαδικασίες επιταχύνουν τη δημιουργία του λόγω της μεγάλης επιφάνειας και του μεγάλου όγκου των αποβλήτων. Τα στραγγίσματα που δημιουργούνται είναι όξινα, έχουν κιτρινοκόκκινο χρώμα και οσμή θείου.

Η δημιουργία της OAM είναι το αποτέλεσμα μιας περίπλοκης σειράς χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν [9]:

- Παραγωγή θειϊκού οξέος, εξαιτίας της οξειδωσης των θειούχων ορυκτών που περιέχονται στα μεταλλεύματα και στα στερεά απόβλητα από τη συνδυασμένη δράση οξυγόνου και νερού. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αυτοκαταλυόμενες (όταν αρχίσουν είναι πολύ δύσκολο να ανασταλούν) και η ταχύτητά τους επιταχύνεται από τη δράση τυχόν υπάρχοντων βακτηρίων.
- Εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας από ανθρακικά κυρίως ορυκτά. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν την καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων, οξύ-υδροξειδίων και άλλων ενώσεων. Εάν η ικανότητα ενός υλικού (δυναμικό εξουδετέρωσης) να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παραγωγής της, τότε η προκαλούμενη απορροή θα είναι αλκαλική ή ουδέτερη. Πάντως θεωρείται πιθανόν, ακόμη και στην περίπτωση αυτή, να παράγεται τοπικά όξινη απορροή από κάποια τμήματα ενός αποβλήτου ή στείρου εκμετάλλευσης, στα οποία υπερτερούν οι θειούχες ενώσεις.

Η OAM χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH (1,5 – 3,5) και υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ιόντων και βαρέων μετάλλων (Cd, Zn, Pb, As), με αποτέλεσμα να προκαλεί σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση, σε περίπτωση που έρθει σε επαφή με επιφανειακά ή υπόγεια νερά ή με εδάφη.

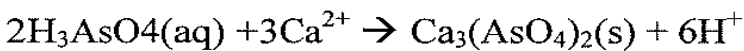
Στις αντιδράσεις σχηματισμού οξύτητας περιλαμβάνεται και η άμεση ή έμμεση οξείδωση του αρσενοπυρίτη [8]:



Στις παραπάνω αντιδράσεις το διαλυμένο αρσενικό θεωρείται ως μη διασπώμενο, $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$, όταν βρίσκεται στην πεντασθενή του κατάσταση. Μπορεί όμως να διαλυτοποιηθεί μερικώς σαν $\text{H}_2\text{AsO}_4^-(\text{aq})$. Η άμεση ή έμμεση οξείδωση του αρσενοπυρίτη μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό τρισθενούς αντί πεντασθενούς As στο διάλυμα, $\text{HAsO}_2(\text{aq})$ ή $\text{AsO}_2^-(\text{aq})$. Η καταβύθιση του αρσενικού σιδήρου λαμβάνει χώρα σε $\text{pH} > 3$ υπό μορφή $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή βασικού αρσενικού σιδήρου, $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Καταβύθιση αρσενικών ενώσεων μπορεί να γίνει και με προσθήκη ιόντων ασβεστίου:



1.6.2 Προβλήματα που σχετίζονται με το όξινο νερό των μεταλλείων

Τα προβλήματα που προκαλεί το όξινο νερό σχετίζονται με [1]:

- Τη μόλυνση του πόσιμου ύδατος.
- Τη διακοπή της ανάπτυξης και της αναπαραγωγής των φυτών και των ζώων.
- Το θάνατο των υδατικών οικοσυστημάτων.
- Τη μόλυνση των εδαφών.
- Την υποβάθμιση της τροφικής αλυσίδας.
- Διάφορες διαβρωτικές συνέπειες (π.χ. σε γέφυρες κτλ.).
- Το χρωματισμό των ρυακιών και των ποταμών.

1.6.3 Πως μπορεί να προληφθεί η όξινη απορροή των μεταλλείων

Η πρόληψη του σχηματισμού των όξινων στραγγισμάτων και κατά συνέπεια η μείωση του αρσενικού και των άλλων βαρέων μετάλλων σε αυτά, επιτυγχάνεται αν αφαιρεθεί ένα από τα τρία κύρια συστατικά της αντίδρασης σχηματισμού τους (θειούχα, αέρας, νερό). Αυτό δύναται να επιτευχθεί με:

- Χρήση τάφρων και σωλήνων που θα διαφοροποιούν την πορεία του υπόγειου ύδατος από τις όξινες περιοχές.
- Αργιλώδη εδάφη και συνθετικά καλύμματα μπορούν να τοποθετηθούν πάνω από τα απόβλητα μειώνοντας έτσι τη διείσδυση του νερού και του αέρα σε αυτά οπότε απομονώνονται από το νερό.
- Η τοποθέτηση πυριτικού υλικού όπως ασβεστόλιθος, οξείδιο του ασβεστίου ή ανθρακικό νάτριο σε σωρούς στείρων εδαφών ή αποβλήτων προξενεί: (α) παρεμπόδιση των αντιδράσεων δημιουργίας των όξινων στραγγισμάτων με διατήρηση του pH σε ουδέτερα ή αλκαλικά επίπεδα και (β) εξουδετέρωση των ήδη σχηματισμένων όξινων στραγγισμάτων.

- Χρήση βακτηριοκτόνων με στόχο τον έλεγχο εκείνων των βακτηρίων που καταλύουν τις αντιδράσεις σχηματισμού των όξινων στραγγισμάτων.

1.7 Μόλυνση των υπόγειων υδάτων από διαδικασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

Στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, κατά την καύση του άνθρακα παράγονται καυσαέρια τα οποία περιέχουν και σωματίδια σκόνης τα οποία αποτελούν την ιπτάμενη τέφρα. Η σκόνη αυτή περιέχει στοιχεία και ενώσεις βλαβερές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον όπως το αρσενικό, το κάδμιο κ.ά.. Τα στερεά αυτά σωματίδια κατακρατούνται σχεδόν καθολικά, στις εγκαταστάσεις αποκονίωσης, δηλαδή στα Ηλεκτροστατικά Φίλτρα (Η/Φ) των καμινάδων. Μέρος τους όμως διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα και μέσω της υγρής εναπόθεσης φτάνει στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα [10].

1.7.1 Ιπτάμενη τέφρα και στοιχειακή της ανάλυση

Ο άνθρακας αποτελείται κυρίως από οργανικά στοιχεία και από ένα μικρό ποσοστό ανόργανων υλικών όπως μέταλλα και ιχνοστοιχεία. Τα τελευταία αποτελούν και πιθανές αιτίες προβλημάτων υγείας, περιβαλλοντικών και τεχνολογικών προβλημάτων που σχετίζονται με τη χρήση του άνθρακα [11].

Επίσης στον άνθρακα βρίσκονται και βαρέα μέταλλα όπως As, Hg, Pb, και Se. Κατά την καύση του, ένα μέρος των πτητικών μετάλλων (Hg, Se) απελευθερώνεται στον αέρα, ενώ τα υπόλοιπα πτητικά μέταλλα (As, Pb) συγκεντρώνονται στην ιπτάμενη τέφρα και μικρό ποσοστό αυτών φτάνει στον αέρα. Η ιπτάμενη τέφρα θα προκαλέσει προβλήματα κατά την εναπόθεσή της στο περιβάλλον εξαιτίας της συσσώρευσης των μετάλλων της στο έδαφος [12]. Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τη στοιχειακή ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας του άνθρακα:

Πίνακας 1.4: Στοιχειακή ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας του άνθρακα (ΜΔ = Μη Διαθέσιμο) [13].

Στοιχείο	Ποσότητα (mg/Kg)	Εύρος ποσότητας (mg/Kg)
Aluminium	140000	(80000 – 140000)
Arsenic	286	(100 – 300)
Barium	1003	(100 – 1000)
Boron	290	(ΜΔ)
Cadmium	<0,5	(ΜΔ)
Chromium	218	(ΜΔ)
Cobalt	ΜΔ	(10 – 90)
Copper	185	(30 – 200)
Lead	114	(120 – 270)
Lithium	270	(ΜΔ)
Manganese	290	(ΜΔ)
Molybdenum	46	(ΜΔ)
Nickel	169	(30 – 200)
Selenium	11	(5 – 30)

Silver	14	(ΜΔ)
P2O5	3800	(ΜΔ)
Strontium	ΜΔ	(200 – 2600)
Titanium	8500	(ΜΔ)
Zinc	254	(200 – 450)

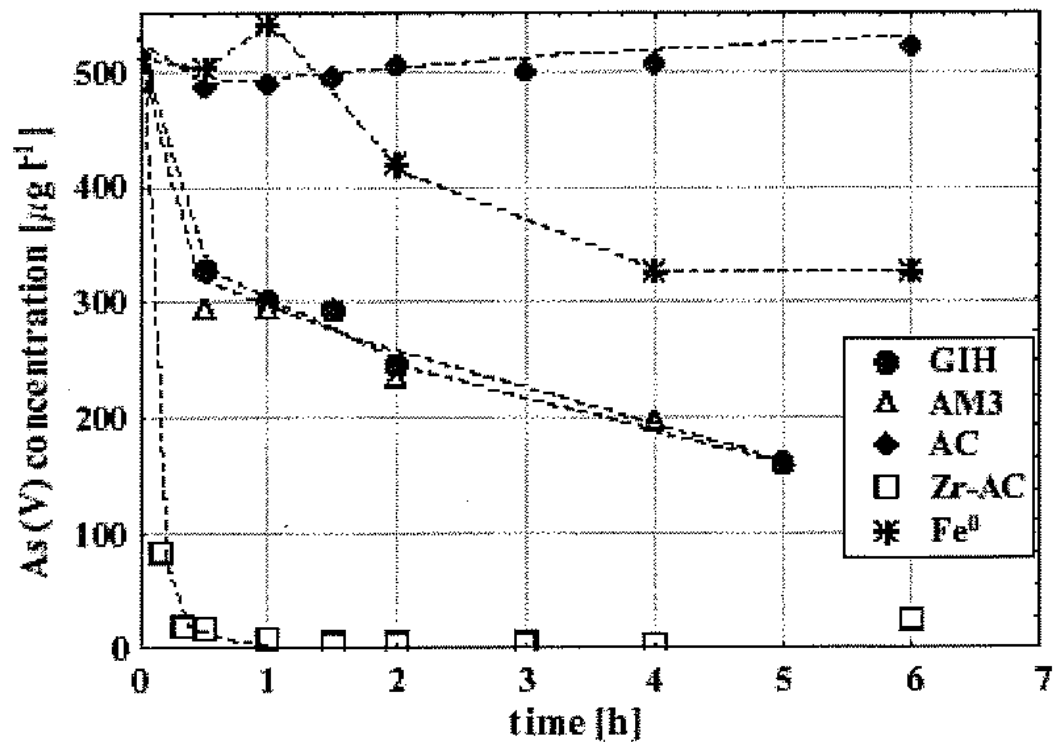
Μπορούμε να πούμε ότι οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στην ιπτάμενη τέφρα ποικίλουν (εξαρτώνται από την πηγή του άνθρακα), αλλά, γενικά, οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στην τέφρα είναι υψηλότερες από τις τιμές του υπεδάφους [14].

1.8 Απομάκρυνση αρσενικού από το νερό

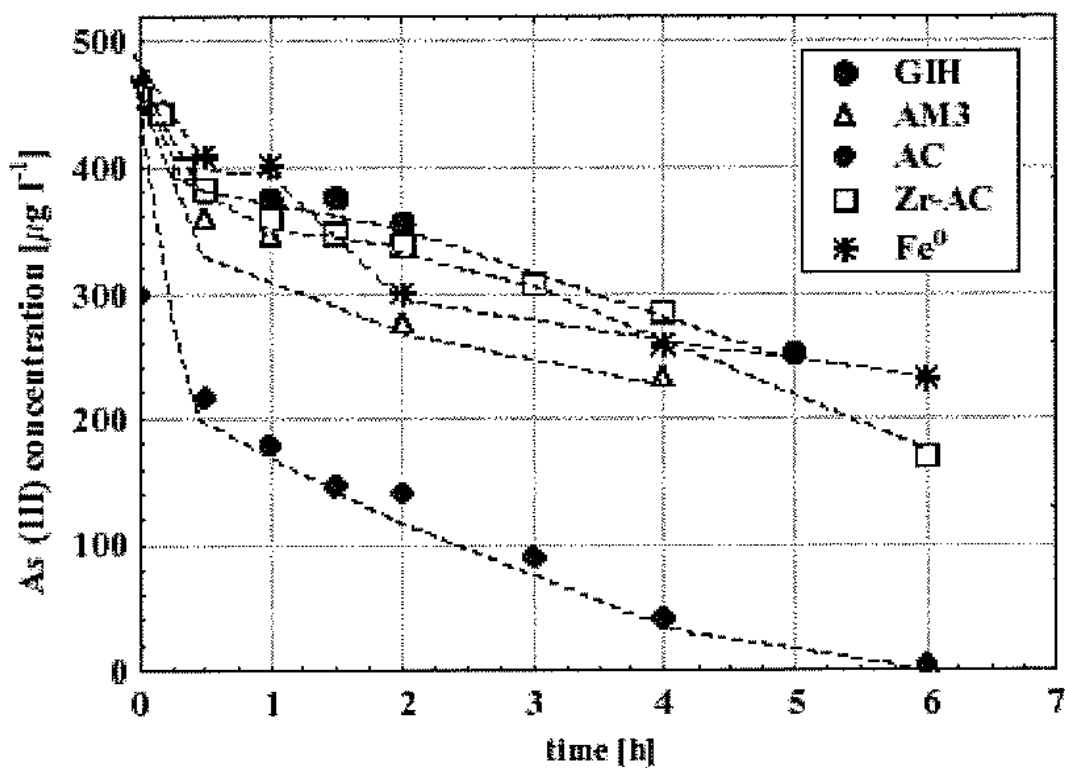
Σε μια συγκριτική μελέτη που έγινε, εξετάστηκαν πέντε διαφορετικά απορροφητικά υλικά για την απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό. Αυτά ήταν: ενεργός άνθρακας (AC), ενεργός άνθρακας με ζιρκόνιο (Zr - AC), ένα απορροφητικό μέσο με εμπορική ονομασία (AM3), σίδηρος μηδενικού σθένους (Fe^0) και κόκκοι υδροξειδίου του σιδήρου (GIH). Έγιναν δοκιμές σε αντιδραστήρα και προσροφητική στήλη και μελετήθηκε ξεχωριστά η συμπεριφορά των δύο ανόργανων ειδών (τρισθενές και πεντασθενές αρσενικό, As (III) και As (V)). Οι κινητικές προσρόφησης του As (V) στα υλικά ακολούθησαν τη συχνότητα $Zr - AC \gg GIH = AM3 > Fe^0 > AC$. Μια διαφορετική συχνότητα παρατηρήθηκε για το As (III): $AC \gg Zr - AC = AM3 = GIH = Fe^0$. Ο ενεργός άνθρακας φάνηκε ότι βελτιώνει την αντίδραση της οξείδωσης του As (III) στα πειράματα με αναερόβιο αντιδραστήρα. Οι γραμμικές σταθερές των ισόθερων προσρόφησης ήταν προκαθορισμένο να είναι 377, 89 και 87 για τα Zr - AC, AM3, GIH αντίστοιχα. Οι ογκομετρικές παροχές των αποτελεσμάτων των πειραμάτων σε αντιδραστήρα ήταν περίπου 7 g/lit για το Zr - AC και 5 g/lit για το AM3. Οι δοκιμές σε προσροφητική στήλη έδειξαν ότι το αρσενικό απομακρύνθηκε τελείως. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με το GIH με τελική ογκομετρική παροχή του As (V) 3,7 g/lit. Στη συνέχεια παρατίθενται πίνακας και διαγράμματα σχετικά με τα πειράματα [15]:

Πίνακας 1.5: Χαρακτηριστικά και αποτελέσματα των πειραμάτων σε προσροφητική στήλη (n.d. = μη προσδιορισμένο).

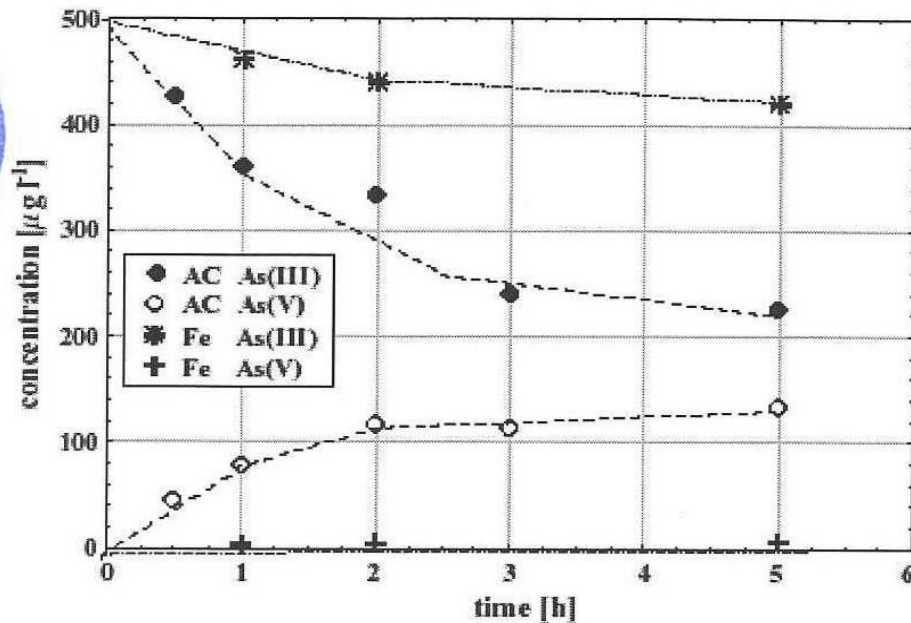
Measuring quantity	Zr-AC	AM3	GIH
Bed volume (ml)/mass (g)	120/91	120/75	125/180
Pore volume	50.5	42.4	37.2
Break-through point (pore volumes)	5900	4100	13,100
Maximum speed ($c_{outlet} < 20 \mu g l^{-1}$) (pore volumes/min)	1.6	n.d.	0.5
Sorption capacity (mg As g^{-1} medium)	2.8	2.0	2.3
Effluent pH	8	8-9	8-9
Elements mobilized (ICP-AES)	Zr (traces)	Fe(0-0.2mg l^{-1}), Mg(0-8mg l^{-1}), Ca (~5mg l^{-1})	Fe (00.5mg l^{-1})



Διάγραμμα 1.1: Αποτελέσματα των πειραμάτων σε αντιδραστήρα για όλα τα απορροφητικά υλικά για τον As (V).



Διάγραμμα 1.2: Αποτελέσματα των πειραμάτων σε αντιδραστήρα για όλα τα απορροφητικά υλικά για το As (III).



Διάγραμμα 1.3: Πειράματα αναερόβιας κινητικής με ενεργό άνθρακα (AC) και σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe^0) χρησιμοποιώντας μόνο αρσενικό.

Επίσης, φυσικό σιδηρομετάλλευμα δοκιμάστηκε σαν προσροφητής για την απομάκρυνση του αρσενικού από μολυσμένο νερό. Μελετήθηκαν παράμετροι όπως το pH, η προσροφητική ποσότητα, ο χρόνος, η συγκέντρωση του αρσενικού και η παρουσία άχρηστων ειδών. Η σκόνη σιδήρου που περιέχει κυρίως αιματίτη βρέθηκε ότι επηρεάζει πολύ την προσρόφηση του αρσενικού. Το πεντασθενές αρσενικό (As V) ελαττώθηκε από 1 mg/lt σε λιγότερο από 0,01 mg/lt όταν το εύρος του pH ήταν 4,5 – 6,5 και η προσροφητική ποσότητα 5 g/lit. Το ποσό προσρόφησης εκτιμήθηκε να είναι 0,4 mg As (V)/ g προσροφητή. Στη συνέχεια ακολουθεί πίνακας με τα υλικά από σκόνη σιδήρου και την προσροφητική τους ικανότητα σε As [16].

Πίνακας 1.6: Σύγκριση της προσρόφησης As (V) σε διάφορες φυσικές σκόνες σιδήρου σε pH 6,5.

Iron ore sample	Surface area (m ² /g)	Residual As(V) (mg/L)	
		1 g/L adsor- bent	10 g/L adsor- bent
RM 12264	30	0.70	0.05
RM 12258	5.3	0.83	0.03
RM 12318	10.2	0.52	<0.01

1.9 Θεσμικό πλαίσιο

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) δίνει πρώτη προτεραιότητα στην προστασία της ατμόσφαιρας από επικίνδυνες αέριες εκπομπές, στη συνέχεια στην προστασία των υδάτων και μετά ακολουθεί η διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων (υγρών, στερεών και λασπών). Οι βασικές αρχές που διέπουν το θεσμικό πλαίσιο και προβλέπονται σε αυτό για τη διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων είναι οι εξής:

- Η πρόληψη που επιτυγχάνεται αφενός με την ελαχιστοποίηση της παραγωγής των αποβλήτων στις πηγές τους και αφετέρου με τη μείωση της βλαπτικότητά τους.
- Η μείωση του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων με την υιοθέτηση καθαρών τεχνολογιών στις βιομηχανίες και την τεχνική τελειοποίηση των εγκαταστάσεων παραγωγής.
- Η αρχή της ευθύνης του παραγωγού αποβλήτων και η αρχή 'ο ρυπαίνων πληρώνει'.
- Η ανάκτηση χρήσιμων υλικών και η ανακύκλωση, επαναχρησιμοποίηση και αύξηση του κύκλου της χρήσης τους.
- Η επεξεργασία για εξουδετέρωση και ελαχιστοποίηση των ήδη υπαρχόντων αποβλήτων και τελικά η ασφαλής διάθεση των μη ανακτώμενων κατάλοιπων, με ασφαλή εναπόθεση και υγειονομική ταφή σε χώρους με σύγχρονες υποδομές.
- Η τελική διάθεση των αποβλήτων σε χώρους ασφαλούς ταφής θα πρέπει να είναι η τελευταία επιλογή.

Για μια αποτελεσματική διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων στην Ελλάδα στο μέλλον απαιτούνται οι εξής ενέργειες:

- Αναπροσαρμογή της ελληνικής νομοθεσίας με την εκπόνηση ενός νέου αποτελεσματικού και ρεαλιστικού θεσμικού πλαισίου.
- Αναμόρφωση και εκσυγχρονισμός των μηχανισμών διοίκησης, παρακολούθησης και εφαρμογής των νομοθετικών ρυθμίσεων.
- Κατασκευή μονάδας ή μονάδων επεξεργασίας – διάθεσης των επικίνδυνων αποβλήτων στην Ελλάδα.
- Δημιουργία ενός φορέα διαχείρισης των επικίνδυνων αποβλήτων, που να ανταποκρίνεται σε συγκεκριμένα κριτήρια αποτελεσματικότητας, όπως προστασίας του περιβάλλοντος, κόστους / οφέλους, ένταξης σε ευρύτερα σχέδια διαχείρισης, ευθύνης, ευελιξίας.
- Προώθηση της πρόληψης της παραγωγής επικίνδυνων αποβλήτων με χρήση βιώσιμων οικονομικά νέων τεχνολογιών στην παραγωγική διαδικασία, αλλά αλλαγή οργάνωσης των βιομηχανιών εφαρμόζοντας οικολογική διαχείριση.
- Εκπόνηση και εφαρμογή προγράμματος εξυγίανσης των εδαφών, τα οποία έχουν ρυπανθεί με τοξικές ουσίες.
- Χρηματοδότηση των παραπάνω έργων, προγραμμάτων και δραστηριοτήτων, έτσι ώστε να αντιμετωπισθεί αυτό το σοβαρό πρόβλημα, που δημιουργεί η κακή μέχρι σήμερα διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων.
- Απαραίτητη προϋπόθεση για τους παραπάνω στόχους είναι φυσικά η καλή συνεργασία πολιτείας – βιομηχανίας – τοπικής αυτοδιοίκησης και πολιτών.

Πίνακας 1.7: Επιτρεπόμενα όρια μετάλλων στο νερό (ΜΕΟ: Μέγιστο Επιτρεπόμενο Όριο σε mg/l που ισοδυναμεί με ppm) [17].

Συστατικά:	Στόχος για το ΜΕΟ (mg/l)	ΜΕΟ (mg/l)
Antimony	0.006	0.006
Arsenic	0	0.010 από τις 23/01/06
Asbestos (ίνες >10 μm)	7 χιλιάδες ίνες/ lt	7 χιλ. ίνες/ lt
Barium	2	2
Beryllium	0.004	0.004
Cadmium	0.005	0.005
Chromium (total)	0.1	0.1
Copper	1.3	1.3
Cyanide (as free cyanide)	0.2	0.2
Fluoride	4.0	4.0
Lead	0	0.015
Mercury (inorganic)	0.002	0.002
Nitrate (measured as Nitrogen)	10	10
Nitrite (measured as Nitrogen)	1	1
Selenium	0.05	0.05
Thallium	0.0005	0.002

Διεργασίες Διαχωρισμού Υγρών Αποβλήτων

Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται εκτενής αναφορά στις φυσικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τη επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Περισσότερη έμφαση δίνεται στην τεχνολογία των μεμβρανών (υπερδιήθηση, μικροδιήθηση και νανοδιήθηση). Συγκεκριμένα αναφέρονται οι τύποι των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σήμερα (εργαστήρια και βιομηχανία), καθώς επίσης η σύνθεση (πάνω σε εμπορικά υποστηρίγματα) των μεμβρανών που χρησιμοποιούμε στα πειράματα του κεφαλαίου 4. Τέλος γίνεται σύγκριση των οργανικών και μη μεμβρανών και παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα για κάθε είδους μεμβράνη.

2.1 Εκχύλιση

Εκχύλιση είναι η διεργασία κατά την οποία ένα συστατικό διαχωρίζεται από ένα διάλυμα ή μίγμα στερεών με τη βοήθεια διαλύτη. Η διαφορετική διαλυτότητα των συστατικών στο διαλύτη αποτελεί την κρίσιμη ιδιότητα στην διεργασία της εκχύλισης, ενώ ο διαλύτης αποτελεί το μέσο διαχωρισμού. Έχουμε δύο κατηγορίες εκχύλισης: την εκχύλιση από στερεά φάση (leaching) και την εκχύλιση από υγρή φάση (extraction). Η εκχύλιση εφαρμόζεται στον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων και στο διαχωρισμό διαφόρων συστατικών από αγροτικά προϊόντα. Ακόμα, η εκχύλιση από στερεή φάση έχει τύχει εφαρμογής για το καθαρισμό περιοχών επιβαρημένων με τοξικά απόβλητα, με την προϋπόθεση ότι δεν έχει συμβεί διασκορπισμός του τοξικού συστατικού στην παρακείμενη περιοχή.

2.2 Επίπλευση

Η επίπλευση είναι μια μεθόδους διαχωρισμού στερεών σωματιδίων που βασίζεται σε διαφορές που υπάρχουν στο βαθμό διαβροχής της επιφάνειάς τους από το νερό ή από μίγματα ύδατος/ προσθετικών ουσιών. Τα σωματίδια που η επιφάνειά τους είναι υδρόφοβη δε διαβρέχεται από νερό, συγκρατούν μία ή περισσότερες φυσαλίδες αέρα στην επιφάνειά τους και έτσι ανέρχονται προς την ελεύθερη επιφάνεια του ύδατος, διαχωριζόμενα κατ' αυτόν τον τρόπο από τα υδρόφιλα συστατικά. Η επίπλευση χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις για τον καθαρισμό των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, που περιέχουν ελαιώδη συστατικά, ίνες και γενικά συστατικά ελαφρύτερα του νερού. Εφαρμόζεται επίσης για τον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων.

2.3 Καθίζηση

Καθίζηση είναι η διεργασία απομάκρυνσης των σωματιδίων από ένα υγρό σύστημα με τη βοήθεια της βαρύτητας. Η κρίσιμη ιδιότητα της διεργασίας είναι η διαφορετική πυκνότητα των αιωρούμενων σωματιδίων από εκείνη του υγρού, ενώ τη διάταξη διαχωρισμού αποτελούν οι δεξαμενές που χρησιμοποιούνται για την καθίζηση. Η διεργασία της καθίζησης εφαρμόζεται κυρίως στη διαύγαση ενός υγρού συστήματος, που περιέχει σωματίδια και για τη συμπύκνωση των περιεχόμενων σωματιδίων.

2.4 Διήθηση

Κατά τη διήθηση γίνεται απομάκρυνση σωματιδίων από ένα ρευστό σύστημα με τη βοήθεια ενός πορώδους μέσου (φίλτρο), στις δύο πλευρές του οποίου δημιουργείται διαφορά πίεσης. Το πορώδες μέσο αποτελεί τη διάταξη διαχωρισμού και το μέγεθος των σωματιδίων σε σύγκριση με το μέγεθος των πόρων του φίλτρου τον παράγοντα διαχωρισμού. Η εξασκούμενη διαφορά πίεσης στις επιφάνειες του φίλτρου αποτελεί το μέσο διαχωρισμού. Η διήθηση είναι φυσική διεργασία διαχωρισμού και ανήκει στην κατηγορία των μηχανικών διαχωρισμών. Διακρίνονται δύο κατηγορίες διήθησης: διήθηση πλακούντα ή μετωπική διήθηση και η διήθηση βάθους ή κλίνης σωματιδίων. Στην πρώτη κατηγορία τα σωματίδια συσσωρεύονται στην επιφάνεια του φίλτρου δημιουργώντας έναν πλακούντα, ο οποίος στη συνέχεια αποτελεί ουσιαστικά το πορώδες μέσο που χρησιμοποιείται κατά τη διήθηση. Στη δεύτερη κατηγορία το πορώδες μέσο είναι η κλίνη σωματιδίων, η οποία έχει την ικανότητα να εγκλωβίζει μεταξύ των πόρων τα προς διαχωρισμό σωματίδια.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διήθηση, εκτός από την κρίσιμη ιδιότητα είναι:

- Το είδος και η κοκκομετρία του διηθητικού μέσου. Συγκεκριμένα, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων και η κατανομή του μεγέθους, η σφαιρικότητα, η πυκνότητα ή το ειδικό βάρος των κόκκων, η σκληρότητα και το πορώδες.
- Η μορφή του διηθητικού μέσου.
- Η ταχύτητα προσέγγισης του προς επεξεργασία υγρού στο φίλτρο.
- Τα χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία υγρού, όπως πυκνότητα, είδος, συγκέντρωση και μέγεθος αιωρούμενων στερεών, θερμοκρασία, pH.
- Τα χαρακτηριστικά του προστιθέμενου κροκιδωτικού μέσου, όπως είδος, συγκέντρωση και τρόπος εφαρμογής.

2.5 Ξήρανση

Κατά τη διεργασία της ξήρανσης απομακρύνονται με εξάτμιση τα πτητικά συστατικά από τα στερεά σώματα. Λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Ως μέσο διαχωρισμού χρησιμοποιείται η ενέργεια (συνήθως υπό μορφή θερμότητας) και ως διάταξη διαχωρισμού οι διάφοροι τύποι ξηραντήρων. Κατά το μηχανισμό της ξήρανσης διακρίνονται δύο στάδια: το στάδιο σταθερού ρυθμού και το στάδιο ελαττωμένου ρυθμού ξήρανσης. Κύρια εφαρμογή αποτελεί η ξήρανση υλός από εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

2.6 Προσρόφηση

Προσρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο της συγκράτησης στις διεπιφάνειες των στερεών και υγρών, ατόμων, μορίων και ιόντων άλλων ουσιών. Διακρίνουμε τη φυσική και τη χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση είναι πάντα εξώθερμη και τα προσροφούμενα μόρια δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης, αλλά κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης υπό την επίδραση των δυνάμεων Van der Waals. Παρατηρείται περισσότερο σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης. Η χημική προσρόφηση ή χημειορρόφηση μπορεί να είναι και ενδόθερμη και γίνεται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες. Η διεργασία της προσρόφησης χρησιμοποιείται για την αφαίρεση χημικών ενώσεων από το νερό (π.χ. οργανικά παραπροϊόντα απολύμανσης, συνθετικά οργανικά, φυτοφάρμακα και γενικώς ανεπιθύμητες διαλυμένες οργανικές ουσίες).

2.7 Απορρόφηση – Εκρόφηση

Απορρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία ένα μίγμα αερίων διαχωρίζεται σε επαφή με ένα υγρό που διαλύει ένα ή περισσότερα από τα συστατικά του μίγματος των αερίων. Πιο συγκεκριμένα η απορρόφηση λαμβάνει χώρα όταν τα σωματίδια της προσροφούμενης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, των ιόντων ή των μορίων του προσροφητικού μέσου. Όταν η σχετική πτητικότητα του μίγματος που πρόκειται να διαχωριστεί πλησιάζει τη μονάδα, η διεργασία της προσρόφησης ενδείκνυται.

Η αντίστροφη διεργασία της απορρόφησης καλείται εκρόφηση και κατ' αυτήν απομακρύνεται ένα ή περισσότερα αέρια από ένα διάλυμα με τη διαβίβαση ενός αερίου ή ατμού. Η κρίσιμη ιδιότητα είναι η εκλεκτική διαλυτότητα των αερίων συστατικών στο χρησιμοποιούμενο υγρό. Οι διεργασίες αυτές απαντώνται συνήθως στη χημική βιομηχανία (απομάκρυνση του CO₂). Χρησιμοποιούνται επίσης για την προστασία του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα για την απομάκρυνση αέριων ρύπων, για αερόβιες ζυμώσεις κ.ά.

2.8 Απογύμνωση (Stripping)

Οι πύργοι απογύμνωσης (στήλες) φέρουν στήλες προεπεξεργασίας, παρόμοιες με τις στήλες ψύξης, αντίθετης ροής όπου διαχωρίζουν με ροή προς τα πάνω το αεροδιαλυτό αέριο και με ροή προς τα κάτω το υδατοδιαλυτό υγρό. Η εκροή του αερίου ρύπου έπειτα από τον πύργο απογύμνωσης μπορεί να επεξεργαστεί περαιτέρω με απορρόφηση ενεργού άνθρακα. Χρησιμοποιείται για να απομακρύνει επικίνδυνα συστατικά διαλυμένα στο νερό μικρών συγκεντρώσεων. Η απογύμνωση με ατμό (steam stripping) είναι αποτελεσματική στο διαχωρισμό πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) χαμηλών συγκεντρώσεων.

2.9 Απόσταξη

Όταν ένα υγρό μίγμα διαχωρίζεται σε προϊόντα διαφορετικής σύστασης, τότε μπορούμε να πούμε πως έχουμε απόσταξη. Η κρίσιμη ιδιότητα στη διεργασία της απόσταξης είναι η διαφορετική πτητικότητα των συστατικών. Ως μέσο διαχωρισμού χρησιμοποιείται ενέργεια και ως διάταξη διαχωρισμού οι διάφοροι τύποι αποστακτικών στηλών. Δεδομένου ότι στην απόσταξη λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας, η διεργασία ελέγχεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Απόσταξη χρησιμοποιείται πολύ συχνά σε εργαστήρια χημείας και όχι μόνο για τον καθαρισμό του ύδατος από άλλα υγρά ή για την απομάκρυνση άλλων στερεών ουσιών διαλυμένων σε αυτό.

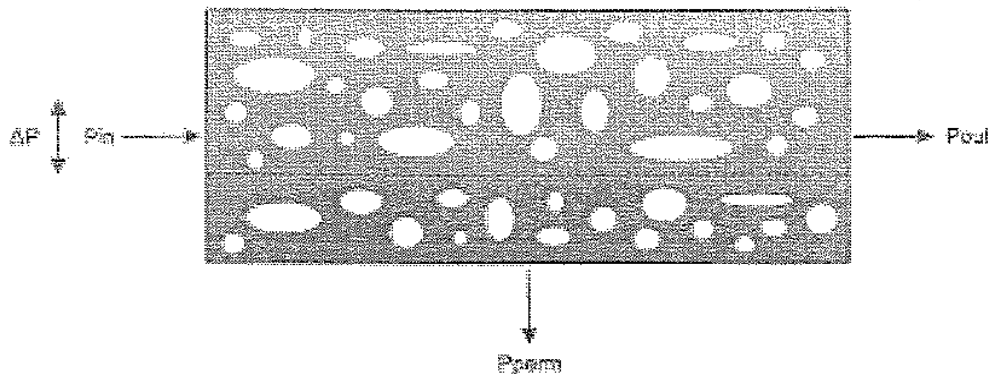
2.10 Διεργασίες Μεμβρανών

Η μεμβράνη ορίζεται σαν μια διεπιφάνεια, η οποία είναι εκλεκτική στη μεταφορά μάζας των συστατικών ενός μίγματος επιτρέποντας τη διέλευση ορισμένων και παρεμποδίζοντας τη διέλευση άλλων. Κύρια ιδιότητα και αναγκαία συνθήκη για τη λειτουργία μιας μεμβράνης είναι η ημιπερατότητα. Αυτή εξασφαλίζεται με τη φυσική δομή και τη χημική σύσταση της μεμβράνης. Εκτός όμως από την ημιπερατότητα, το είδος του διαχωρισμού εξαρτάται και από έναν άλλο σημαντικό παράγοντα, τη δρώσα δύναμη, η οποία ασκείται επί της μεμβράνης. Σε συνδυασμό οι δύο παράγοντες

καθορίζουν το κύριο μηχανισμό του διαχωρισμού και κατά συνέπεια το είδος της πρακτικής εφαρμογής μιας δεδομένης διεργασίας μεμβράνης. Μια μεμβράνη παρεμβάλλεται ανάμεσα σε δύο φάσεις και τις διαχωρίζει. Η φάση προς τη πλευρά της τροφοδοσίας ονομάζεται υπόλειμμα και είναι συνήθως η φάση του συμπυκνώματος, περιέχει δηλαδή ό,τι δεν περνά τη μεμβράνη. Επίσης ως διαχωρισμοί ορίζονται οι διεργασίες, κατά τις οποίες από ένα διάλυμα ή μίγμα λαμβάνονται δύο ή περισσότερα προϊόντα διαφορετικής σύστασης ή διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων.

Μπορούμε να διακρίνουμε τρία βασικά είδη μηχανισμών μεμβρανών:

- Μεμβράνες με πορώδη δομή παρουσιάζουν ημιπερατότητα, που οφείλεται στη διαφορά μεγέθους. Πρόκειται για κλασικό μηχανισμό διηθήσεως, όπως στους συνηθισμένους ηθμούς, μόνο που στις μεμβράνες ο διαχωρισμός επιτελείται κύρια στην επιφάνεια και όχι στο βάθος, όπως στους ηθμούς (φίλτρα βάθους). Παραδείγματα διεργασιών με αυτό τον μηχανισμό είναι η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση. Θα καλούμε το μηχανισμό αυτό μηχανικό.



Σχήμα 2.1: Αρχή υπερδιήθησης και δρώσα δύναμη, ΔP .

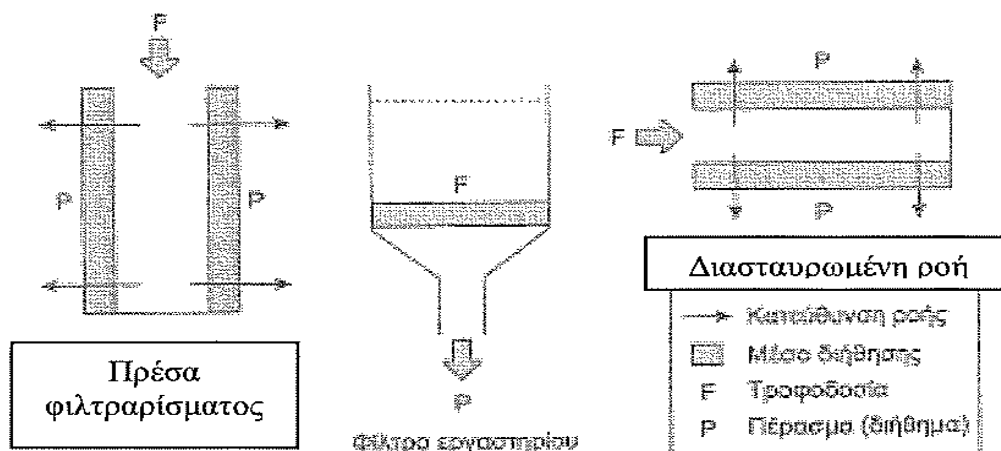
- Φορτισμένες ηλεκτρικά μεμβράνες χρησιμοποιούν τον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό, όπως π.χ. στην ηλεκτροδιάλυση.
- Μεμβράνες με απουσία πόρων λειτουργούν με διαφορές διαλυτότητας των συστατικών στο υλικό τους. Παραδείγματα αποτελούν η αντίστροφη ώσμωση και η υπερεξάτμιση.

Η ορολογία ‘Τεχνολογία Μεμβρανών’ περιλαμβάνει συγκεντρωτικά όλες τις τεχνολογικές εφαρμογές, στις οποίες χρησιμοποιούνται ημιπερατές μεμβράνες προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός ή κλασματοποίηση συστατικών σε ένα διάλυμα. Το στοιχείο που επιτυγχάνει το διαχωρισμό σε κάθε τέτοια διαδικασία είναι η ημιπερατή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει επιλεκτικά σε κάποια είδη (μόρια, σωματίδια, μικροοργανισμούς) με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά να τη διαπεράσουν, ενώ απορρίπτει κάποια άλλα. Χαρακτηριστικά που μπορούν να καθορίσουν το αν ένα είδος θα περάσει μέσα από τη μεμβράνη είναι το μέγεθος, η ταχύτητα διάχυσής του, το ηλεκτρικό του φορτίο κ.λ.π. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο διαχωρισμός θα πρέπει ανάμεσα στις δυο πλευρές να υπάρξει μια δρώσα δύναμη. Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί παρατίθεται μια σειρά από διεργασίες που απαιτούν χρήση μεμβρανών και οι δρώσες δυνάμεις που είναι υπεύθυνες.

Πίνακας 2.1: Διαδικασίες διαχωρισμού μεμβρανών σε σχέση με τη δρώσα δύναμή τους.

Διαδικασία	Δρώσα δύναμη
Μικροδιήθηση	Πίεση (<1 bar)
Υπερδιήθηση	Πίεση (<10 bar)
Νανοδιήθηση	Πίεση (>10 bar)
Αντίστροφη όσμωση	Πίεση (>30 bar)
Διάλυση	Συγκέντρωση
Ηλεκτροδιάλυση	Ηλεκτρική τάση
Διαχωρισμός αερίων	Πίεση
Διεξάτμιση	Τάση ατμών

Αν και υπάρχουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ αυτών των διεργασιών και της κοινής σε όλους διαδικασίας διήθησης, εντούτοις υφίστανται και μερικές σημαντικές διαφορές. Η πιο σημαντική διαφορά είναι το γεγονός ότι στην τεχνολογία των μεμβρανών η ροή είναι παράλληλη στη μεμβράνη, σε αντίθεση με τη συνήθη διαδικασία διήθησης, όπου η ροή είναι κάθετη και διέρχεται μέσα από το φίλτρο.



Σχήμα 2.2: Δύο σχέδια διήθησης: Ροή διαμέσου (επίσης αποκαλούμενη ‘αδιεξόδου’), που είναι ο τρόπος με τον οποίο μια πρέσα φιλτραρίσματος και ένα εργαστηριακό φίλτρο λειτουργούν, και Διασταυρωμένη ροή, που είναι ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί η διήθηση με μεμβράνες.

Η τεχνολογία διαχωρισμού μεμβράνης μετακινεί τις ουσίες που κυμαίνονται σε μέγεθος από ιονικές σε μοριακές. Αυτές οι ουσίες είναι τόσο μικρές που κανονικά μετρούνται σε Angstroms ή σε μοριακό βάρος (MB). Οι μεμβράνες έχουν αναπτυχθεί με ιδιότητες και διαστάσεις πόρων τέτοιες ώστε ιονικές, μοριακές και οργανικές ουσίες με μέγεθος μεταξύ 1 και 1000 Angstroms (MB ανάμεσα από 100 και 500.000) να έχουν διηθηθεί ή απορριφθεί.

Η ημιπερατότητα εξαρτάται και μπορεί να προσδίδεται από διάφορα χαρακτηριστικά μεμβράνης, τη δομή της και/ ή τη χημική της φύση (υδρόφοβη ή υδρόφιλη, θετικά ή αρνητικά φορτισμένη κλπ.). Τα κύρια χαρακτηριστικά της δομής είναι το πορώδες και η στρεβλότητα (tortuosity). Ένας από τους πιο συχνούς μηχανισμούς της ημιπερατότητας είναι το φαινόμενο κοσκινίσματος (sieving effect) στην περίπτωση των πορώδων δομών, το οποίο είναι διαχωρισμός βασιζόμενος σε διαφορά μεγεθών.

Ως παράμετροι απόδοσης για μια ολόκληρη εγκατάσταση χρησιμοποιούνται:

- Η πυκνότητα ροής ή απλώς ροή (flux) που είναι μια βασικότερη έννοια στην επιστήμη των μεμβρανών και ορίζει την ποσότητα του περάσματος στη μονάδα του χρόνου και της επιφάνειας της μεμβράνης. Σχετίζεται με τη δρώσα δύναμη με ένα απλό μοντέλο ευθείας αναλογίας:

$$\text{Ροή} = \text{Διαπερατότητα} * (\text{Δρώσα Δύναμη})$$

Όπου εναλλακτικά μερικές φορές αντί της διαπερατότητας της μεμβράνης χρησιμοποιείται το αντίστροφο της αντίστασης, εφόσον ισχύει:

$$\text{Διαπερατότητα} = 1/\text{Αντίσταση}$$

- Ο συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης για ένα δεδομένο συστατικό από τη μεμβράνη, αποτελεί μια σχέση συγκεντρώσεων του συστατικού στο υπόλειμμα και στο πέρασμα και δίνεται σαν ποσοστό επί τοις εκατό:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} * 100$$

όπου:

R είναι ο συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης

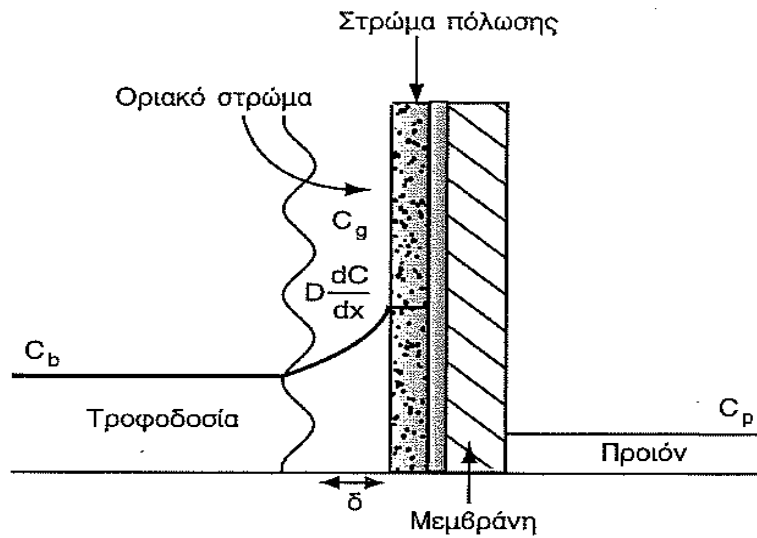
C_f είναι η συγκέντρωση στη τροφοδοσία

C_p είναι η συγκέντρωση στο πέρασμα

Τόσο η ροή όσο και η συγκράτηση εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας της μεμβράνης, την πίεση (γενικά δρώσα δύναμη), τη ροή της τροφοδοσίας (και στην περίπτωση ανακυκλοφορίας του υπολείμματος από την ταχύτητα αυτής της ανακυκλοφορίας) και τη θερμοκρασία.

- Ο βαθμός ανάκτησης (%), που αναφέρεται στη σχέση των όγκων περάσματος και τροφοδοσίας, με κύρια χρήση στην αντίστροφη όσμωση και στην ανάκτηση ύδατος.
- Ο βαθμός ογκομετρικής μείωσης, που είναι η σχέση του τελικού επιτυγχανόμενου όγκου στο υπόλειμμα και του αρχικού όγκου τροφοδοσίας.
- Ο βαθμός συμπύκνωσης ενός συστατικού, που είναι η σχέση της τελικής του συγκέντρωσης στο υπόλειμμα με την αντίστοιχη αρχική στην τροφοδοσία.

Τα περιοριστικά φαινόμενα 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’ (fouling – colmatage). 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 (fouling – colmatage). Η πόλωση, λοιπόν, της συγκέντρωσης μπορεί να θεωρηθεί ως πρώτη φάση ενός φαινομένου και προστάδιο για τη δεύτερη, που είναι η στερεή εναπόθεση [1].



Σχήμα 2.3: Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης.

Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε την ύπαρξη τριών περιοχών που σχηματίζονται κάθετα στη μεμβράνη. Την περιοχή σταθερής συγκέντρωσης ίσης με τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας (bulk), το στρώμα αυξανόμενης συγκέντρωσης που ονομάζεται οριακό στρώμα (boundary layer) και το στρώμα σταθερής μέγιστης συγκέντρωσης που λέγεται στρώμα πόλωσης (gel layer) [18].

Οι επιπτώσεις των δύο φαινομένων είναι οι εξής:

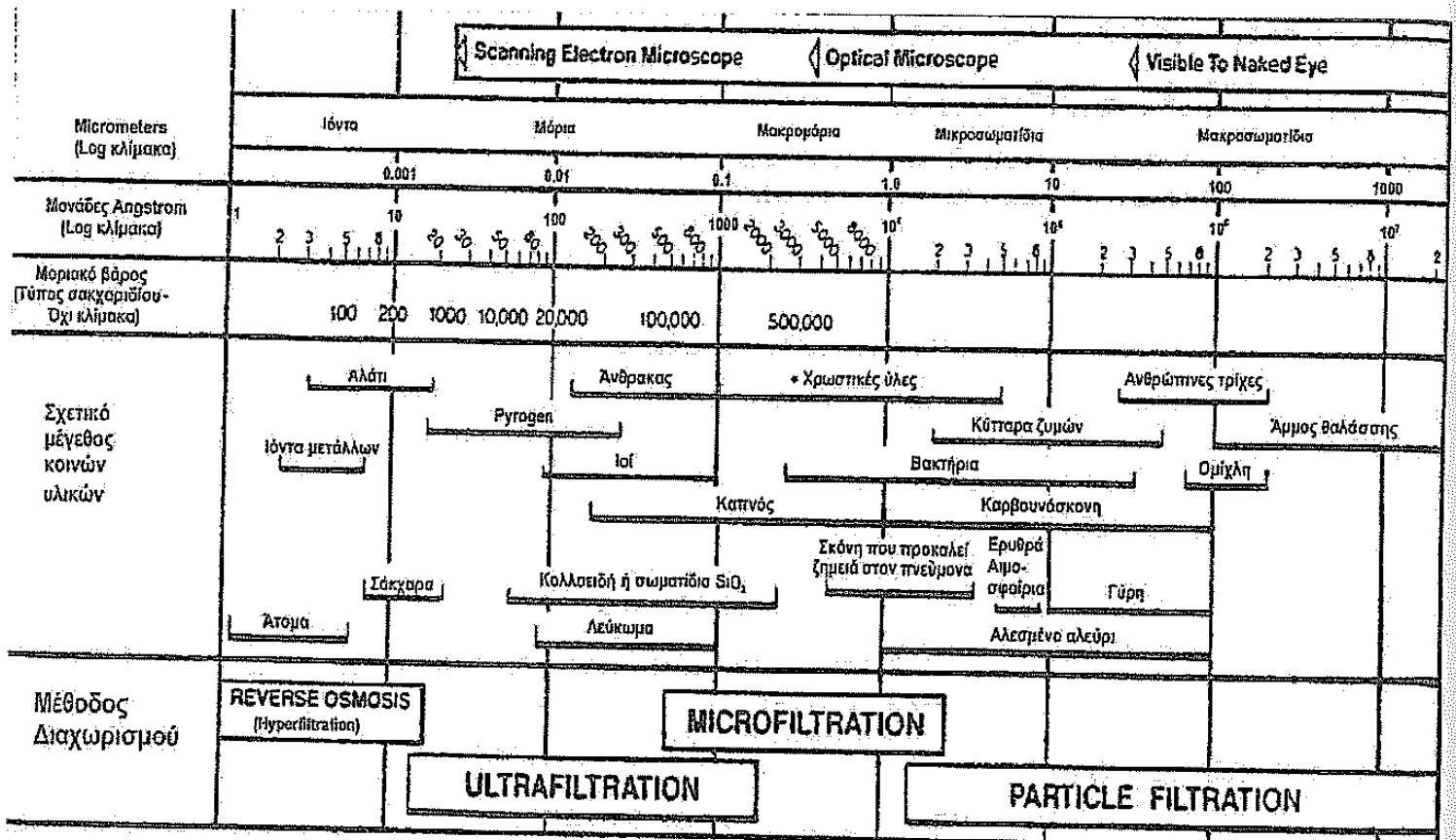
- Και τα δύο φαινόμενα μειώνουν την πυκνότητα ροής (flux) αν και για διαφορετικούς λόγους.
- Οι επιπτώσεις είναι διαφορετικές όσον αφορά στο βαθμό απόρριψης. Η πόλωση της συγκέντρωσης τον μειώνει λόγω της ανάπτυξης δευτερεύουσας δρώσας δύναμης (συγκέντρωσης μεταξύ συμπυκνώματος και υπερδιηθήματος), ενώ η στερεή εναπόθεση αυξάνει την απόρριψη, λόγω μείωσης της διαμέτρου των πόρων (μερικό φράξιμο των πόρων, στένωση εσωτερικής διαμέτρου στο κανάλι ενός πόρου).

Μία μέθοδος πρόληψης είναι η λειτουργία με τον τρόπο της εφαπτομενικής υπερδιήθησης και μάλιστα με αυξημένες εφαπτομενικές ταχύτητες. Η λύση αυτή πάντως δεν είναι εφικτή όταν πρέπει να αποφεύγεται διατμητική καταπόνηση ορισμένων συστατικών, π.χ. ευπαθών πρωτεϊνών. Άλλοι τρόποι έχουν δοκιμαστεί από κατασκευαστές μεμβρανών και περιλαμβάνουν περιστρεφόμενες διατάξεις, όπου δηλαδή η μεμβράνη περιστρέφεται μέσα στο φυσίγγιό της και την πολλά υποσχόμενη μέθοδο της Pall Filtration, που αφορά δονούμενη μεμβράνη έτσι, 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 υπερδιηθήματος να περάσει στη φάση του συμπυκνώματος. Καθώς αυτό λύνει το πρόβλημα των εναποθέσεων, συνιστάται μείωση της ποσοτικής απόδοσης (flux). Κάποιοι κατασκευαστές πραγματοποιούν με επιτυχία το ανάστροφη ροή με πεπιεσμένο αέρα από την κατεύθυνση του υπερδιηθήματος, τουλάχιστον στην περίπτωση της εφαπτομενικής μικροδιήθησης (Memtech). Υποσχόμενη μέθοδο αποτελεί μία παραλλαγή της μεθόδου της αναστροφής της ροής με συχνές

αναστροφές σε εξαιρετικά βραχεία χρονικά διαστήματα και η οποία ονομάζεται Backshock. Μπορούμε να πούμε πως η μέθοδος της δόνησης είναι υπέρτερη αφού και η Backshock κατατείνει ασυμπτωτικά στο αποτέλεσμα μιας δονούμενης επιφάνειας [1].

Πίνακας 2.2: Διεργασίες μεμβρανών και μεγέθη σωματιδίων [18].



2.10.1 Υπερδιήθηση

Η υπερδιήθηση είναι μία φυσική διεργασία διαχωρισμού η οποία έχει σα δρώσα δύναμη μία διαφορά ή βαθμίδα πίεσης, χρησιμοποιεί τις ιδιότητες ημιπερατότητας μιας διεπιφάνειας (της μεμβράνης), της οποίας η δομή και οι ιδιότητες είναι τέτοιες έτσι, ώστε όταν ένα υδατικό διάλυμα υποχρεωθεί να περάσει από τη μεμβράνη, οι μικρομοριακές ενώσεις, δηλαδή άλατα, σάκχαρα και μικρές οργανικές ενώσεις θα διέλθουν μέσω αυτής ενώ μακρομοριακές ενώσεις, όπως πρωτεΐνες και άλλες πολυμερικές ενώσεις δύνανται να συγκρατηθούν [1].

Η πιο σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό με υπερδιήθηση είναι η διάμετρος (μέγεθος) των διαχωριζομένων σωματιδίων, δεδομένου ότι ο κύριος μηχανισμός είναι το σούρωμα. Αυτό φυσικά συνδέεται και με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, με τελική επίδραση στην ημιπερατότητα της μεμβράνης υπερδιήθησης. Σημαντικός παράγοντας είναι επίσης η συγκέντρωση του διαλύματος που διαχωρίζεται. Η εφαρμοζόμενη πίεση ή η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης, εκτός από δρώσα δύναμη αποτελεί και κρίσιμη ιδιότητα της διεργασίας. Θεωρητικά η κρίσιμη ιδιότητα για τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού είναι πάντοτε το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Η ταχύτητα του ρευστού κατά μήκος της μεμβράνης επίσης αποτελεί κρίσιμη ιδιότητα λόγω του φαινομένου της πόλωσης. Τέλος παίζει ρόλο και η θερμοκρασία [18].

Μια μεμβράνη υπερδιήθησης πρέπει να πληρεί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Καλή μηχανική αντοχή και μεγάλο χρόνο ζωής.
- Υψηλή σταθερότητα ροής και υψηλή υδραυλική διαπερατότητα.
- Αντίσταση στο φράξιμο των πόρων.

Η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση χρησιμοποιήθηκαν ως μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων βυρσοδεψείων με στόχο την απομάκρυνση τρισθενούς χρωμίου. Χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες από διαφορετικά υλικά όπως πολυσουλφόνη, RVDF και κεραμικά υλικά. Τα διαλύματα ανάκτησης του χρωμίου είναι εξίσου καλής ποιότητας, με συντελεστή απόρριψης του οργανικού αζώτου 75%, ελαίων και αιωρούμενων στερεών πάνω από 99%, επιτρέποντας την ανάκτηση χρωμίου σε ένα καθαρό διάλυμα, ενώ το αμμωνιακό άζωτο, τα χλωριόντα και τα θειικά ιόντα δε συγκρατούνται από τη μεμβράνη (συντελεστής απόρριψης 2 – 3%) [1].

Η υπερδιήθηση χρησιμοποιείται σε πάρα πολλές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι ο διαχωρισμός γαλακτωμάτων λάδι – νερό, οι διεργασίες στο αίμα και στο πλάσμα, ο διαχωρισμός των πρωτεϊνών, η ανάκτηση των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος κατά την παρασκευή τυριού, η αφαίρεση βακτηρίων και άλλων σωματιδίων κατά την αποστείρωση κρασιού και η διαύγαση του χυμού φρούτων.

Κύριος στόχος στις μεθόδους υπερδιήθησης στη βιομηχανία τροφίμων είναι να επιτυγχάνονται κανονικές ρεολογικές ιδιότητες, καθώς και ίδια γεύση και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, όπως έχει συνηθίσει ο καταναλωτής το προϊόν. Δηλαδή είναι σημαντικό να υπάρχει σωστό ισοζύγιο αλάτων. Αρχικά τα προϊόντα υπερδιήθησης είχαν πικρή γεύση, που ξεπεράστηκε με την ανάπτυξη κατάλληλων μεμβρανών που να αντέχουν σε ευρύ φάσμα pH [18].

2.10.2 Μικροδιήθηση

Η μικροδιήθηση περιλαμβάνει διαχωρισμούς αιωρούμενων σωματιδίων και μικροοργανισμών, που αντιστοιχούν σε μεγέθη μορίων 50nm – 10μm και σε πιέσεις μικρότερες του 1 bar. Το μέγεθος της μεμβράνης της μικροδιήθησης είναι της τάξης 0,1 μέχρι 10μm. Εξαιτίας αυτής της τάξης μεγέθους η διεργασία της μικροδιήθησης είναι κατάλληλη για αποστείρωση (sterilization), λόγω του ότι αυτή συμπίπτει με την τάξη μεγέθους των περισσότερων μικροοργανισμών. Ο τύπος μεμβράνης της μικροδιήθησης ποικίλει από μια οργάνωση ινώδη (φίλτρα βάρους) μέχρι και να έχει τη δομή πολύ καλά οργανωμένων κυλινδρικών πόρων (track – etched membrane). Το διάλυμα περνά κατά μήκος της μεμβράνης και με την εφαρμοζόμενη πίεση τα συστατικά μικρού μοριακού βάρους και ο διαλύτης διέρχονται από τη μεμβράνη, ενώ τα συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους κατακρατούνται και συμπαρασύρονται από τη ροή.

Οι παράμετροι που καθορίζουν την απόδοση της διεργασίας της μικροδιήθησης είναι:

- Η ταχύτητα ροής του διηθήματος δια μέσου της μεμβράνης (Permeate Flux) σε $\text{lt/m}^2 \cdot \text{h}$, που αποτελεί ποσοτικό παράγοντα.
- Η κατακράτηση ή απόρριψη (rejection) της μεμβράνης. Δηλαδή το ποσοστό από την ουσία προς διαχωρισμό που κρατείται από τη μεμβράνη και αποτελεί ποιοτικό παράγοντα.

Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία είναι:

- Το μέγεθος, το σχήμα και η κατανομή μεγέθους των πόρων της μεμβράνης.
- Η συγκέντρωση του διαλύματος που διαχωρίζεται.
- Η ταχύτητα του ρευστού κατά μήκος της μεμβράνης (σε περίπτωση επαπτομενικής διήθησης).
- Η θερμοκρασία.

Οι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη στη διάταξη των μεμβρανών μικροδιήθησης είναι:

- Υψηλοί ρυθμοί μικροδιήθησης.
- Μικρή πτώση πίεσης, θερμοκρασία και pH.
- Μεγάλη επιφάνεια μεμβρανών.
- Διάμετρος των πόρων.
- Υδροφοβικές – υδροφιλικές μεμβράνες.
- Χημική συμβατότητα (compatibility).
- Κόστος.

Πολλές είναι οι εφαρμογές της μικροδιήθησης στην επεξεργασία διαλυμάτων, που πρέπει να υποστούν αποστείρωση. Εφαρμογές έχουν υποστεί η φαρμακοβιομηχανία, τα νοσοκομεία και η ηλεκτρονική βιομηχανία. Για αυτό τα τελευταία χρόνια γίνεται μια προσπάθεια να κατασκευαστούν μεμβράνες με αυξημένη ανθεκτικότητα στις ανάλογες θερμοκρασίες και στις απαραίτητες χημικές ουσίες. Μια άλλη εφαρμογή είναι η επεξεργασία κρυστών λιπαντικών με στόχο την αύξηση του χρόνου ζωής τους. Τα λιπαντικά μπορεί να απαλλαχθούν από το βιοξίδιο (biozide) με μικροδιήθηση και ταυτοχρόνως επιτυγχάνεται αύξηση του χρόνου ζωής τους. Σε συνδυασμό επίσης με την παραγωγή λιπαντικών που δεν περιέχουν αμίνη ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος υγείας με την επαφή με τα ψυχρά λιπαντικά. Στην επεξεργασία μετάλλων έχει σημαντικές εφαρμογές η μεμβράνη τύπου Microdyn με την παρασκευή μεμβρανών μικροδιήθησης και την αλλαγή της διαδικασίας καθαρισμού των λυμάτων από τα μέταλλα.

2.10.3 Αντίστροφη Όσμωση

Η αντίστροφη όσμωση είναι μια διεργασία διαχωρισμού κατά την οποία, εφαρμόζοντας πίεση μεγαλύτερης της οσμωτικής, μόρια ύδατος περνούν μέσω ημιπερατής μεμβράνης προς την πλευρά του καθαρού ύδατος. Κατά την αντίστροφη όσμωση κατακρατούνται σχεδόν όλα τα άλατα. Παρόλα αυτά, μικρές ποσότητες είναι δυνατόν να περάσουν δια μέσω της μεμβράνης. Ως εκ τούτου υπάρχουν δύο δρώσες δυνάμεις, μία για τον διαλύτη και μία για το διαλυμένο άλας:

- Διαφορά συγκέντρωσης στις δύο πλευρές της μεμβράνης.
- Διαφορά πίεσης ανάμεσα στις δύο πλευρές της μεμβράνης.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της αντίστροφης όσμωσης είναι οι εξής:

- Διαφορά συγκέντρωσης: Όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση ενός διαλύματος τόσο αυξάνει και η οσμωτική πίεση.
- Μέγεθος μορίου: Όσο μικρότερο είναι το μόριο (μικρότερη μοριακή μάζα) τόσο μεγαλύτερη είναι η οσμωτική πίεση που προκαλείται από ίδια διαφορά συγκέντρωσης (kg/m^3) στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Η αύξηση στη συγκέντρωση των συστατικών του ύδατος και η μείωση της μοριακής μάζας

(μικρότερο μόριο) προκαλεί αύξηση στην οσμωτική πίεση και κατά συνέπεια μείωση στη ροή του ύδατος.

- Πόλωση της συγκέντρωσης.

Οι μεμβράνες της αντίστροφης όσμωσης παράγονται από οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια, πολυαιθεραμίδια, πολυαιθεραμίνες και πολυαιθουρία. Οι συσκευές της αντίστροφης όσμωσης τοποθετούνται παράλληλα ή σε σειρά ανάλογα με τον επιθυμητό βαθμό ανάκτησης και κατατάσσονται στα παρακάτω είδη:

- Ελικοειδούς περιτύλιξης.
- Λεπτών ινών – σωλήνων.
- Σωληνώδης.
- Πλαισίου επιπέδου.

Η απόδοση των μεμβρανών δεν είναι σταθερή με το χρόνο λόγω αποθέσεων των συστατικών του ύδατος τροφοδοσίας. Πολλές φορές απαιτείται προεπεξεργασία του ύδατος, όπως απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και οξειδωτικών π.χ. χλώριο, καθώς επίσης και ρύθμιση του pH για την αποφυγή υδρόλυσης της μεμβράνης. Οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις αντίστροφης όσμωσης κάνουν χρήση ημιπερατών μεμβρανών που επιτρέπουν τη διόδο ύδατος, ενώ συγκρατούν το 90 – 99% των οργανικών συστατικών και το 100% των κολλοειδών υλικών, όπως είναι τα βακτήρια, οι ιοί, τα κολλοειδή, πυριτικά κ.λ.π. Πολλές φορές η απόδοση της μεμβράνης εκφράζεται και ως διόδος αλάτων σε ποσοστό 10 – 1% αντίστοιχα.

Η επεξεργασία στραγγισμάτων από χώρους υγειονομικής ταφής των απορριμμάτων γίνεται με αντίστροφη όσμωση με στόχο την απόρριψη επικίνδυνων συστατικών στην μεμβράνη και την επαναφορά τους στο χώρο υγειονομικής ταφής με ή χωρίς ενδιάμεση επεξεργασία έτσι, ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση των υπόγειων υδάτων.

2.10.4 Νανοδιήθηση

Η νανοδιήθηση είναι ένας όρος που επινοήθηκε πριν δέκα χρόνια για να ορίσει τις μεμβράνες, οι οποίες ήδη χρησιμοποιούνταν και αναφέρονταν ως 'loose reverse osmosis'. Οι μεμβράνες αυτές έχουν διάμετρο πόρων περίπου ίση με ένα νανόμετρο και έχουν ως αποτέλεσμα τη μερική συγκράτηση των αλάτων. Οι τυπικές μεμβράνες νανοδιήθησης επιτρέπουν τη διέλευση ενός μεγαλύτερου ποσοστού μονοσθενών ιόντων αλάτων από ότι δισθενών ή τρισθενών ιόντων. Οι περισσότερες μεμβράνες νανοδιήθησης από πολυμερές φέρουν τυπικά φορτία, τα οποία απαγορεύουν τη διέλευση ιόντων μεγαλύτερου σθένους από ότι μονοσθενών μέσα από τη μεμβράνη. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης καλύπτουν το κενό ανάμεσα στην αντίστροφη όσμωση και την υπερδιήθηση. Αν και η υπερνίκηση της οσμωτικής πίεσης είναι σπάνια βασικό στοιχείο στα συστήματα υπερδιήθησης ή μικροδιήθησης, μπορεί να αποτελέσει ένα μεγάλο και σημαντικό παράγοντα στα συστήματα νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης, καθώς αυτά συγκεντρώνουν άλατα και άλλα οργανικά. Η δρώσα δυναμική πίεση σε ένα σύστημα νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης είναι η υδραυλική πίεση και λιγότερο το διαφορικό της οσμωτικής πίεσης. Για βέλτιστο διαχωρισμό απαιτείται πίεση περίπου 200 psi (13,8 bar) ενώ για πίεση κάτω των 100 psi (6,9 bar) η απόδοση μειώνεται θεαματικά. Οι περισσότερες μεμβράνες νανοδιήθησης βασίζονται σε κυτταρινικό άλας οξικού οξέος (cellulose acetate) (CA) και πολυμερή πολυαμιδίου (polyamide polymers) (PA), με διάφορα αξιοσημείωτα ιδιόκτητα ειδικά πολυμερή να κυκλοφορούν στην αγορά.

Σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες δημιουργούνται ρεύματα όξινων αποβλήτων. Η διαβρωτική φύση αυτών των ρευμάτων αποβλήτων αποτελεί πρόκληση στα στοιχεία της μεμβράνης και στα συστατικά στοιχεία του συστήματος. Ειδικά δομικά στοιχεία DS – 3 και DS – 5 χρησιμοποιούνται για να συγκεντρωθούν και να καθαριστούν τα ρεύματα των όξινων αποβλήτων. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται το κόστος της διάθεσης των αποβλήτων στις βιομηχανικές διαδικασίες και ανακτούνται τα πολύτιμα υλικά.

2.10.5 Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος διαχωρισμού των διαλυτών συστατικών του ύδατος με τη βοήθεια μεμβρανών ηλεκτροδιάλυσης υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Σε αντίθεση με τις ημιπερατές μεμβράνες της αντίστροφης όσμωσης, οι μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης είναι αδιαπέραστες από το νερό, αλλά επιτρέπουν τη διέλευση όλων των ιονιζόμενων ομάδων ή ορισμένου μόνο μεγέθους με μια επιλεκτική ικανότητα, υπό την επίδραση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των διαλυμάτων που βρίσκονται σε επαφή με τις δύο πλευρές της. Για την κατασκευή των μεμβρανών χρησιμοποιούνται συνήθως κατιονικές ή ανιονικές ρητίνες ιοντοεναλλαγής. Οι μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης δεν είναι ιδανικές και επιτρέπουν τη διέλευση προς τη μη επιθυμητή κατεύθυνση ενός μικρού ποσοστού ιόντων. Παρουσιάζουν όμως υψηλή εκλεκτικότητα, μέχρι και 98%. Η ηλεκτροδιάλυση στην εφαρμογή της για την αφαλάτωση περιλαμβάνει ένα ηλεκτρολυτικό κελί (γυάλινο σκεύος) το οποίο χωρίζεται σε τρία διαμερίσματα με δύο μεμβράνες σε διαχωριστικά τοιχώματα. Στα δύο πλευρικά διαμερίσματα υπάρχουν τα ηλεκτρόδια της συσκευής, τα οποία συνδέονται με μια πηγή συνεχούς ρεύματος. Η ηλεκτροδιάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για αφαλάτωση υφάλμυρων υδάτων και για την προσυγκέντρωση του θαλασσινού ύδατος για παραγωγή αλατιού. Επίσης, έχει τύχει εφαρμογής στην επεξεργασία αποβλήτων των γαλβανιστηρίων και των χημικών βιομηχανιών [1].

2.11 Τύποι μεμβρανών

Οι μεμβράνες που παρασκευάζονται συνήθως με πάχος 0,001 έως 0,2 mm, μπορεί να έχουν στην επιφάνεια τους μακροπόρους (διάμετρος πόρων > 50 nm), μεσοπόρους (2 nm < διάμετρος πόρων < 50 nm), μικροπόρους (διάμετρος πόρων < 2 nm), κατά IUPAC [19], ή πόρους μοριακής τάξεως. Αν οι πόροι στην επιφάνεια της μεμβράνης έχουν διάμετρο μικρότερη από 2 nm, τότε η μεμβράνη συνήθως χαρακτηρίζεται ως μη πορώδης. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι η μεμβράνη παρουσιάζει μόνο μικροπόρους ή πόρους μοριακής τάξης. Οι πορώδεις μεμβράνες αντίθετα, παρουσιάζουν στην επιφάνεια τους πόρους, οι οποίοι, ανάλογα με την περίπτωση, χαρακτηρίζονται ως μεσόποροι ή μακρόποροι. Ακόμα, ανάλογα με την δομή της μεμβράνης αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως συμμετρική (ομοιόμορφη δομή σε όλο το πάχος της) ή ως ασύμμετρη (όταν η μεμβράνη έχει στις δύο πλευρές της διαφορετικού μεγέθους πόρους). Τέλος, σύμφωνα με τη γεωμετρική τους κατασκευή οι μεμβράνες διαχωρίζονται σε επίπεδες, ελικοειδούς μορφής και μεμβράνες κοίλης ίνας.

2.11.1 Μη πορώδεις μεμβράνες

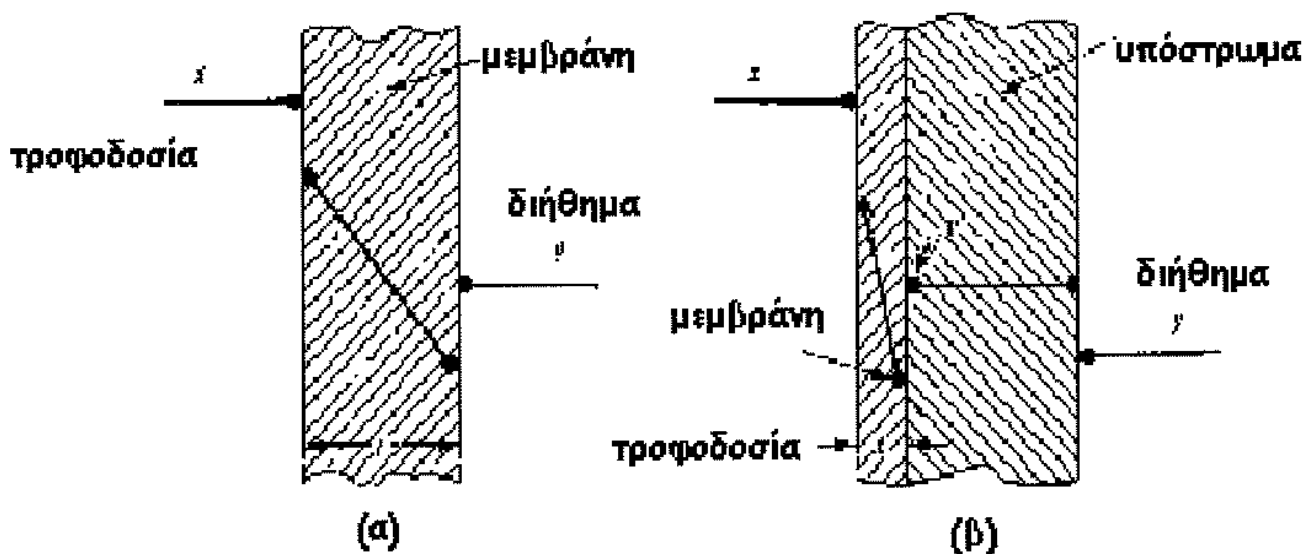
Εάν η μεμβράνη δεν είναι πορώδης, τότε έχουμε μοριακή διάχυση του διαλυόμενου στη μεμβράνη συστατικού. Στην περίπτωση αυτή μόνο οι άμορφες περιοχές της μεμβράνης (και όχι οι περιοχές με κρυσταλλική δομή) παρουσιάζουν διαπερατότητα και λαμβάνουν μέρος στη διεργασία της μεταφοράς μάζας. Συνήθως αυτές οι μεμβράνες κατασκευάζονται από ανόργανα υλικά (πολυμερή).

2.11.2 Πορώδεις μεμβράνες

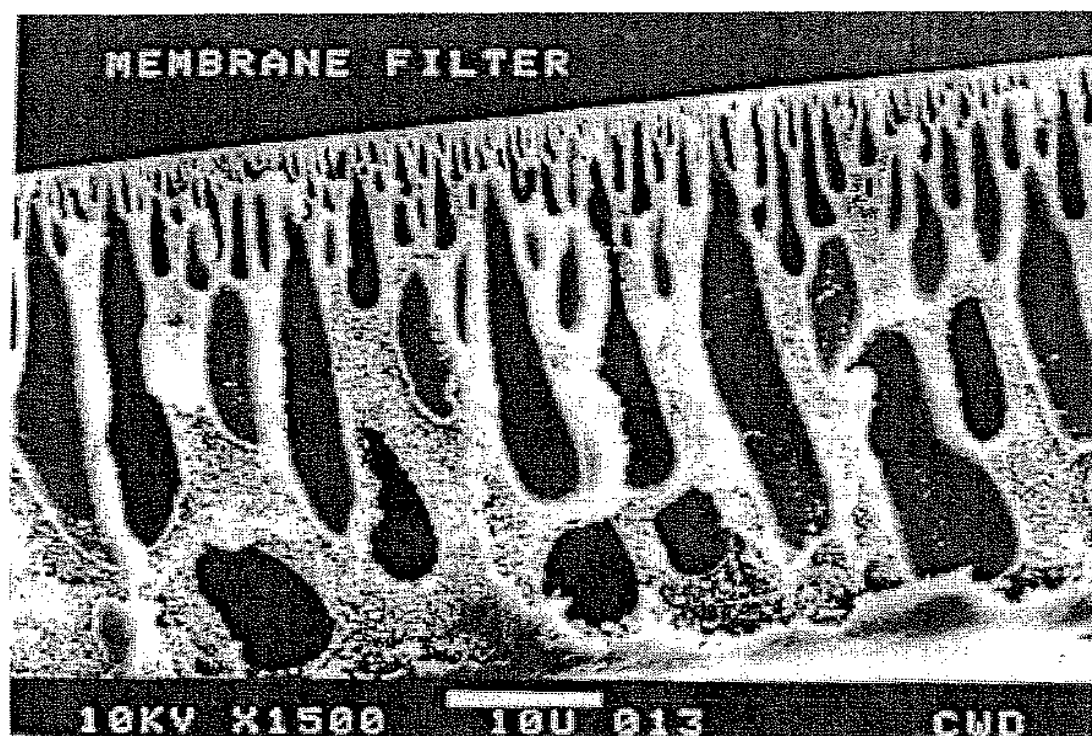
Εάν υπάρχουν πόροι στην επιφάνεια της μεμβράνης, τότε εκτός από τη μοριακή διάχυση θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν και η διάχυση στους πόρους, αλλά ενδεχομένως και η ροή διαμέσου των πόρων. Οι πορώδεις μεμβράνες κατασκευάζονται κατά βάση από ανόργανα υλικά (πέρα του υποστρώματος, το υμένιο μπορεί να είναι από αλουμίνα, πυριτία κ.α.).

2.11.3 Πυκνές συμμετρικές μεμβράνες

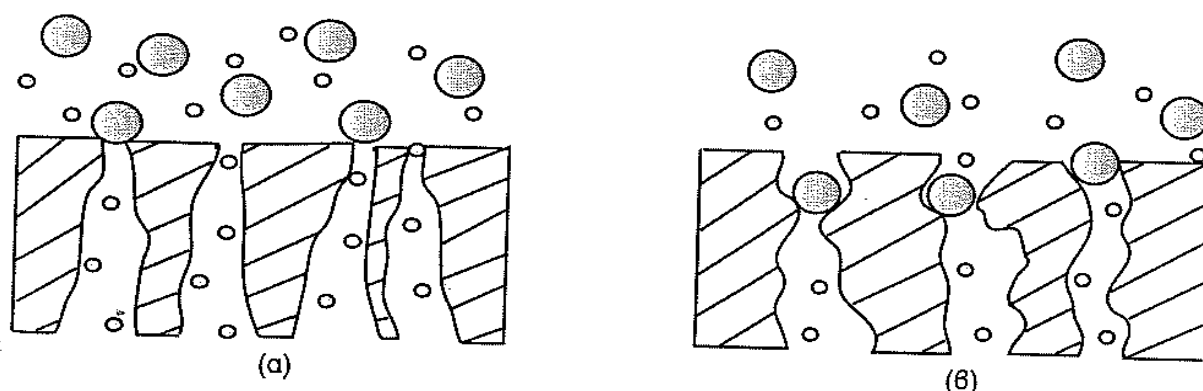
Οι πρώτες μεμβράνες είχαν περιορισμένη χρήση λόγω των χαμηλών εκλεκτικοτήτων στο διαχωρισμό δύο αερίων και στις σχετικά μικρές ροές διαπέρασης. Το πρόβλημα αυτό, των μικρών ροών διαπέρασης, οφειλόταν στο γεγονός ότι οι μεμβράνες έπρεπε να έχουν σχετικά μεγάλο πάχος (1mm ή 1/1000 της inch και παραπάνω) ούτως ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία μικρών τρυπών, κάτι που όμως μείωνε τη διαχωριστική ικανότητα και επέτρεπε ιξώδη ροή ή ροή Knudsen στην τροφοδοσία. Η ανάπτυξη μεμβρανών πολυμερών σιλικόνης (πάχους 1mm), οι οποίες και ονομάζονται πυκνές συμμετρικές μεμβράνες, αύξησε την διαπερατότητα σε συντελεστές 10 -20.



Σχήμα 2.4: Σχεδιάγραμμα συμμετρικής (α) και ασύμμετρης (β) μεμβράνης.



Σχήμα 2.5: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Τομή μιας ασύμμετρης μεμβράνης υπερδιήθησης (polysulfone) [18].



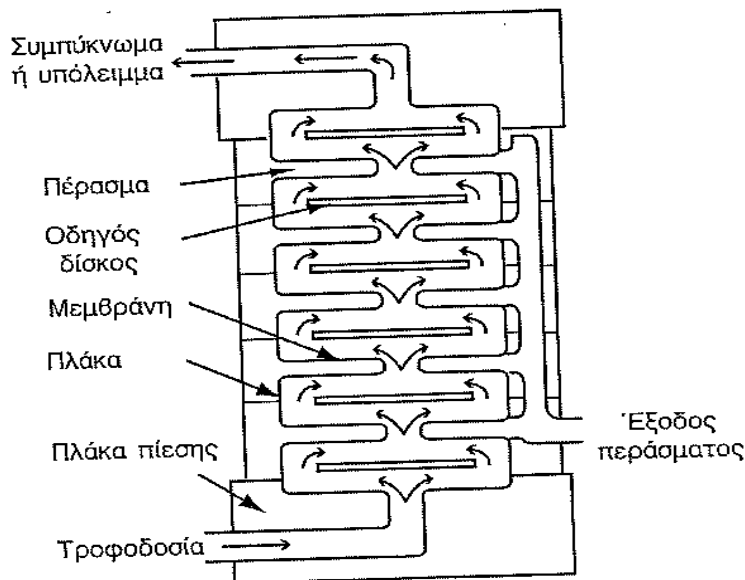
Σχήμα 2.6: Συμπεριφορά (α) μιας ασύμμετρης και (β) μιας συμμετρικής μεμβράνης στο διαχωρισμό [18].

2.11.4 Ασύμμετρες μεμβράνες

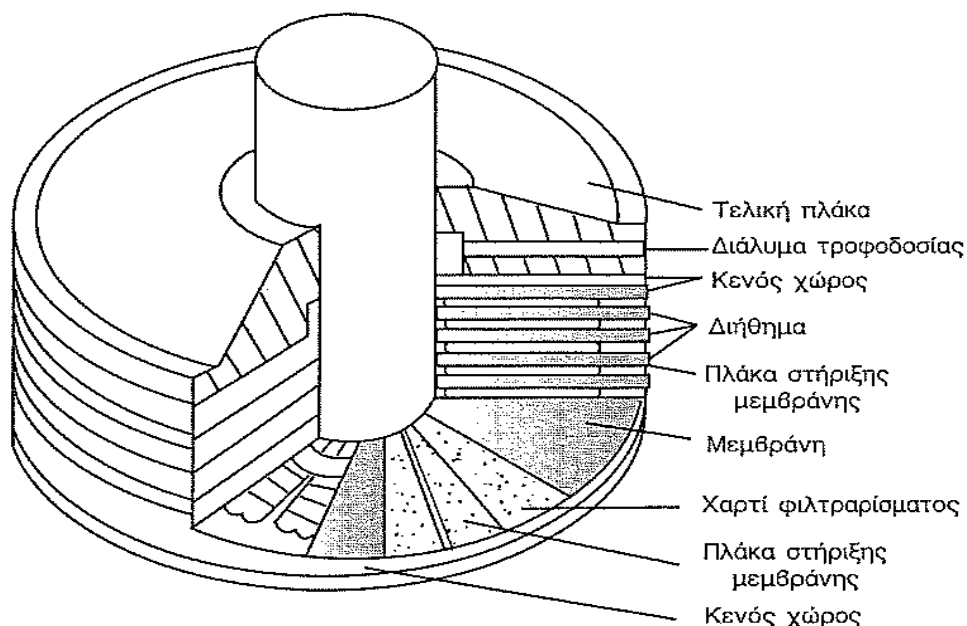
Οι νεότερες ασύμμετρες μεμβράνες έχουν ένα πολύ λεπτό και πυκνό επιφανειακό στρώμα (υμένιο) στην μία πλευρά της μεμβράνης, το οποίο εναποτίθεται σε ένα πορώδες υποστήριγμα. Το πυκνό υμένιο έχει πάχος περίπου 1000 \AA και το πάχος του πορώδους στηρίγματος είναι 25-100 μm . Η αύξηση της ροής σε αυτές τις μεμβράνες είναι εντυπωσιακή σε σχέση με τις αρχικές μεμβράνες με πάχος 1mm (πάνω από χιλιάδες φορές μεγαλύτερη). Μερικά τυπικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα για την κατασκευή ασύμμετρων μεμβρανών είναι ένα σύνθετο πολυσουλφίδιο επικαλυμμένο με ελαστικό σιλικόνης, κυτταρικό οξικό άλας και τροποποιημένα κυτταρικά οξικά άλατα, αρωματικά πολυαμίδια ή αρωματικά πολυιμίδια καθώς και σίλικονο – πολυκαρβονικό συμπολυμερές πάνω σε πορώδες υποστήριγμα.

2.11.5 Επίπεδες μεμβράνες (flat membranes)

Οι επίπεδες μεμβράνες χρησιμοποιούνται κυρίως σε πειράματα για την εύρεση της διαπερατότητας μεμβρανών. Οι μεμβράνες κατασκευάζονται και λειτουργούν πολύ εύκολα και τα εμβαδά τους ορίζονται πολύ καλά. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι μεμβράνες στοιβάζονται μαζί σαν πολύ-επίπεδο σάντουιτς ή σαν πεπιεσμένο φίλτρο διάταξης πλακών και πλαισίων (plate and frame). Το κύριο μειονέκτημα αυτού του τύπου είναι η πολύ μικρή επιφάνεια ανά διαχωριστική ικανότητα. Μικρές εμπορικές επίπεδες μεμβράνες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αέρα για ιδιαίτερες ιατρικές εφαρμογές.



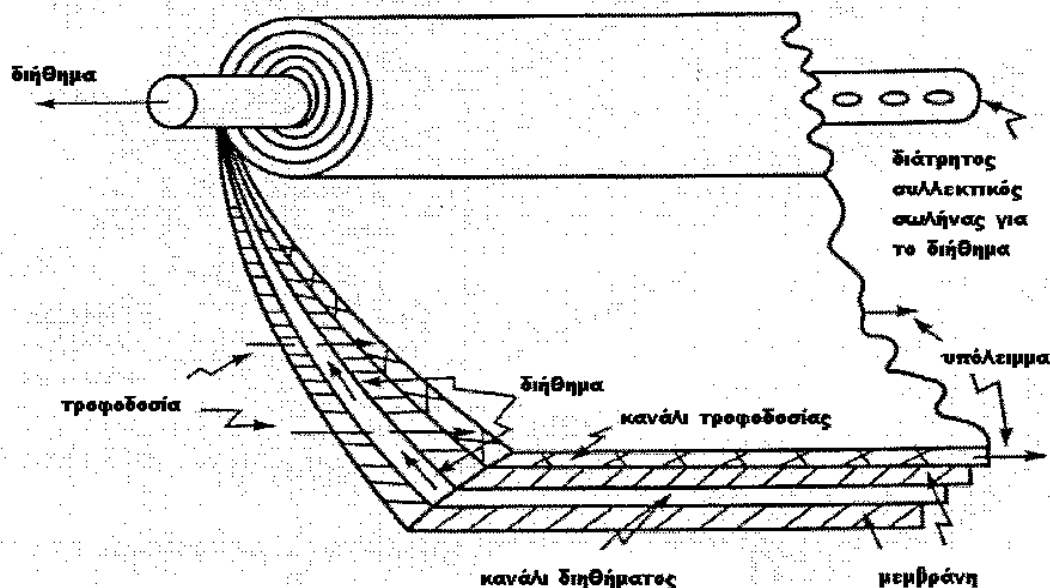
Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση ροής σε διάταξη αντίστροφης όσμωσης με πλάκα και πλαίσιο [18].



Σχήμα 2.8: Στοιχείο με πλάκα και πλαίσιο [18].

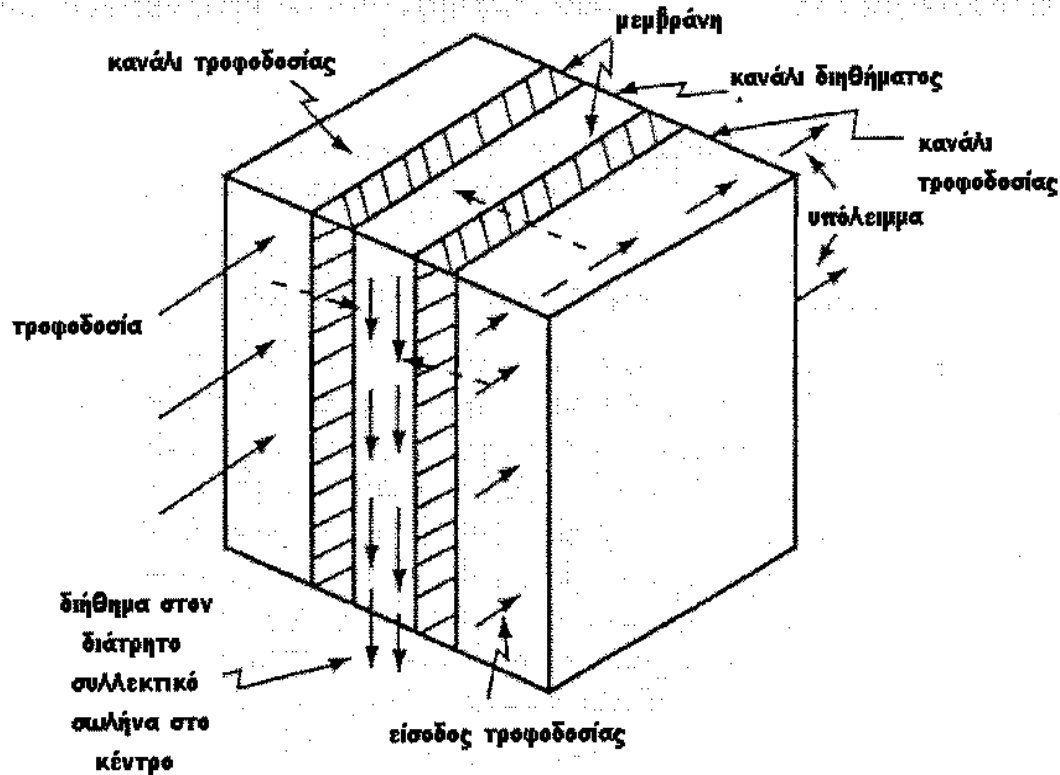
2.11.6 Μεμβράνες σπειροειδούς γεωμετρίας (spiral – wound membranes)

Αυτή η διαμόρφωση διατηρεί την απλότητα της κατασκευής όπως οι επίπεδες μεμβράνες, ενώ παράλληλα αυξάνει σημαντικά την ενεργή επιφάνεια ανά μονάδα όγκου διαχωριστή ως και $100 \text{ ft}^2/\text{ft}^3$ ($328 \text{ m}^2/\text{m}^3$) και μειώνει τις πτώσεις πίεσης. Η διάταξη αποτελείται από ένα σάντουιτς τεσσάρων φύλλων τυλιγμένων από ένα διάτρητο συλλεκτικό σωλήνα. Το τελευταίο (επάνω φύλλο) είναι ένα ανοιχτό διαχωριστικό πλέγμα για την τροφοδοσία του καναλιού, ακολουθεί μία μεμβράνη, ένα πορώδες στρώμα για το διήθημα καθώς και μια ακόμα μεμβράνη όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Το σπειροειδές στοιχείο έχει διάμετρο 100 με 200 mm και έχει μήκος 1 με 1,5 m στην αξονική διεύθυνση. Τα επίπεδα φύλλα πριν ακόμα τυλιχτούν είναι από 1-1,5 m έως και 2-2,5 m. Το διάστημα μεταξύ των μεμβρανών (ανοικτό πλέγμα τροφοδοσίας) είναι περίπου 1 mm και το πάχος του πορώδους υποστρώματος για το διήθημα (δηλαδή για την εξασφάλιση της περατότητας) είναι περίπου 0.2 mm.



Σχήμα 2.9: Μεμβράνη ελικοειδούς μορφής.

Το σπειροειδές στοιχείο τοποθετείται μέσα σε ένα μεταλλικό κέλυφος. Το υγρό τροφοδοσίας εισέρχεται από το αριστερό άκρο του κελύφους και ρέει κατά μήκος του άξονα της σπείρας έως και το δεξί άκρο του στοιχείου. Σε αυτό το σημείο το υπόλειμμα εξέρχεται από το κέλυφος. Το ρεύμα τροφοδοσίας, το οποίο βρίσκεται στο κανάλι τροφοδοσίας, περνά κάθετα από τη μεμβράνη. Το διήθημα (permeate) που δημιουργείται ρέει μέσα στο κανάλι του διηθήματος σε καθετή διεύθυνση σε σχέση με το ρεύμα τροφοδοσίας προς το διάτρητο συλλεκτικό σωλήνα, όπου και εξέρχεται από το ένα άκρο της συσκευής. Στο Σχήμα 2.10 απεικονίζονται οι ροές των ρευμάτων για ένα μικρό μέρος της συσκευής [20].

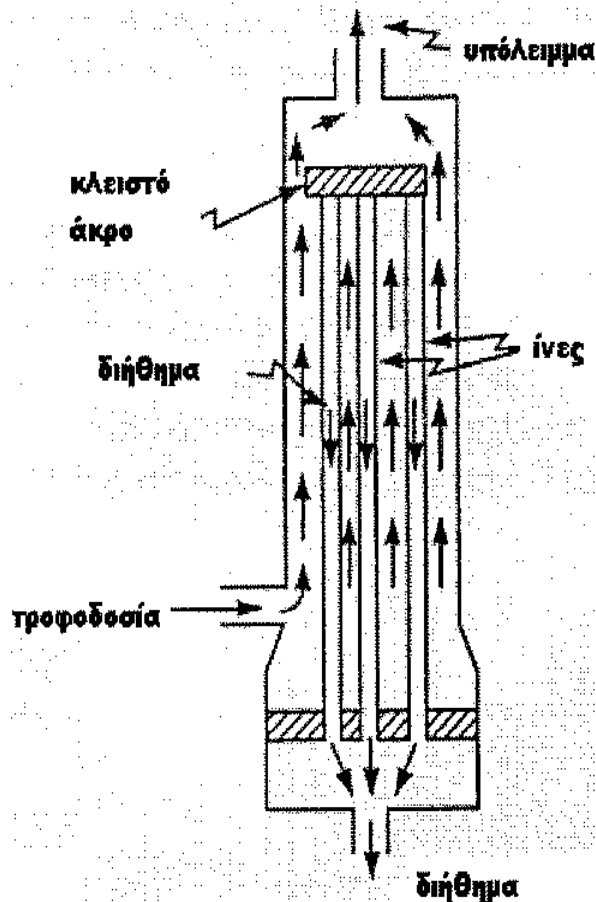


Σχήμα 2.10: Διαμόρφωση ροών σε διαχωριστή ελικοειδούς μορφής.

2.11.7 Μεμβράνες κοίλης ίνας ή μεμβράνες λεπτών πορώδων ινών (hollow fiber membranes)

Οι μεμβράνες έχουν σχήμα κοίλων ινών πολύ μικρής διαμέτρου. Η εσωτερική διάμετρος των ινών κυμαίνεται σε ένα εύρος 100-500 μm ενώ η εξωτερική είναι μεταξύ 200-1000 μm με μήκος 3-5 m. Η διάταξη μοιάζει με εναλλάκτη θερμότητας σωληνοειδούς τύπου. Χιλιάδες λεπτοί σωλήνες είναι τοποθετημένοι εντός ενός σωληνοειδούς φύλλου σα δέσμη, το οποίο βρίσκεται σε ένα μεταλλικό κέλυφος, έχοντας διάμετρο από 0.1 έως 0.2 m, έτσι ώστε η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης ανά μονάδα όγκου να είναι έως και 10000 m^2/m^3 (Σχήμα 2.11). Ένας τυπικός μεγάλος βιομηχανικός διαχωριστής έχει ίνες 200 μm (εσωτερική διάμετρο) και 400 μm (εξωτερική διάμετρο) σε κελί διαμέτρου 6 in και μήκους 10 ft.

Γενικά, η τροφοδοσία υψηλής πίεσης εισέρχεται πλευρικά στο κέλυφος από το ένα άκρο και εξέρχεται από το άλλο. Οι κοίλες ίνες είναι κλειστές στο ένα άκρο της δέσμης των σωλήνων. Το διήθημα μέσα στις ίνες ρέει αντίθετα από την τροφοδοσία (πλευρική ροή του κελύφους) και συλλέγεται σε ένα θάλαμο όπου και καταλήγουν τα ανοιχτά άκρα των ινών. Σε αυτό το σημείο το διήθημα εξέρχεται από τη διάταξη [20].

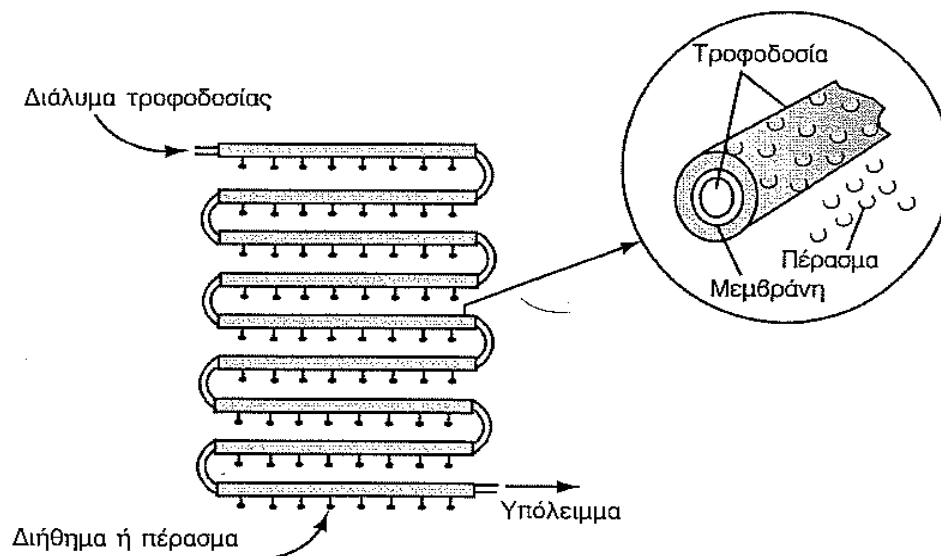


Σχήμα 2.11: Μembrάνη κοίλης ίνας.

2.11.8 Μembrάνες σωληνοειδούς διατάξεως (tubular module)

Η ημιπερατή μεμβράνη εισάγεται στο εσωτερικό ή επικαλύπτει την επιφάνεια ενός σωληνοειδούς σωλήνα, ο οποίος έχει τέτοια κατασκευή που να αντιστέκεται στην εφαρμοζόμενη πίεση λειτουργίας. Έχει αξονική τροφοδοσία και έξοδο του διηθήματος (περάσματος) από τα πλάγια, οπότε το διήθημα συλλέγεται στον εξωτερικό σωλήνα. Έχει εσωτερική διάμετρο 12,5 mm ή 25 mm και μήκος 150 – 610 cm. Τα κύρια πλεονεκτήματα του σωληνοειδούς σχεδιασμού είναι η ικανότητα για υψηλό βαθμό συμπύκνωσης και υψηλό ιξώδες χωρίς να φράσσει το στοιχείο και η σχετική ευκολία καθαρισμού του. Τα κυριότερα μειονεκτήματά του είναι η σχετική μικρή επιφάνεια μεμβράνης ανά όγκο στοιχείου και το αυξανόμενο κόστος στήριξης της μεμβράνης, λόγω των υψηλών πιέσεων λειτουργίας.

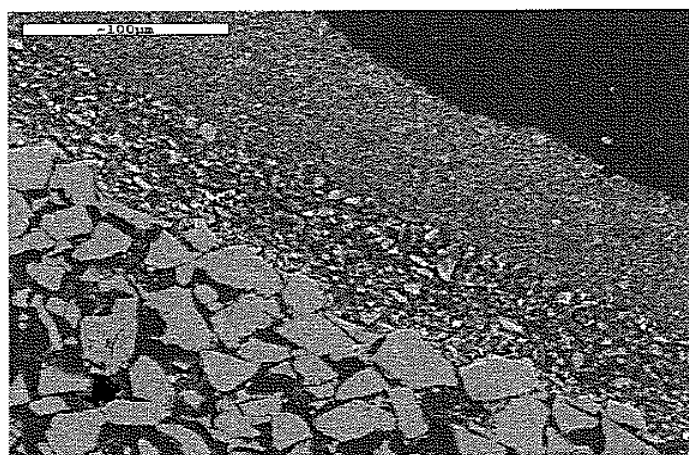
Γενικά ο σωληνοειδής τύπος είναι λιγότερο επιρρεπής στη δημιουργία πλακούντα και είναι πολύ πιο εύκολος ο καθαρισμός του από ότι συμβαίνει στους άλλους τύπους. Παρόλα αυτά είναι σχετικά ακριβός.



Σχήμα 2.12: Σωληνωτά στοιχεία [18].

2.12 Σύνθεση μεμβρανών με τη μέθοδο διάλυμα – πήκτης (sol – gel modification)

Η εναπόθεση υμένα μεμβράνης (γ - Al_2O_3) πραγματοποιείται σε εμπορικά διαθέσιμα υποστρώματα α - Al_2O_3 κυλινδρικής γεωμετρίας, των οποίων το πάχος είναι 2,5 mm. Τα τυπικά χαρακτηριστικά της μικροδομής των υποστηρίγματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.13. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13, πρόκειται για πορώδες ασύμμετρο σύστημα αποτελούμενο από τρία στρώματα: (α) το εξωτερικό στρώμα με μέσο μέγεθος πόρων 9 μm , (β) ένα ενδιάμεσο στρώμα με μέσο μέγεθος πόρων 1 μm και (γ) το τελευταίο στρώμα, πάνω στο οποίο εναποτίθεται το στρώμα της μεμβράνης, με μέσο μέγεθος πόρων 0,1 μm .



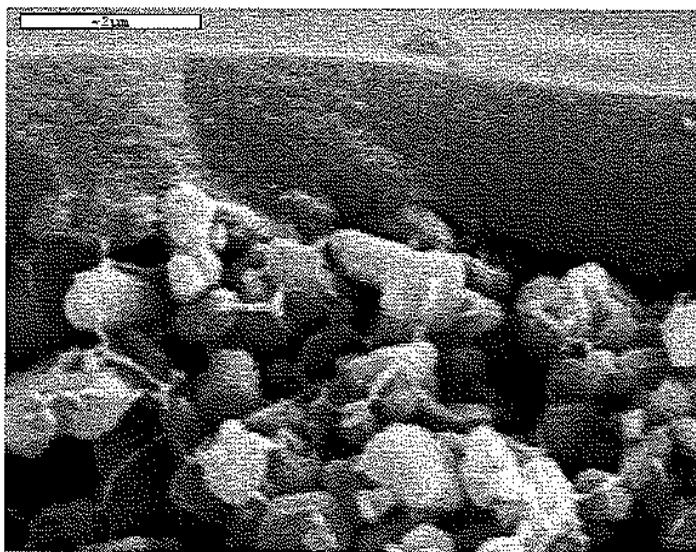
Σχήμα 2.13: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) εγκάρσιας διατομής κυλινδρικού υποστηρίγματος.

Η εναπόθεση της μεμβράνης έγινε στην εσωτερική επιφάνεια του υποστηρίγματος με επικάλυψη από κολλοειδές υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων οξύ-υδροξειδίου του αλουμινίου (γ - AlOOH). Η παρασκευή του προαναφερθέντος κολλοειδούς διαλύματος έγινε με υδρόλυση (δηλαδή διάσπαση) του αλκοξειδίου του αλουμινίου ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$) παρουσία οξέος και σταθεροποίηση σε όξινο περιβάλλον.

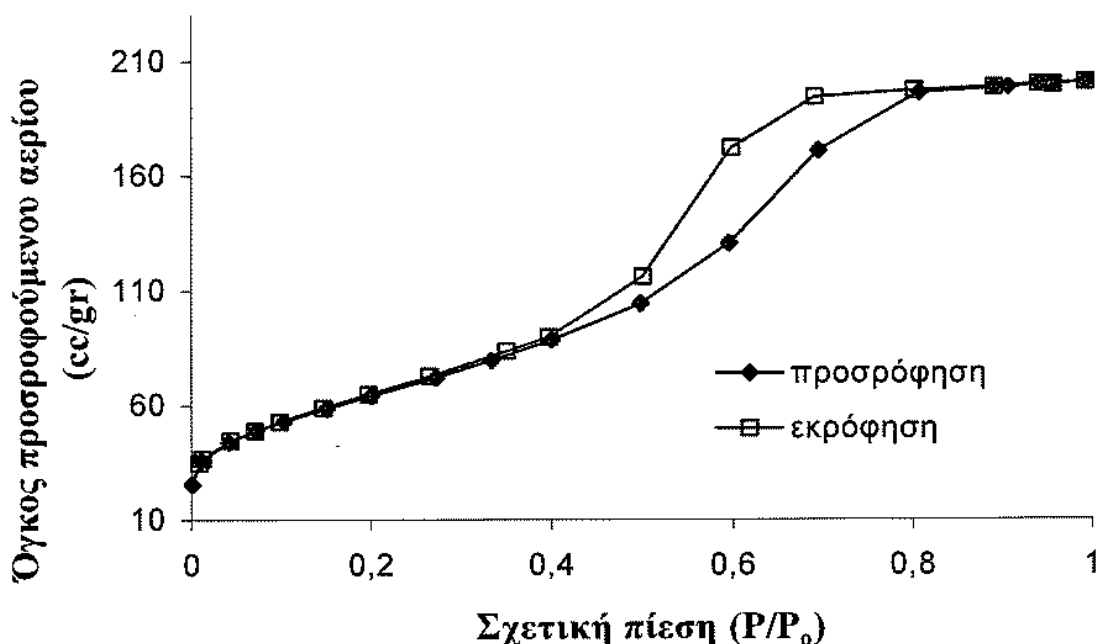
Η διαδικασία υδρόλυσης του $C_{12}H_{27}AlO_3$ (tri - sec - butylate Aluminium) έγινε ως εξής: Σε ποτήρι ζέσεως 1000 ml τοποθετήθηκαν 500 ml απεσταγμένου νερού το οποίο θερμαίνεται υπό ανάδευση στους $80^{\circ}C$. Σε μια ογκομετρική χοάνη των 100 ml προστέθηκαν 85,5 ml $C_{12}H_{27}AlO_3$, όμως επειδή αυτό είναι πολύ παχύρευστο και κολλάει στα τοιχώματα των γυάλινων σκευών προστέθηκαν επιπλέον 2 ml. Η ανάδευση γίνεται με 3000 rpm. Το ποτήρι ζέσεως καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο (για αποφυγή της εξάτμισης) και η χοάνη ήταν τοποθετημένη ψηλά. Η προσθήκη $C_{12}H_{27}AlO_3$ έγινε όσο το δυνατόν πιο αργά και προστέθηκε νερό που εξατμίστηκε (80 – 130 ml νερού), έτσι ώστε ο συνολικός όγκος (νερό και οξείδιο του αλουμινίου) παρέμεινε περίπου 500 ml.

Την εναπόθεση της μεμβράνης ακολούθησε ξήρανση και τελικά θέρμανση στους $600^{\circ}C$ με σκοπό το σχηματισμό του οξειδικού συστήματος ($\gamma - Al_2O_3$) και της τελικής μικροδομής. Στο Σχήμα 2.14 παρουσιάζεται φωτογραφία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως (SEM) όπου φαίνεται η νανοπορώδης μεμβράνη στην εσωτερική επιφάνεια του υποστηρίγματος. Σε περίπτωση εμφάνισης ατελειών της μικροδομής η διαδικασία επαναλαμβάνεται έτσι ώστε να επιτευχθεί η διόρθωση τους.

Μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου έδωσαν για το στρώμα της μεμβράνης τιμές ειδικής επιφάνειας (BET) $260 - 270 m^2/g$ και μέση διάμετρο πόρων $2 - 4 nm$ με ομοιόμορφη και στενή κατανομή πόρων. Η ισόθερμος προσρόφησης-εκρόφησης (Διάγραμμα 2.1) είναι χαρακτηριστική για μεσοπορώδη συστήματα κατά IUPAC [19].



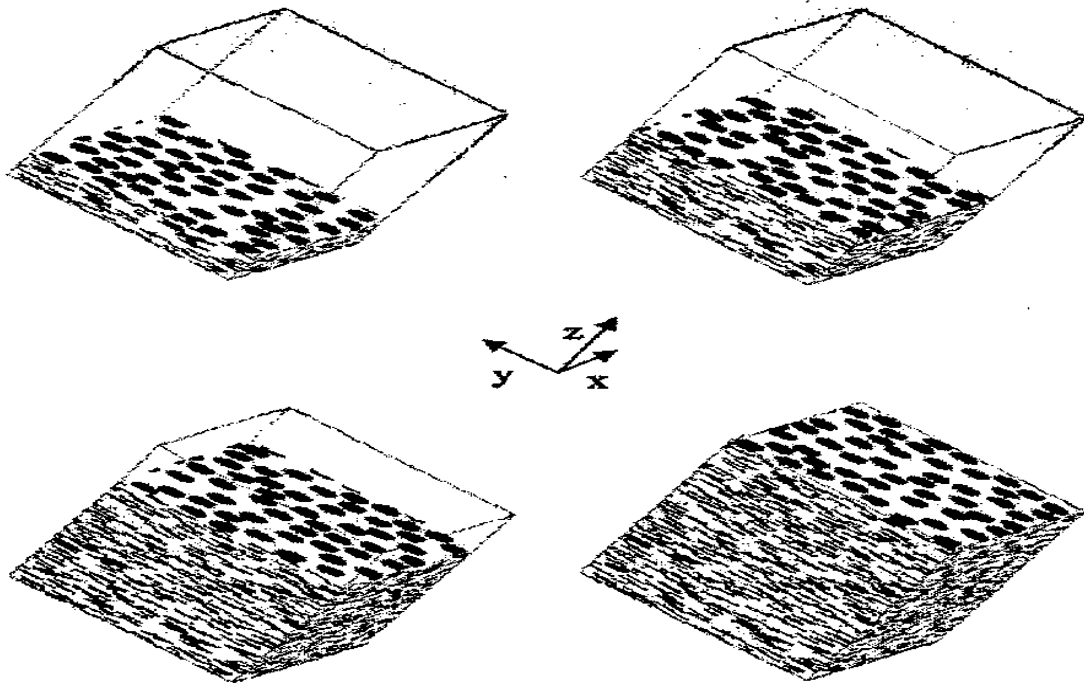
Σχήμα 2.14: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως (SEM) κεραμικής μεμβράνης στο εσωτερικό του υποστηρίγματος.



Διάγραμμα 2.1: Ισόθερμος προσρόφησης - εκρόφησης αζώτου σε δείγματα γ - Al_2O_3 .

Η εναπόθεση της μεμβράνης, με την μέθοδο διάλυμα – πήκτης (sol-gel), μπορεί να παρασταθεί με μεγάλη ακρίβεια μέσω ενός μηχανισμού στοιβάγματος πρωτογενών σωματιδίων (κρυσταλλίτες) με κολλοειδή διασπορά. Είναι εμφανές πως το σχήμα και η διάταξη στοιβάγματος των κρυσταλλιτών καθορίζουν και την τελική δομή των πόρων στην μεμβράνη.

Έχει αποδειχθεί, με μετρήσεις πορώδους με N_2 και μελέτες XRD και TEM, ότι τα πρωτογενή μόρια της μεμβράνης γ - Al_2O_3 είναι κρύσταλλοι με σχήμα δίσκου με μέσο πάχος 2,5 nm και πλευρικό μέγεθος περίπου 30 nm [21]. Επιπλέον, με βάση την διασπορά του μεγέθους των πόρων από την μέτρηση πορώδους με N_2 , η κανονική διάταξη των σωματιδίων, χωρίς την ύπαρξη μεγάλων πόρων, μπορεί να συμβεί μόνο σε δομή “στοιβάγματος χαρτιών”, κατά την οποία οι μεγάλες επίπεδες επιφάνειες των δίσκων εναποτίθενται η μία παράλληλα στην άλλη, με αποτέλεσμα τη μορφοποίηση πόρων με σχισμές [21 – 23]. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι το πάχος κάθε επίπεδης επιφάνειας αντιστοιχεί στο πάχος κάθε δίσκου και σχετίζεται με το πλευρικό μέγεθος κάθε δίσκου μέσω του λόγου των δύο διαστάσεων. Με χρήση θεωρητικού μοντέλου [24] η διαδικασία εναπόθεσης αποδίδει σχηματισμό δομής “στοιβάγματος χαρτιών” με πορώδες περίπου 50%, που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των μεμβρανών [25 – 27]. Η διαδικασία εναπόθεσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.15. Σε αυτό το σχήμα μπορεί να παρατηρηθεί η ανάπτυξη της δομής των πόρων της μεμβράνης που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία πόρων με σχισμές.



Σχήμα 2.15: Η διαδικασία της δημιουργίας της δομής της μεμβράνης γ - Al_2O_3 βάση θεωρητικού μοντέλου (οι κρυσταλλίτες είναι χρώματος μαύρου) [24].

2.13 Σύνθεση μεμβρανών με μαγνησία (Modification with magnesia)

Η μαγνησία επιλέχθηκε για να μειώσει την οξύτητα των μεμβρανών από γ - Al_2O_3 (π.χ. για βελτίωση του διαχωρισμού CO_2 ή για μείωση της καταλυτικής δράσης της γ - Al_2O_3).

Χρησιμοποιούνται μεμβράνες με υποστήριγμα αλουμίνας που αποτελούνται από ένα εξωτερικό στρώμα γ - Al_2O_3 πάχους 5 - 10 μm (με μέση διάμετρο πόρων 2,5 - 3 nm, 50% πορώδες και ειδική επιφάνεια BET $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$) και ένα υποστήριγμα α - Al_2O_3 πάχους 22 nm (με μέση διάμετρο πόρων 0,13 μm , 47% πορώδες και ειδική επιφάνεια BET $7 \text{ m}^2/\text{g}$). Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

Ξήρανση στους 60°C σε φούρνο με κενό αέρα για περίπου μία ώρα και στη συνέχεια εμποτισμό σε ένα υδατικό διάλυμα $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ (ουρία) για 5 λεπτά έτσι ώστε η διαπότιση των μεμβρανών με το διάλυμα να έχει επιτευχθεί. Τυπικές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται για το διάλυμα διαπότισης είναι: $1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $2 \text{ mol}/\text{dm}^3 (\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$.

Οι μεμβράνες μετά τη διαπότιση φιλτράρονται από την περίσσεια νερού και στεγνώνουν στην ατμόσφαιρα για περίπου 1 ώρα και αμέσως μετά θερμαίνονται στους 90°C για περίπου 4 ώρες.

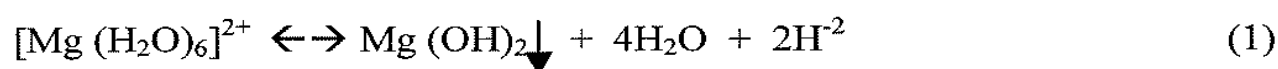
Αυτή η διεργασία της εμποτίσης μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές, ακολουθούμενη πάντα από μία τελική θέρμανση στους 380°C με βήμα αύξησης της θερμοκρασίας 12°C την ώρα.

Το στάδιο της ξήρανσης διεξάγεται στους 40°C και με 60% σχετική υγρασία για περίπου 3 ώρες. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, τα συστήματα των μεμβρανών με

υποστήριγμα επιτρέπεται να ξηραίνονται μόνο από την πλευρά του εσωτερικού στρώματος και όχι από την πλευρά του υποστηρίγματος (εξωτερική). Δηλαδή, τυλίγουμε τις μεμβράνες με ταινία (τεφλόν) από την εξωτερική πλευρά (πλευρά του υποστηρίγματος) ώστε να γίνει ξήρανση από την εξωτερική προς την εσωτερική πλευρά της μεμβράνης. Με αυτόν τον τρόπο η μεγαλύτερη ποσότητα της μαγνησίας συγκεντρώνεται στους πόρους του στρώματος γ - Al_2O_3 (διάλυμα - πήκτης).

Η αρχική ξήρανση των δειγμάτων φαίνεται να είναι αναγκαία για την απομάκρυνση της υγρασίας που παρουσιάζεται στο εσωτερικό των πόρων. Η μέθοδος διεξάγεται σε δύο στάδια, την ξήρανση των εμποτισμένων δειγμάτων και το στάδιο της αντίδρασης. Εξαιτίας της αποθηκευμένης δράσης του υποστηρίγματος, τα επακόλουθα ή ταυτόχρονα βήματα ξήρανσης και αντίδρασης επιδρούν στο μελλοντικό προφίλ και στην ανάπτυξη του εσωτερικού στρώματος (top - layer) στις μεμβράνες.

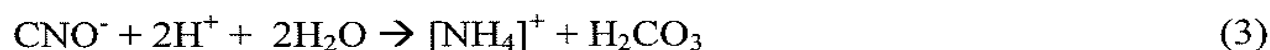
Η απόθεση υδροξειδίου του μαγνησίου συμβαίνει στους 90°C δια μέσου των παρακάτω βημάτων: Το ευδιάλυτο στο νερό υδατώδες νιτρικό άλας του μαγνησίου υδρολύεται σε υψηλό pH σε υδροξείδιο του μαγνησίου σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



Σε κανονικό pH (~ 7) η ισορροπία περιγράφεται με την αντίδραση (1) που είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Η ισορροπία μπορεί να μετατοπιστεί και προς τα δεξιά από το κυανικό άλας το οποίο παράγεται κατά τη διάσπαση της ουρίας σύμφωνα με την αντίδραση (2):



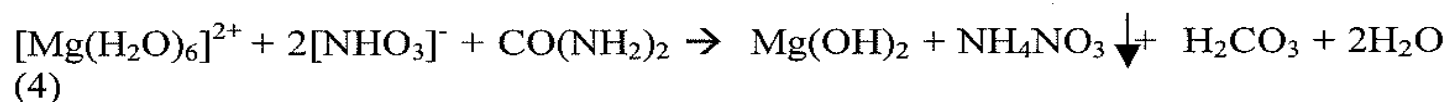
Αυτά τα κυανικά ιόντα μπορούν να αφαιρέσουν τα πρωτόνια που δημιουργούνται κατά την αντίδραση (1) σύμφωνα με την αντίδραση (3):



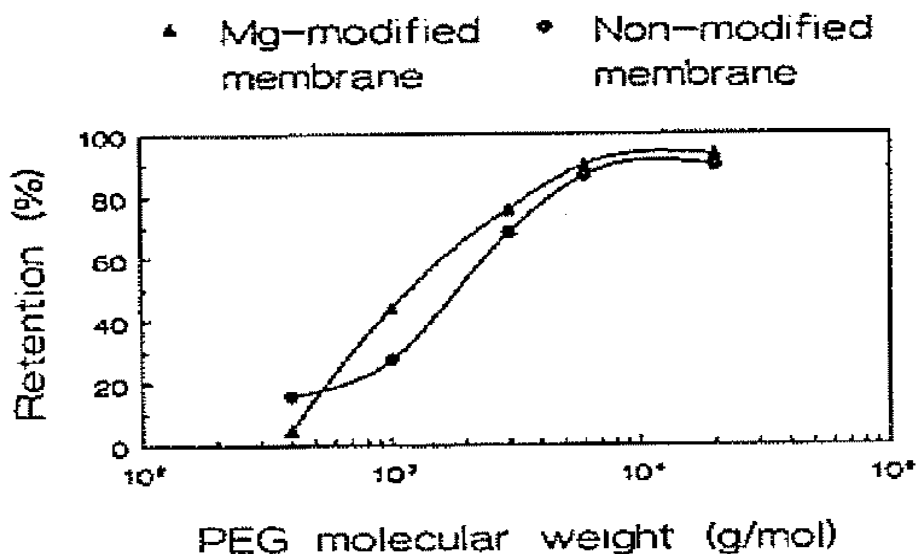
Έτσι μετατοπίζεται η ισορροπία της αντίδρασης (1) προς τα δεξιά.

Χωρίς την αντίδραση διάσπασης της ουρίας (2) η υδρόλυση του άλατος του μαγνησίου δεν γίνεται και η καθίζηση του υδροξειδίου του μαγνησίου δε συμβαίνει.

Η γενική αντίδραση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η διάσπαση της ουρίας μπορεί να γίνει μόνο με παρουσία οξέος αλλά μπορεί να γίνει και στους 90°C χωρίς οξύ. Αυτός είναι και ο λόγος που ξηραίνουμε τα εμποτισμένα δείγματα στους 90°C . Το υδροξείδιο του μαγνησίου καθιζάνει κατά την παραγωγή του στο βήμα της υδρόλυσης και μετατρέπεται σε οξείδιο του μαγνησίου κατά τη διάρκεια του τελικού βήματος της ξήρανσης [28].



Διάγραμμα 2.2: Διατήρηση τιμών PEG για μεμβράνες με υποστήριγμα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ πριν και μετά τον εμπότισμό τους με Mg.

2.14 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των ανόργανων (κεραμικών) μεμβρανών σε σύγκριση με τις οργανικές μεμβράνες

Τα πλεονεκτήματα των ανόργανων (κεραμικών) μεμβρανών έχουν αναγνωριστεί εδώ και καιρό. Στην πραγματικότητα, υπάρχουν μελέτες που αποδεικνύουν την χρήση ανόργανων μεμβρανών, όπως πλατίνας και πορώδους γυαλιού, κατά τον περασμένο αιώνα.

Συγκρίνοντας τα χαρακτηριστικά θερμικής αντίστασης και pH των ανόργανων και οργανικών μεμβρανών, μπορεί να εξαχθεί ότι η θερμική σταθερότητα των οργανικών πολυμερών, ανόργανων πολυμερών και ανόργανων υλικών που χρησιμοποιούνται σε μεμβράνες, μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως $< 100\text{-}150^\circ\text{C}$, $100\text{-}350^\circ\text{C}$ και $> 350^\circ\text{C}$ αντίστοιχα.

Τα θερμοκρασιακά όρια λειτουργίας των ανόργανων μεμβρανών είναι προφανώς πολύ μεγαλύτερα από αυτά των οργανικών πολυμερών μεμβρανών. Στην πλειονότητα των οργανικών μεμβρανών, η δομή τους αρχίζει να αλλοιώνεται γύρω στους 100°C .

Οι ανόργανες μεμβράνες γενικά μπορούν να αντέξουν σε οργανικούς διαλύτες, χλωρίνη και άλλα χημικά καλύτερα από τις οργανικές μεμβράνες. Αυτό επιτρέπει την χρήση πιο αποτελεσματικών και διαβρωτικών καθαριστικών διαδικασιών και χημικών. Επιπρόσθετα, οι ανόργανες μεμβράνες γενικά δεν αντιμετωπίζουν την μηχανική αστάθεια πολλών οργανικών μεμβρανών, όπου η δομή του πορώδους υποστηρίγματος μπορεί να υποστεί συμπίεση υπό υψηλές πιέσεις και να μειωθεί εν τέλει η διαπερατότητα.

Είναι προφανές ότι σε περιβάλλοντα με υψηλές θερμοκρασίες και ισχυρά χημικά, οι ανόργανες μεμβράνες μπορούν να αποτελέσουν την μοναδική ελπίδα απέναντι στις υπόλοιπες διεργασίες διαχωρισμού.

Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό των ανόργανων μεμβρανών έχει να κάνει με φαινόμενα επικάλυψης σωματιδίων και πόλωσης της συγκέντρωσης. Η πόλωση της

συγκέντρωσης είναι η συνάθροιση διαλυμένων ουσιών, μορίων ή σωματιδίων που διατηρούνται ή αποβάλλονται από την μεμβράνη κοντά στην επιφάνεια της. Αυτό το φαινόμενο έχει φθοροποιό δράση στην καθαρότητα του προϊόντος και στη μείωση της ροής του διηθήματος. Οι επικαθίσεις σωματιδίων πιστεύεται ότι συμβαίνουν όταν η προσρόφηση των απορριπτόμενων συστατικών στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι αρκετά ισχυρή. Η προσπάθεια διατήρησης της επιφάνειας της μεμβράνης καθαρής ούτως ώστε η μεμβράνη να χρησιμοποιείται χωρίς ιδιαίτερες διακοπές είναι ένα βασικό λειτουργικό θέμα για πολλές μεμβράνες. Αρχικά, μερικές ανόργανες μεμβράνες, όπως μικροπορώδεις μεμβράνες αλουμίνας και μεμβράνες με επιφάνειες επεξεργασμένες με πορώδες γυαλί, είναι πιο ανθεκτικές στις επικαθίσεις λόγω της μικρής προσροφητικότητας σε πρωτεΐνες. Κατά δεύτερον, πολλές ανόργανες μεμβράνες είναι λιγότερο επιρρεπείς σε βιολογική και μικροβιακή διάσπαση. Τέλος, σε μερικές ανόργανες μεμβράνες, για παράδειγμα στις πορώδεις και μεταλλικές μεμβράνες, είναι εφικτό να εφαρμόσουμε μικρά κύματα ρευμάτων διηθήματος στην αντίστροφη διεύθυνση διαμέσου της μεμβράνης ούτως ώστε να καθαρίσουμε ορισμένους φραγμένους πόρους.

Λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών των ανόργανων μεμβρανών, που αναφέρθηκαν παραπάνω, η έρευνα για ανόργανες μεμβράνες με πρακτική σημασία συνεχίζεται για πολλές δεκαετίες. Με την έλευση των κεραμικών μεμβρανών με υψηλότερες σταθερότητες στην αγορά, οι προσδοκίες των ανόργανων μεμβρανών για χρήση σε διαχωριστές και / ή αντιδραστήρες ερευνώνται με αυξανόμενο ρυθμό [29].

Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν οι κεραμικές μεμβράνες (ανόργανες) σε σχέση με τις πολυμερικές (οργανικές)

Πλεονεκτήματα:

1. Σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.
2. Μηχανική σταθερότητα σε μεγάλες αλλαγές πίεσης (ασυμπίεστες).
3. Χημική σταθερότητα (ειδικά σε οργανικούς διαλύτες).
4. Μεγάλη διάρκεια ζωής (δεν φθείρονται).
5. Επιτρεπτός ο καθαρισμός τους (άκαμπτες).
6. Εύκολα επιτεύξιμη ηλεκτροκαταλυτική και ηλεκτροχημική δραστηριότητα.
7. Επιτρεπτές υψηλές ροές και μειωμένη επίστρωση.
8. Καλός έλεγχος των διαστάσεων και της κατανομής του μεγέθους των πόρων.

Μειονεκτήματα:

1. Απαιτήση ειδικής κατασκευής και χρήση συστήματος υποστηρίγματος (support) λόγω της εύθραυστης φύσης τους.
2. Σχετικά υψηλό κόστος εγκατάστασης.
3. Σχετικά υψηλό κόστος επισκευής σε περίπτωση ελαττωμάτων.
4. Περίπλοκη τεχνολογία συγκόλλησης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πειραματική Διάταξη και Θεωρητική Ανάλυση
Μοντέλου Διαπερατότητας σε Κεραμικές
Μεμβράνες με Ροή Νερού

Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό, ακολουθεί περιγραφή της πειραματικής διάταξης με σκοπό την κατανόηση του τρόπου λειτουργίας από τους αναγνώστες. Παρουσιάζονται διαγράμματα ροής και εικόνες που διευκρινίζουν τα τμήματα της συσκευής και τον τρόπο σύνδεσης και συσχέτισης μεταξύ τους. Στη συνέχεια ακολουθεί περιγραφή εκτέλεσης των πειραμάτων όπου αναφέρονται οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός πειράματος (διαφορά πίεσης, θερμοκρασία, τροφοδοσία κτλ.), ο τρόπος συλλογής των δεδομένων καθώς και ο τρόπος επεξεργασίας τους (διαγράμματα, ICP αναλύσεις, κτλ.). Τέλος, γίνεται εκτενής μαθηματική ανάλυση του θεωρητικού μοντέλου που περιγράφηκε προηγουμένως. Παρουσιάζονται οι νόμοι (Darcy, Fick) και τα ισοζύγια που ισχύουν καθώς και η εξάρτηση διαπερατότητας – πίεσης.

3.1 Περιγραφή συσκευής

Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι το Saphimatic Suitcase TS3-34 της Ολλανδικής εταιρίας Velterop B.V..

Είναι ειδικά σχεδιασμένο για να εκτελούνται προ-βιομηχανικά πειράματα μικροδιήθησης σε συστήματα που είναι βασισμένα στο νερό, με κεραμικές μεμβράνες.

Το σύστημα είναι βασισμένο σε φιλτράρισμα μετωπικής ροής με αντίστροφη ροή του διηθήματος μαζί με αέρα (permeate back pulsing). Τρία ζευγάρια από σωληνοειδείς κεραμικές μεμβράνες με διαφορετικό μέγεθος πόρων είναι τοποθετημένα σε δύο θαλάμους.

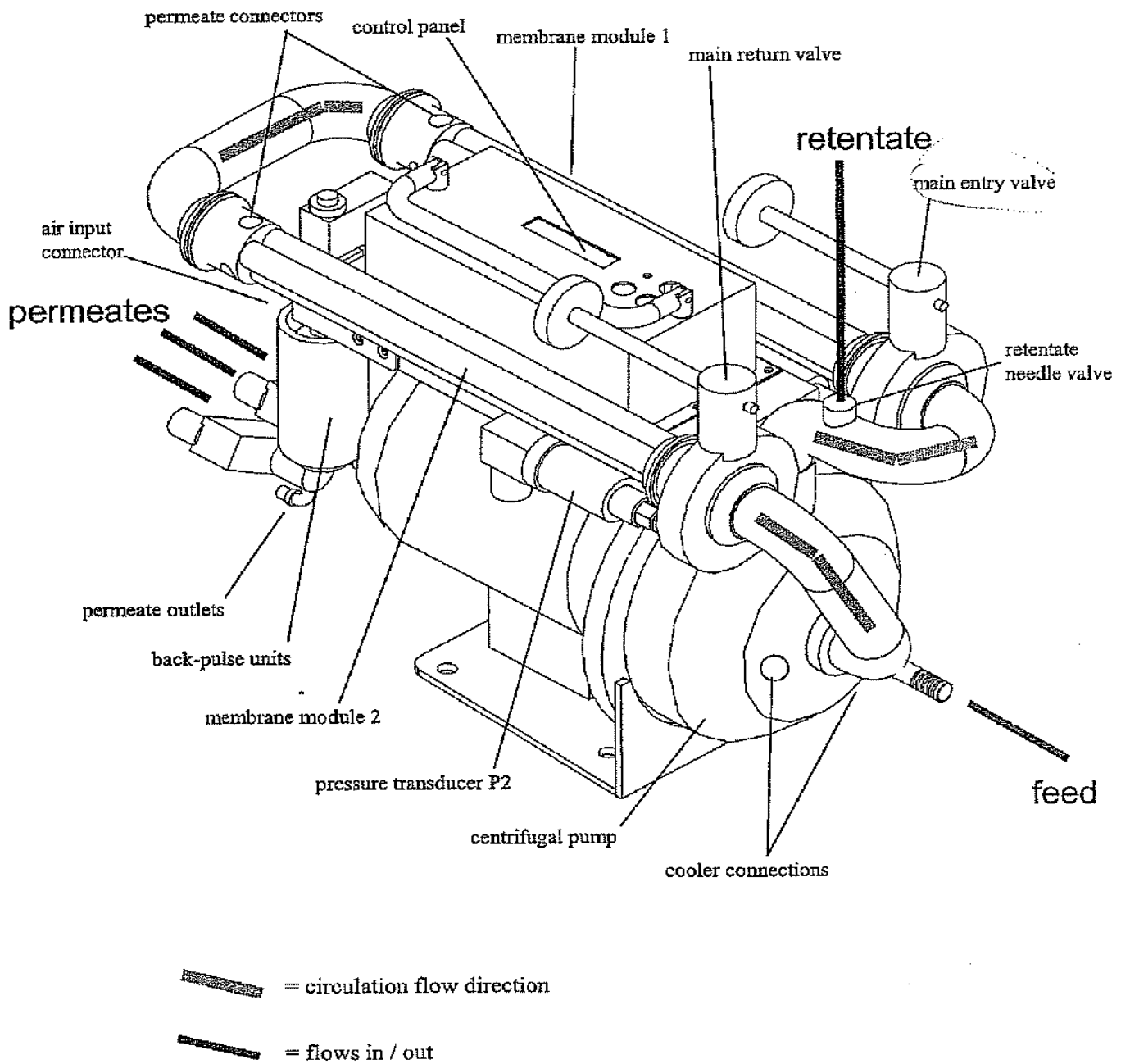
Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας οι παρακάτω παράμετροι επεξεργασίας μπορούν να ποικίλουν :

- Αλλαγή της πίεσης στη μεμβράνη.
- Ο ρυθμός ροής.
- Ο λόγος αντίστροφης ροής (buck- pulse).

Τα βασικά χαρακτηριστικά της συσκευής μικροδιήθησης είναι :

- Ανθεκτική και εύχρηστη.
- Εύκολη στη μεταφορά .
- Γρήγορη αξιολόγηση όλων των παραμέτρων της επεξεργασίας.
- Αυτόματη.
- Πλεονεκτήματα από τη χρήση κεραμικών μεμβρανών.
- Εύκολη στο καθάρισμα.

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η συσκευή και τα κύρια στοιχεία της.



Σχήμα 3.1: Λεπτομέρειες της συσκευής Sephimatic Suitcase TS3-34.

Πάνω πλευρά:

1. Κύριες (τροφοδοτικές) βαλβίδες για ρύθμιση της πίεσης εισόδου, εξόδου και ρύθμιση της ροής.
2. Βελονοβαλβίδα υπολείμματος για ρύθμιση της ροής του υπολείμματος (retentate).
3. Δύο θάλαμοι για τις μεμβράνες, αποτελούμενοι από τρεις σωλήνες ο καθένας.
4. Πίνακας ελέγχου.
5. Ρυθμιστές πίεσης (δίπλα από την κύρια είσοδο και την βαλβίδα επιστροφής).

Αριστερή πλευρά:

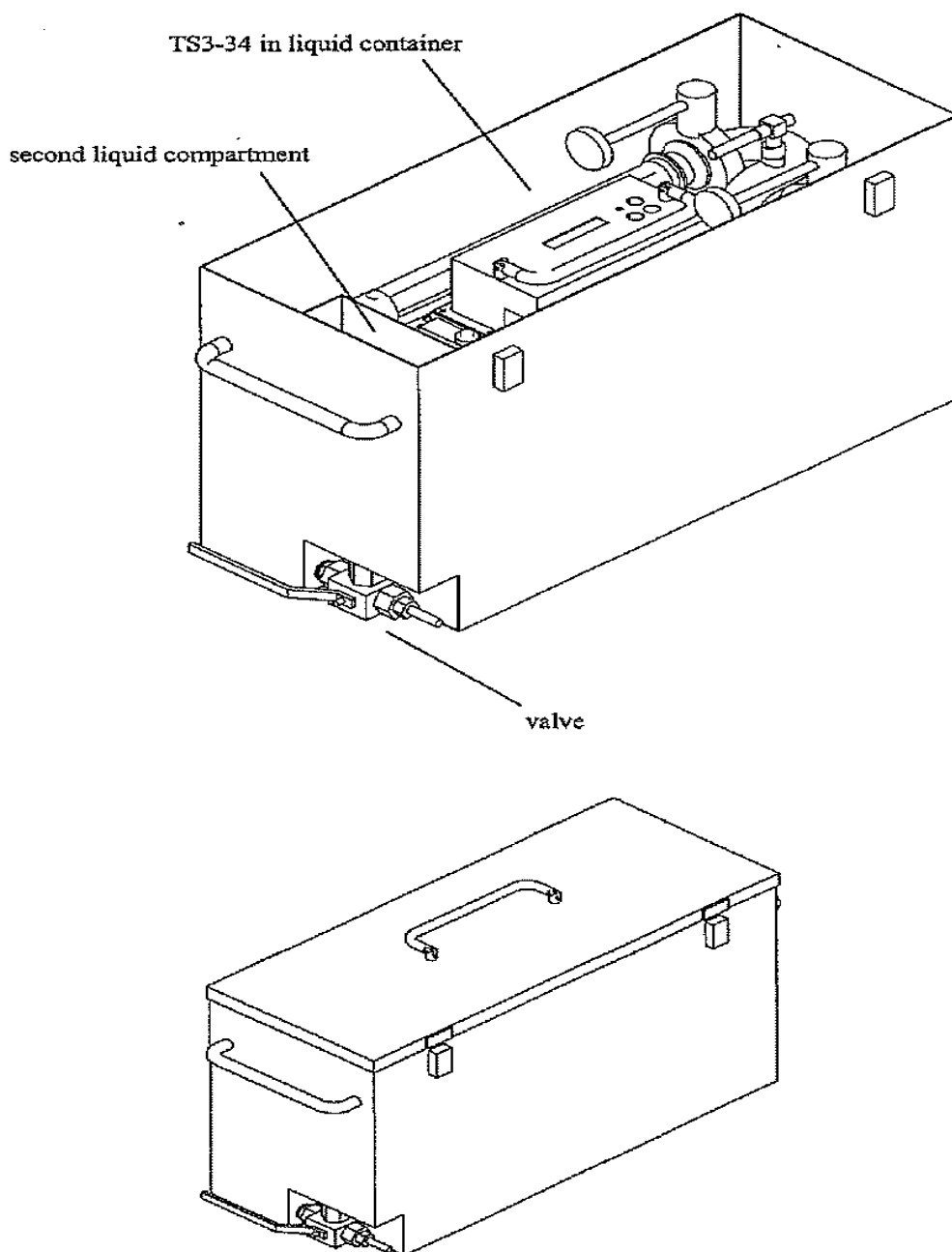
6. Τρεις μονάδες αντίστροφης ροής (back- pulse).
7. Ρυθμιστές διασύνδεσης αέρα.
8. Τρεις εξόδους ροής διηθήματος.

Δεξιά πλευρά:

9. Φυγόκεντρη αντλία με σύστημα ψύξης.
10. Είσοδος ροής τροφοδοσίας.

Κουτί καλύμματος:

11. Δεξαμενή υγρού.



Σχήμα 3.2: Η δεξαμενή υγρών της συσκευής.

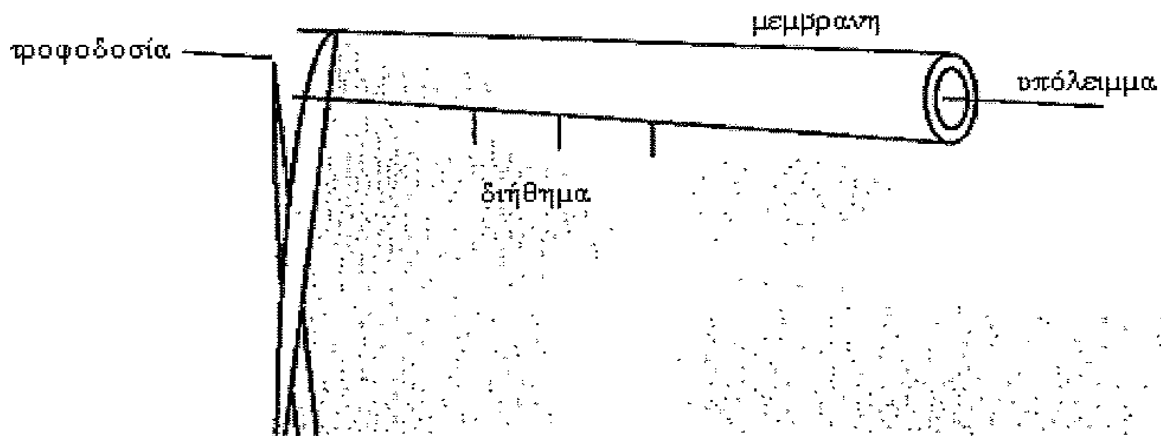
Η συσκευή Saphimatic Suitcase TS3-34 είναι ένα μηχάνημα χειροκίνητου χειρισμού. Οι ροές και οι πιέσεις μπορούν να ρυθμιστούν από χειροκίνητες βαλβίδες. Ένας πίνακας ελέγχου απεικονίζει την πίεση και την κυκλοφορία της ροής και ελέγχει τις μονάδες της αντίστροφης ροής.

Δύο μεταδότες πίεσης παρέχουν πληροφορίες για την πίεση εισόδου και εξόδου της ροής. Από αυτές τις πληροφορίες, η ταχύτητα ροής υπολογίζεται από έναν εμπειρικό

παράγοντα. Η αλλαγή της πίεσης στη μεμβράνη είναι, η ακριβής εκτίμηση των δύο πιέσεων μείον την ατμοσφαιρική πίεση.

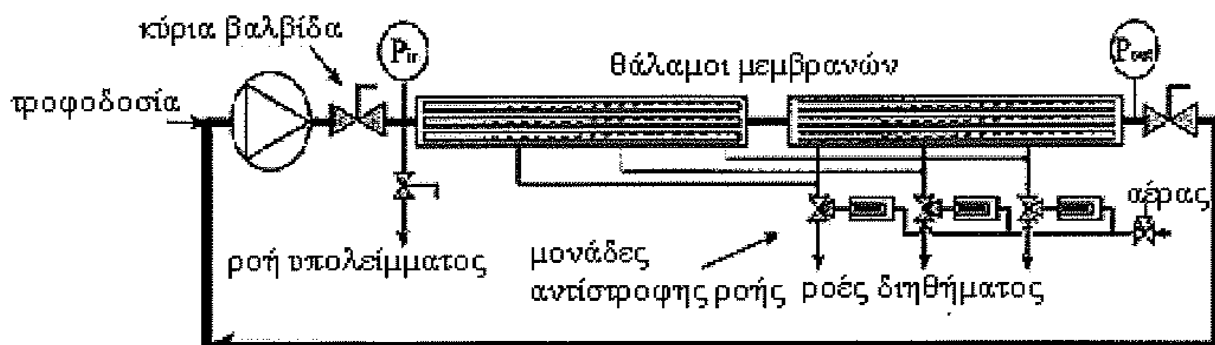
3.1.1 Μικροδιήθηση μετωπικής ροής

Βασικά η μικροδιήθηση μετωπικής ροής προετοιμάζεται για λειτουργία όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3, όπου το διήθημα είναι το ρευστό που ρέει διαμέσου των μεμβρανών και το υπόλειμμα είναι το συμπυκνωμένο ρευστό στην έξοδο. Η κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά πίεσης. Στην πράξη το μεγαλύτερο μέρος της ροής του υπολείμματος επιστρέφει στη ροή τροφοδοσίας.



Σχήμα 3.3: Λειτουργία μικροδιήθησης μετωπικής ροής.

Οι ροές τροφοδοσίας, υπολείμματος και διηθήματος φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



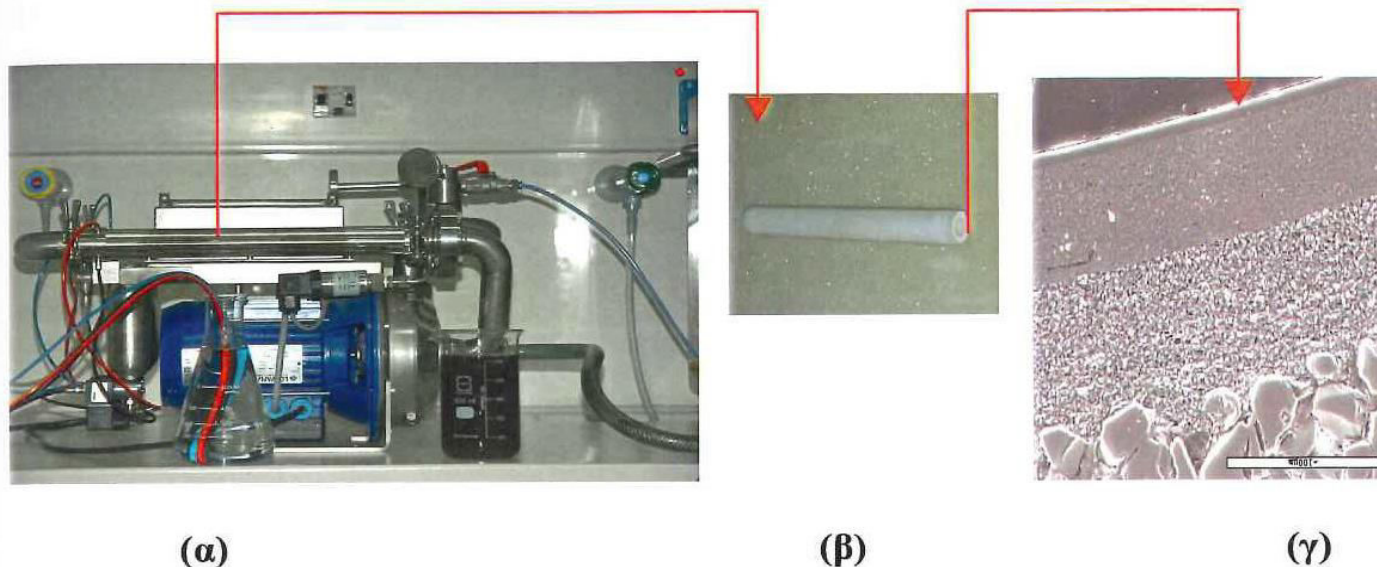
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας της συσκευής Siphmatic Suitcase TS3-34.

- **Τροφοδοσία:** το ρευστό προσφέρεται στο τμήμα κυκλοφορίας.
- **Υπόλειμμα:** το συμπυκνωμένο ρευστό συλλέγεται από το τμήμα κυκλοφορίας.
- **Διήθημα:** το ρευστό φιλτράρεται από τις διαφορετικές μεμβράνες.

3.1.2 Μεμβράνες

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται είναι σωληνοειδείς κεραμικές μεμβράνες. Αποτελούνται από ένα πορώδες, σωληνοειδές υπόστρωμα αλουμίνης με στρώσεις

μικροδιήθησης στο εσωτερικό του σωλήνα. Το υπόστρωμα έχει διάμετρο πόρων 9 μm , οι διαστάσεις είναι $d_{\text{in}} = 8\text{mm}$, $d_{\text{out}} = 14\text{mm}$ και μήκος $h = 340\text{mm}$. Στο σύστημα (δύο θάλαμοι) χρησιμοποιούνται μεμβράνες με τρία πρότυπα μεγέθη πόρων. Οι διάμετροι των πόρων που χρησιμοποιούνται για μικροδιήθηση είναι 0,1, 0,2 και 0,5 μm . Επίσης είναι δυνατή η χρήση μεμβρανών με άλλο μέγεθος πόρων.



Σχήμα 3.5: (α) Διάταξη της συσκευής κατά τη λειτουργία της, (β) κεραμική μεμβράνη (σωληνοειδής) που χρησιμοποιούμε και (γ) φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) η οποία απεικονίζει τη δομή της μεμβράνης.

3.1.3 Κυκλοφορία ροής και πίεσης

Συνήθως χρησιμοποιούνται τυρβώδεις ροές, οι οποίες συμβάλουν στο σχηματισμό ενός βρόμικου στρώματος στη μεμβράνη. Η ροή ρυθμίζεται με τις δύο κύριες βαλβίδες. Ανοίγοντας εντελώς και τις δύο βαλβίδες δίνεται μέγιστη ροή με πολύ χαμηλή πίεση. Κλείνοντας κατά ένα μέρος την κύρια βαλβίδα εισόδου χαμηλώνουμε την πίεση και τη ροή. Κλείνοντας μερικώς την κύρια βαλβίδα επιστροφής, μειώνουμε τη ροή αλλά αυξάνουμε την πίεση. ‘Παίζοντας’ με αυτές τις δύο βαλβίδες βρίσκουμε κάθε δυνατό συνδυασμό για πίεση και ροή.

Δύο ρυθμιστές πίεσης, ο ένας στην βαλβίδα εισόδου και ο άλλος στην βαλβίδα επιστροφής (και οι δύο στη πλευρά των μεμβρανών), δίνουν πληροφορίες για την πίεση και τη ροή στον πίνακα ελέγχου. Η αλλαγή στην πίεση της μεμβράνης είναι η μέση πίεση των δύο θαλάμων μειωμένη κατά την πίεση του διηθήματος. Η πίεση του διηθήματος στο σύστημα είναι συνήθως ατμοσφαιρική αν η ροή στο διήθημα δε συγκρατείται από μικρούς σωλήνες. Η απεικόνιση της ταχύτητας της ροής είναι μια προσεγγιστική τιμή και είναι απλά μια ένδειξη. Είναι υπολογισμένη από την διαφορά πίεσης πολλαπλασιασμένη από εμπειρικούς παράγοντες από τη μέτρηση καθαρού νερού.

Η βέλτιστη ταχύτητα ροής διαμέσου των σωλήνων είναι συνήθως περίπου 5 m/sec, εξαρτώμενη πάντα από το χρησιμοποιούμενο ρευστό. Δεν υπάρχει συγκεκριμένη ρύθμιση πίεσης γιατί εξαρτάται πάντα από την εφαρμογή.

3.1.4 Αντίστροφη ροή

Υπάρχουν τρεις μονάδες αντίστροφης ροής (back pulse) για την εξυπηρέτηση των τριών τύπων μεμβρανών που υπάρχουν μέσα στους δύο θαλάμους. Οι μονάδες βασίζονται στην αρχή της μετατόπισης με την πίεση του αέρα. Οι κεραμικές μεμβράνες επιτρέπουν την αντίστροφη ροή λόγω της μηχανικής τους αντοχής. Η αντίστροφη ροή με το ρευστό διήθημα μετακινεί το βρόμικο στρώμα το οποίο συνεχίζει να αναπτύσσεται με μικρότερη ένταση πάνω στη μεμβράνη, παρά την τυρβώδη ροή. Έτσι, οι βρομιές μπορούν να ξεκολλήσουν και να αναμιχθούν με την κυκλοφορία ροής. Εξαρτώμενος στο ποσοστό απόθεσης των ουσιών αυτών (βρομιές), ο ρυθμός της αντίστροφης ροής προγραμματίζεται να λειτουργεί ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα ή με βάση την πίεση. Τα χρονικά διαστήματα που λειτουργεί η αντίστροφη ροή στις περισσότερες περιπτώσεις είναι από 2 έως 10 λεπτά. Η πίεση στην αντίστροφη ροή (ρυθμίζεται από την πίεση αέρα) πρέπει να είναι στις περισσότερες περιπτώσεις 1,5 – 2 φορές η πίεση της μεμβράνης.

3.1.5 Ροές διηθήματος και υπολείμματος

Οι τρεις ροές διηθήματος μπορούν να μετρηθούν με ξεχωριστό εξοπλισμό όπως π.χ. ένα βαθμονομημένο κυλινδρικό σωλήνα (εύρους 10 - 1000ml) με μία βάνα. Όταν η ροή είναι αρκετή (πάνω από 5 ml/min) μία μέτρηση μεταξύ δύο αντίστροφες ροές θα δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στην περίπτωση χαμηλής ρευστότητας, η ροή πρέπει να μετρηθεί τουλάχιστον σε 3 φορές το χρόνο της αντίστροφης ροής για να πάρουμε σωστά αποτελέσματα. Οι ροές του διηθήματος θα ποικίλουν πολύ κατά τη διάρκεια της λειτουργίας γιατί υπάρχει συσσώρευση στρώματος (cake) ακαθαρσιών και θα σταματήσουν τελείως κατά τη διάρκεια της αντίστροφης ροής.

Η ροή στο υπόλειμμα μπορεί να ρυθμιστεί με την βαλβίδα που υπάρχει. Αυτή η βαλβίδα δεν πρέπει ποτέ να κλείσει τελείως! Η ροή στο υπόλειμμα μπορεί να μετρηθεί επίσης με βαθμονομημένο κυλινδρικό σωλήνα με μία βάνα (όπως οι ροές του διηθήματος). Μετακινώντας την βαλβίδα η αναλογία διήθημα / υπόλειμμα μπορεί να σταθεροποιηθεί. Αυτός ο λόγος είναι μία από τις παραμέτρους της διεργασίας.

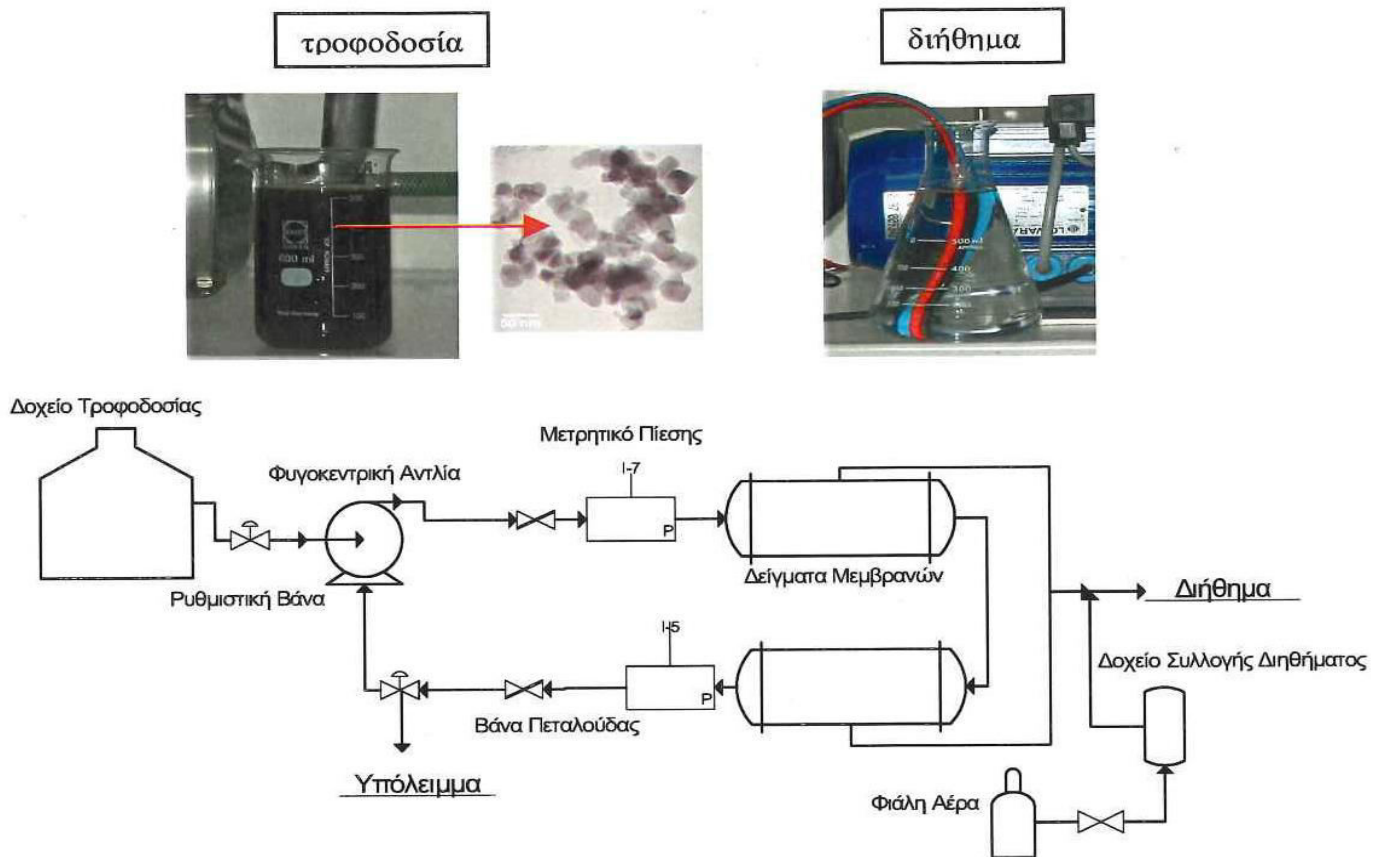
3.1.6 Παράμετροι της διεργασίας

Το TS3-34 απευθύνεται στον προσδιορισμό των περισσότερων ιδανικών παραμέτρων λειτουργίας για την υποβαλλόμενη διεργασία. Αυτοί οι παράμετροι θα καθορίσουν το αν και πως ένα φιλτράρισμα μετωπικής ροής με κεραμικές μεμβράνες είναι ικανό όσο αφορά τη διεργασία.

Οι παρακάτω παράμετροι πρέπει να ρυθμιστούν και / ή να προσδιοριστούν:

- Πιέσεις (εισόδου και επιστροφής).
 - Κυκλοφορία ροής (ταχύτητα).
 - Ροή διηθήματος
 - Ροή υπολείμματος
 - Λόγος και πίεση της αντίστροφης ροής.
 - Χημικές αναλύσεις ή μοριακό περιεχόμενο στο διήθημα και υπόλειμμα.
 - Θερμοκρασία του ρευστού.
- } δίνουν το λόγο διήθημα / υπόλειμμα.

Περισσότερες μετρήσεις είναι απαραίτητες για να καθορίσουν τις βέλτιστες ρυθμίσεις [30].



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα ροής της διεργασίας διαχωρισμού υγρών αποβλήτων. Δεξιά και αριστερά φαίνονται φωτογραφίες από την τροφοδοσία και το διήθημα κατά τη λειτουργία.

3.2 Περιγραφή εκτέλεσης πειραμάτων

Κατά τη διεξαγωγή ενός πειράματος για διαχωρισμό υγρών αποβλήτων εκτελούμε τα εξής βήματα με την ακόλουθη σειρά:

- Τοποθετούμε το μολυσμένο υγρό στη δεξαμενή, η οποία έχει μέγιστη χωρητικότητα 50 lt. Το υγρό βρίσκεται συνήθως υπό συνεχή ανάδευση για να διατηρείται σταθερή η σύστασή του σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.
- Ρυθμίζουμε την πίεση από τη φιάλη αέρα, έτσι ώστε στον πίνακα ελέγχου της συσκευής η διαφορά πίεσης να εμφανίζεται ίση με 3 bar. Δηλαδή, αν υποθέσουμε πως η εξωτερική πίεση είναι $P_{out} = 1$ bar (ατμοσφαιρική πίεση), τότε η εσωτερική πίεση στη συσκευή πρέπει να είναι $P_{in} = 4$ bar, έτσι ώστε $\Delta P = P_{in} - P_{out} = 3$ bar. Η πίεση παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.
- Το επόμενο βήμα είναι αυτό του προγραμματισμού του χρόνου αντίστροφης ροής. Το ρυθμίζουμε από τον πίνακα ελέγχου και έστω ότι κάθε 10 min γίνεται και ένα αντίστροφη ροή (αναλόγως το πείραμα και την τροφοδοσία).
- Σε ένα φύλλο του excel οργανώνουμε έναν πίνακα με τους χρόνους συλλογής των αποτελεσμάτων. Έστω ότι αρχίζουμε τη μέτρηση από χρόνο $t_1 = 0$ και τελειώνουμε σε χρόνο $t_2 = 50$ min. Δηλαδή η διάρκεια του πειράματος θα

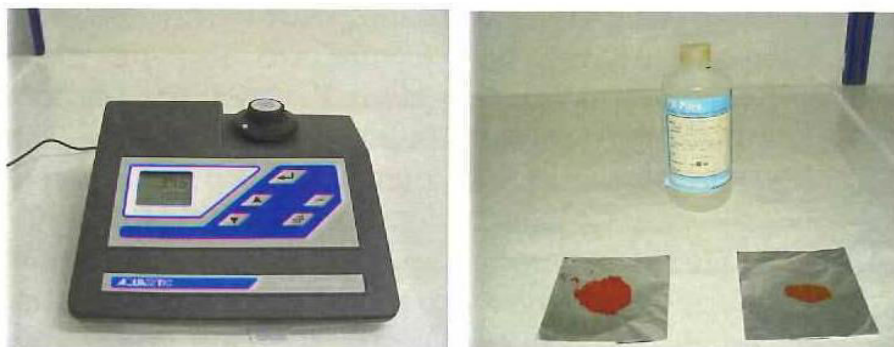
είναι 50 min και θα συλλέγουμε διήθημα και υπόλειμμα κάθε 5 min. Το διήθημα και το υπόλειμμα συλλέγονται κάθε φορά σε ογκομετρικούς σωλήνες και οι ενδείξεις τους σημειώνονται στο excel. Στο τέλος δημιουργούμε το αντίστοιχο διάγραμμα.

- Η λειτουργία της συσκευής διακόπτεται, κλείνουμε τη βάνα τροφοδοσίας, αδειάζουμε τη δεξαμενή, ανοίγουμε με προσοχή τους θαλάμους των μεμβρανών και παίρνουμε τις μεμβράνες. Ανάλογα με τη σύνθεση της τροφοδοσίας είτε μπορούν να καθαριστούν είτε όχι. Εάν έχει δημιουργηθεί στρώμα λάσπης (cake) στο εσωτερικό των μεμβρανών, τότε αυτές μπορεί να καθαριστούν με νερό με πίεση ή με ξήρανση σε φούρνο για συγκεκριμένη ώρα και θερμοκρασία, ή με συνδυασμό των δύο παραπάνω μεθόδων. Στη συνέχεια επανατοποθετούνται στη συσκευή και διεξάγεται λειτουργία της συσκευής μόνο με νερό για τον πλήρη καθαρισμό τους. Σε περίπτωση που οι μεμβράνες δε μπορούν να καθαριστούν, τότε σημαίνει ότι δε γίνεται αναγέννηση αυτών και συνεπάγεται η καταστροφή τους.

Σε περίπτωση ανακυκλοφορίας του υπολείμματος (δηλαδή επιστροφής του στη δεξαμενή τροφοδοσίας), η συγκέντρωση της τροφοδοσίας μεταβάλλεται (αυξάνεται) και τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε δε παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά από ένα σημείο και πέρα. Αυτό συμβαίνει σε όλα τα πειράματα αλλά σε αυτήν την περίπτωση λαμβάνει χώρα πολύ πιο γρήγορα.

Ενώ αυτή η λειτουργία γίνεται για περαιτέρω καθαρισμό του υπολείμματος, συμβαίνει το εξής: Συγκεντρώνεται στρώμα (cake) στο εσωτερικό των μεμβρανών σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα την άσκοπη λειτουργία της συσκευής. Αυτό πάντα όμως έχει να κάνει με τη σύνθεση της αρχικής τροφοδοσίας. Υπάρχουν δηλαδή και περιπτώσεις που δε παρουσιάζεται αυτό το πρόβλημα και επιτυγχάνεται ο μεγαλύτερος δυνατός διαχωρισμός του υπολείμματος.

Τέλος, για περισσότερη κατανόηση των αποτελεσμάτων είναι χρήσιμη η συλλογή δειγμάτων τροφοδοσίας (πριν τη διεξαγωγή του πειράματος), υπολείμματος και διηθήματος (στο τέλος του πειράματος) για αποστολή προς ανάλυση ICP. Με την ανάλυση αυτή φαίνονται οι ακριβείς συγκεντρώσεις πριν και μετά τη διεξαγωγή του πειράματος και έτσι έχουμε πληροφορίες για το πόσο καλά καθαρίζεται το υγρό και πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί αργότερα. Αυτό μπορούμε να το δούμε και από το θολοσίμετρο – με το οποίο μετράμε τη θολρότητα του δείγματος συγκριτικά με αυτή του απιονισμένου νερού – αλλά όχι τόσο αναλυτικά.



Σχήμα 3.7: Φωτογραφίες από το θολοσίμετρο (αριστερά) και από τις σκόνες σιδήρου και τα ιόντα αρσενικού (As) που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ως διάλυμα τροφοδοσίας (δεξιά).

3.3 Ο νόμος του Darcy και η έννοια της διαπερατότητας

Όταν πρόκειται για ροή σε πορώδη μέσα, καταφεύγουμε στον νόμο του Darcy, σύμφωνα με τον οποίο, η διαπερατότητα k του πορώδους μέσου που στην περίπτωση μας είναι οι μεμβράνες εξαρτάται αποκλειστικά από την πορώδη δομή και όχι από τον τύπο του ρευστού [3], [31].

$$\frac{Q}{A} = \frac{k}{\mu} \frac{|\Delta P|}{L}$$

όπου:

Q είναι η ροή του διηθήματος (m^3/s),

A είναι η επιφάνεια ροής της μεμβράνης (m^2),

ΔP είναι η πτώση πίεσης εγκαρσώς της μεμβράνης (Pa),

L είναι το πάχος της μεμβράνης (m),

μ είναι το ιξώδες του διηθήματος ($Pa \cdot s$), και

k είναι η διαπερατότητα της μεμβράνης (m^2).

Η διαπερατότητα της μεμβράνης είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει τη ροή του διηθήματος σε όλη την επιφάνεια της μεμβράνης σε σχέση με την πτώση πίεσης στην μεμβράνη. Βάζουμε απόλυτη τιμή στην πτώση πίεσης, γιατί αυτή είναι αρνητική. (Η πίεση μειώνεται με το χρόνο του πειράματος).

Το διήθημα σε κάθε πείραμα που παρατίθεται στο κεφάλαιο 4, είναι σχεδόν τόσο καθαρό όσο το πόσιμο νερό. Επομένως το ιξώδες του διηθήματος θα το υπολογίζουμε πάντα ίσο με το ιξώδες του νερού. Δηλαδή $\mu = 0,01 Pa \cdot s$.

Το πάχος της μεμβράνης με διάμετρο πόρων $0,1 \mu m$ (μόνο το υποστήριγμα) είναι ίσο με τη διαφορά της εσωτερικής από την εξωτερική ακτίνα του κυλίνδρου της μεμβράνης και είναι ίσο με $L_{0,1} = d_{out}/2 - d_{in}/2 = 14/2 - 8/2 = 3 \text{ mm}$ ή $0,003 \text{ m}$.

Το πάχος της επικάλυψης (γ - αλούμινα) είναι ίσο με $L_{\gamma\text{-αλούμινα}} = 3 \mu m$ ή $0,000003 \text{ m}$.

Το πάχος της μεμβράνης με διάμετρο πόρων $0,1 \mu m$ η οποία έχει εμποτιστεί με γ - αλούμινα (διάλυμα - πήκτης) είναι ίσο με το άθροισμα του πάχους του υποστηρίγματος και της γ - αλούμινας. Είναι δηλαδή $L_{\text{διάλυμα - πήκτης}} = 0,003003 \text{ m}$.

Η επιφάνεια ροής της μεμβράνης είναι ίση με το εμβαδόν του κυλίνδρου της μεμβράνης και δίνεται από τον τύπο: $A = 2 \cdot 2\pi r_{in} h$, όπου $h = 0,34 \text{ m}$ και είναι το μήκος της μεμβράνης. Έτσι η επιφάνεια ροής της μεμβράνης είναι $A = 0,0170816 \text{ m}^2$ (το πρώτο 2 στην παραπάνω σχέση δηλώνει τον αριθμό των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών).

Για την κατανόηση της συσχέτισης της διαπερατότητας με την πτώση πίεσης και το χρόνο παρατίθενται στη συνέχεια τα αποτελέσματα δύο πειραμάτων. Το πρώτο πείραμα έχει σαν τροφοδοσία απιονισμένο νερό, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται είναι τέσσερις στον αριθμό εκ των οποίων οι δύο είναι μεμβράνες με διάμετρο πόρων $0,1 \mu m$ και οι υπόλοιπες δύο είναι μεμβράνες με διάμετρο πόρων $0,1 \mu m$ εμποτισμένες με γ - αλούμινα. Τις τελευταίες τις ονομάζουμε και μεμβράνες διάλυμα - πήκτης (sol - gel) και (μετά τον εμποτισμό τους στη γ - αλούμινα) έχουν διάμετρο πόρων $3 - 5$

nm. Οι εσωτερικές και εξωτερικές πιέσεις των μεμβρανών μεταβάλλονταν σε τυχαίες τιμές με σταδιακή μετατόπιση της βάνας εξόδου με το χέρι. Οι τιμές αυτές αναγραφόταν κάθε φορά στον πίνακα ελέγχου της συσκευής. Στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα από το πείραμα. Στον πίνακα αυτό η πτώση πίεσης υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο σύμφωνα με τις τιμές που αναγραφόταν στην οθόνη της συσκευής:

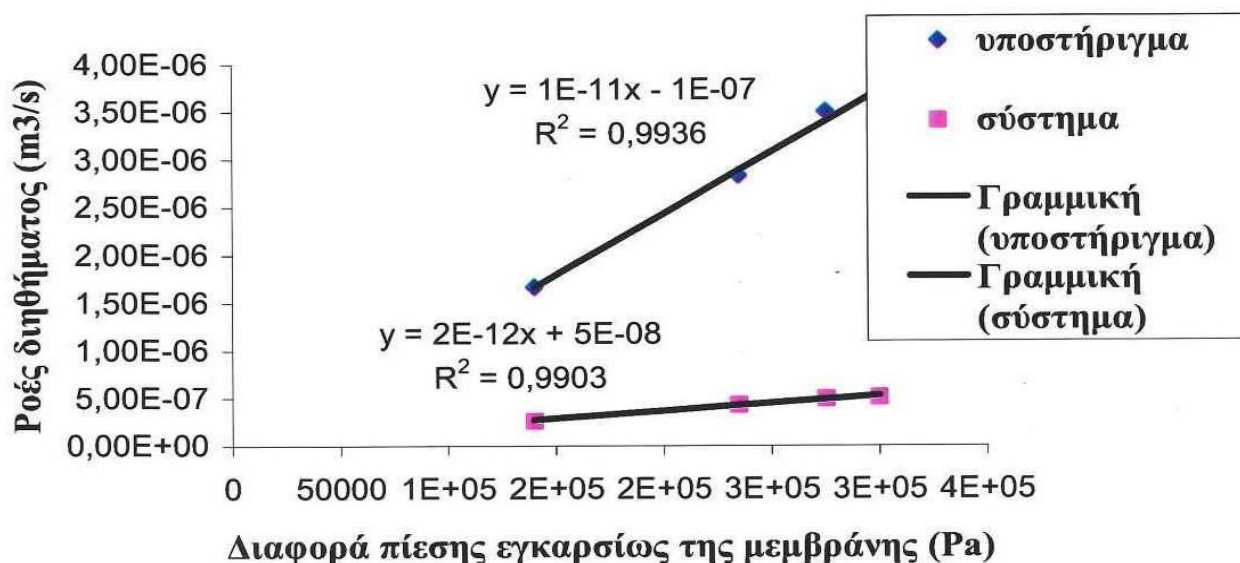
$$\Delta P = \left(\frac{(P_{in} + 1) + (P_{out} + 1)}{2} \right) - 1$$

όπου P_{in} και P_{out} είναι οι αναγραφόμενες στην οθόνη τιμές, και το 1 είναι η ατμοσφαιρική πίεση.

Πίνακας 3.1: Ροές στο διήθημα των μεμβρανών σε σχέση με την πτώση πίεσης στη συσκευή.

Πτώση πίεσης (Pa)	Ροή στο διήθημα των μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0.1μm (m ³ /s)	Ροή στο διήθημα των μεμβρανών διάλυμα – πήκτης (m ³ /s)
140000	1,66667*10 ⁻⁶	2,66667*10 ⁻⁷
235000	2,83333*10 ⁻⁶	4,33333*10 ⁻⁷
275000	0,0000035	0,0000005
300000	3,66667*10 ⁻⁶	5,16667*10 ⁻⁷

Στο Διάγραμμα 3.1 φαίνονται οι τιμές του παραπάνω πίνακα. Η κλίση της κάθε ευθείας ισούται με τον όρο $kA/\mu L$. Από αυτό επαληθεύεται πως η διαπερατότητα σε κάθε ζευγάρι μεμβρανών παραμένει σταθερή, ανεξάρτητα από τη μεταβολή της πτώσης πίεσης. Για το ζευγάρι των μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,1μm η κλίση της ευθείας ισούται με 10⁻¹¹ m³/(Pa*s), ενώ για το ζευγάρι των μεμβρανών διάλυμα – πήκτης η κλίση της ευθείας ισούται με 2*10⁻¹² m³/(Pa*s). Ο όρος R² εκφράζει την απόκλιση της καμπύλης που δίνεται από τις τιμές του πειράματος σε σχέση με την προσεγγιστικά πλησιέστερη γραμμική καμπύλη.



Διάγραμμα 3.1: Εξάρτηση του διηθήματος από τη μεταβολή στην πτώση πίεσης εγκαρσώς των μεμβρανών.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ισχύει ότι: κλίση = $\frac{kA}{\mu L}$. Στη σχέση αυτή είναι όλα γνωστά, εκτός από τη διαπερατότητα k . Έτσι, λύνοντας ως προς k παίρνουμε τις διαπερατότητες για κάθε ζευγάρι μεμβρανών οι οποίες είναι: $k_{\text{υποστηρίγματος}} = 1,75628 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ και $k_{\text{συστήματος}} = 3,51606 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$. Τη διαπερατότητα της γ – αλούμινας $k_{\gamma\text{-αλούμινα}}$ θα τη βρούμε από το μοντέλο σε σειρά. Θεωρούμε δηλαδή πως το υποστήριγμα και η επίστρωση της γ – αλούμινας πάνω σε αυτό αποτελούν ένα συνολικό στρώμα (τη μεμβράνη διάλυμα - πήκτης ή sol – gel). Ισχύει επομένως ο κανόνας που ισχύει και στις αντιστάσεις σε σειρά παρά το γεγονός ότι εδώ έχουμε κυλινδρικές συντεταγμένες λόγω της γεωμετρίας των μεμβρανών. Αυτό γιατί το μήκος των μεμβρανών είναι πολύ μεγάλο σε σχέση με την ακτίνα τους ($0,34 \text{ m} \gg 0,004 \text{ m}$) [32], [10].

$$\frac{L_{\text{συστήματος}}}{k_{\text{συστήματος}}} = \frac{L_{\text{υποστηρίγματος}}}{k_{\text{υποστηρίγματος}}} + \frac{L_{\gamma\text{-αλούμινας}}}{k_{\gamma\text{-αλούμινας}}}$$

Λύνοντας την παραπάνω σχέση ως προς $k_{\gamma\text{-αλούμινα}}$ βρίσκουμε ότι: $k_{\gamma\text{-αλούμινα}} = 4,39069 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$.

Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή ενός πειράματος με τροφοδοσία που αποτελείται από απιονισμένο νερό και σκόνη σιδήρου. Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε αιώρημα και η πτώση της πίεσης εγκαρσώς των μεμβρανών παραμένει σταθερή και ίση με $\Delta P = 3 \text{ bar}$. Κάθε 4 min συλλέχθηκαν δείγματα από το διήθημα και των δύο ζευγαριών των μεμβρανών (οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται είναι ίδιες με αυτές του προηγούμενου πειράματος). Οι ροές των διηθημάτων σε συνάρτηση με το χρόνο φαίνονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Ροές στο διήθημα των μεμβρανών σε σχέση με το χρόνο του πειράματος.

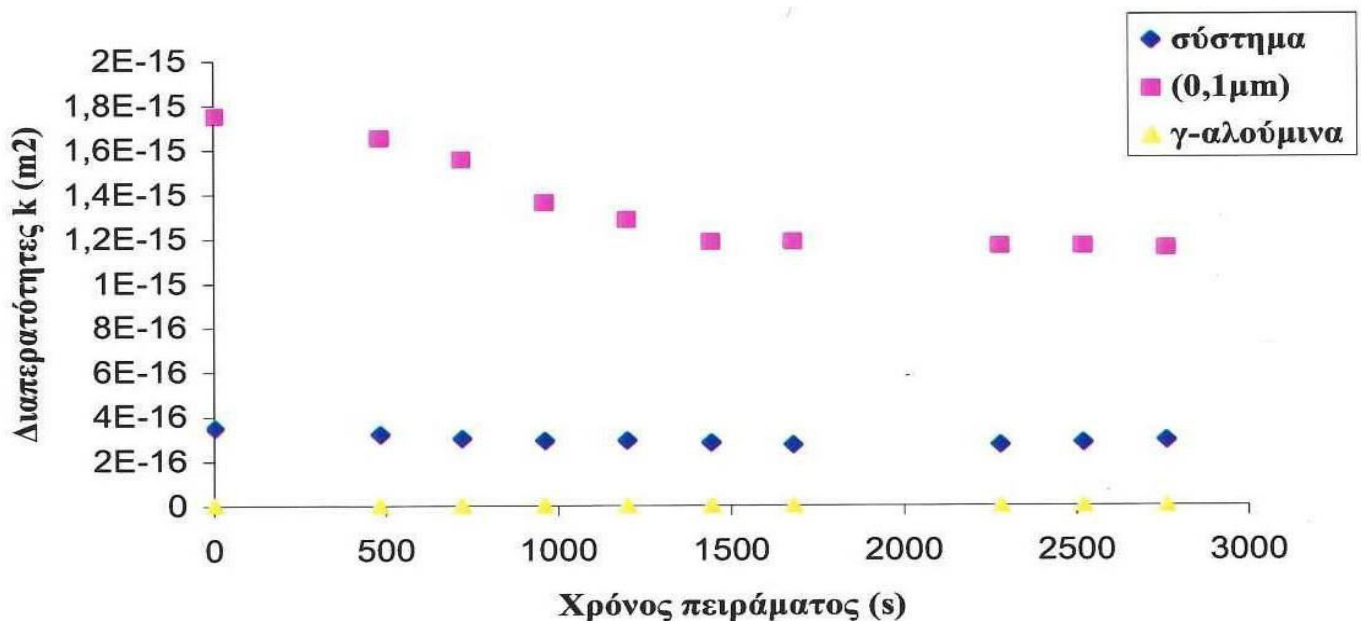
Χρόνος πειράματος (s)	Ροή διηθήματος των μεμβρανών με διάμετρο πόρων $0,1 \mu\text{m}$ (m^3/s)	Ροή διηθήματος των μεμβρανών διάλυμα – πήκτης (m^3/s)
0		
240	0,00000325	$5,66667 \cdot 10^{-6}$
480	$2,83333 \cdot 10^{-6}$	0,00000055
720	$2,66667 \cdot 10^{-6}$	$5,16667 \cdot 10^{-6}$
960	$2,33333 \cdot 10^{-6}$	0,0000005
1200	0,0000022	0,0000005
1440	$2,03333 \cdot 10^{-6}$	$4,83333 \cdot 10^{-6}$
1680	$2,03333 \cdot 10^{-6}$	$4,66667 \cdot 10^{-6}$
2280	0,000002	$4,66667 \cdot 10^{-6}$
2520	0,000002	$4,83333 \cdot 10^{-6}$
2760	$1,98333 \cdot 10^{-6}$	0,0000005

Για να δούμε τη συσχέτιση της διαπερατότητας με το χρόνο του πειράματος, βρήκαμε πρώτα τις τιμές των $k_{\text{υποστηρίγματος}}$ και $k_{\text{συστήματος}}$ σύμφωνα με το νόμο του Darcy όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3 για όλες τις τιμές του διηθήματος και στη συνέχεια δημιουργήσαμε το Διάγραμμα 3.2.

Πίνακας 3.3: Διαπερατότητες για κάθε ζευγάρι μεμβρανών σε σχέση με τους χρόνους συλλογής των διηθημάτων ($\Delta P = 3 \text{ bar}$).

Χρόνος πειράματος (s)	$k_{\text{υποστηρίγματος}}$ (m^2)	$k_{\text{συστήματος}}$ (m^2)	$k_{\gamma\text{-αλούμινα}}$ (m^2)
0	$1,75628 \cdot 10^{-15}$	$3,51606 \cdot 10^{-16}$	$4,39069 \cdot 10^{-19}$
480	$1,6587 \cdot 10^{-15}$	$3,22306 \cdot 10^{-16}$	$3,99542 \cdot 10^{-19}$
720	$1,56113 \cdot 10^{-15}$	$3,02772 \cdot 10^{-16}$	$3,75156 \cdot 10^{-19}$
960	$1,36599 \cdot 10^{-15}$	$2,93005 \cdot 10^{-16}$	$3,72543 \cdot 10^{-19}$
1200	$1,28794 \cdot 10^{-15}$	$2,93005 \cdot 10^{-16}$	$3,78805 \cdot 10^{-19}$
1440	$1,19036 \cdot 10^{-15}$	$2,83238 \cdot 10^{-16}$	$3,71189 \cdot 10^{-19}$
1680	$1,19036 \cdot 10^{-15}$	$2,73472 \cdot 10^{-16}$	$3,54577 \cdot 10^{-19}$
2280	$1,17085 \cdot 10^{-15}$	$2,73472 \cdot 10^{-16}$	$3,56346 \cdot 10^{-19}$
2520	$1,17085 \cdot 10^{-15}$	$2,83238 \cdot 10^{-16}$	$3,73128 \cdot 10^{-19}$
2760	$1,16109 \cdot 10^{-15}$	$2,93005 \cdot 10^{-16}$	$3,9138 \cdot 10^{-19}$

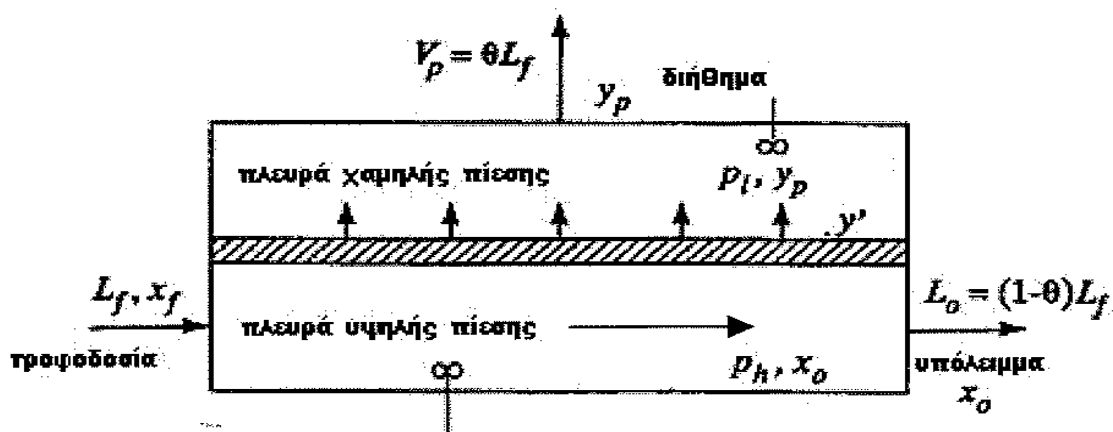
Τις τιμές της διαπερατότητας για τα 0 s, τις συμπληρώσαμε σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πρώτου πειράματος με το απιονισμένο νερό. Ενώ τις τιμές της διαπερατότητας της επίστρωσης της γ - αλούμινας τις υπολογίσαμε πάλι από τον κανόνα που ισχύει για αντιστάσεις σε σειρά. Στο διάγραμμα που ακολουθεί, φαίνεται και γραφικά η σχέση της διαπερατότητας με το χρόνο του πειράματος.



Διάγραμμα 3.2: Διαπερατότητες των μεμβρανών σε σχέση με το χρόνο του πειράματος.

Από το τελευταίο διάγραμμα παρατηρούμε ότι η διαπερατότητα των μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,1 μm (υποστήριγμα) μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα, οι διαπερατότητες των μεμβρανών διάλυμα – πήκτης και της γ – αλούμινας δε μεταβάλλονται σχεδόν καθόλου με το χρόνο. Τα σημεία βρίσκονται σχεδόν στην ίδια ευθεία. Αυτό επιβεβαιώνει και την αποδοτικότητα των μεμβρανών διάλυμα – πήκτης. Ο εμποτισμός των μεμβρανών με γ – αλούμινα αποτελεί σημαντική διαδικασία για την καλύτερη διαπερατότητα των υγρών από αυτές. Η επίστρωση της γ – αλούμινας πάνω στο υποστήριγμα με διάμετρο πόρων της τάξης των 10⁻¹ μm, δημιουργεί μια λεία επιφάνεια με διάμετρο πόρων αυτήν τη φορά 3 – 5 nm. Από το γεγονός αυτό επαληθεύεται το παραπάνω συμπέρασμα, αφού στην προκειμένη περίπτωση ο διαχωρισμός των υγρών γίνεται με μεγαλύτερη επιτυχία (κατακρατούνται και μικρότερα σωματίδια της τάξης των nm από τις μεμβράνες).

3.4 Μοντέλο μετωπικής ροής σε διεργασίες μεμβρανών



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου μετωπικής ροής σε διεργασίες μεμβρανών [31].

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.8 που ακολουθεί, η μετωπική ροή στη μεμβράνη περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις λειτουργίας:

$$q_f = q_p + q_r \quad (\text{ολικό ισοζύγιο μάζας})$$

$$q_f x_f = q_p x_p + q_r x_r \quad (\text{μερικό ισοζύγιο μάζας})$$

$$q_p = \theta q_f$$

$$q_r = (1 - \theta) q_f$$

όπου:

q_f , q_p και q_r είναι οι ροές στην τροφοδοσία, στο διήθημα και στο υπόλειμμα, x_f , x_p και x_r είναι οι συγκεντρώσεις των τμημάτων τροφοδοσίας, διηθήματος και υπολείμματος, και θ είναι το κλάσμα της συνολικής διαπέρασης [31].

Για τη μεταφορά του ρευστού στη μεμβράνη ισχύει ο νόμος διάχυσης του Fick, ο οποίος δίνεται από τον τύπο:

$$J = k \frac{|\Delta P|}{t}$$

όπου:

J είναι η γραμμομοριακή παροχή του ρευστού ανά μονάδα επιφάνειας της μεμβράνης,

k είναι η διαπερατότητα,

ΔP είναι η πτώση πίεσης διαμέσου της μεμβράνης και

t είναι ο χρόνος ροής του ρευστού.

Για την περίπτωση μετωπικής ροής ο νόμος του Fick γίνεται:

$$J = \frac{q_p x_p}{A} = \frac{k}{t} (p_h x_r - p_l x_p)$$

όπου:

A είναι η επιφάνεια της μεμβράνης και

P_h και P_l είναι η υψηλή και η χαμηλή πίεση αντίστοιχα (Σχήμα 3.8).

Θεωρούμε ότι στο τμήμα της υψηλής πίεσης, η συγκέντρωση του ρευστού, είναι ίδια με αυτήν του υπολείμματος [31 – 33].

Παρουσίαση Πειραμάτων και Σχολιασμός
Αποτελεσμάτων

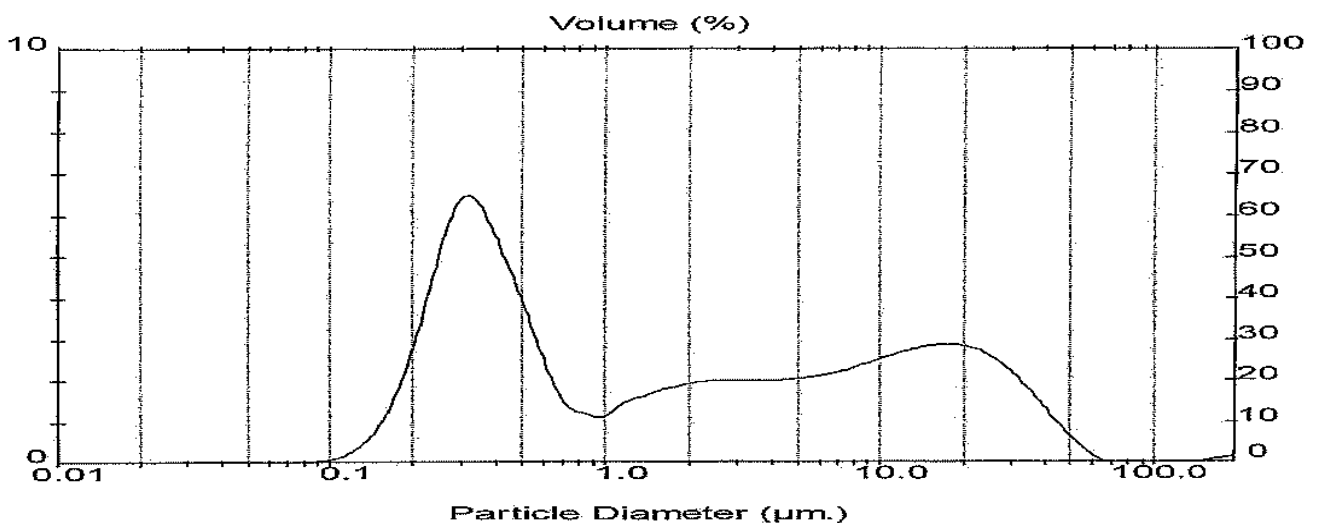
Περίληψη

Το 4^ο κεφάλαιο, αποτελεί το κύριο μέρος αυτής της εργασίας. Παρουσιάζει κάθε είδους πειράματα που εκτελέστηκαν καθώς επίσης και το σχολιασμό των αποτελεσμάτων τους. Αρχικά γίνεται διαχωρισμός των πειραμάτων ανάλογα με τη διεργασία διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκε. Πρώτα παρουσιάζεται η διήθηση, στη συνέχεια η μικροδιήθηση ή υπερδιήθηση (ultrafiltration) και τέλος η νανοδιήθηση. Σε κάθε πείραμα αναφέρεται ο τύπος και ο αριθμός των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών, η σύνθεση και συγκέντρωση του υγρού προς διαχωρισμό (τροφοδοσία) και οι συνθήκες του πειράματος (ΔP , χρόνος αντίστροφης ροής κτλ.). Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα με τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν καθώς επίσης και πίνακες από ανάλυση ICP για την ακριβή πληροφόρηση των συγκεντρώσεων στην τροφοδοσία, το υπόλειμμα και το διήθημα. Τέλος παρατίθενται φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.

4.1 Στοιχεία και ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία των πειραμάτων

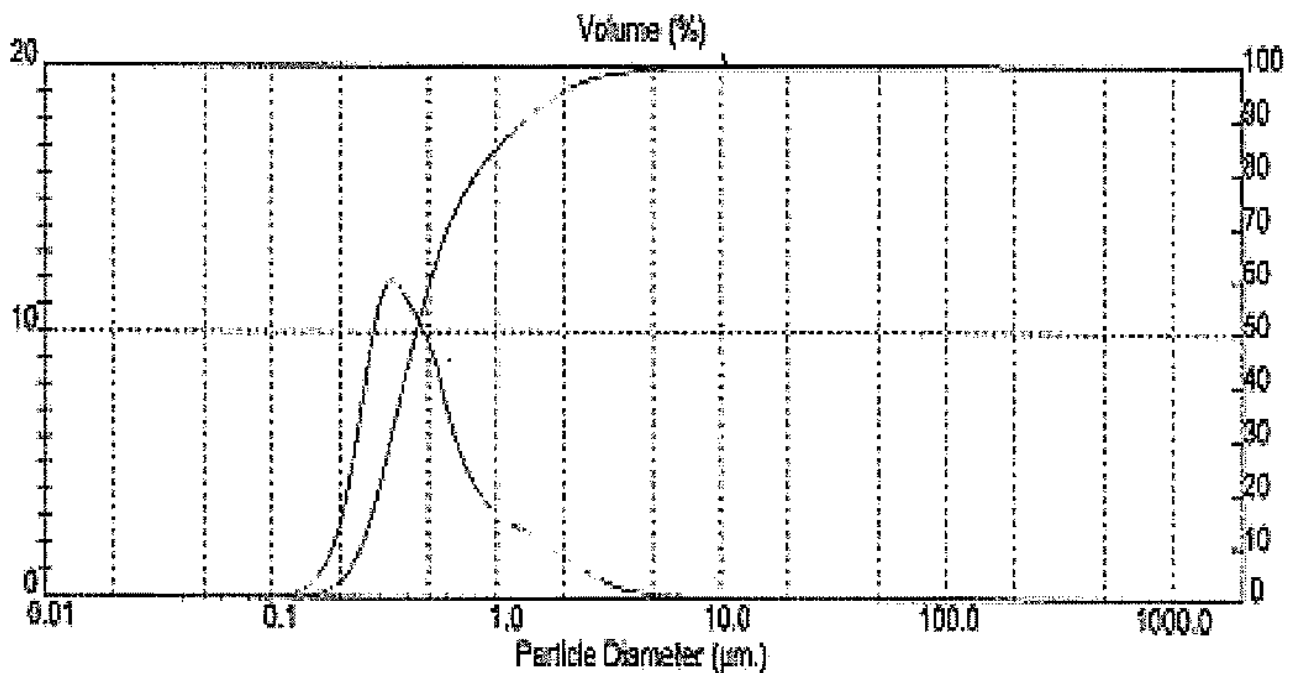
Στα πειράματα αυτού του κεφαλαίου χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές σκόνες σιδήρου καθώς επίσης και αρσενικό (As) για τη δημιουργία των διαλυμάτων της τροφοδοσίας. Οι ενώσεις αυτές καθώς και το αρσενικό έχουν τις εξής ιδιότητες:

- Σκόνη σιδήρου Fe_2O_3 : η οποία είναι ακατέργαστη σκόνη οξειδίου τρισθενούς σιδήρου της εταιρίας HOESCH. Η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων της σκόνης είναι $BET = 4,18 \text{ m}^2/\text{gr}$ και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.1 που ακολουθεί. Για το λόγο αυτό, στα πειράματα που πραγματοποιούνται με αυτήν τη σκόνη, χρησιμοποιούνται μεμβράνες με διάμετρο πόρων $0,1 \mu\text{m}$. Η σκόνη αυτή χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα μικροδιήθησης του παραρτήματος και της παραγράφου 4.3.2 η οποία αναφέρεται στην απομάκρυνση του αρσενικού.



Διάγραμμα 4.1: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της σκόνης της τροφοδοσίας από οξείδιο τρισθενούς σιδήρου.

- Σκόνη σιδήρου Fe_2O_3 : η οποία είναι μίγμα από Fe_2O_3 (69,65% κ.β.), MnO (13,95% κ.β.) και ZnO (16,40% κ.β.). Η διάμετρος των σωματιδίων της είναι της τάξης των 10^{-1} μm . Το παραπάνω μίγμα προθερμάνθηκε στους 850°C για 4 ώρες. Στη συνέχεια ακολούθησε κονιορτοποίηση με μπάλες 13-16mm και 4 mm για 15 ώρες. Το μίγμα αυτό έχει συγκέντρωση 34% κ.β. σε στερεά σωματίδια ενώ η μάζα του είναι 1500 gr. Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της τροφοδοσίας παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.2 που ακολουθεί, από το οποίο φαίνεται ότι το μεγαλύτερο μέρος του όγκου των σωματιδίων έχει διάμετρο μικρότερη από 0,5 μm . Η σκόνη αυτή χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα μικροδιήθησης της παραγράφου 4.3.1.



Διάγραμμα 4.2: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της σκόνης της τροφοδοσίας που αποτελείται από Fe_2O_3 (69,65% κ.β.), MnO (13,95% κ.β.) και ZnO (16,40% κ.β.).

- Σκόνη σιδήρου $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: η οποία αποτελείται από σωματίδια με διάμετρο 20 – 30 nm και είναι της εταιρίας NANO – AMORFUS MATERIALS. Η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων της σκόνης είναι $\text{BET} = 43,1 \text{ m}^2/\text{gr}$. Στα πειράματα που πραγματοποιούνται με αυτήν τη σκόνη, χρησιμοποιούνται μεμβράνες με διάμετρο πόρων 3 – 5 nm (sol – gel). Η σκόνη αυτή χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα νανοδιήθησης της παραγράφου 4.4.
- Αρσενικό (As): το οποίο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και είναι τοξικό. Στα πειράματα, χρησιμοποιήθηκε πεντασθενές αρσενικό As (V) (H_3AsO_4) με 2% HNO_3 , συγκέντρωσης 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

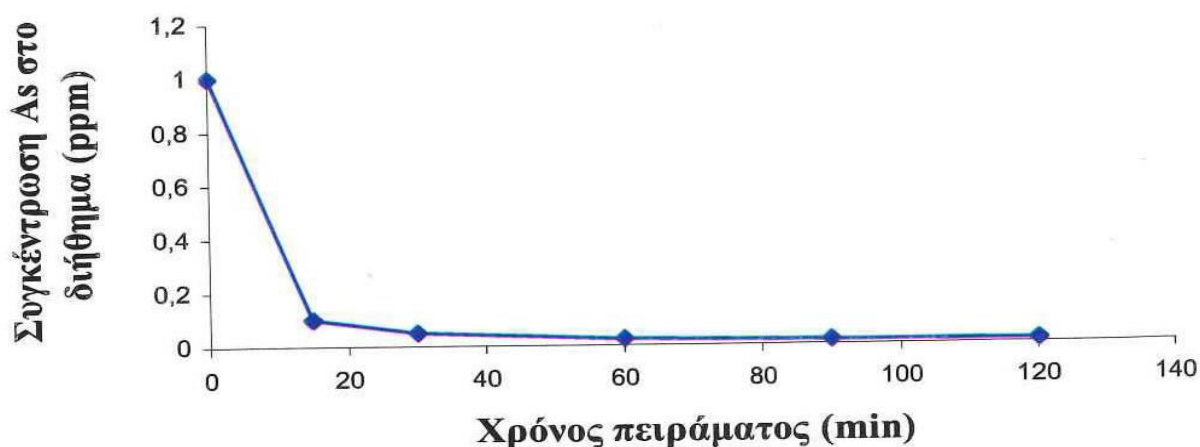
4.2 Διήθηση για απομάκρυνση ιόντων As από διάλυμα απιονισμένου νερού και $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4.2.1 Μελέτη κινητικής προσρόφησης ιόντων As σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σε θερμοκρασία 20°C

Για τη συγκεκριμένη μελέτη, πραγματοποιήθηκε διάλυμα τριών λίτρων απιονισμένου νερού και σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης 0,1% κ.β., το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία. Οι ιδιότητες της σκόνης αυτής παρουσιάζονται στην παράγραφο 4.1. Το διάλυμα αναδεύτηκε για μία ώρα και στη συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό 1 ppm ιόντα αρσενικού και η ανάδευση συνεχίστηκε. Συλλέχτηκαν δείγματα κατά την ανάδευση σε χρόνους 15, 30, 60, 90, 120 min τα οποία διηθήθηκαν με διηθητικό χαρτί τρεις φορές διαδοχικά το καθένα (καθώς τα νανοσωματίδια του σιδήρου διαπερνούν στο διήθημα). Στη συνέχεια τα διηθήματα, τα οποία ήταν οπτικά διαυγή, δοθήκαν για ανάλυση ICP για ανίχνευση ιόντων As και σωματιδίων Fe. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.1 και η κινητική προσρόφησης στο Διάγραμμα 4.3:

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP διηθήματος με αρχική τροφοδοσία 0,1% κ.β. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και 1ppm As. Οι τιμές για 0 min αποτελούν δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις του πειράματος, γιατί δεν έγινε ανάλυση ICP στο αρχικό διάλυμα.

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Τροφοδοσία (0 min)	1	1000
Διήθημα (15 min)	0.1 ± 0.001	0.01 ± 0.001
Διήθημα (30 min)	0.049 ± 0.002	0.015 ± 0.002
Διήθημα (60 min)	0.024 ± 0.002	0.011 ± 0.001
Διήθημα (90 min)	0.016 ± 0.002	0.009 ± 0.001
Διήθημα (120 min)	0.013 ± 0.001	0.007 ± 0.001



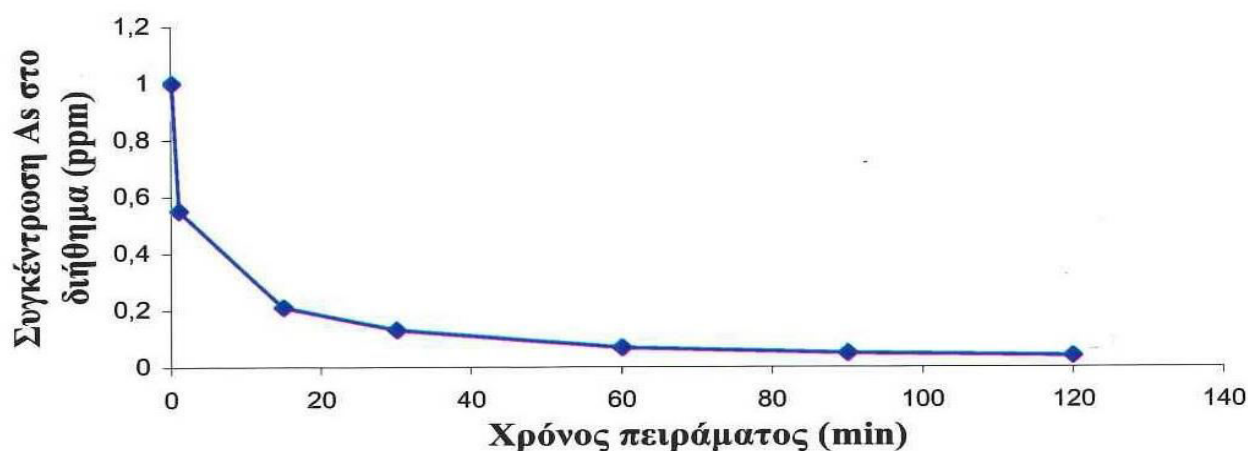
Διάγραμμα 4.3: Κινητική προσρόφησης ιόντων As (1 ppm) σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% κ.β..

Από το διάγραμμα, το οποίο παρουσιάζει την κινητική προσρόφησης των ιόντων αρσενικού σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (διάμετρος σωματιδίων 20-30nm), παρατηρούμε ότι η αρχική συγκέντρωση των ιόντων αρσενικού (1 ppm) μειώνεται σε πολύ λίγο χρόνο (15 min) κατά 90%. Η προσρόφηση συνεχίζεται και μετά από διάρκεια δύο ωρών και δείχνει να σταθεροποιείται στα 0,013 ppm (όπου το επιτρεπτό όριο ιόντων αρσενικού στο πόσιμο νερό είναι 10 ppb ή 0,01 ppm). Αυτό σημαίνει ότι με τη σκόνη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, μπορούμε να επιτύχουμε προσρόφηση ιόντων αρσενικού κατά ποσοστό 98,7% σε χρονική διάρκεια 2 ωρών. Έτσι, τα ιόντα αρσενικού αφού προσροφηθούν από τα νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ κατακρατούνται και αυτά από τις μεμβράνες με αποτέλεσμα το υπόλειμμα να είναι πολύ καθαρό.

Στη συνέχεια, επαναλήφθηκε το ίδιο πείραμα διήθησης με τον ίδιο ακριβώς τρόπο και στις ίδιες συνθήκες για διαφορετική συγκέντρωση σιδήρου στο διάλυμα της τροφοδοσίας. Η συγκέντρωση $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ είναι τώρα 0,05% κ.β. και τα δείγματα για διήθηση συλλέχτηκαν σε χρόνους: 1, 15, 30, 60, 90, 120 min. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.2 και η κινητική προσρόφησης στο Διάγραμμα 4.4:

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP διηθήματος με αρχική τροφοδοσία 0,05% κ.β. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και 1ppm As. Οι τιμές για 0 min αποτελούν δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις του πειράματος, γιατί δεν έγινε ανάλυση ICP στο αρχικό διάλυμα.

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Τροφοδοσία (0 min)	1	500
Διήθημα (1 min)	0.55 ± 0.04	0.09 ± 0.002
Διήθημα (15 min)	0.21 ± 0.02	0.07 ± 0.003
Διήθημα (30 min)	0.13 ± 0.02	0.09 ± 0.002
Διήθημα (60 min)	0.07 ± 0.003	0.016 ± 0.02
Διήθημα (90 min)	0.05 ± 0.003	0.013 ± 0.01
Διήθημα (120 min)	0.04 ± 0.004	0.14 ± 0.01



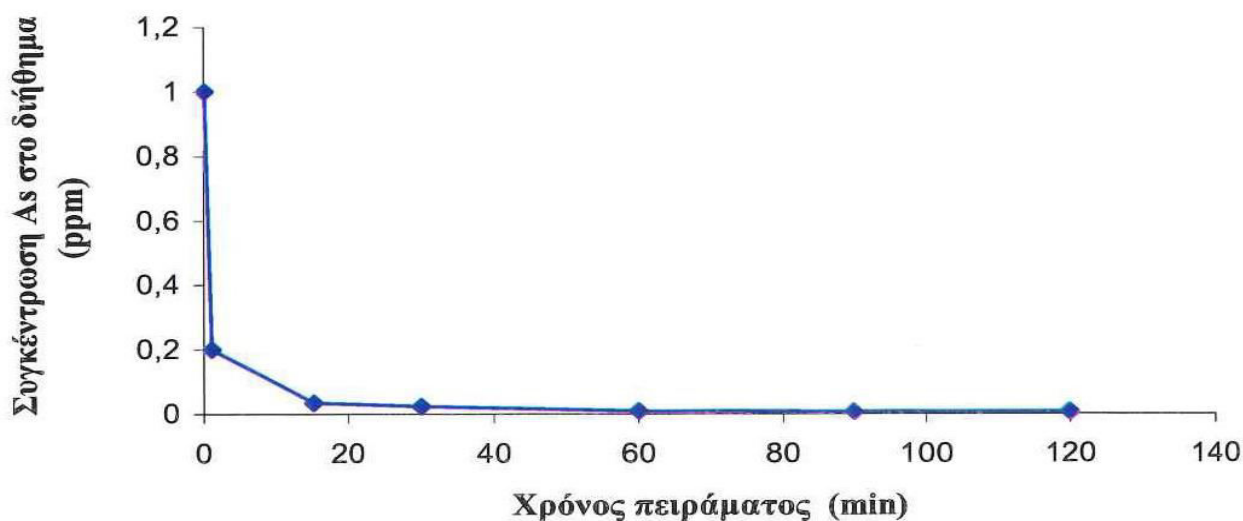
Διάγραμμα 4.4: Κινητική προσρόφησης ιόντων As (1 ppm) σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,05% κ.β..

Από το διάγραμμα, παρατηρούμε ότι η αρχική συγκέντρωση των ιόντων αρσενικού (1 ppm) μειώνεται κατά 96% σε χρονικό διάστημα 2 ωρών. Αυτήν τη φορά πήραμε σχεδόν το ίδιο αποτέλεσμα με το προηγούμενο πείραμα, αλλά με τη μισή συγκέντρωση σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ στην τροφοδοσία (0,05% κ.β. < 0,1% κ.β.).

Το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε για συγκέντρωση σκόνης σιδήρου στο διάλυμα της τροφοδοσίας 0,2% κ.β., και τα δείγματα για διήθηση συλλέχτηκαν σε χρόνους: 1, 15, 30, 60, 90, 120 min. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.3 και η κινητική προσρόφησης στο Διάγραμμα 4.5:

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP διηθήματος με αρχική τροφοδοσία 0,2% κ.β. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και 1ppm As. Οι τιμές για 0 min αποτελούν δεδομένες αρχικές συγκεντρώσεις του πειράματος, γιατί δεν έγινε ανάλυση ICP στο αρχικό διάλυμα .

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Τροφοδοσία (0 min)	1	2000
Διήθημα (1 min)	0.2 ± 0.01	0.186 ± 0.03
Διήθημα (15 min)	0.034 ± 0.002	0.125 ± 0.02
Διήθημα (30 min)	0.023 ± 0.002	0.104 ± 0.01
Διήθημα (60 min)	0.009 ± 0.001	0.127 ± 0.01
Διήθημα (90 min)	0.007 ± 0.001	0.204 ± 0.02
Διήθημα (120 min)	0.006 ± 0.001	0.192 ± 0.02

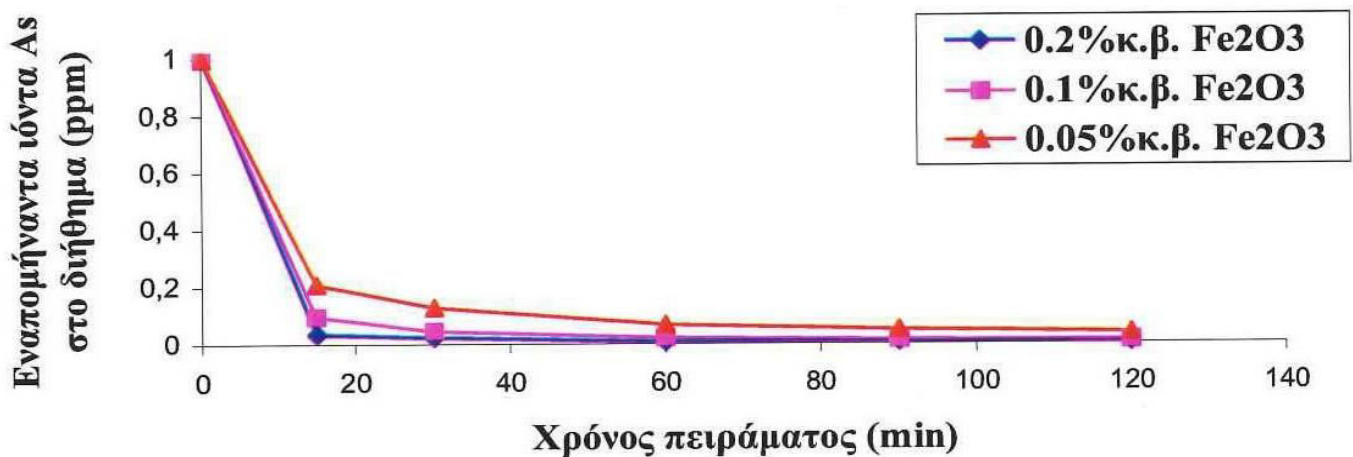


Διάγραμμα 4.5: Κινητική προσρόφησης ιόντων As (1 ppm) σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,2% κ.β..

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι η αρχική συγκέντρωση των ιόντων αρσενικού (1 ppm) μειώνεται σε χρονικό διάστημα 2 ωρών κατά 99.4%. Ποσοστό σχεδόν ίδιο και με τα δύο προηγούμενα πειράματα, αλλά αυτήν τη φορά η συγκέντρωση της σκόνης σιδήρου στην τροφοδοσία είναι διπλάσια από αυτή του αρχικού πειράματος (0,2% κ.β. > 0,1% κ.β. > 0,05% κ.β.).

Η συγκέντρωση των ιόντων αρσενικού μετά από διάρκεια 60 λεπτών σταθεροποιείται σε τιμές κάτω από το επιτρεπτό όριο ιόντων αρσενικού στο πόσιμο νερό (10 ppb).

Στο Διάγραμμα 4.6 που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των κινητικών προσρόφησης των ιόντων αρσενικού (συγκέντρωσης 1ppm) για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ των παραπάνω πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.6: Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής προσρόφησης ιόντων αρσενικού (1 ppm) σε τρία διαφορετικά διαλύματα σκόνης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης 0,1% κ.β., 0,2% κ.β. και 0,05% κ.β..

Από το Διάγραμμα 4.6, παρατηρούμε ότι στη μεγαλύτερη συγκέντρωση προσροφητικού υλικού, 0,2% κ.β. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, η προσρόφηση των ιόντων γίνεται πιο γρήγορα και σε λίγο καλύτερο ποσοστό από ότι στις άλλες δύο. Αυτό που έχει όμως μεγαλύτερη σημασία είναι ότι τα νανοσωματίδια της σκόνης σιδήρου προσροφούν με πολύ μεγάλο ποσοστό τα ιόντα αρσενικού στον ίδιο χρόνο (δύο ώρες) και ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ στην τροφοδοσία (αρχικό διάλυμα).

Τα αποτελέσματα από την επίδραση του χρόνου στην προσρόφηση των ιόντων αρσενικού σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.7 σύμφωνα με την εξίσωση Lagergren:

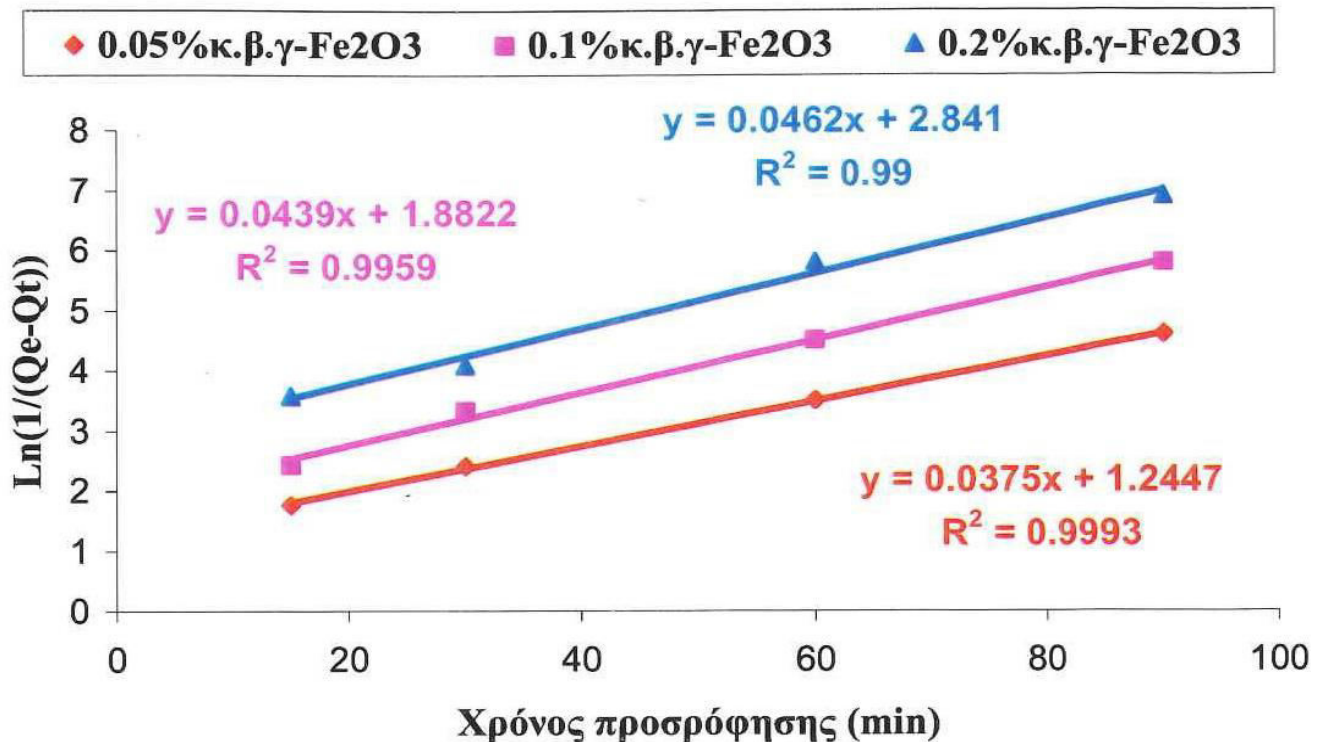
$$\ln(1 / (Q_e - Q)) = (K_{ad} * t) - \ln Q_e$$

Όπου:

Q_e : είναι η ποσότητα του προσροφημένου αρσενικού κατά την ισορροπία σε mg/lit (μετά από 2 ώρες),

Q : είναι η ποσότητα του προσροφημένου αρσενικού σε χρόνο t σε mg/lit, και

K_{ad} : είναι η σταθερά που συμβολίζει το ρυθμό προσρόφησης σε min^{-1} [34].



Διάγραμμα 4.7: Συγκριτικό διάγραμμα της εξίσωσης Lagergren για προσρόφηση αρσενικού σε χρόνο 2 ωρών για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ στο αρχικό διάλυμα.

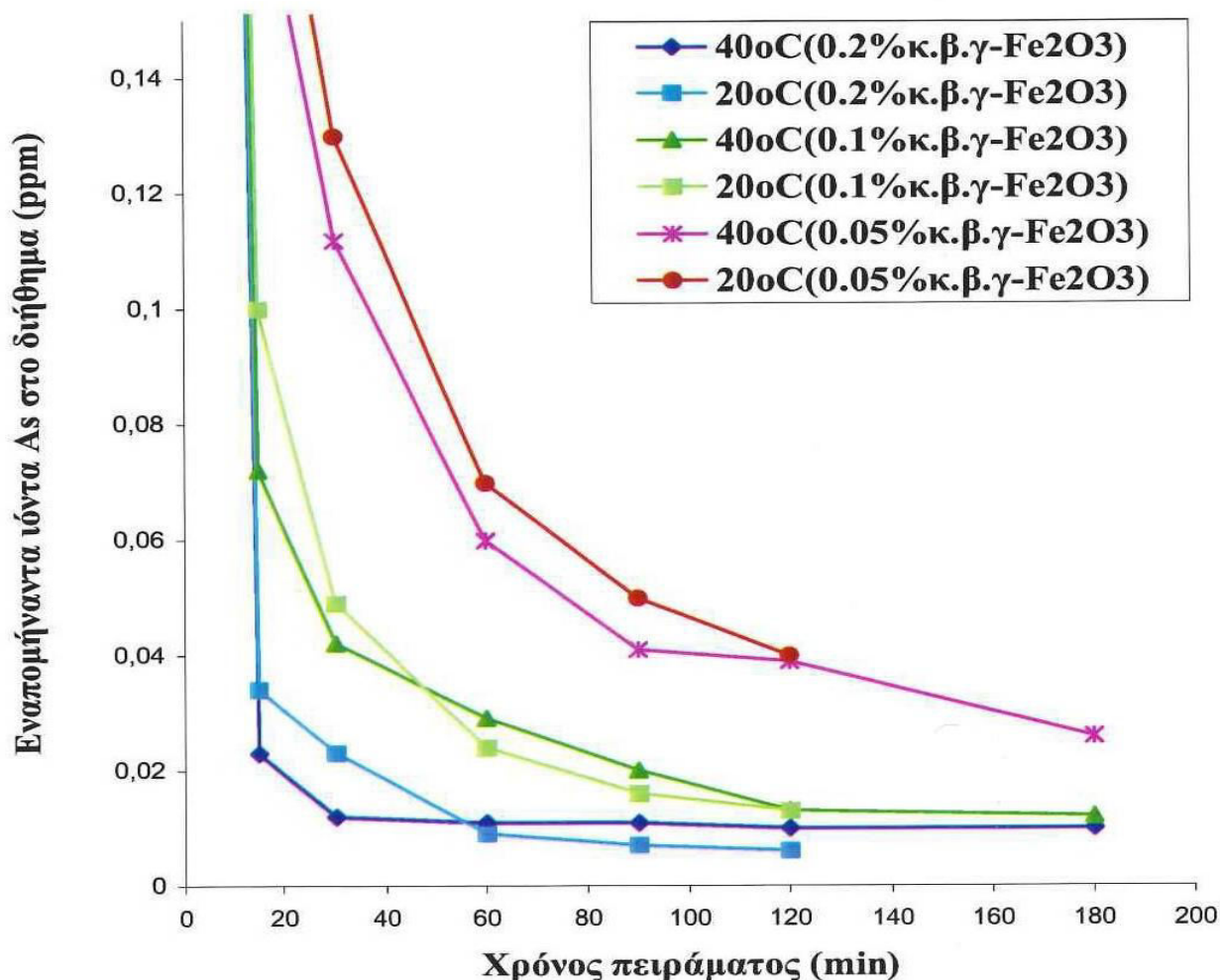
Από το Διάγραμμα 4.7 η σταθερά K_{ad} που συμβολίζει το ρυθμό προσρόφησης, υπολογίζεται από την κλίση κάθε ευθείας και είναι:

- $K_{ad} = 0,0375 \text{ min}^{-1}$ για συγκέντρωση $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,05 % κ.β..
- $K_{ad} = 0,0439 \text{ min}^{-1}$ για συγκέντρωση $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1 % κ.β..
- $K_{ad} = 0,0462 \text{ min}^{-1}$ για συγκέντρωση $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,2% κ.β..

Παρατηρούμε πως το ποσοστό προσρόφησης των ιόντων αρσενικού σε συνάρτηση με το χρόνο, είναι και για τις τρεις περιπτώσεις σχεδόν το ίδιο με μικρή διαφορά στη μικρότερη συγκέντρωση $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,05 % κ.β.). Το ίδιο συμπέρασμα είχε παρατηρηθεί και με το συγκριτικό διάγραμμα των κινητικών προσρόφησης. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως μία σημαντική ένδειξη, ότι η προσρόφηση του αρσενικού στα νανοσωματίδια σιδήρου ακολουθεί κινητικές πρώτης τάξης κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες.

4.2.2 Μελέτη κινητικής προσρόφησης ιόντων As σε νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ σε θερμοκρασία 40°C και υγρασία 30%

Επαναλήφθηκαν τα παραπάνω πειράματα διήθησης σε περιβάλλον με θερμοκρασία 40°C και σχετική υγρασία 30%. Τα συγκριτικά αποτελέσματα προσρόφησης του αρσενικού παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα 4.8:



Διάγραμμα 4.8: Συγκριτικό διάγραμμα κινητικής προσρόφησης σε θερμοκρασίες 20°C και 40°C για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γ-Fe₂O₃.

4.3 Μικροδιήθηση

4.3.1 Διαχωρισμός σκόνης σιδήρου από υγρά

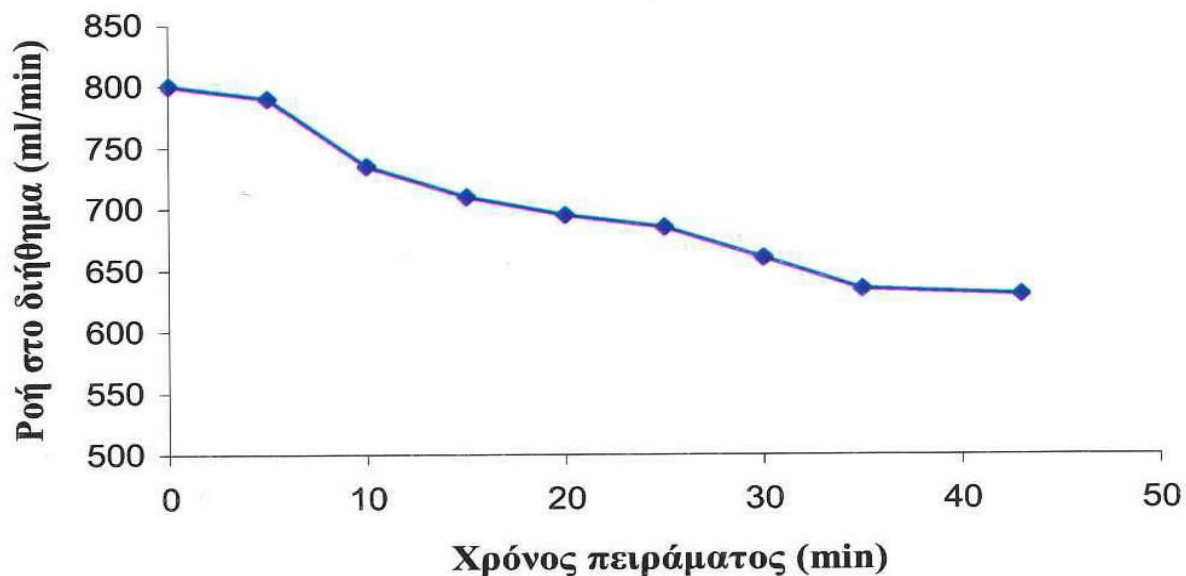
Οι μεμβράνες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτής της ενότητας είναι μεμβράνες α-αλουμίνας κυλινδρικής γεωμετρίας με μήκος $h = 340$ mm. Η εσωτερική διάμετρος των παραπάνω κυλίνδρων είναι $d_{in} = 8$ mm ενώ η εξωτερική $d_{out} = 14$ mm. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται είναι έξι στον αριθμό και η διάμετρος των πόρων τους είναι 0,1μm. Η σκόνη η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία της τροφοδοσίας είναι μίγμα από Fe₂O₃ (69,65% κ.β.), MnO (13,95% κ.β.) και ZnO (16,40% κ.β.) της οποίας οι ιδιότητες παρουσιάζονται στην παράγραφο 4.1.

4.3.1.1 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε στερεά σωματίδια (χωρίς αντίστροφη ροή)

Στο πείραμα αυτό πραγματοποιείται υδατικό αιώρημα 50 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε στερεά σωματίδια από το αρχικό μίγμα 34% κ.β. της σκόνης σιδήρου. Το αιώρημα αναδεύεται για περίπου μία ώρα έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιογένεια. Η ανάδευση συνεχίζεται και κατά τη διάρκεια του πειράματος για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση και καθίζηση των σωματιδίων.

Ξεκινώντας το πείραμα ρυθμίζεται η διαφορά πίεσης στους θαλάμους των μεμβρανών ώστε να είναι σταθερή και ίση με $\Delta P = 3$ bar. Για να πετύχουμε αυτές τις τιμές πίεσης κλείνουμε σχεδόν τελείως τη βάνα εξόδου (main return valve). Με αυτές τις τιμές πίεσης διαμέσου της μεμβράνης πετυχαίνουμε τη μέγιστη ροή στο διήθημα. Στην πραγματικότητα αυτό που συμβαίνει είναι το εξής: η πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου των μεμβρανών είναι 4 bar ενώ εξωτερικά είναι 1 bar (ατμοσφαιρική), επομένως η συσκευή λειτουργεί με $\Delta P = 3$ bar.

Η ροή στο υπόλειμμα (retentate) ρυθμίζεται από τη βάνα ανακύκλωσης να είναι 445 ml/min. Ο χρόνος διάρκειας του πειράματος είναι 43 min. Κάθε 5 min μετράμε τη ροή ανά λεπτό στο διήθημα και στο υπόλειμμα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του διηθήματος σε συνάρτηση με το χρόνο φαίνονται στο Διάγραμμα 4.9.



Διάγραμμα 4.9: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος όταν η συγκέντρωση της τροφοδοσίας είναι 0,1% κ.β. σε στερεά στα 50 lt απιονισμένου νερού.

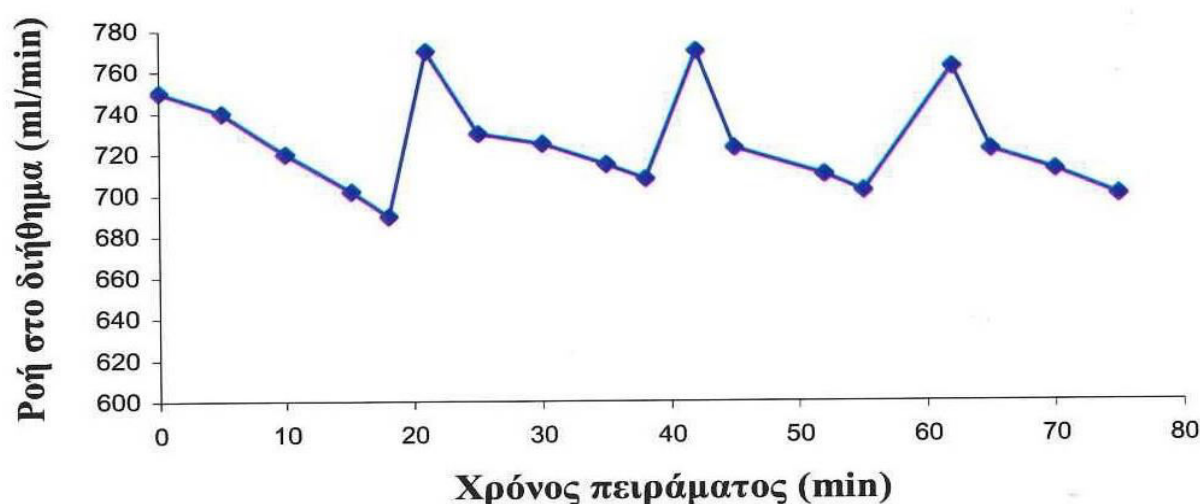
Παρατηρούμε στο Διάγραμμα 4.9 ότι η ροή στο διήθημα ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου. Οι μετρήσεις του υπολείμματος έδειξαν ότι παραμένει σταθερό και ίσο με 445 ml/min σε όλη τη διάρκεια του πειράματος (όπως είχε ρυθμιστεί αρχικά).

Το υπόλειμμα αλλά και το διήθημα συλλέχθηκαν σε πλαστικά δοχεία. Συνολικά η ροή στο υπόλειμμα ήταν 20 lt ενώ η ροή του διηθήματος ήταν 30 lt. Δηλαδή το 60% της τροφοδοσίας πέρασε διάμεσου των μεμβρανών ενώ το 40% της τροφοδοσίας συλλέχθηκε ως υπόλειμμα.

Ακολούθησε ανάλυση ICP τόσο στο υπόλειμμα όσο και στο διήθημα για την ακριβή ανίχνευση του Fe στα δείγματα. Η ανάλυση του διηθήματος δεν ήταν δυνατή γιατί η θολερότητά του ήταν ίδια με αυτή του απιονισμένου νερού. Αντίθετα η ανάλυση στο υπόλειμμα ήταν ίδια με αυτή της τροφοδοσίας. Υπήρχε δηλαδή τόσος Fe όσο και στην τροφοδοσία.

4.3.1.2 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε στερεά σωματίδια (με αντίστροφη ροή)

Σε αυτό το πείραμα έχουμε τροφοδοσία 90 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε στερεά. Ο χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών αντίστροφων ροών ορίστηκε στα 20 min και ο χρόνος πλήρωσης (filling time) ορίστηκε στα 20 sec. Η διαφορά πίεσης μέσα και έξω από κάθε μεμβράνη είναι 3 bar. Κατά τη διάρκεια του χρόνου πλήρωσης ανοίγοντας την βάνα εξόδου (main return valve) τελείως, η διαφορά πίεσης (ΔP) του θαλάμου των μεμβρανών που βρίσκεται στην είσοδο έγινε 0 bar ενώ αυτή του θαλάμου που βρίσκεται στην έξοδο έγινε 2 bar. Μετά το τέλος της αντίστροφης ροής επαναφέραμε στη μεμβράνη διαφορά πίεσης $\Delta P = 3$ bar. Το πείραμα είχε διάρκεια 75 min. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το διήθημα φαίνονται στο Διάγραμμα 4.10 που ακολουθεί. Για τον διαχωρισμό της σκόνης σιδήρου από το διάλυμα της τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκαν 6 μεμβράνες με διάμετρο πόρων 0,1 μm .



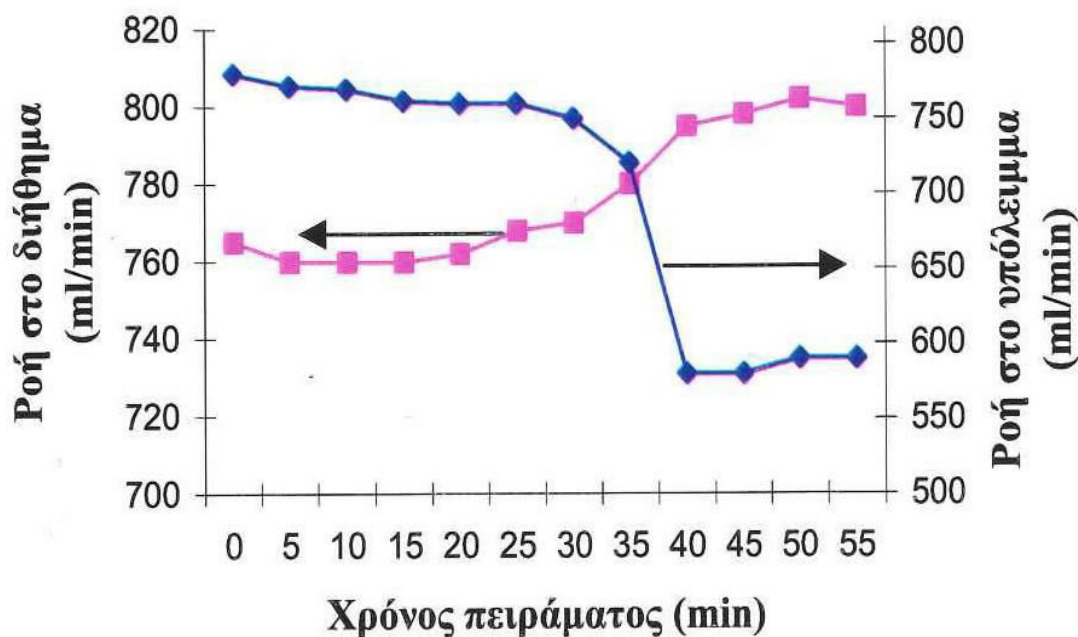
Διάγραμμα 4.10: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο όταν η συγκέντρωση της τροφοδοσίας είναι 0,1%κ.β. σε στερεά (σκόνη σιδήρου) στα 90 lt απιονισμένου νερού. Με αντίστροφη ροή κάθε 20 min και χρόνο πλήρωσης 20 sec.

Όπως φαίνεται, η ροή στο διήθημα ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου και μετά από 20 min οπου γίνεται η πρώτη αντίστροφη ροή επανέρχεται στην αρχική της τιμή (750 ml/min). Αυτό συνεχίζει να συμβαίνει μετά από κάθε αντίστροφη ροή. Αντίθετα, η ροή στο υπόλειμμα παραμένει σταθερή (365 ml/min).

4.3.1.3 Πειράματα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,01% κ.β. σε στερεά σωματίδια και με ανακύκλωση του υπολείμματος

Η τροφοδοσία τώρα είναι 50 lt (απιονισμένου νερού) με συγκέντρωση 0,01 % κ.β. σε στερεά από σκόνη σιδήρου. Η διαφορά πίεσης είναι και εδώ $\Delta P = 3$ bar. Ρυθμίσαμε τη ροή στο υπόλειμμα (retentate) να είναι 450 ml/min. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήσαμε είναι 6 στον αριθμό με διάμετρο πόρων 0,1 μm . Τα αποτελέσματα

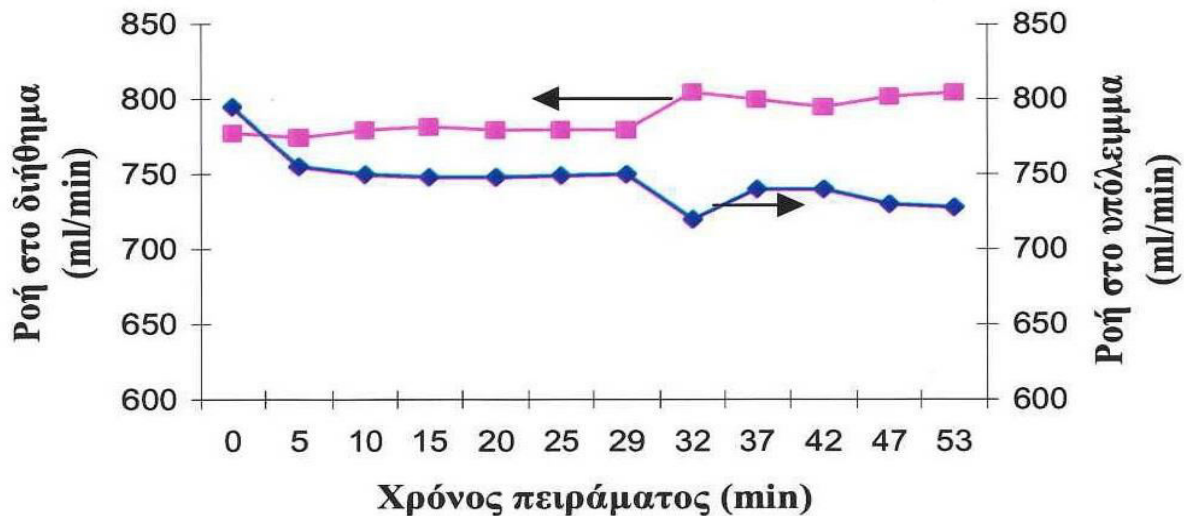
των μετρήσεων για το διήθημα και το υπόλειμμα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.11.



Διάγραμμα 4.11: Ροή στο διήθημα και το υπόλειμμα σε συνάρτηση με το χρόνο όταν η συγκέντρωση της τροφοδοσίας είναι 0,01% κ.β. σε στερεά στα 50 lt (απιονισμένου νερού). Με ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία και χωρίς αντίστροφη ροή.

Παρατηρείται μείωση του υπολείμματος με παράλληλη αύξηση του διηθήματος. Μετά το τέλος του πειράματος ανοίξαμε το σύστημα πριν τον καθαρισμό για έλεγχο των μεμβρανών. Παρατηρήσαμε ότι και στις τρεις μεμβράνες στο θάλαμο εξόδου, η διατομή είχε μειωθεί πολύ (ήταν σχεδόν κλειστές). Ακολούθησε καλό πλύσιμο του συστήματος μεμβρανών – θαλάμων, ενώ έγιναν συνεχείς αντίστροφες ροές (κάθε 2 min) με καθαρό νερό. Στο τέλος του πειράματος μετρήθηκαν τα συνολικά λίτρα του υπολείμματος και του διηθήματος τα οποία ήταν 6,5lt (13% της αρχικής τροφοδοσίας) και 44 lt (88% της αρχικής τροφοδοσίας) αντίστοιχα.

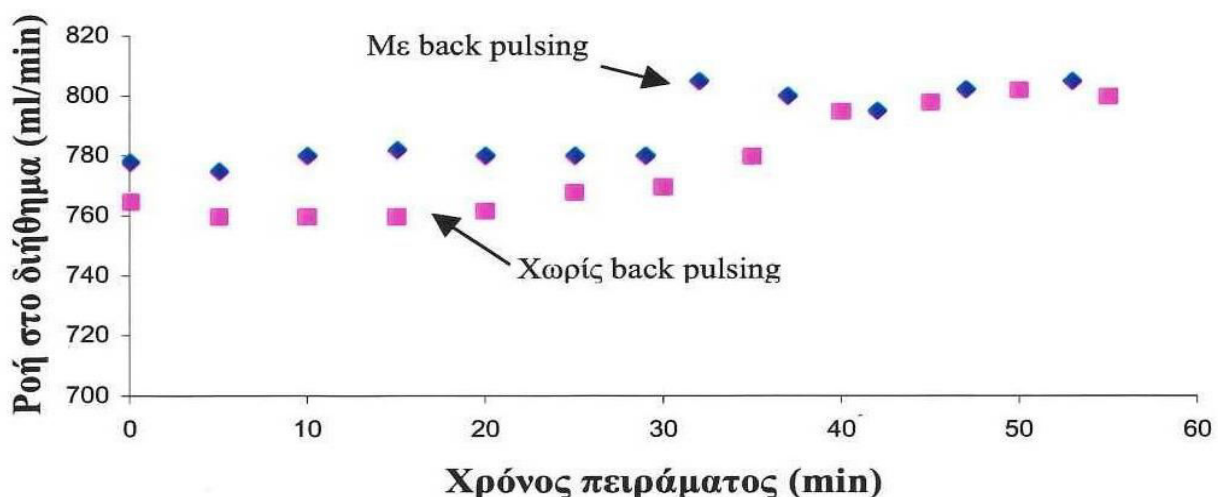
Επαναλήφθηκε το προηγούμενο πείραμα αλλά αυτήν τη φορά με αντίστροφη ροή κάθε 30 min για να διαπιστωθεί αν αυτό συμβάλει στην περαιτέρω αύξηση της ροής του διηθήματος. Ρυθμίσαμε τη ροή στο υπόλειμμα να είναι περίπου ίση με τη ροή του διηθήματος (permeate flow = 780 ml/min, retentate flow = 805 ml/min). Τα αποτελέσματα που πήραμε αυτήν τη φορά φαίνονται στο επόμενο διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.12: Ροή στο διήθημα και στο υπόλειμμα σε συνάρτηση με το χρόνο όταν η συγκέντρωση της τροφοδοσίας ζ είναι 0,01% κ.β. σε στερεά στα 50 lt (απιονισμένου νερού). Με αντίστροφη ροή κάθε 30 min, χρόνο πλήρωσης 20 sec, και με ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία.

Παρατηρούμε ότι μετά την αντίστροφη ροή, η ροή στο διήθημα αυξάνεται και διατηρείται σε υψηλές τιμές. Στο τέλος του πειράματος μετρήθηκαν τα συνολικά λίτρα του διηθήματος και του υπολείμματος τα οποία ήταν 43 lt (88% της αρχικής τροφοδοσίας) και 6,5 lt (12% της αρχικής τροφοδοσίας) αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 4.13 γίνεται σύγκριση της ροής στο διήθημα στα πειράματα με και χωρίς αντίστροφη ροή. Συμπεραίνουμε ότι η αντίστροφη ροή συμβάλει στην αύξηση της ροής του διηθήματος στο χρονικό διάστημα από 25 min έως 35 min.



Διάγραμμα 4.13: Ροή στο διήθημα με και χωρίς αντίστροφη ροή κάθε 30 min, και με ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία.

Συμπεράσματα:

1. Σε όλα τα πειράματα η θολερότητα του υπολείμματος είναι ίση με την θολερότητα του απιονισμένου νερού. Άρα η συγκέντρωση των σωματιδίων στο διήθημα είναι σχεδόν μηδενική.

2. Πειράματα με την αρχική τροφοδοσία (Fe_2O_3 (69,65%), MnO (13,95%) και ZnO (16,40%) δείχνουν ότι η ροή του διηθήματος ελαττώνεται με το χρόνο.
3. Η αντίστροφη ροή υπό ορισμένες συνθήκες (μείωση της διαφοράς πίεσης μέσα και έξω από τη μεμβράνη κατά τη διάρκεια της αντίστροφης ροής) δύναται να επαναφέρει τις ροές στις αρχικές τιμές.
4. Ο χρόνος πλήρωσης δεν έχει σημαντική επίδραση στην ένταση της αντίστροφης ροής.
5. Με ανακύκλωση του υπολείμματος στο δοχείο τροφοδοσίας είναι δυνατή η ανάκτηση έως και 90% του νερού της τροφοδοσίας.

4.3.2 Απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από διάλυμά τους σε απιονισμένο νερό με χρήση σκόνης σιδήρου

Στα δύο επόμενα πειράματα αυτής της παραγράφου, χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία ακατέργαστη σκόνη οξειδίου τρισθενούς σιδήρου (Fe_2O_3) και ιόντα αρσενικού (As). Η μέση διάμετρος των σωματιδίων Fe_2O_3 είναι μεγαλύτερη από 0,1 μm . Επομένως στα πειράματα θα χρησιμοποιηθούν 2 μεμβράνες με διάμετρο πόρων 0,1 μm για την απομάκρυνση της σκόνης από το διάλυμα.

4.3.2.1 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,2% κ.β. σε σκόνη Fe_2O_3 και 1ppm As

Σε αυτό το πείραμα πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία αποτελούμενη από 10 lt απιονισμένου νερού, σκόνη σιδήρου 0,2% κ.β., και 1ppm ιόντα As. Το αρχικό αυτό διάλυμα είχε pH 3,5. Η ανάδευση έγινε για 60 min και στη συνέχεια το διάλυμα της τροφοδοσίας πέρασε διαμέσου των μεμβρανών. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος συλλέχθηκε διήθημα στους παρακάτω χρόνους: 60, 90 min. Στη συνέχεια έγινε ανάλυση ICP για τα δείγματα του διηθήματος για ανίχνευση ιόντων As σε αυτά. Ο παρακάτω Πίνακας 4.4 δείχνει τα αποτελέσματα:

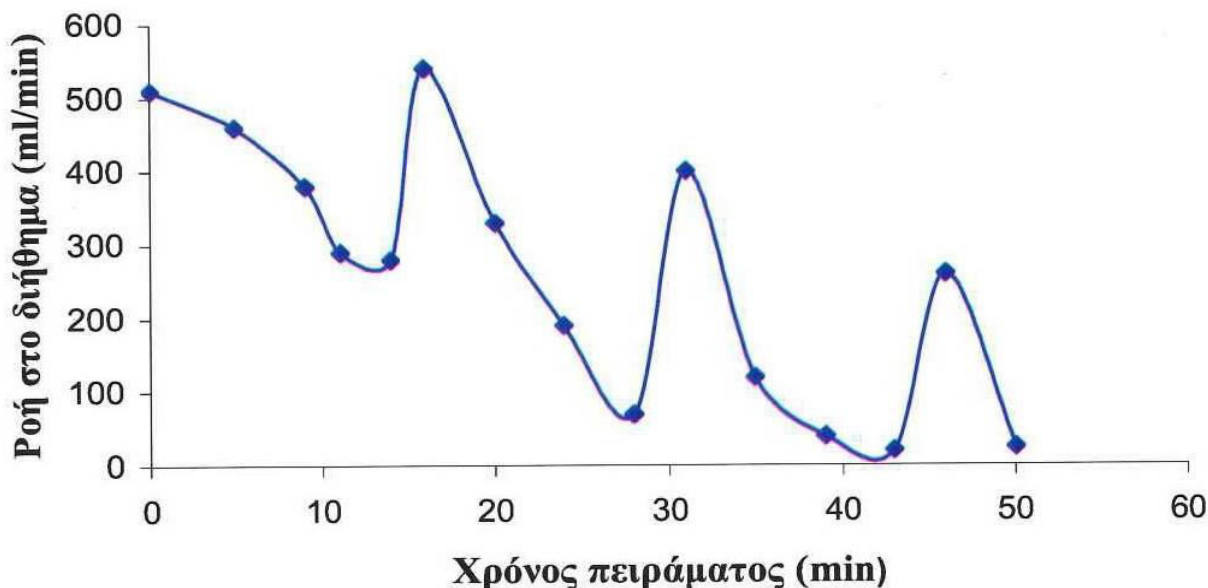
Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP δείγματος διηθήματος από αρχική τροφοδοσία 0,2% κ.β. Fe_2O_3 και 1ppm As.

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)
Διήθημα (60min)	0.112 ± 0.01
Διήθημα (90 min)	0.138 ± 0.01

4.3.2.2 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 1,2% κ.β. σε σκόνη Fe_2O_3 και 1ppm As

Σε αυτό το πείραμα πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία αποτελούμενη από 40 lt απιονισμένου νερού, σκόνη σιδήρου 1,2% κ.β., και 1ppm ιόντα As. Το αρχικό αυτό διάλυμα είχε pH 3,5. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα σκόνης από 0,2% κ.β., γιατί η ειδική επιφάνειά της (BET) είναι πολύ μικρότερη από την ειδική επιφάνεια του $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (σκόνη νανοσωματιδίων). Η ανάδευση έγινε για μία ώρα και στη συνέχεια το διάλυμα της τροφοδοσίας πέρασε διαμέσου των μεμβρανών. Στο πείραμα γινόταν αντίστροφη ροή κάθε 15 min. Κατά τη διεξαγωγή

του πειράματος συλλέχθηκε διήθημα στους παρακάτω χρόνους: 60, 90, 115 min. Στη συνέχεια έγινε ανάλυση ICP για τα δείγματα του διηθήματος για ανίχνευση ιόντων As σε αυτά. Τα παρακάτω, Διάγραμμα 4.14 και Πίνακας 4.5 δείχνουν τα αποτελέσματα:



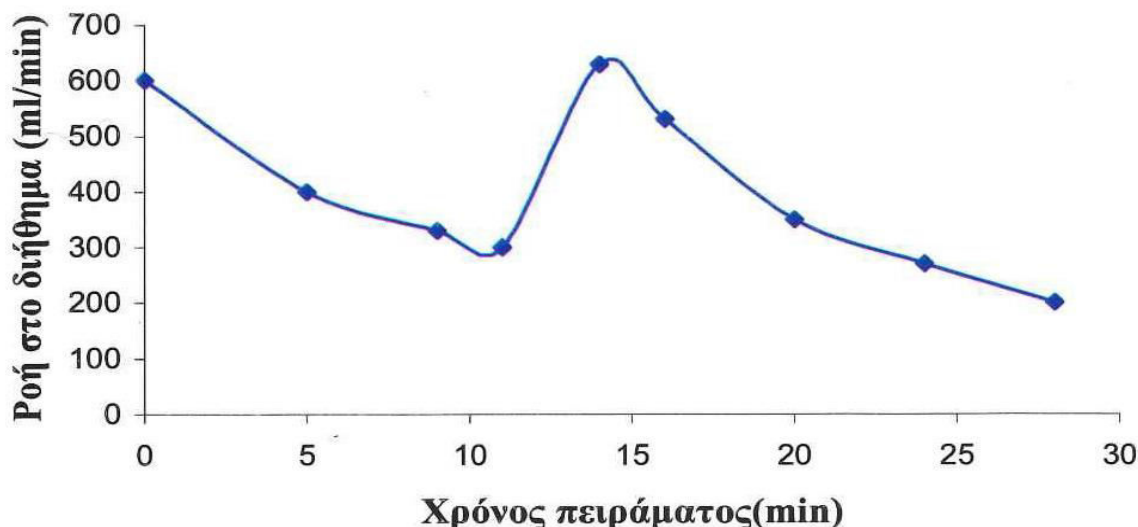
Διάγραμμα 4.14: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος, του οποίου η τροφοδοσία αποτελείται από 40 lt απιονισμένου νερού, 1,2% κ.β. σκόνη σιδήρου, και 1ppm ιόντα As. Στο πείραμα γινόταν αντίστροφη ροή κάθε 15 min.

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP δείγματος διηθήματος από αρχική τροφοδοσία 1,2% κ.β. Fe₂O₃ και 1ppm As.

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Διήθημα (60 min)	<0.01(=10ppb)	0.018 ± 0.001
Διήθημα (90min)	<0.01(=10ppb)	0.154 ± 0.02
Διήθημα (115min)	<0.01(=10ppb)	0.29 ± 0.04

4.3.2.3 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 1,2% κ.β. σε σκόνη Fe₂O₃ και 1ppm As και NH₃ (αμμωνία)

Σε αυτό το πείραμα πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία αποτελούμενη από 20 lt απιονισμένου νερού, σκόνη σιδήρου 1,2% κ.β., 1ppm ιόντα As και 7,4 ml 5% NH₃. Το αρχικό αυτό διάλυμα είχε pH 6. Η ανάδευση έγινε για μία ώρα και στη συνέχεια το διάλυμα της τροφοδοσίας πέρασε διαμέσου των μεμβρανών. Στο πείραμα γινόταν αντίστροφη ροή κάθε 15 min. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος συλλέχθηκε διήθημα στους παρακάτω χρόνους: 60, 90 min. Στη συνέχεια έγινε ανάλυση ICP για τα δείγματα του διηθήματος για ανίχνευση ιόντων As σε αυτά. Τα παρακάτω, Διάγραμμα 4.15 και Πίνακας 4.6 δείχνουν τα αποτελέσματα:



Διάγραμμα 4.15: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος, του οποίου η τροφοδοσία αποτελείται από 20 lt απιονισμένου νερού, 1,2% κ.β. σκόνη σιδήρου, 1ppm ιόντα As και NH₃. Στο πείραμα γινόταν αντίστροφη ροή κάθε 15 min.

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα από ανάλυση ICP δείγματος διηθήματος από αρχική τροφοδοσία 1,2% κ.β. Fe₂O₃, 1ppm As και NH₃.

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Διήθημα (60 min)	<0.01(=10ppb)	0.019 ± 0.001
Διήθημα (90 min)	<0.01(=10ppb)	0.14 ± 0.01

Συμπεράσματα:

1. Με την αύξηση της συγκέντρωσης της σκόνης του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου στην τροφοδοσία (από 0,2% κ.β. σε 1,2% κ.β.), και ενώ η ποσότητα του αρσενικού παραμένει η ίδια (1ppm), παρατηρείται πολύ μεγαλύτερη απομάκρυνση του αρσενικού.
2. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της ακατέργαστης αυτής σκόνης, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσοστό προσρόφησης των ιόντων αρσενικού.
3. Μετά από κάθε αντίστροφη ροή, η ροή του διηθήματος επαναφέρεται σχεδόν στην αρχική της τιμή. Όμως, η ροή του διηθήματος δε διατηρείται και πέφτει με πολύ μεγάλο ρυθμό μέχρι την επόμενη αντίστροφη ροή.
4. Οι μεμβράνες στο εσωτερικό τους σχηματίζουν στρώμα στερεών, γι' αυτό και δε καθαρίζουν όσο καλά θα έπρεπε μετά το back pulsing. Αυτό φαίνεται και από την ανάλυση ICP των δειγμάτων του διηθήματος στα 90 και 115 min διεξαγωγής του πειράματος. Η συγκέντρωση του Fe αυξάνει με το χρόνο.
5. Όταν στην τροφοδοσία εμπεριέχεται και αμμωνία και επομένως το διάλυμα είναι πιο βασικό (το pH από 3,5 γίνεται 6), η απομάκρυνση των ιόντων αρσενικού είναι εξίσου καλή.
6. Στο πείραμα αυτό η συγκέντρωση του σιδήρου στο διήθημα είναι ελαφρώς περισσότερη. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία στρώματος από τη σκόνη στο εσωτερικό της μεμβράνης, το οποίο δεν καθαρίζει τόσο καλά μετά την αντίστροφη ροή.

4.4 Νανοδιήθηση

4.4.1 Διαχωρισμός στερεών νανοσωματιδίων ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) από υγρά

Στα πειράματα αυτής της παραγράφου, η σκόνη σιδήρου που χρησιμοποιείται είναι $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ της οποίας οι ιδιότητες αναφέρονται στην παράγραφο 4.1. Ακόμα, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται είναι έξι στον αριθμό. Τοποθετήθηκαν 3 ζευγάρια μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,1 μm , 0,2 μm και 3-5 nm όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 4.1:

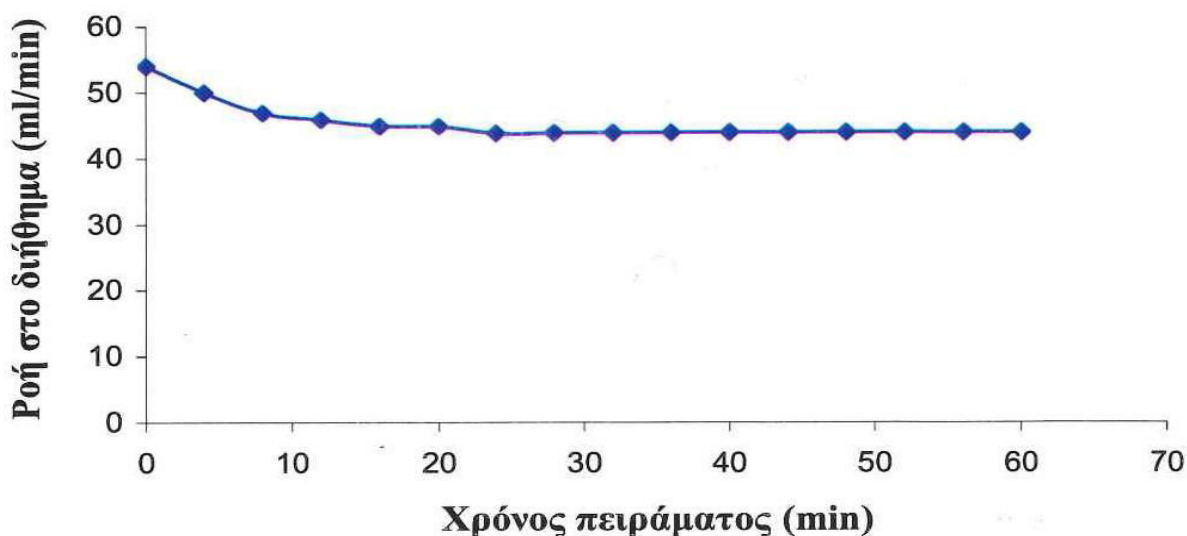


Σχήμα 4.1: Σχηματική παράσταση της διάταξης των μεμβρανών.

Οι μεμβράνες με διάμετρο πόρων 3-5 nm κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο διάλυμα - πήκτης (sol-gel) πάνω σε εμπορικά υποστηρίγματα με διάμετρο πόρων 100 nm (0,1 μm). Αρχικά πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα διαπέρασης νερού κατά το οποίο μετρήθηκαν οι ροές ανά λεπτό στο διήθημα της μεμβράνης διάλυμα - πήκτης, της μεμβράνης των 0,2 μm και της μεμβράνης των 0,1 μm . Τα αποτελέσματα ήταν 130 ml/min, 900 ml/min και 465 ml/min αντίστοιχα. Εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί ότι ο ρυθμός ροής πέφτει περίπου 3,5 φορές στη μεμβράνη διάλυμα - πήκτης σε σχέση με τη μεμβράνη των 0,1 μm .

4.4.1.1 Πειράματα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

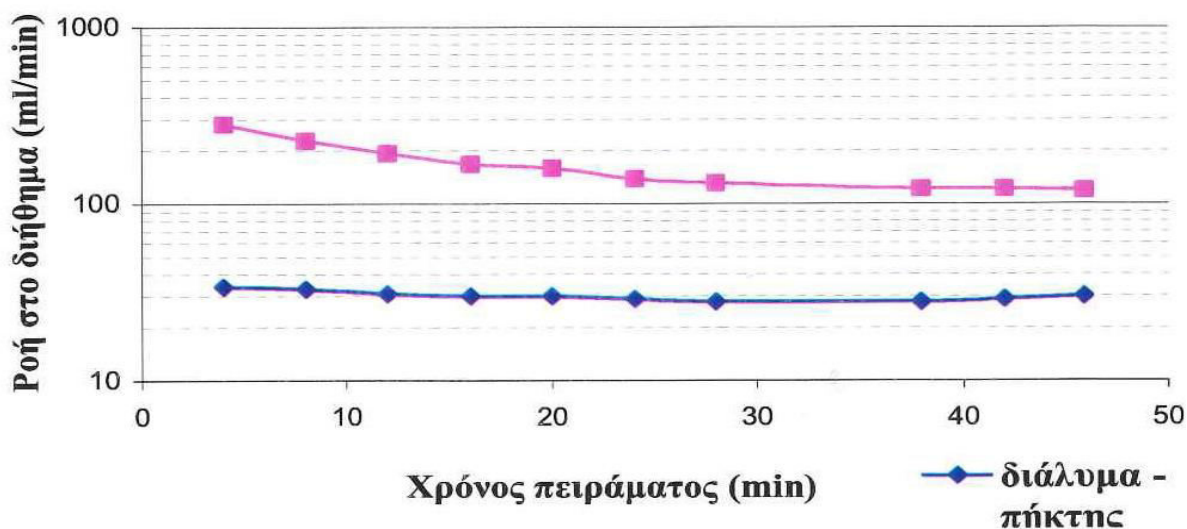
Στο πείραμα που ακολουθεί η τροφοδοσία είναι υδατικό αιώρημα 10 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Τα στερεά σωματίδια της σκόνης σιδήρου έχουν διάμετρο 20-30 nm. Η διεξαγωγή του πειράματος έγινε κάτω από ορισμένες συνθήκες. Η διαφορά πίεσης ρυθμίστηκε να είναι 3 bar. Δεν έγινε αντίστροφη ροή και το υπόλειμμα και το διήθημα των μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,1 και 0,2 μm ανακυκλώνονταν στην τροφοδοσία. Το τελευταίο επιλέχθηκε να γίνει γιατί μας ενδιέφερε να μελετήσουμε μόνο τη ροή του διηθήματος των μεμβρανών διάλυμα - πήκτης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.16.



Διάγραμμα 4.16: Ροή στο διήθημα των μεμβρανών διάλυμα - πήκτης σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος, όταν η τροφοδοσία είναι υδατικό αιώρημα 10 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη Fe_2O_3 . Δεν έγινε αντίστροφη ροή.

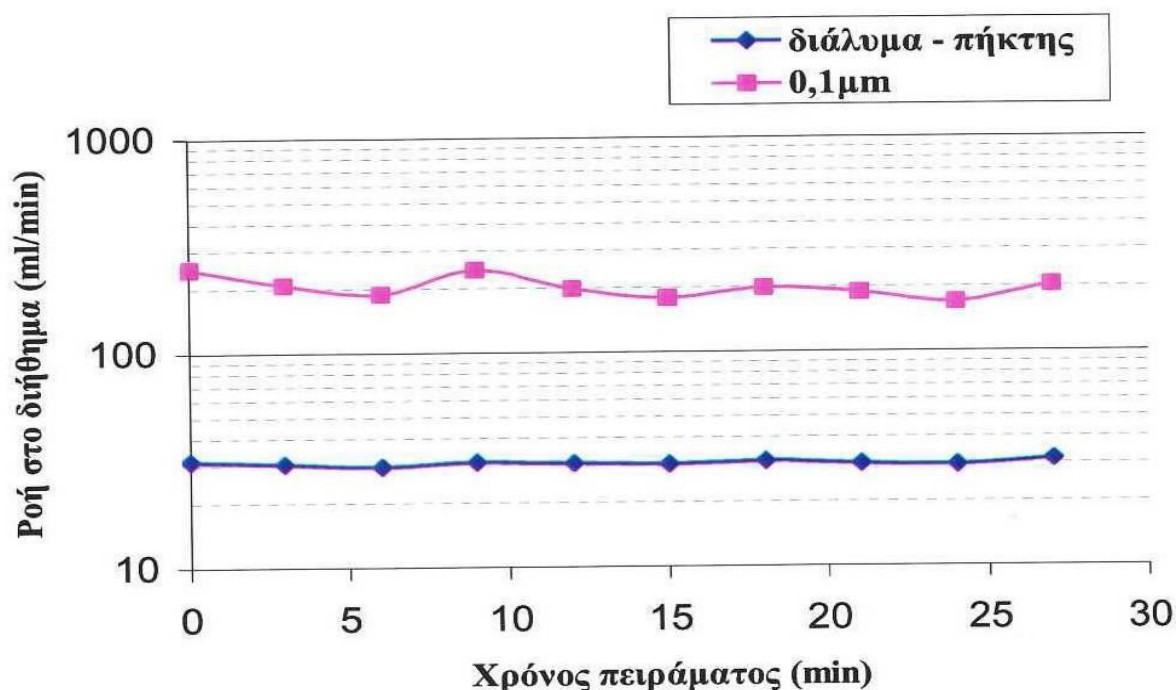
Παρατηρούμε ότι η ροή μειώνεται και σταθεροποιείται μετά από 20 min. Ανά δύο μετρήσεις συλλέχθηκαν δείγματα για μέτρηση θολερότητας η οποία βρέθηκε ίση με αυτή του απιονισμένου νερού.

Στη συνέχεια επαναλήφθηκε το προηγούμενο πείραμα με τη διαφορά ότι τώρα μετρήθηκε η ροή ανά λεπτό του διηθήματος των μεμβρανών διάλυμα - πήκτης και των μεμβρανών των 0,1 μm . Το υπόλειμμα και το διήθημα των μεμβρανών των 0,2 μm ανακυκλώνονταν στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.17:



Διάγραμμα 4.17: Ροή στο διήθημα των μεμβρανών διάλυμα - πήκτης και 0,1 μm σε συνάρτηση με το χρόνο, όταν η τροφοδοσία είναι υδατικό αιώρημα 10 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη Fe_2O_3 . Δεν έγινε αντίστροφη ροή.

Τέλος, επαναλήφθηκε το τελευταίο πείραμα, στις ίδιες συνθήκες, αλλά αυτήν τη φορά με αντίστροφη ροή κάθε 10 min και χρόνο πλήρωσης 10 sec. Κατά τη διάρκεια του χρόνου πλήρωσης ανοίγοντας την βάνα εξόδου (main return valve) τελείως, το ΔP_{in} έγινε 0 bar ενώ το ΔP_{out} έγινε 2 bar. Μετά το τέλος της αντίστροφης ροής επαναφέραμε στη συσκευή $\Delta P = 3$ bar. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.18:



Διάγραμμα 4.18: Ροή στο διήθημα της μεμβράνης των 0,1 μm και της διάλυμα - πήκτης σε συνάρτηση με το χρόνο, όταν η τροφοδοσία είναι υδατικό αιώρημα 10 lt (απιονισμένου νερού) συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε σκόνη Fe_2O_3 . Με αντίστροφη ροή κάθε 10 min και χρόνο πλήρωσης 10 sec.

Όπως φαίνεται η ροή στο διήθημα ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου και στα δύο ζευγάρια μεμβρανών και μετά από 10 min οπου γίνεται η πρώτη αντίστροφη ροή, επανέρχεται η ροή στην αρχική τιμή (31 ml/min και 250 ml/min). Μετά από κάθε αντίστροφη ροή, η ροή επανέρχεται κοντά στην αρχική τιμή.

Συμπεράσματα:

1. Σε όλα τα πειράματα η θολερότητα του διηθήματος και των τριών μεμβρανών (με διάμετρο πόρων 0,1 μm, 0,2 μm και 3-5 nm) είναι περίπου ίση με την θολερότητα του απιονισμένου νερού. Άρα η συγκέντρωση των σωματιδίων στο διήθημα είναι σχεδόν μηδενική.
2. Η σκόνη Fe_2O_3 μετά την ανάμειξή της με νερό δείχνει να συσσωματώνεται σε σωματίδια διαμέτρου πολύ μεγαλύτερα από 30-50 nm. Για να σπάσει ξανά σε σωματίδια διαμέτρου 30-50 nm χρειάζεται να τοποθετηθεί σε υπερήχους για χρόνο περισσότερο από 15 min.
3. Η τροφοδοσία αιωρήματος νανοσωματιδίων έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ροής του διηθήματος σε μικρούς χρόνους.
4. Με αντίστροφη ροή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έχουμε επαναφορά της ροής στην αρχική τιμή.

5. Με ανακύκλωση του υπολείμματος στο δοχείο τροφοδοσίας είναι δυνατή η ανάκτηση έως και 90% του νερού της τροφοδοσίας.
6. Δημιουργείται στρώμα (film) στερεών από σημαντική ποσότητα σκόνης στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης και αυτή δεν καθαρίζει πλήρως με διέλευση απιονισμένου νερού.

4.4.1.2 Πειράματα μέτρησης σκόνης σιδήρου που κατακρατήθηκε στη μεμβράνη διάλυμα - πήκτης

Μετά από τα τελευταία πειράματα της παραγράφου 4.4.1.1 η διάταξη λειτούργησε χωρίς μεμβράνες και με απιονισμένο νερό ως τροφοδοσία για να καθαρίσει από τα στερεά νανοσωματίδια Fe_2O_3 . Στη συνέχεια έγινε ανάλυση ICP στα δείγματα της τροφοδοσίας (απιονισμένο νερό) και του διηθήματος που συλλέχθηκαν, για ανίχνευση Fe και κατά συνέπεια για έλεγχο της καθαρότητας της διάταξης. Το διήθημα αποτελείται από τρεις εξόδους που κάθε μία αντιστοιχεί στους τρεις διαφορετικούς τύπους μεμβρανών (ανάλογα με τη διάμετρο των πόρων τους) που χρησιμοποιήσαμε. Η κόκκινη έξοδος αντιστοιχεί στην μεμβράνη των 0,1 μm , η μπλε σε αυτήν των 0,2 μm και η μαύρη στη μεμβράνη διάλυμα - πήκτης των 3 – 5 nm (Σχήμα 4.1). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.7:

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση Fe μετά από καθαρισμό της συσκευής (τροφοδοσία: απιονισμένο νερό, χωρίς μεμβράνες).

Δείγμα από:	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Τροφοδοσία	< 5ppb
Διήθημα μεμβρανών διαμέτρου πόρων 0,1 μm	0.019 ± 0.01
Διήθημα μεμβρανών διαμέτρου πόρων 0,2 μm	0.011 ± 0.01
Διήθημα μεμβρανών διαμέτρου πόρων 3-5 nm (διάλυμα - πήκτης)	0.0093 ± 0.001

Έπειτα, τοποθετήθηκαν στη διάταξη δύο καινούριες μεμβράνες διάλυμα - πήκτης και το πείραμα επαναλήφθηκε. Η ροή ανά λεπτό στο διήθημα των μεμβρανών διάλυμα - πήκτης μετρήθηκε 50 ml/min. Έγινε ανάλυση ICP για ανίχνευση Fe στα δείγματα τροφοδοσίας (απιονισμένο νερό) και διηθήματος από τις μεμβράνες sol-gel. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.8:

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση Fe (τροφοδοσία: απιονισμένο νερό, 2 μεμβράνες διάλυμα - πήκτης).

Δείγμα από:	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Τροφοδοσία	<0,001
Διήθημα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 3-5 nm (διάλυμα - πήκτης)	<0,001

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αιώρημα από σκόνη σιδήρου (διάμετρος σωματιδίων 10 nm) και απιονισμένο νερό το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν τροφοδοσία για τη διεξαγωγή του επόμενου πειράματος. Χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα ζευγάρι μεμβρανών και συγκεκριμένα μεμβράνες διάλυμα - πήκτης, δεν έγινε αντίστροφη ροή και ίσχυε πάλι $\Delta P = 3 \text{ bar}$. Μετά τη διεξαγωγή του πειράματος έγινε ανάλυση ICP όπως και προηγουμένως, της οποίας τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.9:

Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση Fe (τροφοδοσία: σκόνη σιδήρου και απιονισμένο νερό, 2 μεμβράνες διάλυμα - πήκτης).

Δείγμα από:	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Τροφοδοσία	$0,090 \pm 0,01$
Διήθημα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 3-5 nm (διάλυμα - πήκτης)	$0,039 \pm 0,005$

Από τα αποτελέσματα του ICP παρατηρείται ότι οι μεμβράνες κατακράτησαν ποσοστό 43% της σκόνης Fe_2O_3 που βρίσκονταν στην τροφοδοσία.

4.4.2 Απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από διάλυμά τους σε απιονισμένο νερό με χρήση νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4.4.2.1 Πείραμα με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,1% κ.β. σε $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και 1ppm As

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δύο μεμβράνες διάλυμα - πήκτης και η τροφοδοσία ήταν υδατικό αιώρημα αποτελούμενο από 5 lt απιονισμένου νερού και νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης 0,1% κ.β.. Το διάλυμα αναδεύτηκε για αρκετή ώρα για να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν καλύτερη ομογένεια του. Έπειτα προστέθηκαν 1ppm ιόντα αρσενικού και η συνολική τροφοδοσία αναδεύτηκε για 1 ώρα και 30 λεπτά πριν ξεκινήσει το πείραμα.

Η μεταβολή της πίεσης διαμέσου των μεμβρανών διατηρήθηκε και εδώ ίση με 3 bar, η θερμοκρασία της τροφοδοσίας ήταν περίπου 25°C , το pH της τροφοδοσίας ήταν 4 και οι ροές στο διήθημα και το υπόλειμμα ήταν αντίστοιχα 50 ml/min και 80 ml/min. Τέλος, δεν έγινε αντίστροφη ροή και ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία.

Για ανίχνευση ιόντων As και Fe συλλέχθηκαν δείγματα από το διήθημα (στα 105 και 115 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος) (θεωρούμε αρχή του πειράματος $t = 0$ όταν προσθέτουμε το αρσενικό στην τροφοδοσία). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ICP παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10:

Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση Fe και As (τροφοδοσία: σκόνη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1% κ.β. και 5 lt απιονισμένο νερό, 2 μεμβράνες διάλυμα - πήκτης).

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Τροφοδοσία (As και $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	1	500
Διήθημα από μεμβράνες διάλυμα - πήκτης (105 min)	0.040 ± 0.05	<0.001
Διήθημα από μεμβράνες διάλυμα - πήκτης (115 min)	0.050 ± 0.01	<0.001

Από τον Πίνακα 4.10, παρατηρούμε ότι μετά από 105 min διεξαγωγής του πειράματος η συνολική προσρόφηση ιόντων As σε σωματίδια Fe είναι 96%.

4.4.2.2 Πείραμα διήθησης με τροφοδοσία συγκέντρωσης 0,2% κ.β. σε $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και 1ppm As

Όμοια με προηγουμένως, η τροφοδοσία είναι ένα υδατικό αιώρημα αποτελούμενο από 5 lt απιονισμένου νερού, νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης 0,2% κ.β. τα οποία έχουν διάμετρο 20-30 nm και 1 ppm ιόντα As. Η ανάδευση του μίγματος της τροφοδοσίας γίνεται για 90 λεπτά και η διέλευσή του γίνεται μέσω δύο μεμβρανών διάλυμα - πήκτης. Στα 90 λεπτά συλλέχτηκε δείγμα το οποίο διηθήθηκε τρεις φορές με διηθητικό χαρτί και στη συνέχεια ακολούθησε ανάλυση ICP. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11:

Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP μετά από διήθηση υδατικού αιωρήματος αποτελούμενο από 5 lt απιονισμένου νερού, νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης 0,2% κ.β. και 1 ppm ιόντα As.

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Διήθημα τροφοδοσίας (90 min)	0.006 ± 0.0005 (ή 6ppb)	0.026 ± 0.001

Κατά τη διάρκεια διέλευσης του μίγματος από τη διάταξη (από μεμβράνες), συλλέχθηκαν δείγματα από τροφοδοσία και διήθημα στα 105 και 115 λεπτά. Τα δείγματα της διάταξης (τροφοδοσία και διήθημα) διηθήθηκαν 3 φορές με διηθητικό χαρτί και στη συνέχεια ακολούθησε ανάλυση ICP αυτών με σκοπό τη σύγκρισή τους με τα δείγματα της διάταξης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.12 και 4.13:

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP των δειγμάτων της διάταξης (τροφοδοσία και διήθηση), στα 105 min διεξαγωγής του πειράματος, με περαιτέρω διήθηση από διηθητικό χαρτί (3 φορές), όταν η αρχική τροφοδοσία έχει συγκέντρωση 0,2% κ.β. σε $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και 1ppm As.

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Διήθημα τροφοδοσίας (105 min)	0.022 ± 0.001	1.04 ± 0.1
Διήθημα πειράματος (105 min)	0.019 ± 0.001	0.003 ± 0.0005

Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP των δειγμάτων της διάταξης (τροφοδοσία και διήθηση), στα 115 min διεξαγωγής του πειράματος, με περαιτέρω διήθηση από διηθητικό χαρτί (3 φορές), όταν η αρχική τροφοδοσία έχει συγκέντρωση 0,2% κ.β. σε $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και 1ppm As.

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Διήθημα τροφοδοσίας (115 min)	$0,023 \pm 0,001$	$0,99 \pm 0,1$
Διήθημα πειράματος (115 min)	$0,022 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,0005$

Συμπεράσματα:

1. Παρατηρήσαμε ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος τα ιόντα αρσενικού που παραμένουν στο διάλυμα είτε με διήθηση της τροφοδοσίας είτε μετά από νανοδιήθηση με διάλυμα - πήκτης μεμβράνες στον ίδιο χρόνο (105 και 115 min) είναι περίπου τα ίδια (22 ppb).
2. Επίσης παρατηρούμε ότι τα ιόντα αρσενικού που είχαν δεσμευτεί (προσροφηθεί) από το $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ στα 90 λεπτά ανάδευσης είναι πολύ περισσότερα από τα ιόντα που προσροφούνται κατά τη διάρκεια του πειράματος.
3. Η διέλευση της τροφοδοσίας από το σύστημα μεμβράνες - αντλία αλλάζει την φύση της τροφοδοσίας και δεν ευνοείται η προσρόφηση των ιόντων αρσενικού στο $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
4. Για να επιτευχθεί η μείωση της συγκέντρωσης του αρσενικού κόντα στα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό πρέπει να μην αλλάζει φύση το διάλυμα της τροφοδοσίας κατά τη διάρκεια του πειράματος.

4.4.3 Απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από διάλυμά τους σε απιονισμένο νερό με χρήση κεραμικών μεμβρανών εμποτισμένων με μαγνησία

4.4.3.1 Πείραμα με συγκέντρωση αρσενικού στην τροφοδοσία 1 ppm

Για το πείραμα αυτό, πραγματοποιήθηκε τροφοδοσία αποτελούμενη από 10 lt απιονισμένο νερό και 1 ppm ιόντα As. Το διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου 1 ώρα και ακολούθησε η διέλευσή του μέσα από δύο μεμβράνες διάλυμα - πήκτης εμποτισμένες με μαγνησία. Κατά τη διάρκεια του πειράματος συλλέχθηκαν δείγματα από το διήθημα για ICP ανάλυση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.14:

Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP από δείγματα που συλλέχθηκαν στα 30 min και στα 60 min διεξαγωγής του πειράματος. (τροφοδοσία: 10 lt απιονισμένου νερού και 1 ppm ιόντα As, μεμβράνες: δύο διάλυμα - πήκτης εμποτισμένες με μαγνησία).

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)
Τροφοδοσία	1.175 ± 0.1
Διήθημα από μεμβράνες εμποτισμένες με Mg (30 min)	0.027 ± 0.001
Διήθημα από μεμβράνες εμποτισμένες με Mg (60 min)	0.028 ± 0.001
Υπόλειμμα	0.948 ± 0.1

Παρατηρούμε ότι το διήθημα είναι κατά 97% απαλλαγμένο από τα ιόντα αρσενικού που βρίσκονταν στην αρχική τροφοδοσία. Αυτό συμβαίνει λόγω της προσρόφησής τους στο οξείδιο του μαγνησίου που βρίσκεται μέσα στη μεμβράνη. Επίσης, το διήθημα έχει συγκέντρωση ιόντων αρσενικού 27-28 ppb, ποσοστό πολύ κοντά στο επιτρεπτό όριο του αρσενικού στο πόσιμο νερό που είναι 10 ppb.

4.4.3.2 Πείραμα με συγκέντρωση αρσενικού στην τροφοδοσία 0,5 ppm

Στο σημείο αυτό επαναλήφθηκε το προηγούμενο πείραμα με μόνη διαφορά ότι η τροφοδοσία περιέχει τώρα 0,5 ppm ιόντα As. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.15:

Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP από δείγματα που συλλέχθηκαν στα 30 min και στα 60 min διεξαγωγής του πειράματος, (τροφοδοσία: 10 lt απιονισμένου νερού και 0,5 ppm ιόντα As, μεμβράνες: δύο διάλυμα - πήκτης εμποτισμένες με μαγνησία).

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)
Τροφοδοσία	0,638 ± 0,05
Διήθημα από μεμβράνες εμποτισμένες με Mg (30 min)	0,358 ± 0,04
Διήθημα από μεμβράνες εμποτισμένες με Mg (60 min)	0,375 ± 0,01
Υπόλειμμα	0,556 ± 0,04

Παρατηρούμε ότι το διήθημα είναι κατά 41% απαλλαγμένο από τα ιόντα αρσενικού που βρίσκονταν στην αρχική τροφοδοσία.

4.4.3.3 Επαναληπτικό πείραμα με συγκέντρωση αρσενικού στην τροφοδοσία 1 ppm

Πριν από τη διεξαγωγή αυτού του πειράματος, οι μεμβράνες που είχαν χρησιμοποιηθεί στα πειράματα των παραγράφων 4.4.3.1 και 4.4.3.2 (δύο μεμβράνες διάλυμα - πήκτης εμποτισμένες με μαγνησία), θερμάνθηκαν στους 300°C (με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 1°C /min) για μία ώρα. Αυτό έγινε για να διαπιστωθεί αν είναι δυνατή η αναγέννηση τους.

Στη συνέχεια δημιουργήθηκε τροφοδοσία αποτελούμενη από 10 lt απιονισμένου νερού και 1 ppm ιόντα As. Το διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου 1 ώρα και ακολούθησε η διέλευση του μέσα από τις δύο μεμβράνες. Κατά τη διάρκεια του πειράματος συλλέχθηκαν δείγματα από το διήθημα για ICP ανάλυση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.16:

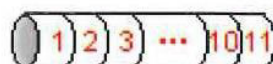
Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP από δείγματα που συλλέχθηκαν στα 30 min και στα 60 min διεξαγωγής του πειράματος, (τροφοδοσία: 10 lt απιονισμένου νερού και 1 ppm ιόντα As, μεμβράνες: δύο διάλυμα - πήκτης εμποτισμένες με μαγνησία, μετά από θέρμανσή τους στους 300°C).

Δείγμα από:	Συγκέντρωση As (ppm)
Τροφοδοσία	1,016 ± 0,1
Διήθημα από μεμβράνες εμποτισμένες με Mg (30 min)	0,464 ± 0,01
Διήθημα από μεμβράνες εμποτισμένες με Mg (60 min)	0,527 ± 0,01
Υπόλειμμα	0,972 ± 0,1

Παρατηρούμε ότι το διήθημα είναι κατά 54% απαλλαγμένο από τα ιόντα αρσενικού που βρίσκονταν στην αρχική τροφοδοσία σε αντίθεση με το πείραμα της παραγράφου 4.4.3.1 (97%). Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε πως δε γίνεται περαιτέρω προσρόφηση, επομένως η αναγέννηση των μεμβρανών δεν είναι δυνατή.

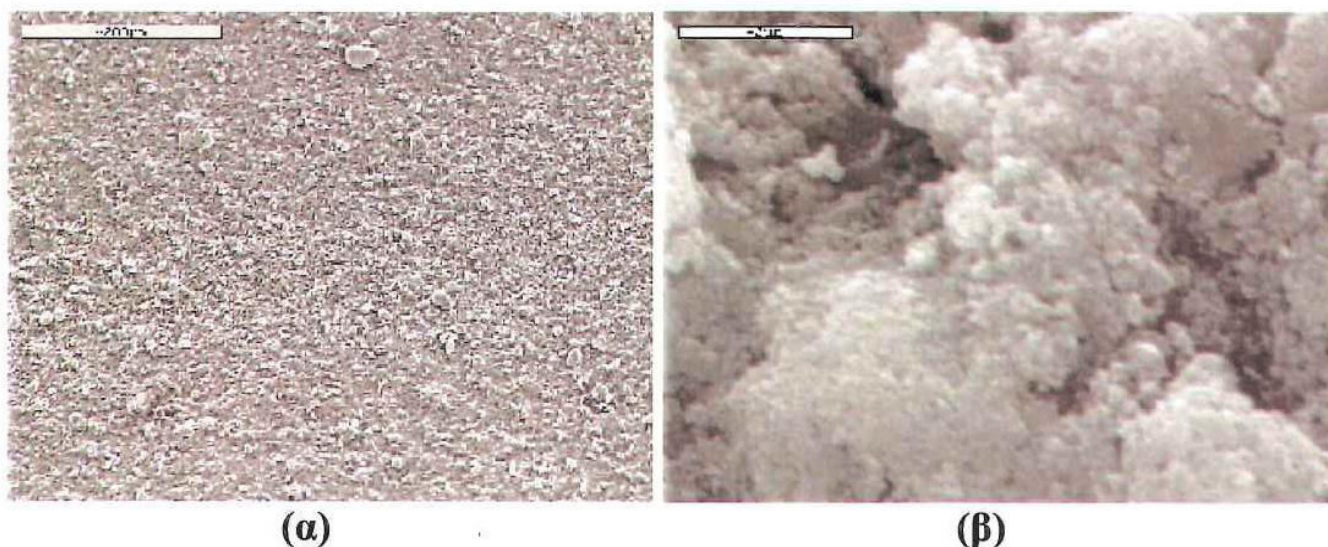
4.5 Μελέτη μεμβράνης διάλυμα – πήκτης (sol – gel) μετά από χρήση της σε πειράματα διαχωρισμού στερεών νανοσωματιδίων Fe_2O_3

Μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων διαχωρισμού στερεών νανοσωματιδίων σκόνης $\gamma - Fe_2O_3$ από αιώρημά τους σε νερό (παράγραφος 4.4), έγινε μελέτη μιας κεραμικής μεμβράνης διάλυμα - πήκτης (διαμέτρου πόρων 3-5 nm) κυλινδρικής γεωμετρίας και με μήκος 340 mm, που χρησιμοποιήθηκε σε αυτά. Κόψαμε τη μεμβράνη σε 11 κομμάτια των 30 mm όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2:



Σχήμα 4.2: Σχηματική παράσταση διαίρεσης μιας μεμβράνης διάλυμα - πήκτης σε 11 τμήματα.

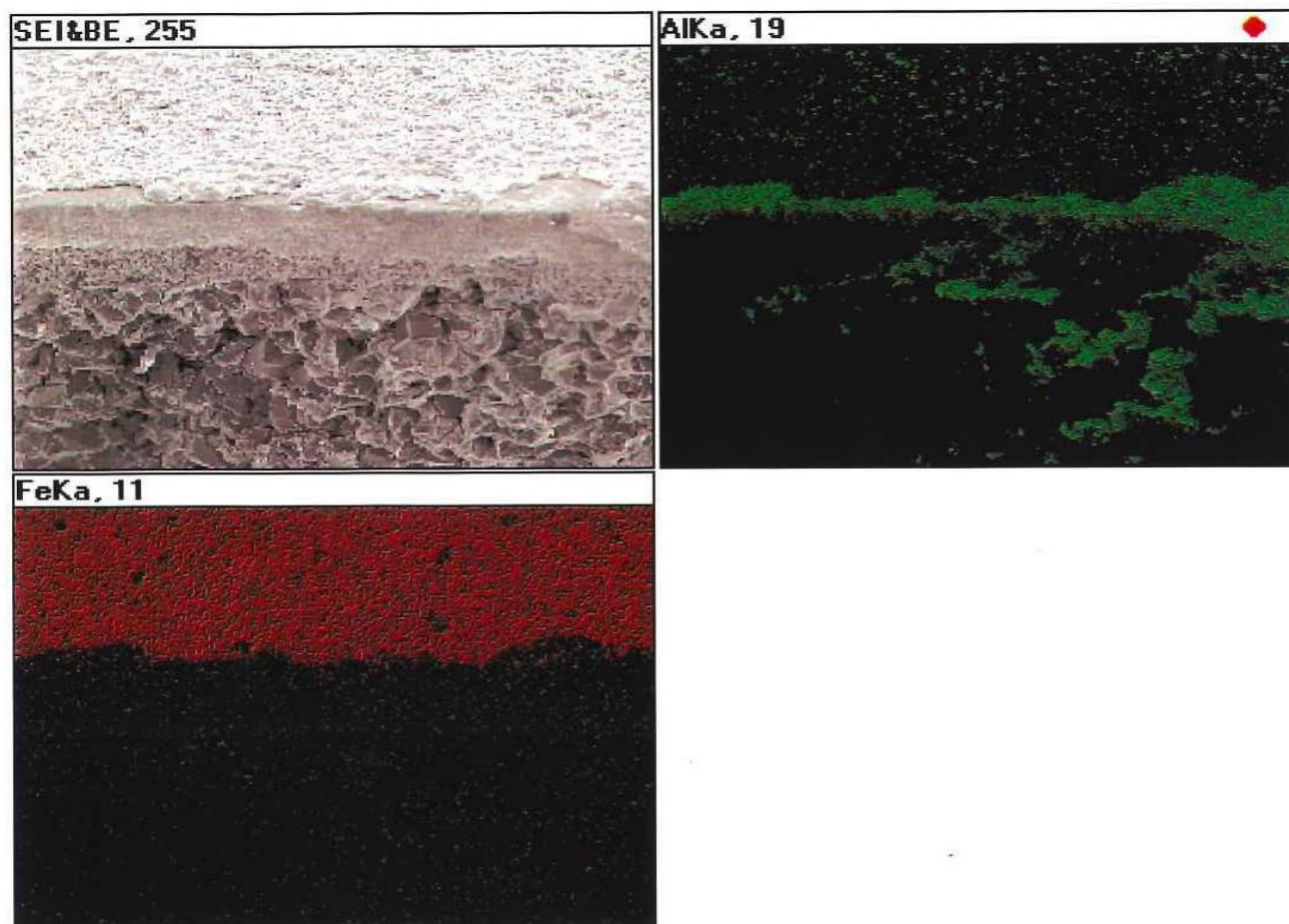
Στη συνέχεια επιλέξαμε να ψήσουμε το δεύτερο κομμάτι της μεμβράνης με ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας στους $600^{\circ}C$ για τρεις ώρες. Μετά την απομάκρυνσή του από το φούρνο, πάρθηκαν φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM οι οποίες και παρατίθενται στη συνέχεια.



Σχήμα 4.3: Φωτογραφίες από SEM (α) Εσωτερική επιφάνεια μεμβράνης η οποία αποτελείται από 98% σίδηρο και 2% αλούμινα, και (β) μεγένθυση της φωτογραφίας (α), στην οποία φαίνονται οι κόκκοι της σκόνης σιδήρου.



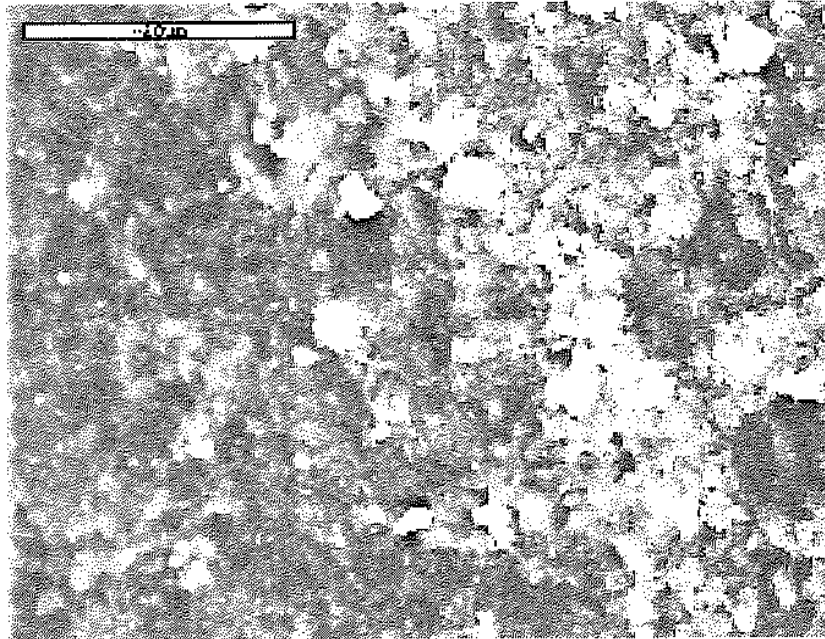
Σχήμα 4.4: Φωτογραφίες από SEM (α) Τομή μιας μεμβράνης διάλυμα – πήκτης η οποία αποτελείται από 98% σίδηρο και 2% αλούμινα και (β) μεγένθυση της φωτογραφίας (α) στην οποία φαίνεται το πάχος του στρώματος σιδήρου που έχει εναποτεθεί στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης (δεξιά της φωτογραφίας).



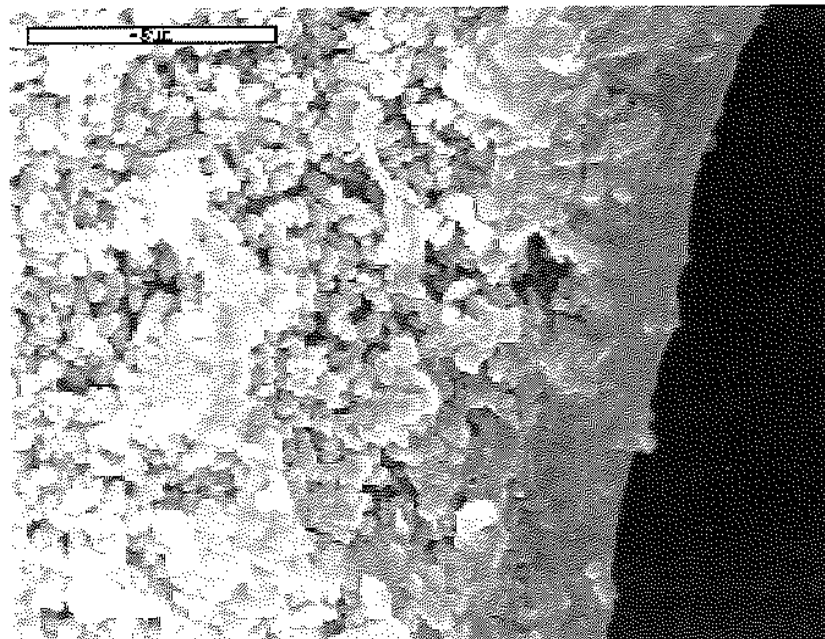
Σχήμα 4.5: Φωτογραφίες από SEM. Χαρτογράφηση τομής παρόμοιας με αυτής του Σχήματος 4.4. Με το πράσινο χρώμα φαίνεται η αλούμινα από την οποία αποτελείται η μεμβράνη, ενώ με το κόκκινο φαίνεται η σκόνη σιδήρου που έχει εναποτεθεί στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης.

Από την τελευταία φωτογραφία του Σχήματος 4.5 επιβεβαιώνεται ότι ο σίδηρος δεν έχει εισχωρήσει στους πόρους της μεμβράνης. Γεγονός που διαπιστώθηκε και από την καθαρότητα του διηθήματος στα αντίστοιχα πειράματα.

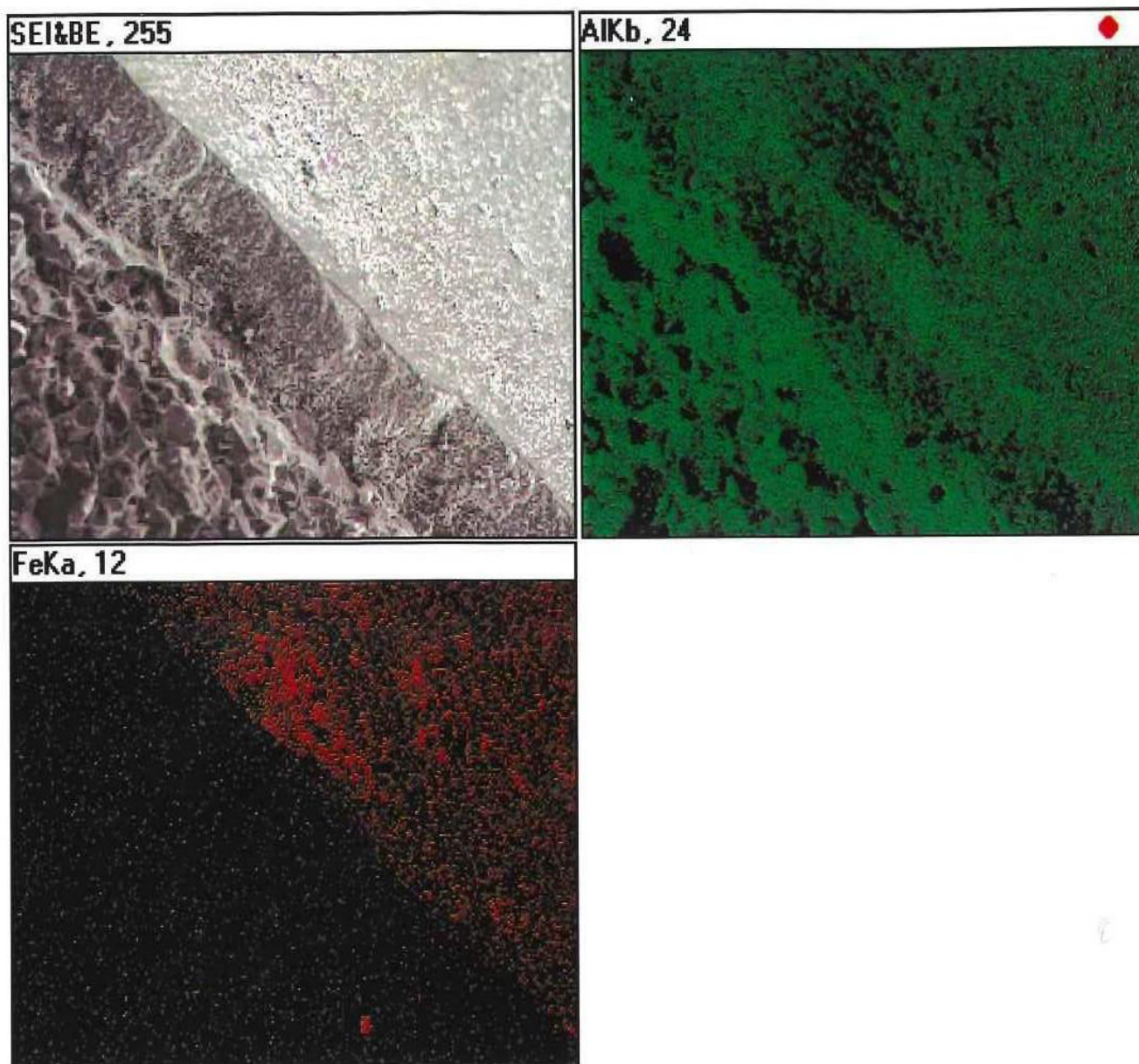
Έπειτα, επιλέχθηκε το πέμπτο κομμάτι της μεμβράνης για να θερμανθεί σε φούρνο με ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας στους 600°C για τρεις ώρες. Στη συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες αυτού του τμήματος της μεμβράνης από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM.



Σχήμα 4.6: Φωτογραφία από SEM. Εσωτερική επιφάνεια μεμβράνης στην οποία φαίνονται οι κόκκοι σιδήρου (14%), (άσπρη περιοχή), (μεγέθυνση 1.900 φορές).



Σχήμα 4.7: Φωτογραφία από SEM. Τομή μεμβράνης στην οποία διακρίνονται οι πόροι της μεμβράνης των διαφορετικών διαμέτρων (μεγέθυνση 7.000 φορές).



Σχήμα 4.8: Φωτογραφίες από SEM. Χαρτογράφηση τομής της μεμβράνης. Με το πράσινο χρώμα φαίνεται η αλούμινα από την οποία αποτελείται η μεμβράνη, ενώ με το κόκκινο φαίνεται η σκόνη σιδήρου που έχει εναποτεθεί στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης.

Παρατηρούμε ότι το κομμάτι 1 και το κομμάτι 8 που βρίσκονται στην είσοδο και στην έξοδο της μεμβράνης κατακρατούν στην εσωτερική τους επιφάνεια ένα μεγάλο ποσοστό σκόνης σιδήρου, σε αντίθεση με τα εσωτερικά κομμάτια της μεμβράνης (π.χ. κομμάτι 5). Τα συγκεκριμένα πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη αυτή, έγιναν χωρίς αντίστροφη ροή. Αυτό σημαίνει ότι δεν σχετίζεται η καθαρότητα της επιφάνειας των εσωτερικών τμημάτων της μεμβράνης με την αντίστροφη ροή.

Εφαρμογές της Τεχνολογίας Κεραμικών
Μεμβρανών - Συμπεράσματα

Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό που είναι και το τελευταίο αυτής της εργασίας, παρατίθενται παραδείγματα εφαρμογών της τεχνολογίας μεμβρανών σε βιομηχανικό επίπεδο και τέλος αναφέρονται τα σχετικά συμπεράσματα που προέκυψαν μετά το πέρας της διπλωματικής εργασίας.

5.1 Εφαρμογές μικροδιήθησης μετωπικής ροής

Από τις μελετούμενες περιπτώσεις της παρούσας εργασίας, η μικροδιήθηση ή υπερδιήθηση εφαρμόζονται περισσότερο. Η μικροδιήθηση μετωπικής ροής χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες βιομηχανίες. Παρακάτω αναφέρεται ο σκοπός αυτής της τεχνικής διαχωρισμού σωματιδίων, σταγονιδίων και μακρομοριακών συστατικών [35]:

- Διαύγαση χυμών φρούτων, κρασιού, μηλίτη και ξυδιού.
- Διαχωρισμό του λίπους και απομάκρυνση βακτηρίων από το γάλα.
- Απομάκρυνση της μαγιάς της μπύρας.
- Διαύγαση του υδατώδους υγρού που απομένει μετά την απομάκρυνση των στερεών από το ξινόγαλα, πριν από τα άλλα στάδια διήθησης με μεμβράνες όπως υπερδιήθηση ή ηλεκτοδιάλυση.
- Καθαρισμό του πόσιμου νερού χωρίς χημικά.
- Διήθηση ζωμών.
- Καθαρισμό διαλυμάτων στην τροφή και στις βιομηχανίες μετάλλων.
- Καθαρισμό των υγρών αποβλήτων.

Στις επόμενες παραγράφους αναφέρονται πιο λεπτομερώς κάποιες από τις διαδικασίες υπερδιήθησης στις βιομηχανίες τροφίμων, στα απόβλητα και στις φαρμακευτικές και βιολογικές βιομηχανίες.

5.2 Εφαρμογές υπερδιήθησης στη βιομηχανία τροφίμων

5.2.1 Γαλακτοκομικές εφαρμογές

Στον παραδοσιακό τρόπο παραγωγής τυριού, το γάλα πρώτα εμβολιάζεται με καλλιέργεια μικροοργανισμών για το πήξιμό του και κατόπιν στραγγίζεται. Ο ορός που λαμβάνεται περιέχει περίπου 25% των πρωτεϊνών και περίπου το 10% των λιπαρών. Ενώ με την υπερδιήθηση, το γάλα πρώτα συμπυκνώνεται (απομάκρυνση ορού) και κατόπιν προστίθεται η πυτιά. Έτσι έχουμε 100% εκμετάλλευση των λιπαρών και 95% των πρωτεϊνών. Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί για τους περισσότερους τύπους τυριών όπως στην παραγωγή λευκού τυριού άλμης με τρύπες στη δομή του ή όχι, καθώς και στην παραγωγή άλλων τύπων τυριών όπως (Quark, Cream cheese, Blue cheese κτλ.).

Κάποια από τα πλεονεκτήματα στην παραγωγή τυριών με υπερδιήθηση είναι:

- Μείωση του απαιτούμενου γάλακτος (11 -126%).
- Μείωσης της απαιτούμενης πυτιάς (μέχρι 50%).
- Μείωση αναλίσκόμενης ποσότητας λιπαρών.
- Μείωση εργατικού κόστους.
- Συνεχής μέθοδος παραγωγής.

- Υψηλός βαθμός αυτοματοποίησης.
- Υψηλά επίπεδα υγιεινής κατά την επεξεργασία του γάλακτος.
- Καμία σχεδόν απώλεια πρωτεΐνης.

Από τις συνολικές ετήσιες ποσότητες τυριών που παράγονται σήμερα, το 3% παράγεται με τη μέθοδο της υπερδιήθησης (400000 τόνοι).

5.2.2 Εφαρμογή στη διαύγαση χυμών φρούτων

Η υπερδιήθηση ως εναλλακτική μέθοδος στη διαύγαση χυμών έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Μειώνει το χρόνο επεξεργασίας (απαιτούνται 2 – 4 ώρες).
- Αυξάνει την απόδοση παραγωγής του χυμού, λόγω περιορισμού των απωλειών.
- Εξαλείφει τη χρήση πίεσης και οξέων.
- Εξαλείφει τη χρήση ζελατίνης και άλλων παραγόντων.
- Βελτιώνει την ποιότητα του προϊόντος μέσω της μετακίνησης των ευπαθών συστατικών.
- Μειώνει τη χρήση των ενζύμων κατά 50 – 70%, ανάλογα με το χυμό.

Η υπερδιήθηση έχει χρησιμοποιηθεί για διαύγαση χυμού μήλου. Όπου καλά αποτελέσματα έδωσαν μεμβράνες από πολυφουλφόνες σε μία πίεση λειτουργίας σε μία πίεση λειτουργίας 145 KPa. Ενώ ο χυμός αχλαδιού μπορεί να διαυγασθεί μέσω υπερδιήθησης με μεμβράνη λεπτών ινών, σε πίεση 157 KPa και θερμοκρασία 50°C.

Στη βιομηχανία σακχάρως γίνεται διαύγαση αραιών σακχαροδιαλυμάτων με υπερδιήθηση.

5.3 Εφαρμογές υπερδιήθησης στα απόβλητα

5.3.1 Επεξεργασία αποβλήτων σταθμών συλλογής γάλακτος

Αξίζει να αναφέρουμε το συνδυασμό διεργασιών με μεμβράνες, όπως η πολιτική μονάδα για ανακύκλωση νερού από τα απόβλητα σταθμών συλλογής γάλακτος της εταιρείας ΔΕΛΤΑ (Σχήμα 5.2). Όπου έχουμε σειριακό συνδυασμό των ακόλουθων μονάδων επεξεργασίας:

- Αμμόφιλτρο
- Υπερδιήθηση
- Αντίστροφη όσμωση

Το συγκεκριμένο έργο τριτογενούς επεξεργασίας αποβλήτων δίνει καλή ποιότητα παραγόμενου νερού σε συνδυασμό με την οικονομική βιωσιμότητα της επένδυσης.

5.3.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων τυροκομείου

Η σύσταση του ορού του γάλακτος είναι:

- Νερό: 94 – 96%
- Λακτόζη: 4 – 4,5%
- Πρωτεΐνες γάλακτος: 0,8 – 1%

- Άλατα: 0,05 – 0,08%
- Μικροοργανισμοί: 0%

Επιπλέον υπάρχουν ευδιάλυτα μικρά σωματίδια λίπους και καζεΐνης ανάλογα με την προέλευση του γάλακτος και τα μηχανήματα που το επεξεργάζονται. Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων από την τυροκόμιση, μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Βιολογικός απαιτούμενο οξυγόνο (BOD): 16000 – 20000 mg/l
- Χημικός απαιτούμενο οξυγόνο (COD): 38000 – 42000 mg/l
- pH: 4,5 – 6

Η σταδιακή μετάβαση της λακτόζης σε λακτικό οξύ οδηγεί σε συνεχόμενη αύξηση της οξύτητας (χαμηλό pH).

Οπότε η επεξεργασία των αποβλήτων γίνεται με φίλτρανση σε τρία στάδια:

- Κανονική φίλτρανση για την αφαίρεση μικροσκοπικών σωματιδίων.
- Υπερδιήθηση για την αφαίρεση πρωτεϊνών και βακτηρίων.
- Νανοδιήθηση για την αφαίρεση λακτόζης και ευδιάλυτων αλάτων.

Ο ορός γάλακτος αποθηκεύεται στη δεξαμενή τυρογάλατος και μετά τροφοδοτεί τη μονάδα επεξεργασίας (Σχήμα 5.5). Η μονάδα διαχωρισμού των πρωτεϊνών περιέχει ένα σύστημα κεραμικών μεμβρανών υπερδιήθησης με αυλούς με μέγιστο μέγεθος πόρων 50 nm. Από τους πόρους αυτούς διέρχεται το νερό, η γαλακτόζη και τα ανόργανα άλατα, ενώ συγκρατούνται οι πρωτεΐνες και το λίπος κατά 98%. Τα οποία συμπυκνώνονται και εξέρχονται και από τους δύο κλάδους ως συμπυκνωμένο διάλυμα γαλακτοπρωτεΐνης περιεκτικότητας 20%. Το διήθημα αποθηκεύεται σε δεξαμενή αποθήκευσης γαλακτόζης, η οποία αποτελείται από δύο ισοδύναμους κλάδους. Αυτή η μονάδα περιέχει μεμβράνες νανοδιήθησης τύπου αυλών από ειδικό αδρανές πολυμερές υλικό. Στις μεμβράνες νανοδιήθησης κατακρατείται η γαλακτόζη ενώ περνά το νερό και τα ανόργανα άλατα. Οπότε παράγεται συμπυκνωμένο διάλυμα γαλακτόζης 20 -25%.

Έτσι, από αυτήν τη μονάδα για 40 m³/ ημέρα θα αποβάλλονται 29,5 m³ στο περιβάλλον σαν υγρό απόβλητο με BOD < 20 (σύμφωνα με τη νομοθεσία) και θα διαχωρίζονται τα θρεπτικά συστατικά του τυρόγαλου σε 4 m³ συμπυκνωμένου διαλύματος περιεκτικότητας 20% σε ανακυκλώσιμες γαλακτοπρωτεΐνες και σε 6,5 m³ συμπυκνωμένης γαλακτόζης.

5.3.3 Επεξεργασία αστικών λυμάτων

Σε αυτήν την περίπτωση η υπερδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προκατεργασία πριν την αντίστροφη όσμωση σε βιολογικό καθαρισμό αστικών λυμάτων, διότι αλλιώς έχουμε υποβάθμιση των ιδιοτήτων της μεμβράνης αντίστροφης όσμωσης (Σχήμα 5.3).

5.3.4 Επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων

Ο κασίγαρος (λυοζούμια) περιέχει εκτός από το υψηλό του οργανικό και τοξικό φορτίο και πολλές ωφέλιμες ουσίες που μπορούν να ανακτηθούν με τη μέθοδο της υπερδιήθησης. Ειδικές κεραμικές μεμβράνες υπερδιήθησης σε συνδυασμό με έναν

απολασπώτη και έναν ελαιοδιαχωριστήρα δίνουν ανάκτηση λαδιού που κυμαίνεται από 17% έως 54% της αρχικής συγκέντρωσης του λαδιού.

5.3.5 Επεξεργασία αποβλήτων σφαγείων και αλιευμάτων

Στα απόβλητα σφαγείων έχει δοκιμαστεί συνδυασμός αντίστροφης όσμωσης και υπερδιήθησης. Με αντίστροφη όσμωση μπορεί να ανακτηθεί το 10% του νερού και να ξαναχρησιμοποιηθεί. Ενώ με υπερδιήθηση μπορούμε να διαχωρίσουμε τις πρωτεΐνες (60 – 80% των αποβλήτων μετά την αντίστροφη όσμωση με BOD = 50000 mg/lit) και να τις χρησιμοποιούμε ως χοιροτροφή. Το πέρασμα (διήθημα) περιέχει μόνο το 5% του αρχικού BOD, ενώ το ινώδες μέρος των πρωτεϊνών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Επίσης, τα απόβλητα επεξεργασίας των ψαριών περιέχουν θρεπτικά συστατικά που μπορούν να αξιοποιηθούν. Για την ανάκτηση της άλμης που χρησιμοποιείται για τη συντήρηση των ψαριών και για το διαχωρισμό διαφόρων συστατικών που μεταφέρονται από τα ψάρια στην άλμη κατά τη διάρκεια της ψύξης, όπως πρωτεΐνες και αμινοξέα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεμβράνες υπερδιήθησης.

5.3.6 Επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν αμυλούχες ενώσεις

Το στερεό υπόλοιπο των αποβλήτων κυλινδρόμυλων και βιομηχανιών επεξεργασίας πατατών, μπορεί να μειωθεί στο 0,2% από ένα 2% αρχικό με υπερδιήθηση. Έτσι ώστε να μειωθεί το κόστος των επόμενων σταδίων επεξεργασίας, ενώ το μέρος που συγκρατείται από τη μεμβράνη υπερδιήθησης περιέχει πρωτεϊνικές και αμυλούχες ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα των συγκεκριμένων ουσιών στη βιομηχανία τροφίμων.

5.3.7 Επεξεργασία αποβλήτων ηλεκτροφορητικής βαφής

Η ηλεκτροφορητική βαφή είναι ένα υδατικό διάλυμα ρητίνης, διαλυμένο σε ιονική μορφή από μία αμίνη ή άλλο αλκαλικό υλικό όπως είναι το υδροξείδιο του καλίου, με πρόσθετα βαφικής ύλης και οργανικού διαλύτη και χρησιμοποιείται κάτω από συνθήκες ηλεκτροφόρησης για τη βαφή αυτοκινήτων. Η υπερδιήθηση χρησιμοποιείται για τη συμπύκνωση του αραιού διαλύματος βαφής που προέρχεται από την έκλυση των μετάλλων που βάφονται και την επαναχρησιμοποίησή του (Σχήμα 5.4).

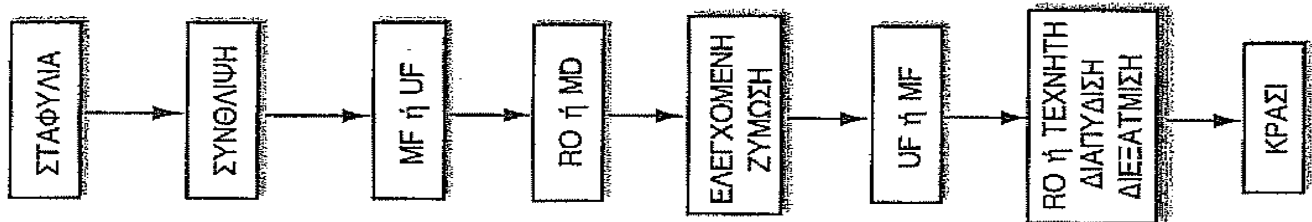
5.4 Φαρμακευτικές και βιολογικές εφαρμογές

Η ευαισθησία των βιολογικών και φαρμακευτικών υλικών σε θερμικό και χημικό περιβάλλον περιορίζει τις τεχνικές διαχωρισμού τους. Για αυτό η υπερδιήθηση έχει πολυάριθμες εφαρμογές σε αυτόν τον τομέα. Υπάρχουν πολλά χαρακτηριστικά της υπερδιήθησης που κάνουν τη μέθοδο ιδανική για συμπύκνωση και καθαρισμό των ευμετάβλητων βιολογικών υλικών:

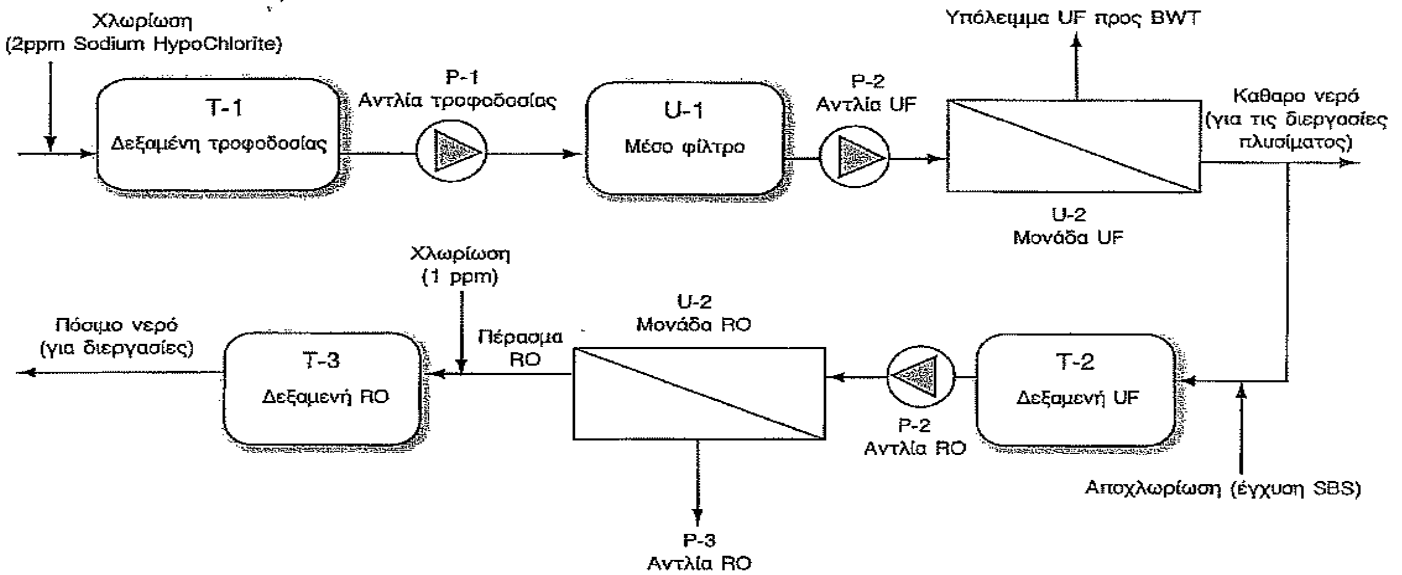
- Μέθοδος χαμηλών θερμοκρασιών όταν είναι επιθυμητό, ώστε να μην έχουμε απώλεια της ενεργότητας.
- Δεν απαιτείται αλλαγή φάσης.
- Επεξεργασία χαμηλής υδροστατικής πίεσης.

- Ήπια και μη καταστρεπτική.
- Δεν απαιτεί χημικά αντιδραστήρια.
- Έχουμε ταυτόχρονη συμπύκνωση και καθαρισμό όταν αυτό είναι επιθυμητό.
- Έχουμε διατήρηση του pH και αποφεύγουμε την απενεργοποίηση των ενζύμων.
- Είναι οικονομική μέθοδος.

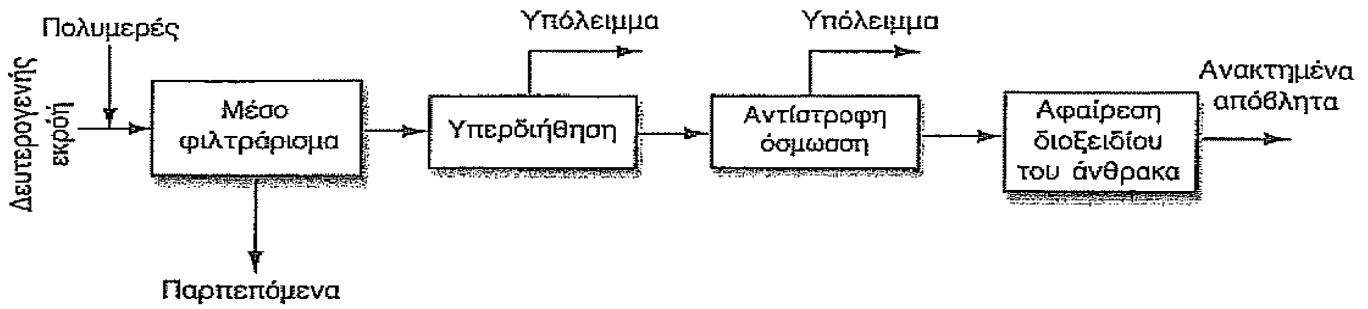
Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα ροής που απεικονίζουν σχηματικά κάποιες από τις παραπάνω εφαρμογές [18].



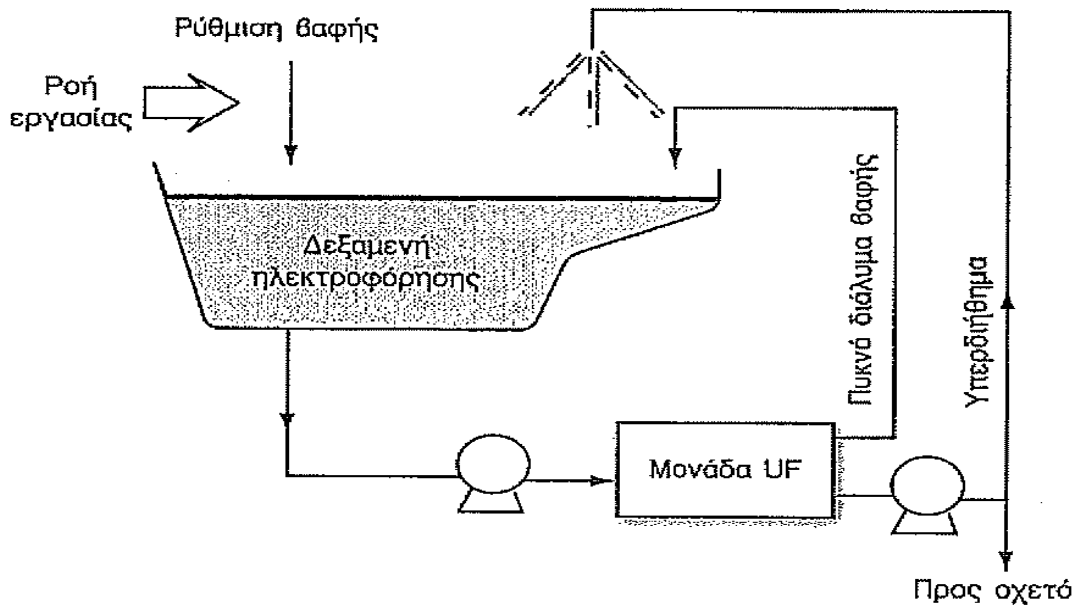
Σχήμα 5.1: Ένας πιθανός κύκλος παραγωγής κρασιού και χυμών με τη χρήση μεμβρανών.



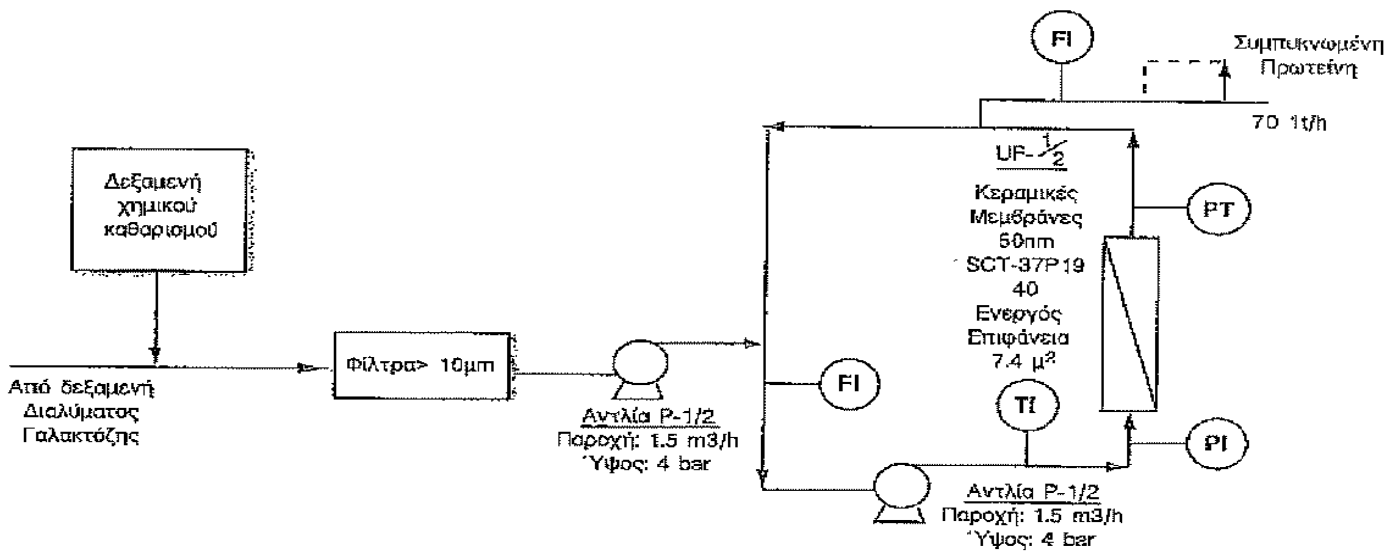
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ροής μονάδας καθαρισμού υγρών αποβλήτων σταθμών συλλογής γάλακτος της ΔΕΛΤΑ.



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα ροής για την υπερδιήθηση και την αντίστροφη όσμωση που χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση αστικών αποβλήτων.



Σχήμα 5.4: Εφαρμογή υπερδιήθησης σε απόβλητα ηλεκτροφορητικής βαφής.



Σχήμα 5.5: Μονάδες υπερδιήθησης για επεξεργασία υγρών αποβλήτων τυροκομείου.

5.5 Εφαρμογές διεργασιών μεμβρανών υπερδιήθησης στα περιβαλλοντικά προβλήματα

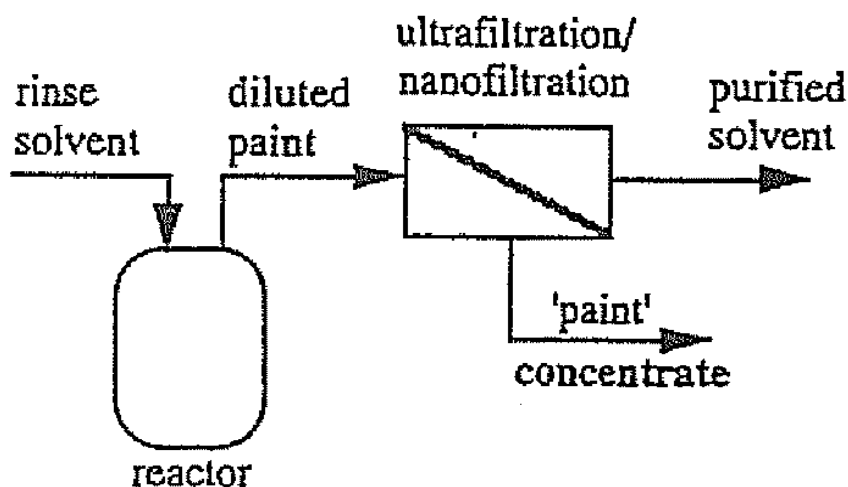
Η χρήση της τεχνολογίας μεμβρανών στα περιβαλλοντικά προβλήματα είτε ως τεχνολογία καθαρισμού είτε ως καθαρή τεχνολογία είναι ακόμα σε εμβρυακό στάδιο. Οι μέθοδοι της μικροδιήθησης, υπερδιήθησης και νανοδιήθησης (που έχουν ως δρώσα δύναμη τη διαφορά πίεσης) μπορεί να χρησιμοποιηθούν για τη συγκέντρωση των ρύπων σε ένα σημαντικό βαθμό ή για την παραγωγή απιονισμένου νερού. Σε πολλές περιπτώσεις προτιμάται η χρήση συνδυασμού τεχνικών διαχωρισμού. Αυτές οι υβριδικές διεργασίες συχνά προσφέρουν χαμηλά κόστη παραγωγής, μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και μείωση των υγρών αποβλήτων [36].

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά των διεργασιών με μεμβράνες.

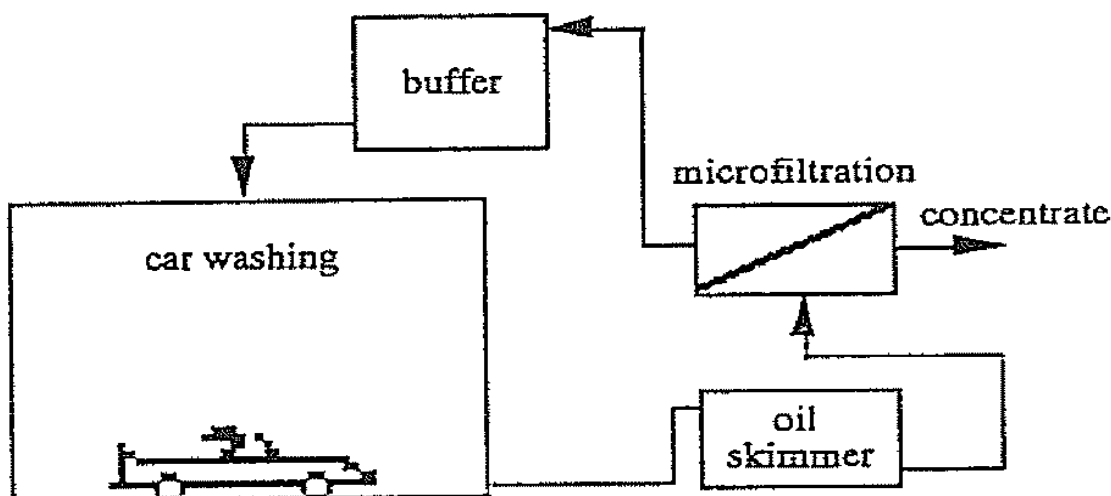
membrane process	feed	permeate	driving force	application in environment
microfiltration	liquid	liquid	pressure (0,5-5 bar)	oil/water emulsions, precipitated metal hydroxides
ultrafiltration	liquid	liquid	pressure (2-10 bar)	oil/water emulsions
nanofiltration	liquid	liquid	pressure (5-20 bar)	bivalent ions, microsolutes
reverse osmosis	liquid	liquid	pressure (10-80 bar)	ions, heavy metals
gas separation	gas	gas	(partial) pressure	sour gases, biogas
vapour permeation	vapour	vapour	(partial) pressure	vapours from air
pervaporation	liquid	vapour	(partial) pressure	volatiles from water
electrodialysis	liquid	liquid	electrical potential	cyanides, nitrates, heavy metals
membrane contactors	liquid gas	liquid liquid	concentration (activity)	volatiles from water volatiles from air, SO ₂ , NO _x , NH ₃ , PAC's
membrane distillation	liquid	liquid	temperature (partial pressure)	volatiles from water

Πίνακας 5.2: Μερικές τυπικές εφαρμογές μικροδιήθησης (MF), υπερδιήθησης (UF), νανοδιήθησης (NF) και αντίστροφης όσμωσης (RO) στα περιβαλλοντικά προβλήματα.

microfiltration	ultrafiltration	nanofiltration/reverse osmosis
removal of heavy metals (as hydroxides)	oil-water emulsions	production of potable water
removal of lignin	latex recovery	treatment of percolation water
manure clean-up	dyestuff recovery	removal of heavy metals
removal of oil-water effluents	electropaint recovery	treatment of industrial emulsions
pre-treatment for other processes		



Σχήμα 5.6: Εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών για την ανάκτηση του διαλύματος έκπλυσης στη βιομηχανία της βαφής.



Σχήμα 5.7: Σχηματική απεικόνιση εγκατάστασης πλυσίματος αυτοκινήτων με μικροδιήθηση για ανάκτηση του νερού.

5.6 Συμπεράσματα

Κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

Το νερό είναι η βάση της ζωής στον πλανήτη. Είναι ζωτικός πόρος για τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Μόνο το 0,003% του συνόλου είναι άμεσα διαθέσιμο υπό μορφή υγρασίας στο έδαφος, εκμεταλλεύσιμου υπόγειου νερού, υδρατμών, λιμνών και υδατορευμάτων. Λόγω των μη αποικοδομήσεων ενώσεων που συγκεντρώνονται στο νερό και του μεγαλύτερου ρυθμού άντλησής του σε σχέση με το ρυθμό που αυτό επαναφορτίζεται, το πόσιμο νερό μειώνεται συνεχώς και η κατάσταση έχει γίνει ιδιαίτερα δραματική, αφού ο μισός πληθυσμός της γης δεν έχει πρόσβαση σε πόσιμο νερό.

Η ρύπανση των υδάτων λόγω της παρουσίας σε αυτά ουσιών σε ποσότητα που υπερβαίνει τα φυσιολογικά όρια, έχει αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο, σε ζωικούς ή φυτικούς οργανισμούς και στην ισορροπία των οικοσυστημάτων σε μικρή ή μεγάλη γεωγραφική κλίμακα.

Οι ανόργανες (κεραμικές) μεμβράνες, που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της εργασίας είναι ανθεκτικές σε οργανικούς διαλύτες, χλωρίνη και άλλα χημικά καλύτερα από τις οργανικές μεμβράνες. Αυτό επιτρέπει την χρήση πιο αποτελεσματικών και διαβρωτικών καθαριστικών διαδικασιών και χημικών.

Δεν αντιμετωπίζουν την μηχανική αστάθεια πολλών οργανικών μεμβρανών, όπου η δομή του πορώδους υποστηρίγματος μπορεί να υποστεί συμπίεση υπό υψηλές πιέσεις και να μειωθεί εν τέλει η διαπερατότητα.

Σε περιβάλλοντα με υψηλές θερμοκρασίες και ισχυρά χημικά, οι ανόργανες μεμβράνες μπορούν να αποτελέσουν την μοναδική ελπίδα απέναντι στις υπόλοιπες διεργασίες διαχωρισμού.

Το πρόβλημα της επικάλυψης των σωματιδίων και της πώλησης της συγκέντρωσης είναι λιγότερο αισθητό στις μεμβράνες που χρησιμοποιήσαμε. Αποφεύγεται συνήθως με την εφαρμογή της αντίστροφης ροής (όπου επιτυγχάνεται αντίστροφη ροή του διηθήματος και αέρα μέσω της πτώσης πίεσης που δημιουργείται εγκαρσώς της μεμβράνης. Έτσι καθαρίζουν ορισμένοι από τους φραγμένους πόρους και απομακρύνεται το στρώμα επικάλυψης

Η έρευνα για ανόργανες μεμβράνες με πρακτική σημασία συνεχίζεται για πολλές δεκαετίες. Με την έλευση των κεραμικών μεμβρανών με υψηλότερες σταθερότητες στην αγορά, οι προσδοκίες των ανόργανων μεμβρανών για χρήση σε διαχωριστές και / ή αντιδραστήρες ερευνώνται με αυξανόμενο ρυθμό.

Η επίστρωση της γ - αλούμινας πάνω στο υποστήριγμα με διάμετρο πόρων της τάξης των 0,1 μm , δημιουργεί μια λεία επιφάνεια με διάμετρο πόρων αυτήν τη φορά 3 – 5 nm (μεμβράνες διάλυμα – πήκτης ή sol - gel). Ο εμποτισμός των μεμβρανών με γ - αλούμινα αποτελεί σημαντική διαδικασία για την καλύτερη διαπερατότητα των υγρών από αυτές. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται κατακράτηση νανοσωματιδίων (με διάμετρο μεγαλύτερη από αυτή των πόρων) από τις μεμβράνες. Κάτι που δεν είναι εφικτό με διάμετρο πόρων της τάξης των 0,1 μm .

Όταν οι μεμβράνες με γ - αλούμινα εμποτιστούν και με μαγνησία, τότε επιτυγχάνεται απομάκρυνση των ιόντων αρσενικού. Η μαγνησία έχει την ιδιότητα να προσροφά-δεσμεύει τα τοξικά ιόντα μετάλλων (όπως το αρσενικό).

Η διαδικασία διαχωρισμού των υγρών μιγμάτων με χρήση των κεραμικών μεμβρανών μέσω της μικροδιήθησης και νανοδιήθησης είναι πιο αποδοτική μέθοδος από την απλή διήθηση. Το ποσοστό διαχωρισμού πολλές φορές φτάνει σε πολύ υψηλά επίπεδα. Το διήθημα είναι σχεδόν πάντα καθαρό και διαυγές όπως το πόσιμο νερό.

Στο διήθημα, οι συγκεντρώσεις των διάφορων τύπων σκόνης σιδήρου και του αρσενικού (που χρησιμοποιήθηκαν στα αρχικά διαλύματα τροφοδοσίας), ήταν πολύ

χαμηλές της τάξης των 10 ppb και στα πειράματα νανοδιήθησης και μικροδιήθησης. Ήταν δηλαδή μέσα στα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό. Αυτό σημαίνει ότι και οι δύο διεργασίες είναι το ίδιο αποδοτικές γιατί απομακρύνουν τα ιόντα αρσενικού αλλά η κάθε μία έχει διαφορετικές εφαρμογές. (Μικροδιήθηση: μεγάλες ροές στο διήθημα αλλά φθίνουσες με το χρόνο, απαιτείται περισσότερη ποσότητα προσροφητικού μέσου και κατά συνέπεια και καθαρισμός με αντίστροφη ροή. Νανοδιήθηση: μικρές ροές στο διήθημα και σταθερές με το χρόνο, απαιτείται μικρή ποσότητα προσροφητικού μέσου και κατά συνέπεια δεν είναι αναγκαίος ο καθαρισμός με αντίστροφη ροή.

Η διεργασία διαχωρισμού με κεραμικές μεμβράνες έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων (διαύγαση χυμών, διαχωρισμό λίπους), στην επεξεργασία αποβλήτων (αστικά λύματα, απόβλητα τυροκομείων, σφαγείων, ελαιουργείων κτλ.), στις φαρμακευτικές και βιολογικές εφαρμογές και στα περιβαλλοντικά προβλήματα είτε ως τεχνολογία καθαρισμού είτε ως καθαρή τεχνολογία η οποία είναι ακόμα σε εμβρυακό στάδιο.

Τέλος πρέπει να σημειώσουμε πως η χρήση των κεραμικών μεμβρανών στις διεργασίες διαχωρισμού υγρών μιγμάτων αποτελεί μια ανερχόμενη τεχνολογία. Αποδείχθηκε από τα πειράματα διαχωρισμού που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία πως έχουν την δυνατότητα να εισέλθουν με αξιώσεις στην αγορά. Εάν η έρευνα συνεχισθεί, ιδιαίτερα σε νέας τεχνολογίας υλικά, τότε σίγουρα θα αποτελέσουν έναν ικανότατο ανταγωνιστή των ήδη υπαρχόντων μεθόδων διαχωρισμού.

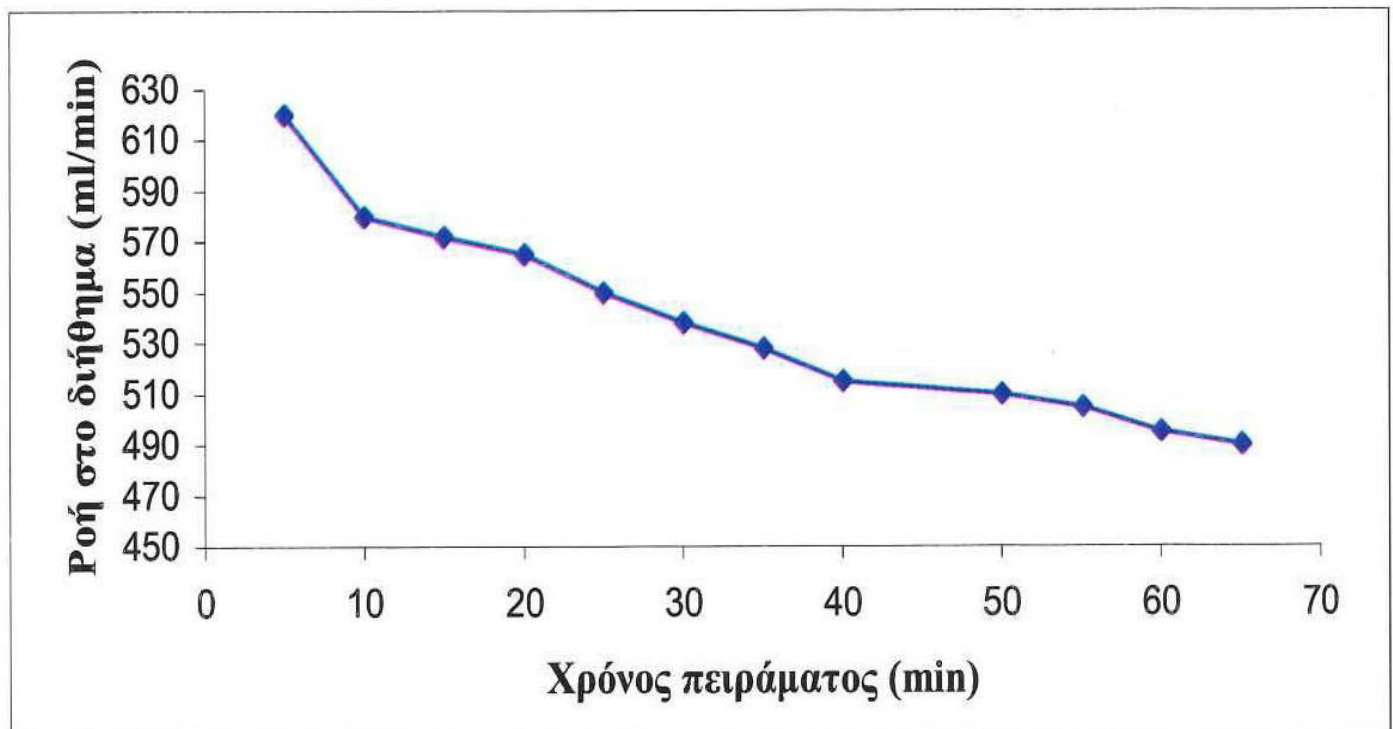
Στις παραγράφους Π.1 και Π.2 παρατίθενται κάποια από τα πειράματα που έγιναν κατά τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας, τα οποία δεν συμπεριλήφθηκαν στο κεφάλαιο 4.

Π.1 Μικροδιήθηση

Οι μεμβράνες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε αυτά τα πειράματα διαχωρισμού είναι μεμβράνες α-αλουμίνας κυλινδρικής γεωμετρίας, είναι έξι στον αριθμό και έχουν διάμετρο πόρων 0,1 μm.

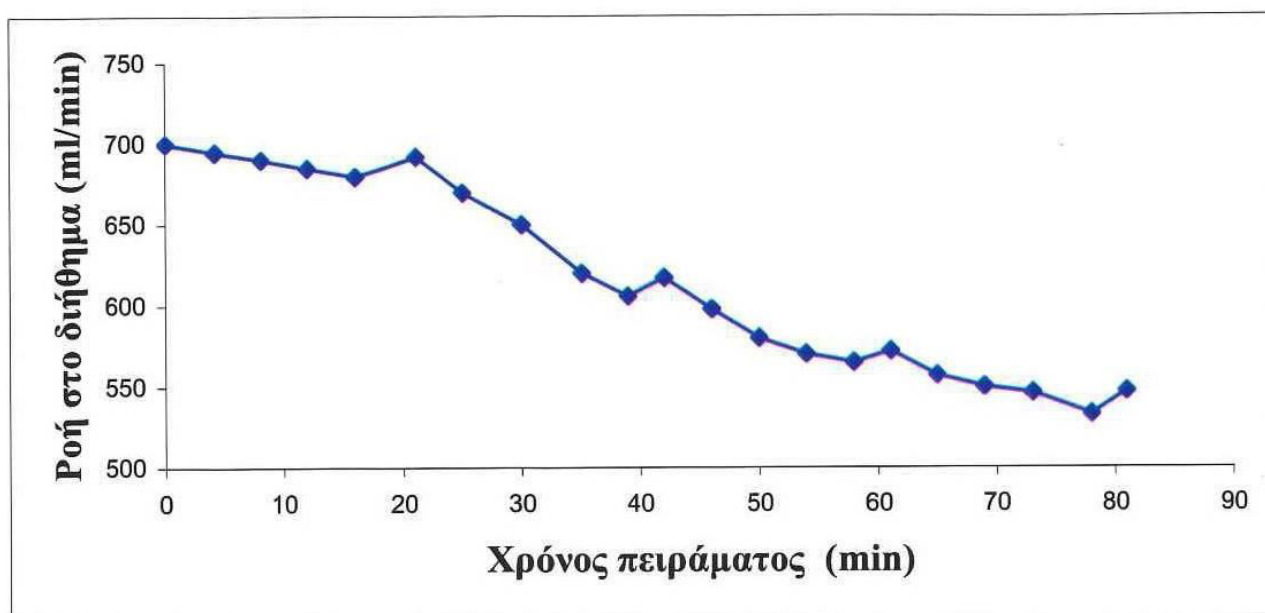
Π.1.1 Διαχωρισμός σκόνης σιδήρου Fe_2O_3 από υγρά

Η σκόνη η οποία χρησιμοποιείται για την δημιουργία της τροφοδοσίας είναι μίγμα από Fe_2O_3 (69,65% κ.β), MnO (13,95% κ.β) και ZnO (16,40% κ.β).



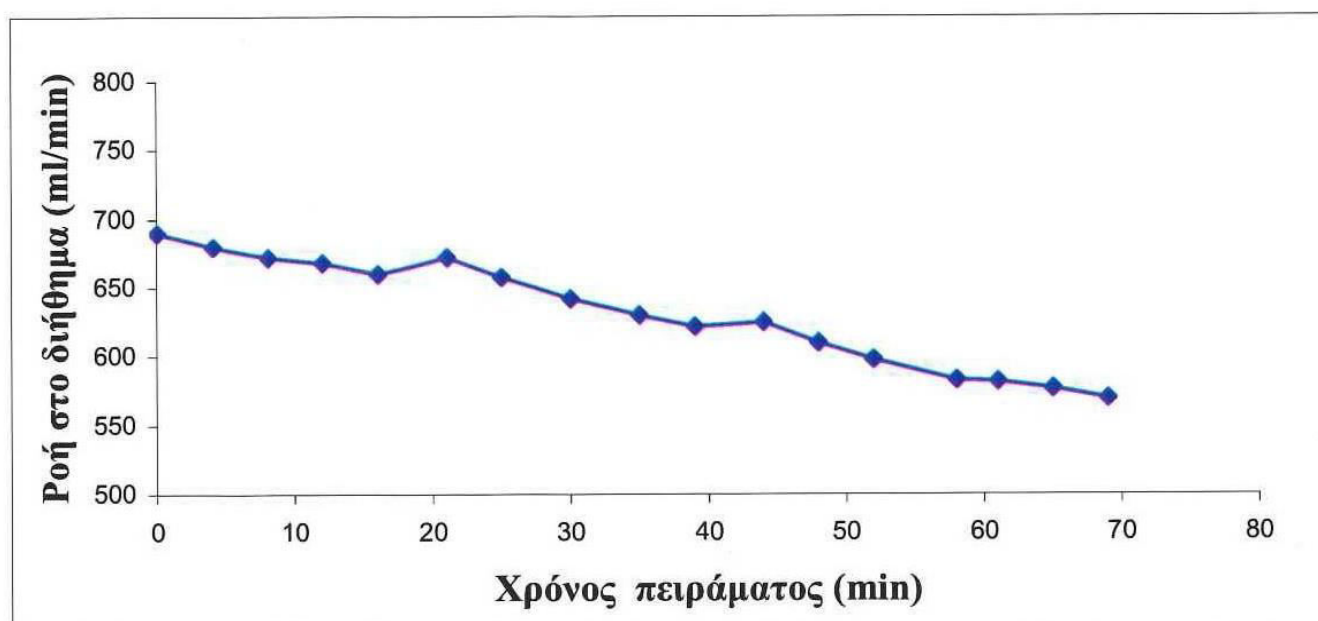
Διάγραμμα Π - 1: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 70lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. Fe_2O_3 , $\Delta P = 3$ bar).

Παρατηρήσεις: Η ροή στο διήθημα σταθεροποιείται μετά από 70 min, γιατί η δημιουργία στρώματος (film) στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης γίνεται με αργούς ρυθμούς.



Διάγραμμα Π - 2: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 90lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. Fe_2O_3 . Αντίστροφη ροή κάθε 20 min, χρόνο πλήρωσης 5 sec, $\Delta P = 3$ bar).

Παρατηρήσεις: Η ροή στο διήθημα αυξάνεται μετά από κάθε αντίστροφη ροή, όμως δε διατηρείται σε υψηλές τιμές και πέφτει ξανά με γρήγορους ρυθμούς, πράγμα που σημαίνει ότι η μεμβράνη δεν καθαρίζει πλήρως.

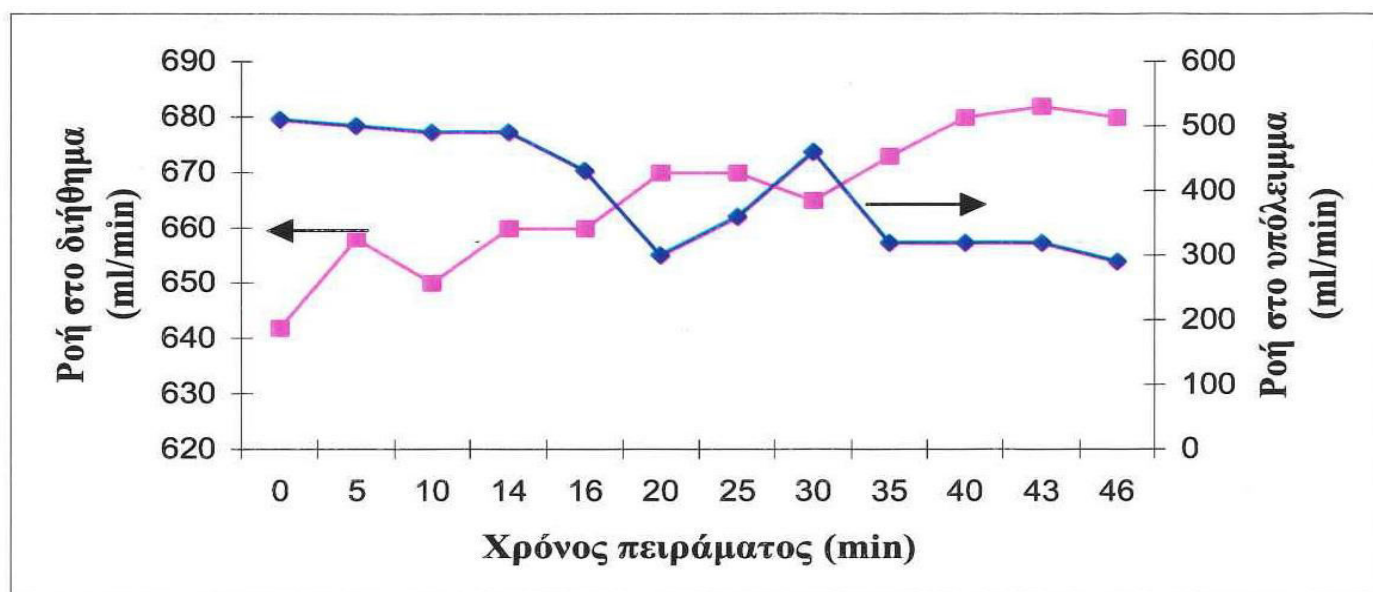


Διάγραμμα Π - 3: Ροή στο διήθημα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 90lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. Fe_2O_3 . Αντίστροφη ροή κάθε 20 min, χρόνο πλήρωσης 20 sec, $\Delta P = 3$ bar).

Παρατηρήσεις: Η μεμβράνη δεν καθαρίζει αρκετά (πλήρως) ούτε και σε αυτήν την περίπτωση έτσι ώστε να επανέρχεται η ροή στο διήθημα στην αρχική τιμή της.

Π.1.2 Διαχωρισμός ακατέργαστης σκόνης σιδήρου από υγρά

Η σκόνη η οποία χρησιμοποιείται για την δημιουργία της τροφοδοσίας είναι σκόνη σιδήρου, η οποία ψήθηκε ελεγχόμενα στους 750°C για 2 ώρες για να μη λασπώνει.



Διάγραμμα Π - 4: Ροή στο διήθημα και στο υπόλειμμα σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 50lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β., ψημένη σκόνη σιδήρου. Ανακύκλωση του υπολείμματος στην τροφοδοσία, $\Delta P = 3$ bar).

Παρατηρήσεις: Ελάττωση της ροής στο υπόλειμμα με το χρόνο ενώ αντίθετα η ροή του διηθήματος αυξάνεται.

Π.2. Νανοδιήθηση

Οι μεμβράνες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε αυτά τα πειράματα διαχωρισμού είναι κεραμικές μεμβράνες κυλινδρικής γεωμετρίας και είναι έξι στον αριθμό (3 ζευγάρια μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,1μm, 0,2μm, 3-5nm το καθένα).

Π.2.1 Διαχωρισμός στερεών νανοσωματιδίων ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) από υγρά

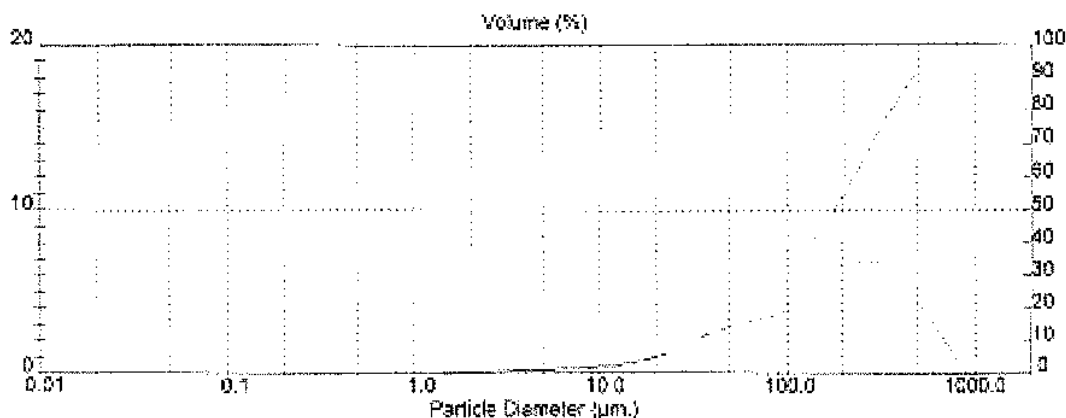
Τροφοδοσία: 10lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. σκόνη $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ με διάμετρο στερεών σωματιδίων 20-30 nm. $\Delta P = 3$ bar.

Μετρήθηκαν θολερότητες τροφοδοσίας – υπολείμματος – διηθημάτων και απιονισμένου νερού. Οι τιμές της θολερότητας των διηθημάτων και των τριών ζευγαριών μεμβρανών (με διάμετρο πόρων 0,1μm, 0,2μm, 3-5nm) ήταν σχεδόν ίσες με αυτήν του απιονισμένου νερού. Αυτό αποδεικνύει ότι δεν διέρχονται στερεά σωματίδια διάμεσου των μεμβρανών.

Θα περιμέναμε ίσως να διερχόταν κάποια μικρή ποσότητα σκόνης από τα ζευγάρια των μεμβρανών που έχουν διάμετρο πόρων 0,1 και 0,2μm (100-200nm > 30-50 nm). Αυτό δεν έγινε αντιληπτό και ίσως εξηγείται από το γεγονός ότι η σκόνη Fe_2O_3 μετά

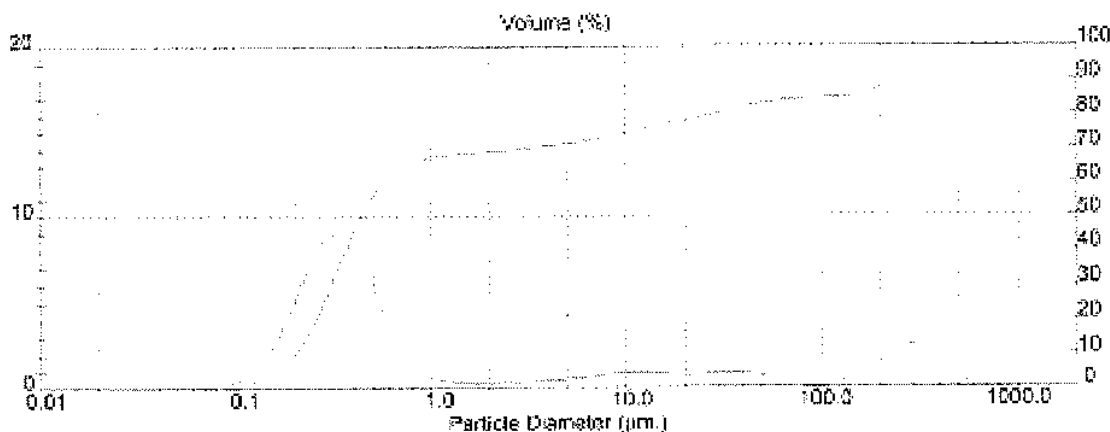
την ανάμειξη της με το νερό δείχνει να συσσωματώνεται σε σωματίδια διαμέτρου πολύ μεγαλύτερα από 30-50 nm. Για να αποδειχτεί αυτή η κατάσταση αποφασίστηκε να γίνει μια μέτρηση PSD του διαλύματος της τροφοδοσίας.

Π.2.2 Μέτρηση PSD (μέτρηση διαμέτρου σωματιδίων)



Διάγραμμα Π - 5: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της τροφοδοσίας (10lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. σκόνη γ - Fe_2O_3) με χρήση μόνο ανάδευσης.

Παρατηρήσεις: Η μέση διάμετρος των σωματιδίων είναι ίση με 179 μm κάτι το οποίο εξηγεί πλήρως το ότι δεν πέρασαν σωματίδια διάμεσου των μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,1 και 0,2 μm .



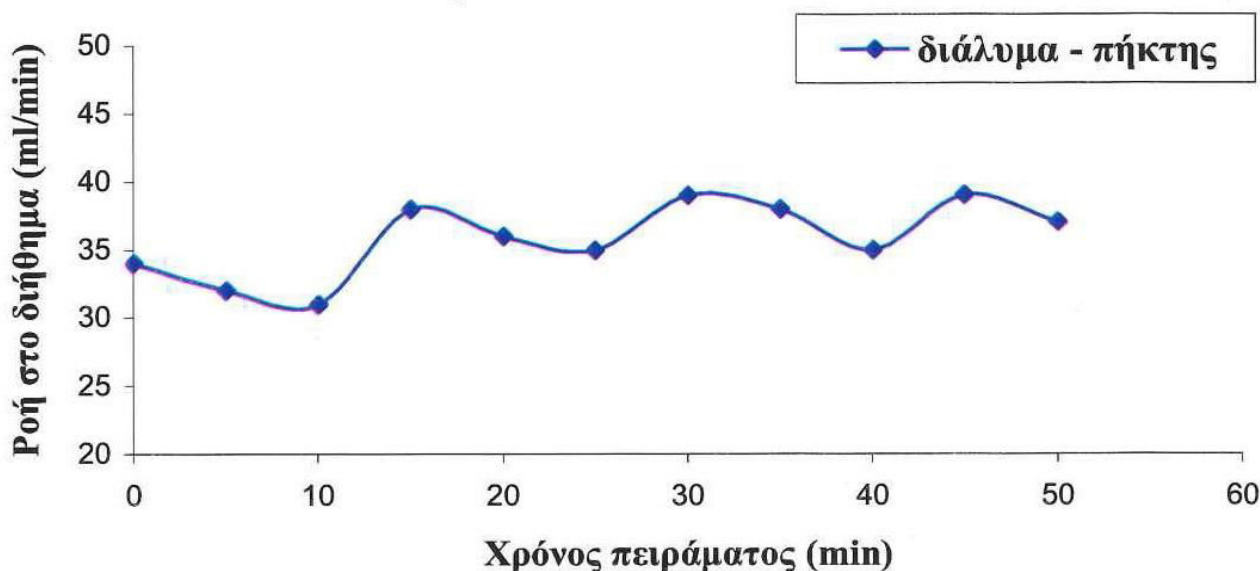
Διάγραμμα Π - 6: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της τροφοδοσίας (10lt απιονισμένου νερού, 0,1% κ.β. σκόνη γ - Fe_2O_3) με χρήση υπερήχων (15 min) και ανάδευσης.

Παρατηρήσεις: Η μέση διάμετρος των σωματιδίων είναι ίση με 0,43 μm . Υπάρχει και ένα ποσοστό μεγαλύτερων σωματιδίων διαμέτρου 200 μm . Αυτό συμβαίνει λόγω της συσσωμάτωσης των νανοςωματιδίων σε μεγαλύτερα σωματίδια.

Π.2.3 Απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από διάλυμά τους σε απιονισμένο νερό με χρήση νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Στα πειράματα αυτής της παραγράφου, μελετούνται τα διηθήματα των μεμβρανών με διάμετρο πόρων 3 – 5 nm. Δηλαδή των μεμβρανών διάλυμα – πήκτης (sol – gel).

Π.2.3.1 Πείραμα με συγκέντρωση τροφοδοσίας 0,05% κ.β. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και 1ppm ιόντα As



Διάγραμμα Π - 7: Ροή στο διήθημα των μεμβρανών με διάμετρο πόρων 3 – 5 nm (sol – gel) σε συνάρτηση με το χρόνο του πειράματος (Τροφοδοσία: 10lt απιονισμένου νερού, 0,05% κ.β., $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ διαμέτρου 20-30 nm και 1 ppm As. Αντίστροφη ροή κάθε 15 min, $\Delta P = 3$ bar, $\text{PH}_{\text{τροφοδοσίας}} = 4$, $T=25^\circ \text{C}$).

Πίνακας Π – 1: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP για ανίχνευση ιόντων As και Fe στα δείγματα που συλλέχθηκαν από το διήθημα (στα 20 και 50 min).

Δείγματα από:	Συγκέντρωση As (ppm)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
Τροφοδοσία	1	500
Διήθημα (30 min)	0.21 ± 0.02	<0.001
Διήθημα (60 min)	0.24 ± 0.02	<0.001

Παρατηρήσεις: Μετά από 60 min διεξαγωγής του πειράματος η συνολική προσρόφηση ιόντων As στα νανοσωματίδια Fe είναι 79%.

Π.3 Απομάκρυνση αρσενικού από συνθετικά και επιφανειακά ύδατα με μεμβράνη νανοδιήθησης

Σε αυτήν την ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα μιας μελέτης για την απομάκρυνση του αρσενικού από συνθετικά και επιφανειακά ύδατα με μεμβράνη νανοδιήθησης.

Στα συνθετικά διαλύματα, τα πειράματα αφαίρεσης αρσενικού συμπεριλάμβαναν ποικιλία στη συγκέντρωση του αρσενικού στο υπόλειμμα, στη διαφορά πίεσης στη μεμβράνη, στην ταχύτητα μετωπικής ροής και στη θερμοκρασία.

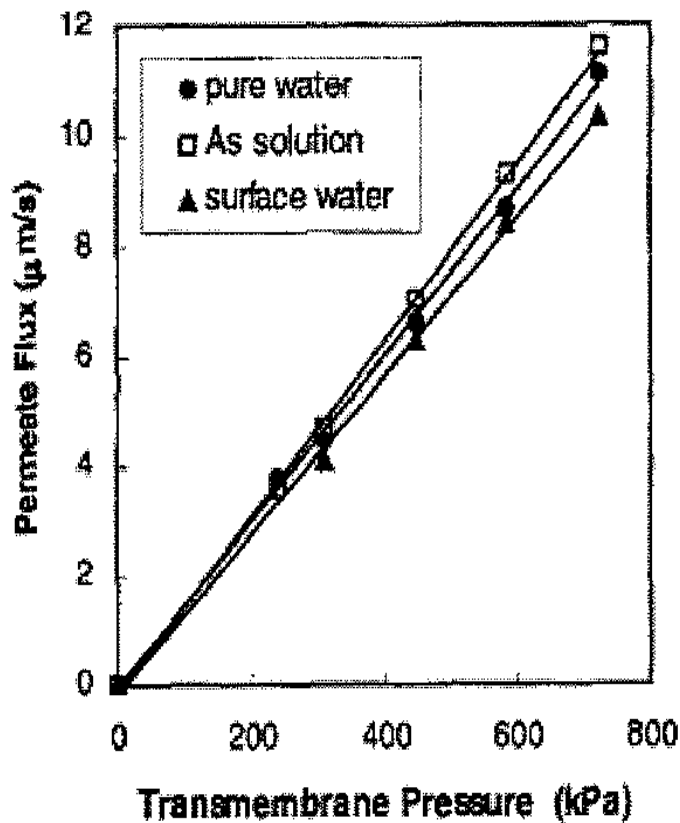
Η αφαίρεση του αρσενικού αυξήθηκε με τη συγκέντρωση του αρσενικού στο υπόλειμμα. Από τις συνθετικές τροφοδοσίες νερού που περιείχαν 100 με 382 $\mu\text{g}/\text{lt}$ As (V), το αρσενικό απομακρύνθηκε κατά 93 - 99% με συγκέντρωση αρσενικού στο διήθημα 5 $\mu\text{g}/\text{lt}$. Κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες η αφαίρεση του αρσενικού ήταν ανεξάρτητη από τη διαφορά πίεσης της μεμβράνης, την ταχύτητα μετωπικής ροής και τη θερμοκρασία. Στα επιφανειακά ύδατα η μέση μείωση του As (V) ήταν 95%. Η συνύπαρξη στην τροφοδοσία διαλυμένων ανόργανων δεν επηρέασε σημαντικά τη μείωση του αρσενικού. Η μέση συγκέντρωση του As στο διήθημα ήταν 8 $\mu\text{g}/\text{lt}$ ενώ η μέση μείωση των ολικών διαλυμένων στερεών ήταν 75%. Στη συνέχεια ακολουθούν πίνακες και διαγράμματα με τα αποτελέσματα [37].

Πίνακας Π – 2: Συγκεντρώσεις του As (V) στο διήθημα και το υπόλειμμα σε σχέση με το χρόνο.

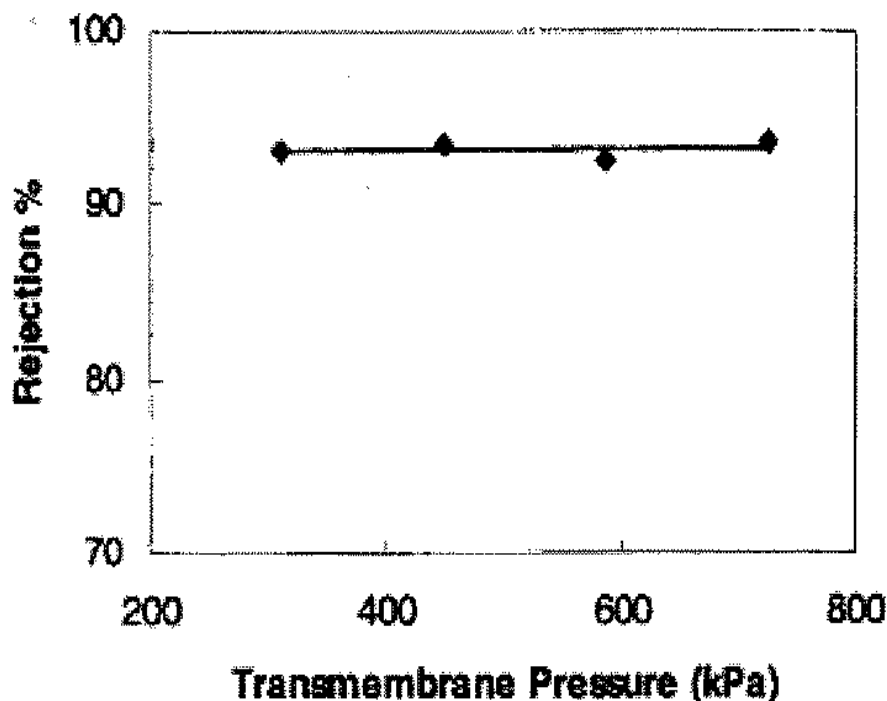
Time, h	CF	Retentate conc., $\mu\text{g}/\text{l}$	Permeate conc. $\mu\text{g}/\text{l}$	Rejection, %
1	1	108.40	5.63	95
2	1	110.07	7.68	93
3	1	96.03	6.16	94
4	1	97.01	6.72	93
5	1.33	114.88	< 5	96
6	2	159.73	< 5	98
7	4	382.58	< 5	99

Πίνακας Π – 3: Ανάλυση δειγμάτων από δοκιμή νανοδιήθησης επιφανειακού νερού.

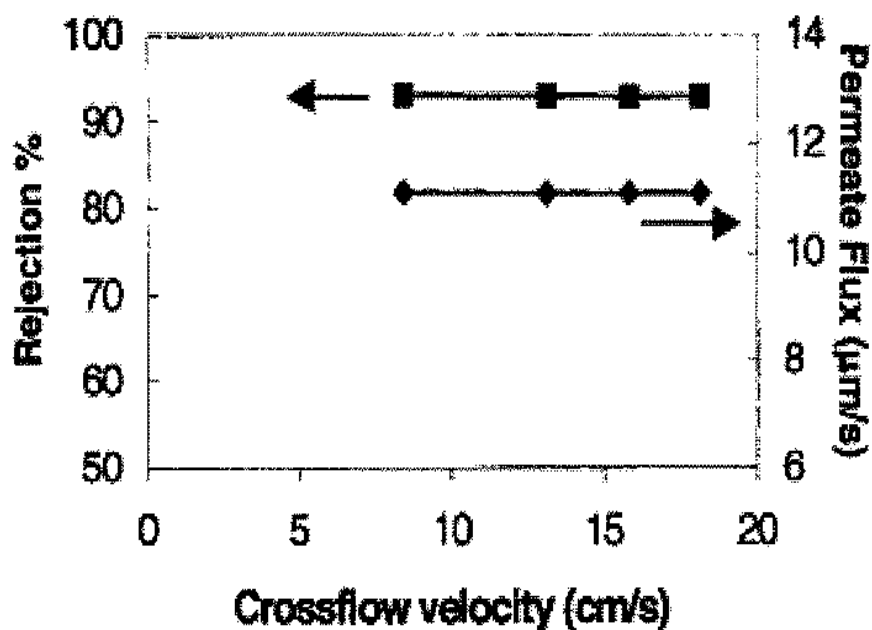
Parameter	Feed	Collected permeated	Final retentate
pH	8.45	8.28	8.14
Total dissolved solids ^a , mg/L	525	233	914
Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	859	394	1569
Total hardness ^b , mg/L as CaCO_3	276	68.1	573
Arsenic, $\mu\text{g}/\text{L}$	100	8	240.3
Sulfate ^c , mg/L	225	18	550
Chloride ^d , mg/L	24	23.4	24.8



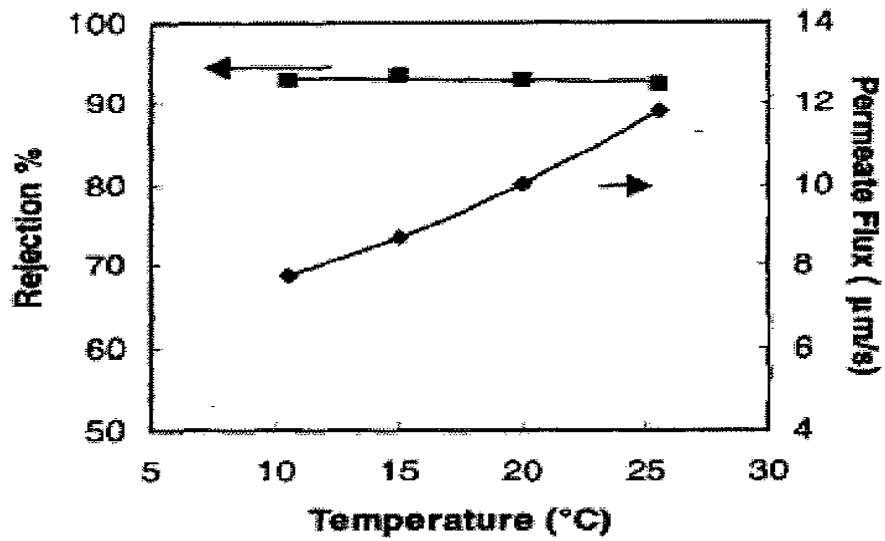
Διάγραμμα Π – 8: Ροές των τριών τύπων της τροφοδοσίας (ταχύτητα μεταβολικής ροής: 18,11 cm/s και θερμοκρασία: 25°C).



Διάγραμμα Π – 9: Επίδραση της διαφορά πίεσης της μεμβράνης στην απομάκρυνση του As (V) (ταχύτητα μετωπικής ροής: 18,11 cm/s, pH: 8,1 – 8,2 και θερμοκρασία: 25°C).



Διάγραμμα Π – 10: Επίδραση της ταχύτητας της μετωπικής ροής στην απομάκρυνση του As (V) και στη ροή του διηθήματος (pH: 8,1 – 8,2 και θερμοκρασία: 25°C).



Διάγραμμα Π – 11: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του As (V) και στη ροή του διηθήματος (ταχύτητα μετωπικής ροής: 18,11 cm/s, pH: 8,1 – 8,2).

1. Β. Γκέκας, Ν. Φραντζεσκάκη, Ε. Κατσιβελα: Τεχνολογίες επεξεργασίας τοξικών – επικίνδυνων αποβλήτων. Εκδόσεις Τζιόλα (2002).
2. Ε. Γρηγοροπούλου: Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, (2004).
3. J. L. Schnoor: Περιβαλλοντικά μοντέλα – Τύχη και μεταφορά ρύπων στον αέρα, νερό, έδαφος. Εκδόσεις Τζιόλα (2003).
4. www.in.health.gr
5. www.multiforums.gr
6. Κ. Φυτιανός: Η ρύπανση των θαλασσών. Β Έκδοση, University Studio Press, (1996).
7. Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης & Ποιότητας Περιβάλλοντος (Γ. Ε. Ρ. Π. ΠΕ.).
8. Κ. Κόμνιτσας, Α. Ξενίδης: Όξινη απορροή μεταλλείων. Δημιουργία – Επιπτώσεις και τεχνικές αντιμετώπισης σε μεταλλεία μικτών θειούχων. Τεχν. Χρον. Επιστ. Εκδόσεις ΤΕΕ, V, τεύχ. 1 & 2 (2001).
9. Kontopoulos A., Komnitsas K., Xenidis A., Papassiopi N.: Environmental management in polymetallic sulphide mines. In : Environmental issues and waste management in energy and mineral production, DIGITA, Cagliari, vol. 1 (R. Ciccu, ed.), 1996, pp321-330.
10. Renate M. de Vos, Wilhelm F. Maierb,1, Henk Verweija: Hydrophobic silica membranes for gas separation, Journal of Membrane Science 158 (1999) 277-288.
11. Dr. R. A. Zielinski, Dr. R. B. Finkelman: Radioactive elements in coal and fly ash: Abundance, Forms, and Environmental Significance. U. S. Geological Survey Fact Sheet FS - 136 – 1997.
12. A. Ohki, T. Nakajima, Y. Sakaguchi, A. Iwashita, H. Takanashi: Analysis of arsenic and some other elements in coal fly ash by X – ray photoelectron spectroscopy. Journal of Hazardous Materials B119 (2005) 213 – 217.
13. www.rmajko.com (Fly Ash Resource Center)
14. B. P. Jackson, J. C. Seaman, W. A. Hopkins: Arsenic speciation in a coal fly ash settling basin system. Savannah River Ecology Laboratory, University of Georgia, Aiken, SC 29803.
15. B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss: Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. Water research 38 (2004) 2948-2954.
16. W. Zhang, P. Singh, E. Paling, S. Delides: Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. Minerals Engineering 17 (2004) 517-524.
17. <http://www.epa.gov> (U. S. Environmental Protection Agency).

18. Β. Γκέκας, Σ. Πρωιμάκη: Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για μηχανικούς περιβάλλοντος. Εκδόσεις Τζιόλα (2002).
19. S.J. Gregg, K.S.W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic press (1982).
20. Christie John Geankoplis: Transport Processes and Separation Process Principles. Prentice Hall Professional Technical Reference. Eds. Pearson Education, Inc. (2003).
21. A.F.M. Leenars, K. Keiser, A.J. Burggraaf, J. Mater. Sci. 19 (1984) 1077.
22. A.F.M. Leenars, A.J. Burggraaf, J. Colloid Interface Sci. 105 (1985) 27.
23. R.J.R. Uhlhorn, K. Keiser, A.J. Burggraaf, J. Mater. Sci. 27 (1992) 527.
24. E.S. Kikkinides, K.A. Stoitsas, V.T. Zaspalis: Correlation of structural and permeation properties in sol-gel-made nanoporous membranes. J. Colloid Interface Sci. 259 (2003) 322-330.
25. K.P. Tzevelekos, E.S. Kikkinides, A.K. Stubos, M.E. Kainourgakis, N.K. Kanellopoulos: On the possibility of characterising mesoporous materials by permeability measurements of condensable vapours: theory and experiments. Advances in Colloid and Interface Sci. 76-77 (1998) 373-378.
26. R.J.R. Uhlhorn, K. Keiser, A.J. Burggraaf, J. Mater. Sci. 66 (1992) 259.
27. A.F.M. Leenars, A.J. Burggraaf, J. Membr. Sci. 24 (1985) 245.
28. Vassilis T. Zaspalis: Catalytically active ceramic membranes, synthesis, properties and reactor applications (1990).
29. Hsieh H.P.: Inorganic Membranes for Separation and Reaction. Membrane Science and Technology, Series 3, Elsevier Science New York (1996).
30. Manual of the Sephimatic Suitcase TS3 – 34.
31. Συμπληρωματικές Σημειώσεις του μαθήματος «Τεχνολογίες διαχείρισης αποβλήτων μονάδων παραγωγής ενέργειας» του Αναπληρωτή Καθηγητή Ε. Κυκκινίδη (2005), Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας.
32. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer, A.J. Burggraaf: Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques, Journal of Membrane Science 99 (1995) 57-75.
33. Ι. Ν. Μαρκόπουλος: Διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες – Εισαγωγή στις βασικές αρχές και τις εφαρμογές τους. Εκδόσεις επιστημονικών βιβλίων και περιοδικών University studio press (2002).

34. Altundogan, H.S., Altundogan, S., Tumen, F., Bildik, M., 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on redmud. *Waste Manage.* 20, 761-767.
35. S. Ripperger, J. Altmann: Crossflow microfiltration – state of the art. *Separation & Purification Technology* 26 (2002) 19-31.
36. J. G. Crespo & K. W. Boddeker: *Membrane processes in separation and purification*. Kluwer academic publishers (1994).
37. H. Saitua, M. Campderros, S. Cerutti, A. Perez Padilla: Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane. *Desalination* 172 (2005) 173-180.

