

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ
ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΡΥΠΑΝΤΙΚΩΝ ΦΟΡΤΙΩΝ**

ΓΙΩΡΓΟΣ ΒΛΑΧΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΑΘΗΝΑ ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΓΚΕΚΑΣ

ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ

Χανιά 2003

«...πως τόσοσ πόνος τόση ζωή
πήγαν στην άβυσσο
για ένα πουκάμισο αδειανό για μια Ελένη...»
‘ΕΛΕΝΗ’

«Πήραμε τη ζωή μας λάθος;»
‘ ΠΑΡΑΛΛΑΓΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΝΗΣΗ’

Γιώργος Σεφέρης

(«Ημερολόγιο Καταστρώματος Γ΄»)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

«Αν τίποτ' άλλο δεν κερδίσαμε, -είπε- μάθαμε τουλάχιστον πως αύριο θα συναντηθούμε. Αυτό διδάσκουμε, αυτό κηρύττουμε, μην κάνοντας καθόλου κήρυγμα, γιατί όποιος λέει πως αγαπάει ό,τι αγαπάει, δεν κάνει κήρυγμα, λέει μονάχα εκείνο που δεν μπορεί να μην πει» (Γ.ΡΙΤΣΟΣ: «Όχι πολιτική»). Μόνο εφόσον η επιστήμη θ' αποκαλύπτει τον πυρήνα της ηθικής, θα μπορέσει να αποτελέσει τη βίωση της αναγέννησης του μελλοντικού ανθρώπου.

Τα γεγονότα είναι σαφή. Η περιβαλλοντική κρίση δεν μπορεί να περιμένει άλλη δεκαετία χωρίς απάντηση. Μόνο όταν ο καθένας μας καταβάλλει την επιβαλλόμενη φροντίδα για τη διατήρηση του περιβάλλοντος με τις πράξεις του σαν άτομο, αλλά και σαν μέλος της κοινωνίας, μόνο τότε η κρίση μπορεί να αντιμετωπισθεί. Η φροντίδα όμως πρέπει να είναι φροντίδα ενημερωμένου ανθρώπου.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα, από τον Φεβρουάριο 2003 έως τον Ιούλιο 2003. Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τον τομέα τεχνολογίας υλικών και υάλου, του τμήματος μηχανικών και ορυκτών πόρων του πολυτεχνείου Κρήτης. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με βοήθησαν και με συμπαραστάθηκαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας.

Αρχικά, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, την καθηγήτρια κυρία Α.Τσετσέκου και τους καθηγητές κύριο Β.Γκέκα και κύριο Δ.Μαντζαβίνο για την παραχώρηση των εργαστηρίων τους και τη συμβουλευτική τους καθοδήγηση.

Ακόμη ευχαριστούμε τις κυρίες Α.Βουτετάκη, Α.Κρητικάκη και Ε.Ξηρομερίτη και τον κύριο Σ.Σιμωνέτη για την υπομονή τους και την πολύτιμη βοήθεια στη διεξαγωγή των πειραμάτων. Τέλος ευχαριστούμε τις κυρίες Α.Οικονομάκου,

Β.Βλάσσου, Β.Οικονόμου, Ε.Σόλια, Ζ.Τατούδη, Ο.Παντελάκη και τους κυρίους Κ.Στουρνάρα, Χ.Δεδελούδη, για τη βοήθεια τους η οποία αποδείχτηκε πολύ χρήσιμη.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
II. ΔΙΗΘΗΣΗ.....	12
III. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	15
IV. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ.....	20
V. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	24
V.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	27
V.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	28
V.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ-ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	31
V.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	32
VI. ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ	33
VII. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	35
VIII. ΕΞΩΘΗΣΗ.....	37
VIII.1 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΚΟΝΕΩΣ.....	38
VIII.2 ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ	39
IX. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	41
IX. ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕ ΣΠΕΙΡΟΕΙΔΕΙΣ ΔΙΝΕΣ ...	42
XI. ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	50
XII. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ	51
XIII. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ	53

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	56
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	57
II.ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	59
II.1 ΚΟΝΕΙΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ	60
II.2 ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΑ.....	61
II.2.1 ΔΙΑΣΠΟΡΕΙΣ.....	62
II.2.2 ΣΥΝΔΕΤΕΣ.....	63
II.2.3 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ.....	63
III. ΑΝΑΜΕΙΞΗ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ.....	63
IV. ΕΞΩΘΗΣΗ-ΤΥΠΟΣ ΕΞΩΘΗΤΗ.....	65
V.ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ.....	67
VI.ΚΕΡΑΜΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ	68
VI.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ-ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ.....	68
VI.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΛΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ	69
VII.ΞΗΡΑΝΣΗ	72
VIII.ΕΨΗΣΗ.....	73
IX.ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ	63
IX.1 ΔΙΕΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ-ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	74
IX.2 ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ	75
IX.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ	76
IX.3.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΣΤΟΝ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟ.....	79
IX.4. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕ ΔΙΗΘΗΣΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ LATEX.....	80
IX.4.1 LATEX SPHERES	80
IX.4.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ.....	80

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	82
Α.ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	83
I ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....	83
II ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΤΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΤΗΣ ΦΙΑΛΗΣ ΑΖΩΤΟΥ.....	88
III ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	90
Β.ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΟΗΣ	92
I. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....	92
II. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΤΗ ΔΙΗΘΗΣΗ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΥ	95
III. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΗΣ ΡΟΗΣ – ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΙΩΣΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ- ΒΑΘΜΟΣ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ	96
VI. ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΤΗΣ ΡΟΗΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	101
V. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ.....	104
Γ.ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ LATEX.....	108
Δ.ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	112
ΣΥΜΕΡΑΣΜΑΤΑ	113
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	116
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	121

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εχθρική μας στάση απέναντι στην τεχνική μας στρέφει προς το παρελθόν και φέρνει σε ισχύ, για τα σύγχρονα προβλήματα, ηθικές αξίες και έννοιες που ταίριαζαν στις τεχνικές μιας άλλης εποχής. Το κακό δεν προέρχεται από την καταστρεπτική δύναμη της τεχνολογίας, αλλά από την ιδιοτέλεια ή την οκνηρία των ανθρώπων να προσαρμόσουν τις ηθικές τους αξίες στις μεταβαλλόμενες πραγματικότητες. Αυτό που μας χρειάζεται είναι να βρούμε ταυτόχρονα μια τεχνική και μια ηθική συμπεριφορά που θα μας επέτρεπαν να αντιμετωπίσουμε τα φοβερά προβλήματα. Στην πραγματικότητα, μόνο η τεχνική πρόοδος μπορεί να λύσει αυτά τα προβλήματα, τα οποία πολλοί την κατηγορούν ότι δημιούργησε. Ας πάρουμε για παράδειγμα την τοξικότητα των απόνερων ελαιουργείων, που προκαλείται από πολυφαινολικές ενώσεις (οι οποίες συναντώνται στα φύλλα και στο καρπό της ελιάς) ή γενικότερα τη ρύπανση που υφίσταται από μικρομερή στερεά ή διαλυτές ενώσεις που δημιουργούν θρόμβους, Latex spheres. Η τεχνολογία των μεμβρανών και η διεργασία της διήθησης, οι οποίες μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία προσφέρουν ικανοποιητική βελτίωση της ποιότητας του νερού. Επιπλέον, οι παραπάνω διεργασίες σε συνδυασμό με κεραμικά φίλτρα και κεραμικές μεμβράνες αποδεικνύεται ότι υπερέχουν από τις ίδιες διεργασίες, όταν σε αυτές χρησιμοποιούμε πολυμερή υλικά. Μία τυπική ασύμμετρη κεραμική μεμβράνη δημιουργείται με επίστρωση του κεραμικού υποστρώματος με τεχνικές wash-coating. Το υπόστρωμα λαμβάνεται με εξώθηση κεραμικής πάστας και δημιουργούμε σταθερή πορώδη δομή με πυροσυσσωμάτωση, σε γενικές γραμμές. Ακόμη μπορούμε να αυξήσουμε την απόδοση μιας μεμβράνης με την προσθήκη σε αυτή ελικοειδών ένθετων. Στη συνέχεια, στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας περιγράφουμε τον τρόπο παρασκευής και τα δοκίμια που δημιουργήσαμε. Αναφέρουμε, τα υλικά και τις βασικές αρχές της λειτουργίας, που επιτελούν στην παρασκευή των κεραμικών, καθώς και τα μηχανήματα που χρησιμοποιήσαμε. Τέλος αναλύουμε τη μεθοδολογία που ακολουθούμε για την μελέτη της διηθητικής ικανότητας των κεραμικών. Όσον αφορά τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και τη συζήτηση τους, προσεγγίζουν τη διηθητική ικανότητα των μεμβρανών ως εξής: Αρχικά, παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της υδραυλικής αγωγιμότητας

των κεραμικών και την αντοχή τους στην ενασκούμενη πίεση λειτουργίας. Παραθέτουμε τη δική μας εκτίμηση, εξηγώντας την αντοχή τους σε σχέση με τη μικροδομή τους και μοντελοποιούμε την υδραυλική τους αγωγιμότητα όσο αυτό υφίσταται. Στη συνέχεια, ακολουθεί η συζήτηση παρεμποδιστικών φαινομένων όσον αφορά τη ροή του διηθήματος και την απόρριψη (πολυφαινολών) των κεραμικών μεμβρανών σε χρόνο λειτουργίας 60min-80min και ενασκούμενη πίεση 0,5bar-1,5bar. Εκτιμούμαι το χρόνο ζωής των μεμβρανών και την ορθή λειτουργία τους για την συγκεκριμένη διάταξη και για τους ρύπους που επεξεργαζόμαστε. Συγκρίνουμε στοιχεία ροής και απόρριψης που εκπληρώνονται από πολυμερείς μεμβράνες σε παρόμοια εφαρμογή και παρέχουμε τα εχέγγυα ότι οι κεραμικές υπερέχουν. Τέλος, τεκμηριώνουμε την απόδοση και τα φαινόμενα στη ροή του διηθήματος μέσα από τη κατά μέτωπο διήθηση των Latex σωματιδίων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ι.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σ' αυτόν τον κόσμο, το καλό σπάνια έρχεται μόνο του. Πιο συχνά συνοδεύεται από κάποιο κακό. Την απότομη εξέλιξη του πολιτισμού και τη ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας συνοδεύει μια φοβερή αρρώστια, που απειλεί όχι μόνο την υγεία, αλλά γενικότερα όλο το φάσμα της ζωής. Πρόκειται ασφαλώς για τη μόλυνση του περιβάλλοντος [1].

Τί πληροφόρηση μας έδωσαν για το πουρνάρι, τη μυρτιά, το θυμάρι, τη χαρουπιά, τη χελώνα, τη σαύρα; Οι προσπάθειες «οικονομικής ανάπτυξης» τσαλαπάτησαν βάνουσα την ιδιορρυθμία και τη γοητεία του τόπου μας. Φτάσαμε σε σημείο να θεωρούμε τη μυρτιά τραγούδι και ενώ «το γέμισε το σφαγείο μας θυμάρι» είναι πασίγνωστο, λίγοι ξέρουν το θυμάρι. Υπάρχουν τουλάχιστον 20 ελληνικά χωριά με το όνομα Πουρνάρι, ποτέ όμως δε μάθαμε κάτι γι' αυτό. Μ' εξαίρεση το Ρίτσο και τον Ελύτη ποιος ποιητής περιέγραψε το ελληνικό περιβάλλον; Το κλασσικό βιβλίο της Κάρλσον Σιωπηλή Άνοιξη που χαρακτηρίστηκε σαν ένα από τα εναύσματα της περιβαλλοντικής επανάστασης, γιατί πρώτο έθεσε το πρόβλημα των εντομοκτόνων, πούλησε στη χώρα μας, στο πρωτότυπο, μόνο 30 αντίτυπα, η δε μετάφρασή του –μέσα σε δύο χρόνια- 350. Η Οικολογία του Όντουμ λιγότερα από 70, η Ανθρώπινη Οικολογία του Έρλιχ 10, η Οικολογία του Κρεμπς 15.

Μεταξύ των δραστηριοτήτων που επηρεάζουν δυσμενώς την ποιότητα του περιβάλλοντος αναφέρονται ενδεικτικά οι βιομηχανίες, οι βιοτεχνίες, η κυκλοφορία των οχημάτων, η θέρμανση των σπιτιών, το ξερό και χωρίς κάλυψη έδαφος, οι αυξανόμενοι όγκοι των αποβλήτων και των στερεών απορριμμάτων, η αύξηση της εναέριας κυκλοφορίας κ.α.

Το πρόβλημα εντοπιζόμενο στη χώρα μας και ειδικότερα στην πρωτεύουσα με τις προβλέψεις για μελλοντική ανάπτυξη της περιοχής τόσο πληθυσμιακά όσο οικονομικά και τουριστικά, δημιουργούν την πεποίθηση ότι στα επόμενα

χρόνια θα ενταθεί ο ρυθμός αύξησης της ρύπανσης, σε βαθμό που μπορεί να προκαλέσει κρίσεις, αν δεν ενταθούν και δεν συστηματοποιηθούν τα μέτρα που άρχισαν να παίρνονται. Και επειδή οι αναπτυξιακοί ρυθμοί δεν μπορούν και ούτε πρέπει βέβαια να περιορισθούν σε μια χώρα σαν τη δική μας, που βρίσκεται στο δρόμο της ανάπτυξης, θα πρέπει να πάρουμε και να υλοποιήσουμε εκείνα τα μέτρα που ενώ από τη μια μεριά επιτρέπουν την αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης, αποτρέπουν τη ρύπανση από την άλλη.

Η τεχνολογική εξέλιξη και ειδικότερα η βιομηχανία, ήδη από τα πρώτα βήματα, έχει αποτελέσει έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες ρύπανσης του περιβάλλοντος, σε βαθμό μάλιστα που η βιομηχανική ανάπτυξη να θεωρείται αλληλένδετη με τη διαταραχή της οικολογικής ισορροπίας. Μόνη λύση στο πρόβλημα μιας ανάπτυξης σε «καθαρό» περιβάλλον σύμφωνα με την αντίληψη αυτή, φαίνεται να είναι η δημιουργία μιας «βιομηχανίας αντιρρύπανσης» που να προμηθεύει τις συσκευές και τις μεθόδους για τον καθαρισμό των βιομηχανικών αποβλήτων. Εκτός βέβαια κι αν αποφασίσουμε να περιορίσουμε τους αναπτυξιακούς ρυθμούς, κάτι που οπωσδήποτε θα βλάψει περισσότερο τις χώρες που βρίσκονται στο δρόμο της ανάπτυξης [2].

Τα τελευταία χρόνια, μια καινούρια αντίληψη για το πρόβλημα αυτό αρχίζει να κερδίζει έδαφος. Η αντίληψη αυτή διαμορφώθηκε με βάση τη συνδυασμένη εμπειρία απ' όλα τα κρίσιμα φαινόμενα της εποχής μας και τα ειδικά της τελευταίας δεκαετίας. Σύμφωνα με αυτά η μόνιμη και οριστική λύση στο πρόβλημα της ρύπανσης, δίχως παρεμπόδιση της ανάπτυξης, αλλά μάλλον με ποιοτική βελτίωση, βρίσκεται στον απόλυτα ορθολογικό και σφαιρικά μελετημένο σχεδιασμό αγροτικών, βιομηχανικών και αστικών δραστηριοτήτων, βρίσκεται στις νέες αντιλήψεις για το σχεδιασμό και την οικοδόμηση των πόλεων, στην αναπροσαρμογή και χρήση της γης στις ποιοτικά βελτιωμένες μεθόδους παραγωγής. Η πλήρης και αποτελεσματική αξιοποίηση των πρώτων υλών, η ανακύκλωση των υλικών, η εξοικονόμηση και γενικά η αποτελεσματικότερη χρήση της ενέργειας, η αξιοποίηση των ήπιων ενεργειακών πόρων και μεθόδων (ήλιος, άνεμοι, κύματα, βιομάζα), η δημιουργία «κλειστών»

συστημάτων όπου τα απόβλητα του ενός τμήματος αποτελούν πρώτη ύλη για το άλλο τμήμα, η ελάττωση του μεγέθους των βιομηχανικών μονάδων που χρησιμοποιούν ρυπογόνες μεθόδους, είναι ίσως οι πιο ενδιαφέρουσες από τις αντιλήψεις αυτές.

Τα ελαιουργεία, μονάδες μικρές με εποχιακό χαρακτήρα ανήκουν στις γεωργικές βιομηχανίες που παράγουν απόβλητα υψηλού ρυπαντικού φορτίου (Κατσιάρος). Σήμερα, αποτελούν τροχοπέδη για μία βιώσιμη ανάπτυξη. Η φυσικοχημική σύσταση των απόνερων συνδυάζει τη δυσμενή αλλοίωση των στοιχείων που μας περιβάλλουν. Οι ρύποι που εκλύονται περιέχουν μεγάλο ποσοστό οργανικών ουσιών σε σύμπλοκες μορφές οι οποίες αποικοδομούνται με δυσκολία. Τόσο η ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων, όσο και ο διαρκώς αυξανόμενος όγκος τους, λόγω της υπέρμετρης παραγωγής ελαιολάδου, αποτελούν γενεσιουργά αίτια της αποψίλωσης του περιβάλλοντος. Τέλος, η αντικατάσταση των κλασσικών με φυγοκεντρικά ελαιουργεία (τριών φάσεων) αποτοποιεί την καταπάτηση του φυσικού περιβάλλοντος που φαλκιδεύει την εμπράγματη σχέση του ανθρώπου.

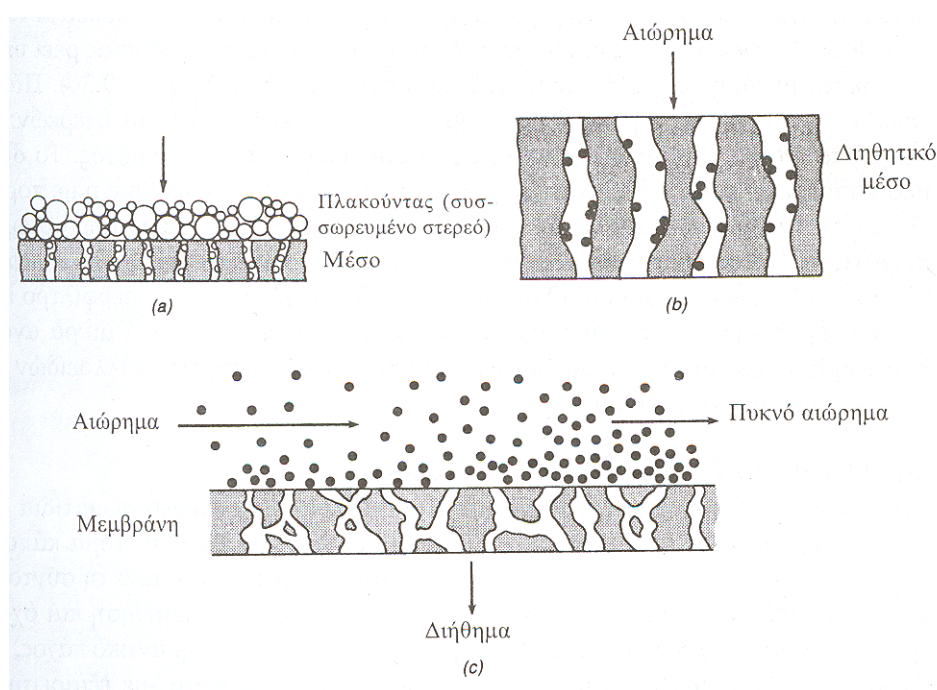
Στη συνέχεια, καταθέτουμε τη συμβολή μας, για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος, της ρύπανσης που προκαλούν τα απόνερα των ελαιουργείων, ειδικότερα οι πολυφαινολικές ενώσεις, και της ρύπανσης που υφίσταται εξαιτίας των μικρομερών στερεών. Κατ' επέκταση προσιδιάζουμε την εξυγίανση του νερού, μέσα από το πρίσμα της διήθησης, της τεχνολογίας των μεμβρανών και ειδικότερα των κεραμικών μεμβρανών και φίλτρων. Τέλος αναλύουμε τον όρο «επικίνδυνα απόβλητα» και προσεγγίζεται η ρύπανση εξαιτίας των πολυφαινολών.

II. ΔΙΗΘΗΣΗ

Η διήθηση είναι η απομάκρυνση στερεών σωματιδίων από ένα ρευστό, περνώντας το ρευστό μέσα από ένα διηθητικό μέσο, στο οποίο κατακρατούνται τα στερεά. Οι διηθήσεις που γίνονται στη βιομηχανία καταλαμβάνουν μια ευρεία κλίμακα· από απλές κατακρατήσεις στερεών έως πολύπλοκους διαχωρισμούς. Το ρευστό μπορεί να είναι υγρό ή αέριο. Στη

βιομηχανική διήθηση το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε στερεά κυμαίνεται από ίχνη έως υψηλά ποσοστά.

Πολλές φορές, η τροφοδοσία τροποποιείται, με προεπεξεργασία, για να αυξηθεί ο ρυθμός διήθησης. Τρόποι προεπεξεργασίας είναι η θέρμανση, η επανακρυστάλλωση ή η προσθήκη ενός "βοηθητικού μέσου διήθησης", όπως η κυτταρίνη. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας υλικών που πρέπει να διηθηθούν και των πολύ διαφορετικών συνθηκών επεξεργασίας, έχουν αναπτυχθεί πολλοί τύποι φίλτρων, μερικοί από τους οποίους παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1: Μηχανισμοί διήθησης: (α) φίλτρο πλακούντα, (β) φίλτρο καθαρισμού, (c) φίλτρο εγκάρσιας ροής.

Το ρευστό ρέει μέσα από ένα διηθητικό μέσο λόγω διαφοράς πίεσης. Άρα τα φίλτρα ταξινομούνται σε αυτά που λειτουργούν με πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής στην ανάντη πλευρά του διηθητικού μέσου και σε αυτά που λειτουργούν με ατμοσφαιρική πίεση στην ανάντη πλευρά και κενό στην κατάντη πλευρά. Πιέσεις μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής μπορούν να αναπτυχθούν με τη δύναμη της βαρύτητας, όταν αυτή ενεργεί σε μια στήλη υγρού, με μια αντλία ή με ένα φυσητήρα ή με τη φυγόκεντρο δύναμη. Τα περισσότερα βιομηχανικά φίλτρα είναι φίλτρα πίεσης ή φίλτρα κενού ή

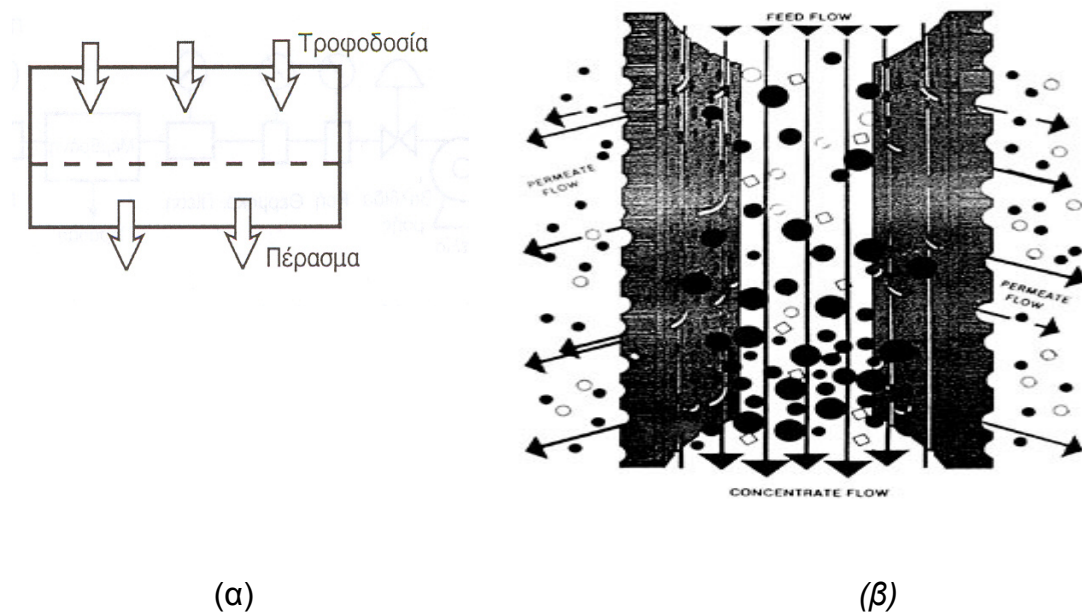
φυγοκεντρικοί διαχωριστές. Η λειτουργία τους μπορεί να είναι συνεχής ή ασυνεχής, ανάλογα με το αν η απομάκρυνση των στερεών είναι σταθερή ή διακοπτόμενη. Κατά τη διάρκεια ενός μεγάλου μέρους του κύκλου λειτουργίας ενός ασυνεχούς φίλτρου, η ροή του υγρού μέσω του φίλτρου είναι συνεχής, αλλά πρέπει να διακόπτεται περιοδικά για να επιτρέψει την απομάκρυνση των στερεών που έχουν συσσωρευτεί. Σε ένα συνεχές φίλτρο η απομάκρυνση των στερεών και του ρευστού δε διακόπτεται σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας της συσκευής. Τα φίλτρα χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: τα φίλτρα πλακούντα, τα φίλτρα καθαρισμού και τα φίλτρα εγκάρσιας ροής.

Τα φίλτρα πλακούντα διαχωρίζουν σχετικά μεγάλες ποσότητες στερεών ως πλακούντα (συσσωρευμένο στερεό) κρυστάλλων ή ιλύος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1a. Πολλές φορές περιλαμβάνουν διατάξεις για πλύση του πλακούντα και για απομάκρυνση μέρους του υγρού από τα στερεά πριν την έξοδο. Τα φίλτρα καθαρισμού απομακρύνουν μικρές ποσότητες στερεών και παράγουν καθαρά αέρια ή πολύ καθαρά υγρά, όπως τα ποτά. Τα στερεά σωματίδια παγιδεύονται στο διηθητικό μέσο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1b, ή στις εξωτερικές του επιφάνειες. Τα φίλτρα καθαρισμού διαφέρουν από τα κόσκινα στο ότι οι πόροι του διηθητικού μέσου διήθησης έχουν πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από τα σωματίδια που πρόκειται να απομακρυνθούν. Σε ένα φίλτρο εγκάρσιας ροής το αιώρημα της τροφοδοσίας ρέει υπό πίεση με αρκετά μεγάλη ταχύτητα μέσα από το διηθητικό μέσο Σχήμα 1c. Πάνω στην επιφάνεια του φίλτρου μπορεί να σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα στερεών, όμως η υψηλή ταχύτητα του υγρού εμποδίζει τη συσσώρευση του στρώματος. Το διηθητικό μέσο μπορεί να είναι μια κεραμική, μεταλλική ή πολυμερική μεμβράνη με πόρους που είναι αρκετά μικροί, ώστε να μη μπορούν να περάσουν τα περισσότερα αιωρούμενα σωματίδια. Ένα μέρος του υγρού περνάει από το μέσο ως καθαρό διήθημα, αφήνοντας πίσω ένα πιο πυκνό αιώρημα. Ένα υπερφίλτρο είναι μια μονάδα εγκάρσιας ροής που περιέχει μια μεμβράνη με εξαιρετικά μικρά ανοίγματα, που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό και τη συμπύκνωση των κολλοειδών σωματιδίων και των μεγάλων μορίων [3].

III. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Η ορολογία «Τεχνολογία των 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. Παρακάτω φαίνεται η αρχή λειτουργίας μεμβρανών οι οποίες λειτουργούν με δρώσα δύναμη τη διαφορά πίεσης (Σχήμα 2). Τέτοιες μεμβράνες είναι της μικροδιήθησης, της υπερδιήθησης, της νανοδιήθησης και της αντίστροφης όσμωσης.

Η μεμβράνη παρεμβάλλεται ανάμεσα στην τροφοδοσία και το πέρασμα ή διήθημα. Η φάση προς την πλευρά της τροφοδοσίας ονομάζεται υπόλειμμα και είναι συνήθως η φάση του συμπυκνώματος, δηλαδή περιέχει ό,τι δεν περνάει από τη μεμβράνη.

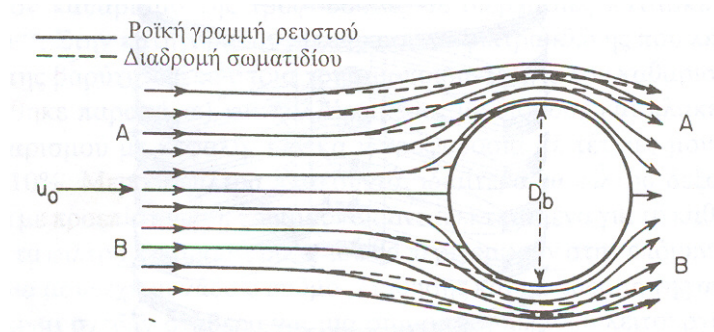


Σχήμα 2: Οι δύο τρόποι λειτουργίας μεμβρανών με δρώσα δύναμη τη διαφορά πίεσης. (α) Κατά μέτωπο τροφοδοσία (dead-end), (β) Εφαπτομενική τροφοδοσία (cross-flow)

Η φάση του υπολείμματος δεν ταυτίζεται απαραίτητα με τη φάση τροφοδοσίας. Αυτό συμβαίνει μόνο στη μέθοδο της κατά μέτωπο τροφοδοσίας (dead end), η οποία χρησιμοποιείται στην κλασσική διήθηση και εν μέρει στην μικροδιήθηση. Στην υπερδιήθηση και στην νανοδιήθηση έχει επικρατήσει η μέθοδος της εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow). Η εφαπτομενική τροφοδοσία έχει στόχο τον περιορισμό των εναποθέσεων υλικού πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να καθυστερεί η υποβάθμιση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling).

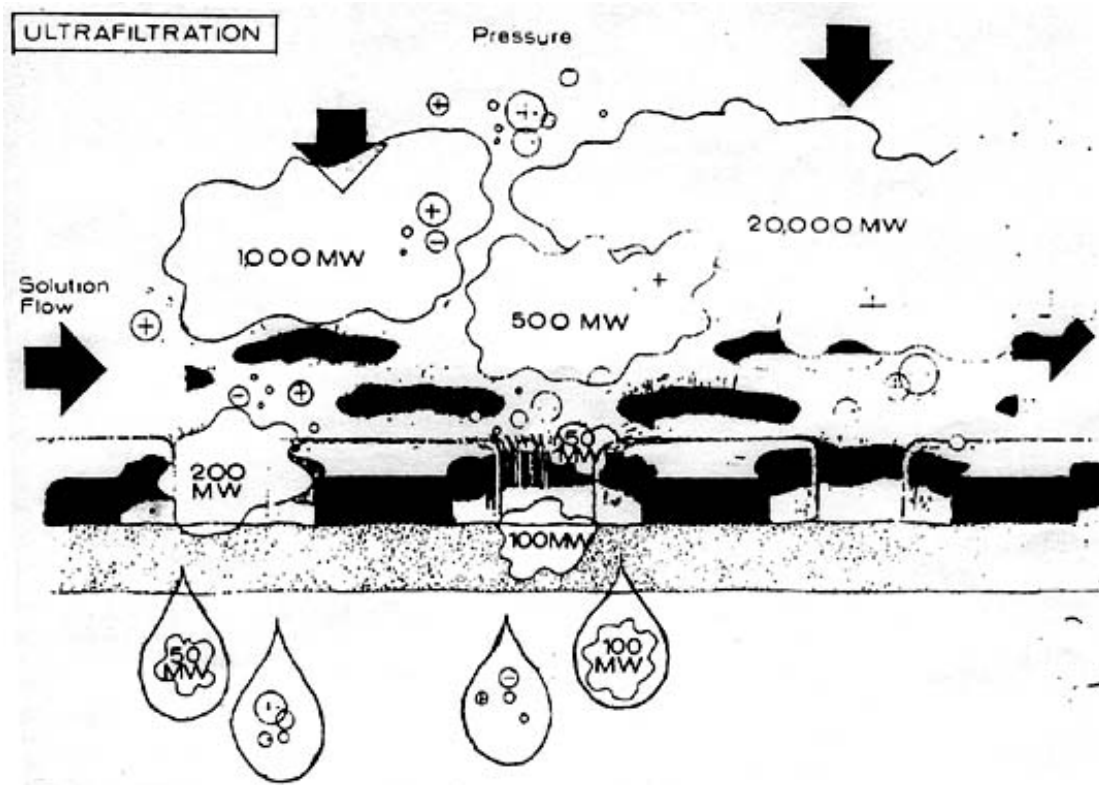
Η πιο σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό με μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, είναι η διάμετρος (μέγεθος) των διαχωριζομένων σωματιδίων, δεδομένου ότι ο κύριος μηχανισμός είναι το φαινόμενο του κοσκινίσματος (sieving effect). Πρόκειται για το κλασσικό μηχανισμό διηθήσεως, όπως στους συνηθισμένους ηθμούς, μόνο που στις μεμβράνες ο διαχωρισμός επιτελείται κύρια στην επιφάνεια κι όχι στο βάθος, όπως στους ηθμούς (φίλτρα βάθους). Στην νανοδιήθηση ο μηχανισμός λειτουργίας είναι ο συνδυασμός κόσκινου, διάλυσης, διάχυσης και επαναδιάλυσης. Τέλος στην αντίστροφη όσμωση ο διαχωρισμός οφείλεται στη διάλυση/διάχυση και επαναδιάλυση.

Πιο αναλυτικά, στα φίλτρα βάθους τα σωματίδια συλλέγονται από επιφανειακές δυνάμεις και ακινητοποιούνται στις επιφάνειες ή μέσα στα κανάλια ροής, όπου μειώνουν την ενεργή διάμετρο των καναλιών, όμως συνήθως δεν τα φράζουν τελείως. Κατ' επέκταση ο διαχωρισμός γίνεται με πρόσκρουση των σωματιδίων στη στερεή επιφάνεια που είναι τοποθετημένη μέσα στο ρεύμα και ισχύει η αρχή της πρόσκρουσης, η οποία ως επί το πλείστον ισχύει για αέρια. Η αρχή διαχωρισμού με πρόσκρουση φαίνεται στο Σχήμα 3. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι ροϊκές που περνούν γύρω από μία σφαίρα και οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις πορείες που ακολουθούν τα σωματίδια. Τα σωματίδια που αρχικά κινούνται πάνω στις ροϊκές γραμμές μεταξύ Α και Β προσκρούουν στο στερεό και μπορούν να απομακρυνθούν εάν προσκολληθούν και δεν παρασυρθούν.



Σχήμα 3: Αρχή της πρόσκρουσης

Αν χρησιμοποιηθούν ασύμμετρες πορώδεις μεμβράνες το υγρό διαπερνά μέσω ενός μηχανισμού διάλυσης-διάχυσης. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται από το λόγο των διαλυτοτήτων και το λόγο των διαχυτοτήτων και οι λόγοι αυτοί εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή της μεμβράνης και του υγρού. Η κινητήρια δύναμη είναι η διαβάθμιση της ενεργότητας ή της συγκέντρωσης στη μεμβράνη. Οι διαλυμένες ουσίες με μεγάλο βάρος κατακρατούνται κυρίως στο διάλυμα της τροφοδοσίας, επειδή η διαχυτότητα τους είναι χαμηλή και επειδή όταν τα μόρια έχουν σχεδόν το ίδιο μέγεθος με τους πόρους η διάχυση στους μικρούς πόρους παρεμποδίζεται κατά πολύ και έχουμε κόσκινο. Η θεωρία της διάχυσης στα υγρά δεν είναι τόσο ανεπτυγμένη όσο η αντίστοιχη θεωρία της διάχυσης στα αέρια. Οι διαχυτότητες στα υγρά είναι γενικά τέσσερις με πέντε τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις διαχυτότητες στα αέρια σε ατμοσφαιρική πίεση. Η διάχυση Brown λαμβάνει χώρα με τυχαία κίνηση των μορίων, όμως η μέση απόσταση ανάμεσα στις συγκρούσεις είναι μικρότερη από τη μοριακή διάμετρο, σε αντίθεση με τα αέρια, όπου η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος του μορίου κατά μερικές τάξεις μεγέθους. Ακόμη η εξίσωση της διαχυτότητας εξαρτάται από τη διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, και από την ποικιλία των μορίων που υπάρχουν στο διάλυμα. Αλυσίδες ατόμων και μορίων (πολυμερή) παρεμποδίζουν την κίνηση των μορίων της διαλυμένης ουσίας που επρόκειτο να διαχυθεί μοριακά. Οι παραπάνω μηχανισμοί για μεμβράνη υπερδιήθησης περιγράφονται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4: Μηχανισμός υπερδιήθησης

Στην αντίστροφη όσμωση η διάμετρος των πόρων της μεμβράνης είναι τόσο μικρή ώστε να διακρίνεται με δυσκολία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Παράλληλα η διάμετρος των πόρων θεωρείτο ως υποδιπλάσια σε σύγκριση με το πάχος μεμβράνης καθαρού νερού που σχηματίζεται σε μη πορώδη επιφάνεια. Επιπλέον στην μικροδιήθηση τα σωματίδια είναι αρκετά μικρά τόσο ώστε η διαλυμένη μορφή που υφίσταται στο Σχήμα 4 να μην συμβαίνει.

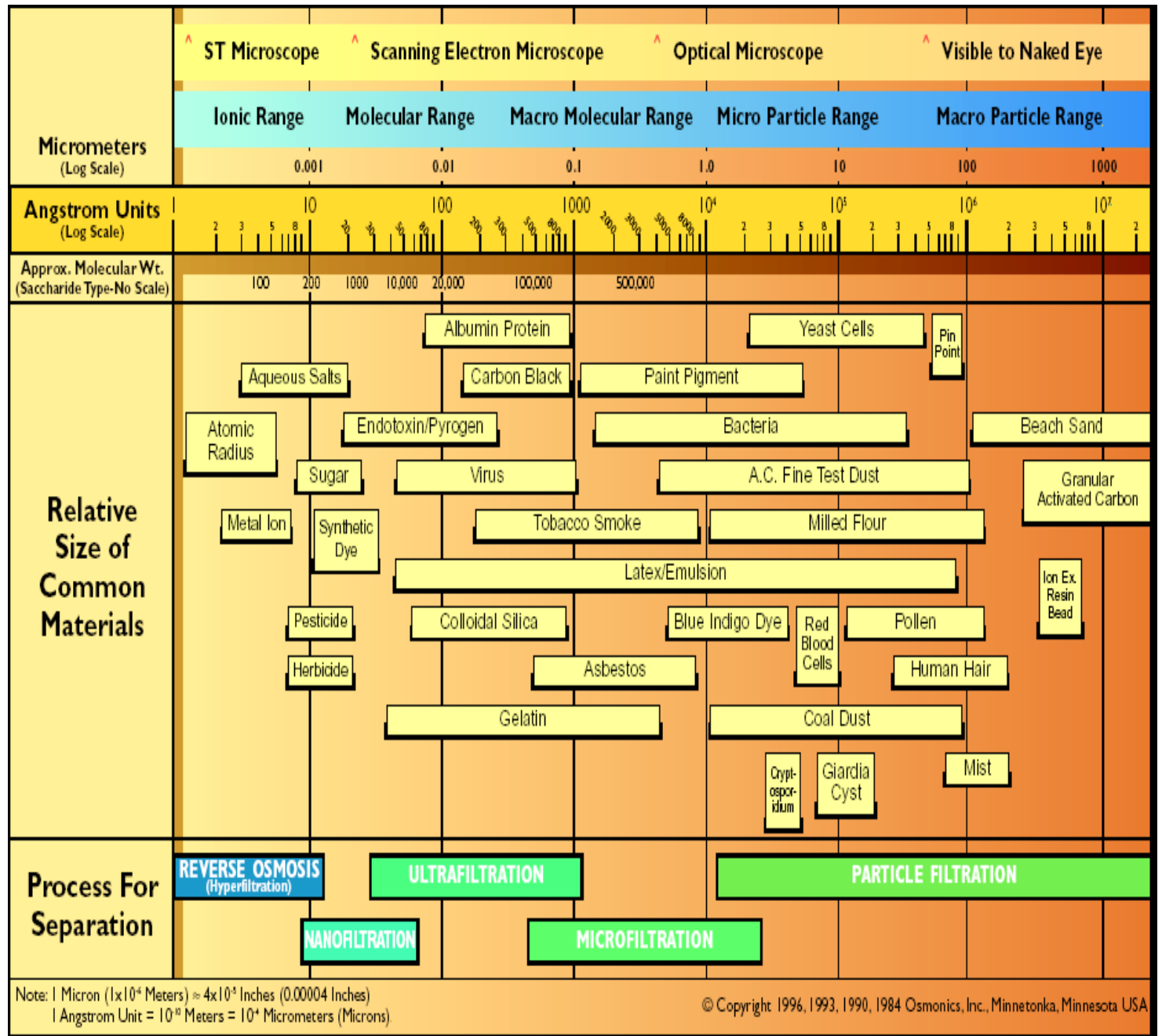
Με το μηχανισμό του κόσκινου απορρίπτονται στην επιφάνεια τα αιωρούμενα στερεά που βρίσκονται στην υγρή φάση της τροφοδοσίας. Το κόσκινο βασίζεται σε ετερογενή μίγματα και όχι σε ομογενή διαλύματα. Ο διαχωρισμός βασίζεται σε διαφορές μεγέθους, σχήματος ή στην πυκνότητα. Γενικά δεν υπάρχει σαφής διαχωριστική γραμμή ανάμεσα στη μικροδιήθηση κατά την οποία γίνεται επεξεργασία αιωρημάτων μικρών σωματιδίων και την υπερδιήθηση, η οποία συνήθως ασχολείται με διαλύματα μεγάλων μορίων.

Σε τελική ανάλυση, ο μηχανισμός της διάλυσης διαφέρει από τη διάχυση αφού διάλυση έχουμε σε δύο φάσεις. Διεξοδικότερα, διάλυση υφίσταται στο αιώρημα της τροφοδοσίας ενώ αυτό μεταβαίνει από τη φάση του, στη φάση της μεμβράνης. Στη συνέχεια έχουμε διάχυση σε μια φάση, τη φάση της μεμβράνης. Τέλος υφίσταται επαναδιάλυση όταν το συστατικό μεταβαίνει από τη φάση της μεμβράνης στη φάση του περάσματος.

Στο Πίνακα 1 παρατίθεται μία συνοπτική περιγραφή των βασικών διεργασιών διαχωρισμού στερεών – υγρών με μεμβράνες.

Πίνακας 1: Ταξινόμηση των μεμβρανών			
Είδος μεμβράνης	Κινητήριος δύναμη	Μηχανισμός λειτουργίας	Δομή της μεμβράνης
MF	Διαφορά πίεσης (<1bar)	Κόσκινο	Πορώδες με μέγεθος πόρων τάξης του 1μm
UF	Διαφορά πίεσης (<10bar)	Κόσκινο	Πορώδες με μέγεθος πόρων τάξης 2-50nm
NF	Διαφορά πίεσης (>10bar)	Κόσκινο, διάχυση, διάλυση, επαναδιάλυση	Πορώδες με μέγεθος πόρων τάξης του 2nm
RO or HF	Διαφορά πίεσης (>30 bar)	διάχυση, διάλυση, επαναδιάλυση	Συμπαγής χωρίς πόρους

Στη συνέχεια (φωτογραφία 1) παραθέτουμε το φάσμα της διήθησης της τεχνολογίας των μεμβρανών με τους τύπους των μεμβρανών καθώς και τα σωματίδια που απορρίπτονται (το μέγεθος τους, το μοριακό τους βάρος κατά προσέγγιση) [4],[5],[6].



Φωτογραφία 1: Φάσμα διήθησης⁷

IV. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Πυκνότητα ροής ή απλώς ροή (Flux) είναι μια βασικότατη 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:

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

Η δρώσα δύναμη νοείται σαν η διαφορά των τιμών μιας βασικής ιδιότητας ανάμεσα στις δύο πλευρές της μεμβράνης, την πλευρά του υπολείμματος και την πλευρά του περάσματος. Θεωρητικά, η βασική ιδιότητα για την μεταφορά μάζας ενός συστατικού προκύπτει πάντοτε να είναι το ηλεκτροχημικό του δυναμικό. Στην πράξη όμως χρησιμοποιούμε μία από τις παρακάτω συνιστώσες:

- τη διαφορά συγκέντρωσης ενός συστατικού
- τη διαφορά πίεσης
- τη διαφορά ηλεκτρικής τάσης

Εκτός από τη ροή του περάσματος, που εκφράζεται συνήθως σε λίτρα ανά ώρα και ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας της μεμβράνης, ένας άλλος σημαντικός συντελεστής απόδοσης είναι ο συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης για ένα δοσμένο συστατικό από τη μεμβράνη. Απόρριψη έχουμε όταν μιλούμε για διαχωρισμό στην επιφάνεια (για μεμβράνες) και συγκράτηση έχουμε όταν μιλούμε για φίλτρα βάθους. Κατ' επέκταση αποτελεί μια σχέση συγκεντρώσεων του συστατικού στο υπόλειμμα και στο πέρασμα (όταν η τροφοδοσία ταυτίζεται με τη φάση του υπολείμματος, dead end) ή στη τροφοδοσία και στο πέρασμα, για εφαπτομενική διήθηση, και δίδεται σαν ποσοστό επί της εκατό:

$$R = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) * 100\%$$

Όπου:

R : Συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης

C_f : Συγκέντρωση στην τροφοδοσία

C_p : Συγκέντρωση στο πέρασμα

Ως παράμετροι απόδοσης για μια ολόκληρη εγκατάσταση με ασυνεχή ροή, εκτός από αυτές που χαρακτηρίζουν την μεμβράνη, χρησιμοποιούνται επιπλέον:

- 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 τελικώς επιτυγχανομένου όγκου στο υπόλειμμα και του αρχικού όγκου τροφοδοσίας.
- ο βαθμός συμπύκνωσης ενός συστατικού, που είναι η σχέση της τελικής συγκέντρωσης στο υπόλειμμα με την αντίστοιχη αρχική στην τροφοδοσία.

Για τη συνεχή λειτουργία οι όγκοι αντικαθιστούνται με παροχές και οι συγκεντρώσεις αναφέρονται στις παροχές τροφοδοσίας και του υπολείμματος.

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

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

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

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

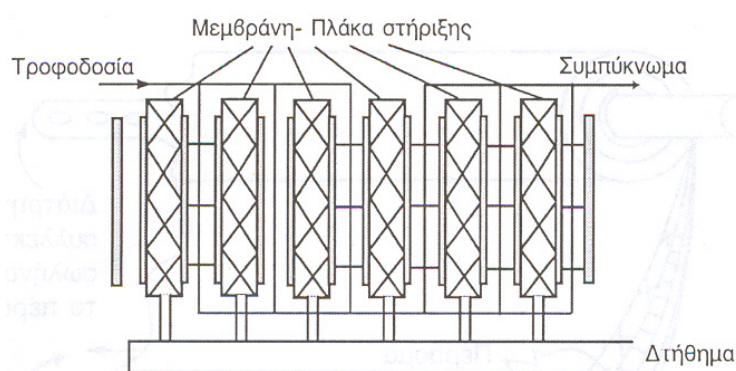
Στις μεθόδους καταπολέμησης ανήκει η περιοδική αναστροφή της ροής (back flushing), δηλαδή να υποχρεώνεται με κατάλληλη διάταξη κάποια ποσότητα του περάσματός να περάσει στη φάση του συμπυκνώματος. Καθώς αυτό λύνει το πρόβλημα των εναποθέσεων, συνεπάγεται μείωση της ποσοτικής απόδοσης (flux). Κάποιοι κατασκευαστές πραγματοποιούν με επιτυχία το flushing με πεπιεσμένο αέρα από την κατεύθυνση του υπερδιηθήματος, τουλάχιστον στην περίπτωση της εφαπτομενικής μικροδιήθησης (Memtech). Υποσχόμενη μέθοδο αποτελεί μια παραλλαγή της μεθόδου της αναστροφής

της ροής με συχνές αναστροφές σε εξαιρετικά βραχεία χρονικά διαστήματα, η οποία ονομάζεται BACKSHOCK [8].

V. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Υπάρχουν πολλά είδη μεμβρανών, ανάλογα με τη γεωμετρική διαμόρφωσή τους [6], [8], [9], [10], [11]. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε τα εξής:

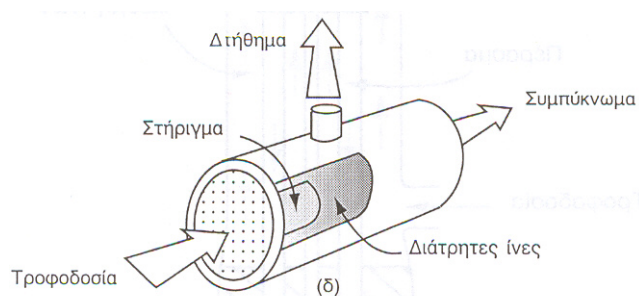
- Επίπεδη (π.χ.plate and frame, inorganic flat disc της εταιρίας Whatman). Οι επίπεδες μεμβράνες έχουν κυρίως πειραματική χρήση για το χαρακτηρισμό της διαπερατότητας μιας μεμβράνης. Οι μεμβρανοθήκες είναι εύκολο να κατασκευαστούν και να χρησιμοποιηθούν, επίσης η επιφάνεια της μεμβράνης είναι καλά ορισμένη. Σε μερικές περιπτώσεις οι μεμβρανοθήκες είναι ενσωματωμένες σαν ένα πολυστρωματικό σάντουιτς ή πεπιεσμένο φίλτρο, διάταξη πλακών και πλαισίων (plate-and-frame). Το κυριότερο μειονέκτημα αυτού του τύπου μεμβράνης είναι η πολύ μικρή ενεργή επιφάνεια μεμβράνης. Τέτοιου είδους διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5: Μονάδα τύπου μεμβρανών

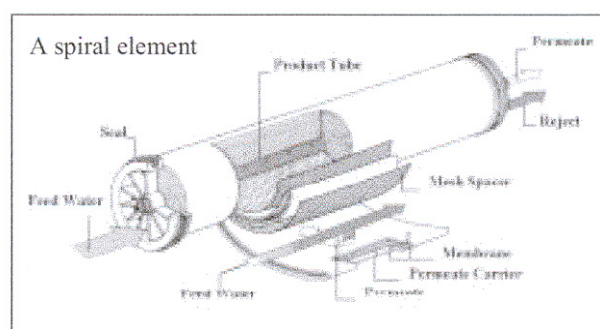
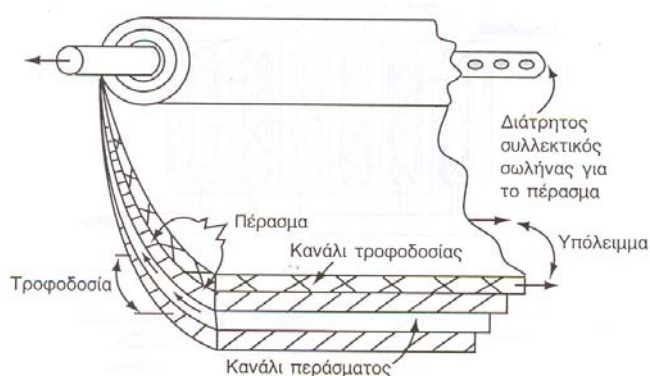
- Πορωδών ινών (π.χ.hollow-fiber MF της εταιρίας Memtech, Australia Ltd, Accurel polypropylene hollow fibers της εταιρίας Microdyn, Germany). Αυτές οι μεμβράνες έχουν σχήμα κοίλων ινών πολύ μικρής διαμέτρου. Η εσωτερική διάμετρος των ινών κυμαίνεται σε ένα εύρος από 100 έως 200μm και το

πάχος των τοιχωμάτων τους είναι περίπου 25μm, με μήκος 3-5m. Διατάξεις αυτού του είδους περιγράφονται στη Φωτογραφία 2.

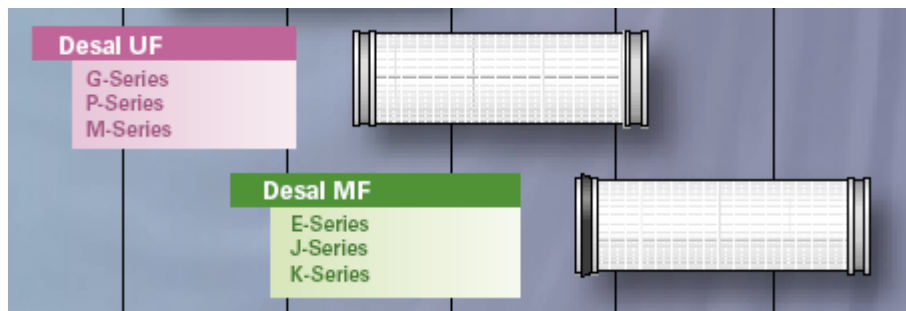


Φωτογραφία 2: Μονάδες πορωδών ινών

- Ελικοειδή περιτύλιξη (π.χ. spiral cellulosic membranes της εταιρίας Daicel, Tokyo). Η διαμόρφωση υποστηρίζει την απλότητα κατασκευής της επίπεδης μεμβράνης, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει την ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης. Η διάταξη αποτελείται από φύλλα τυλιγμένα γύρω από ένα κεντρικό πυρήνα ενός διάτρητου συλλεκτικού σωλήνα. Τέτοιου είδους μονάδες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης της εταιρίας G.E. water technologies φαίνονται και περιγράφονται στα Σχήματα 6 και 7.

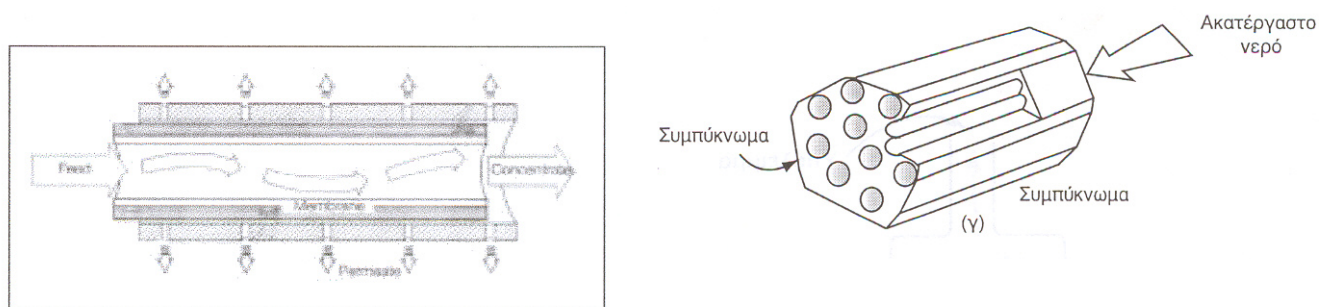


Σχήμα 6: Αρχές λειτουργίας ελικοειδούς περιτυλίξεως



Σχήμα 7: Δοκίμια ελικοειδούς περιτυλίξεως της G.E water technologies

- Σωληνοειδής (Polymeric tubular MF, NF, UF, της εταιρίας AMT, San-Diego). Η ημιπερατή μεμβράνη εισάγεται στο εσωτερικό ή επικαλύπτει την επιφάνεια ενός σωληνοειδούς σωλήνα, ο οποίος έχει τέτοια κατασκευή που να αντέχει στην πίεση λειτουργίας. Χαρακτηριστική μονάδα περιγράφεται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 8: Μονάδες σωληνοειδούς μεμβράνης

- Μονολιθικές (star-shaped channels, ceramic membranes, της εταιρίας Fairey Industrial Ceramics Ltd, UK). Τα κεραμικά υποστρώματα παράγονται στις εξής δομές: Κοίλων ινών (hollow fibers), Επίπεδων πλακών (flat plates) και Κυψελοειδών δομών (honeycombs). Στη συνέχεια παραθέτουμε χαρακτηριστικά, σωληνοειδή δοκίμια αλούμινας με κανάλια, της ιαπωνικής εταιρίας NGK στη Φωτογραφία 3.



Φωτογραφία 3: Σωληνοειδή δοκίμια αλούμινας και μεμβρανοθήκη NGK

V.1. Εφαρμογές πολυμερών μεμβρανών

Η εταιρία Microdyn χρησιμοποιώντας μεμβράνες MF από πολυπροπυλένιο (hollow fiber) πραγματοποιεί cross-flow μικροδιήθηση (CMF) στην βιομηχανία τροφίμων. Οι τύποι μεμβρανών της Microdyn έχουν την δυνατότητα να αποστειρώνουν προϊόντα και αυτό το επιτυγχάνουν με συγκέντρωση βακτηρίων στο πέρασμα $C_p = 7 \log(C_f)$ για το *Pseudomonas diminuta*. Οι τύποι των φίλτρων μπορούν εύκολα να εξετάζονται ως προς την ακεραιότητα τους (integrity). Η διήθηση λαμβάνει χώρα σε φυσιολογικές θερμοκρασίες. Η γεύση και το χρώμα των τροφών που έχουν υποστεί διήθηση παραμένουν αναλλοίωτα. Συνακόλουθα μεμβράνες πολυπροπυλενίου έχουν χρησιμοποιηθεί στη διήθηση ξυδιού, στη μικροδιήθηση σε πλυντήρια ρούχων. Πιο συγκεκριμένα μεμβράνες PP 8 m² τοποθετήθηκαν στη διάταξη πρόπλυσης. Η πρώτη εγκατάσταση έγινε το 1993 σε ένα μεγάλο πλυντήριο στη Γερμανία. Η απόδοση του φίλτρου κυμαίνεται μεταξύ 70 και 120 lt/m² h.

Στον Πίνακα 2 συγκρίνουμε υλικά πολυμερών ως προς το εύρος του pH λειτουργίας, την αντίσταση σε διαλύτη και τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας:

Πίνακας 3:Υλικά μεμβρανών υπερδιήθησης			
Υλικό/ πολυμερές	Εύρος pH	Μέγιστη θερμοκρασία (°C) σε pH=7	Αντίσταση σε διαλύτες
Polysulphone	0-14	80	Μέτρια
Polyethersulphone	0-14	80	Μέτρια/καλή
Polyamide	2-8	50	Καλή
Polyacrylonitrile	2-12	60	Καλή

Οι πολυμερείς μεμβράνες είναι εμπορικά διαθέσιμες πολλά χρόνια και εφαρμόζονται σε ευρείας κλίμακας εφαρμογές: Προσφέρουν σημαντική ελαστικότητα και ανταποκρίνονται ικανοποιητικά σε μια ικανοποιητική περιοχή απαιτήσεων. Από την άλλη πλευρά όμως μη υδατικοί οργανικοί διαλύτες, ξηρές ατμόσφαιρες ή υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν την αποσύνθεση του υλικού της μεμβράνης, την κατάρρευση και την πλήρη απώλεια της σταθερότητάς της [8],[12].

V.2. Εφαρμογές κεραμικών μεμβρανών

Τα τελευταία χρόνια σημειώνουν μεγάλη ανάπτυξη οι ανόργανες κεραμικές μεμβράνες, οι οποίες αναλύονται διεξοδικά στην επόμενη ενότητα. Γενικά, η

χρήση ανόργανων αντί οργανικών μεμβρανών πλεονεκτεί στις υψηλές θερμοκρασίες, σε δύσκολα μίγματα (χημικά, μηχανικά, μικροβιολογικά), στις υψηλές πιέσεις ή σε περιπτώσεις διαχωρισμού που κάνουν το συχνό καθαρισμό της μεμβράνης απαραίτητο. Κρίνονται κατάλληλες για διαχωρισμούς αερίων και για κατάλυση, κάτω από ακραίες συνθήκες περιβάλλοντος όπου τα υπόλοιπα φίλτρα τα χαρακτηρίζει η αδυναμία τους [12].

Κεραμικές μεμβράνες της Ceramem (USA) χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών διήθησης. Για παράδειγμα στη διήθηση τροφίμων (γάλακτος, χυμών), στη διήθηση χημικών (χρώματα), στην κλασματοποίηση πετρελαιοειδών και στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και γενικότερα στην επεξεργασία νερού. Το εύρος του pH λειτουργίας για μεμβράνες της Ceramem, κυμαίνεται από 2-13, η μέγιστη πίεση διαμήκους της μεμβράνης φτάνει τα 10 bar και η μέγιστη θερμοκρασία η οποία εξαρτάται από το υπόστρωμα της μεμβράνης φτάνει τους 130°C. Τέλος η ροή του καθαρού νερού για εφαιπτομενική ροή για δοκίμια αλούμινας 0,2μm και 0,1μm αγγίζει τα 350 l/m²/h και 450l/m²/h για πίεση 1bar. Τέτοια δοκίμια απεικονίζονται στην Φωτογραφία 4 [13].



*Φωτογραφία 4: Δοκίμιο με περιοχή φιλτραρίσματος
(10.7 m²)*

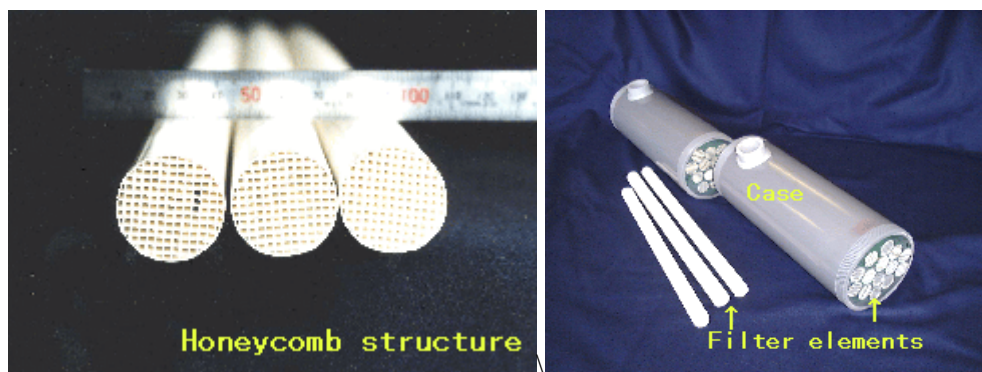
Παράλληλα, κεραμικές μεμβράνες κοίλων ινών αλούμινας της ολλανδικής εταιρίας Ceparation που απεικονίζονται στην Φωτογραφία 5 χρησιμοποιούνται με επιτυχία σε όλο το φάσμα της τεχνολογίας των μεμβρανών (ποτά, φαρμακευτικά προϊόντα, υγρά καύσιμα, λιπαντικά).

Παρουσιάζουν υψηλές ροές καθαρού νερού, π.χ. $10000\text{l/m}^2/\text{h}$ για μέγεθος πόρων 1400nm και $300\text{l/m}^2/\text{h}$ για μέγεθος πόρων 40nm . Ακόμη αντέχουν σε θερμοκρασία 700°C και μπορούν να φέρουν επίστρωμα με μέγεθος πόρων $0,3\text{nm}$ [10].



Φωτογραφία 5: Δοκίμιο και μεμβρανοθήκη της Ceparation

Τέλος, κεραμικά δοκίμια της ιαπωνικής εταιρίας Poreceram, (honeycombs) από Si_3N_4 υπερέχουν στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Φωτογραφία 6) για εφαρμογές μικροδιήθησης και υπερδιήθησης. Το πορώδες τους κυμαίνεται από 40% έως 55% για μέγεθος πόρων από $0,3\mu\text{m}$ μέχρι $1,5\mu\text{m}$. Η αντοχή τους στην πίεση που τους ασκείται είναι μεγαλύτερη από $0,5\text{MPa}$ και αντέχουν σε θερμοκρασία ανώτερη των 1000°C . Ο βαθμός απόρριψης αιωρούμενων στερεών φτάνει τα 99,9%. Τέλος χρησιμοποιούνται σε εύρος του pH 1-14, παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα ροής του διηθήματος (τετραπλάσια από ένα συνηθισμένο δοκίμιο για την ίδια εφαρμογή), δεν επηρεάζονται από οξειδωτικά ή άλλα δύσκολα χημικά μίγματα και πλεονεκτούν σε επένδυση υπό αβέβαιο ή βέβαιο μέλλον [14].



Φωτογραφία 6: Poreceram

V.3. Εφαρμογές πολυμερών-μεταλλικών μεμβρανών

Το χάσμα μεταξύ κεραμικών – μεταλλικών μεμβρανών (στις οποίες παράγεται σταθερή πορώδη δομή μετά από πυροσυσσωμάτωση των υλικών από τα οποία υφίστανται) και των πολυμερών γεφυρώνεται με τις μεμβράνες πολυμερούς - ασημιού (99% καθαρότητας). Τέτοιες υβριδικές μεμβράνες αντέχουν σε θερμοκρασίες μέχρι 650°C. Εφαρμογή, αποτέλεσε η χρήση τους σε ανάλυση οργανικών στο νερό και μελετήθηκε ο βαθμός απόρριψής τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν χρησιμοποιούνται μεταλλικές μεμβράνες δεν παρουσιάζονται προβλήματα, σε αντίθεση με κεραμικές υάλου, στο συγκεκριμένο είδος διήθησης. Συγκριτικά χαρακτηριστικά πορώδους, πάχους μεμβράνης και ροής καθαρού νερού (LMH) ή ($l/m^2/h$) για πολυμερείς και μεταλλικές-πολυμερείς μεμβράνες φαίνονται στο πίνακα 4 [15].

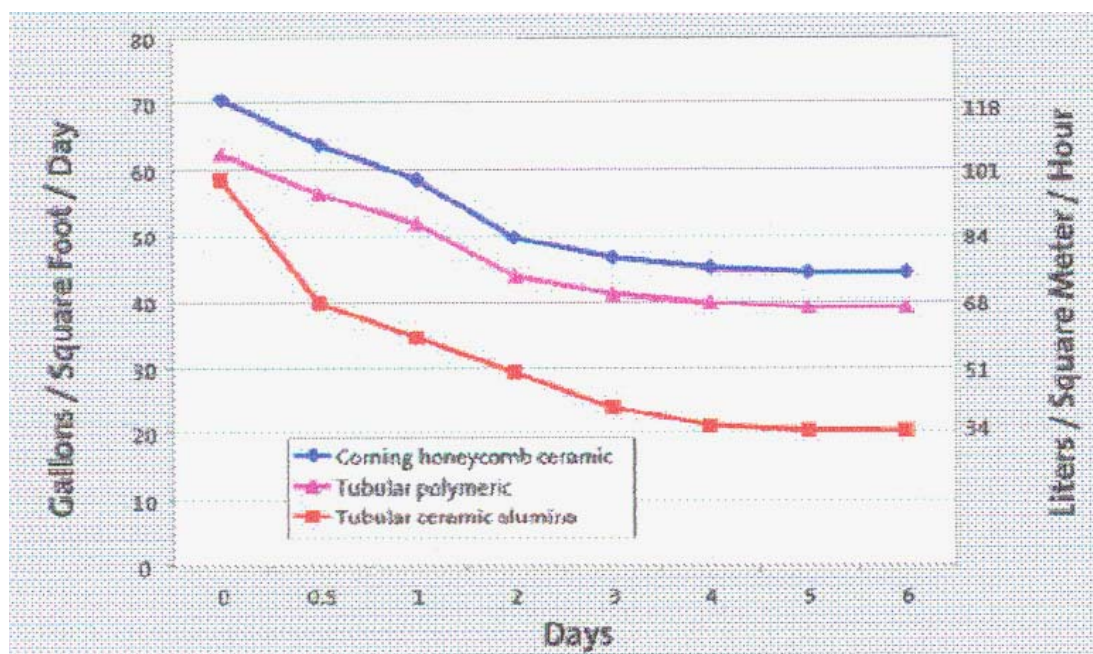
Πίνακας 4: Επίπεδες μεμβράνες, δίσκοι Dia 45mm, με πόρους 0,2 μm και για πίεση 0,69bar και θερμοκρασία 25°C			
Τύπος	Πάχος (mm)	Πορώδες (%)	Water flux (LMH)
Silver	0,508	30,8	6300
Polypropylene	1,73	73,5	3700
Polyamide	1,04	73,5	7900
PTFE (teflon)	0,457	71,3	7900

V.4. Συμπεράσματα

Γενικά ο σωληνοειδής τύπος είναι λιγότερο επιρρεπής στη δημιουργία πλακών και είναι πολύ πιο εύκολος ο καθαρισμός του από ότι συμβαίνει στους άλλους τύπους. Παρόλα αυτά είναι πιο ακριβός. Οι επίπεδες μεμβράνες σε μια μονάδα –plate and frame– προσφέρουν τη μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα, αλλά διακρίνονται από μεγαλύτερο ενεργητικό κεφάλαιο στον ισολογισμό μιας επιχείρησης. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες μπορούν εύκολα να καθαριστούν ή να αντικατασταθούν με αποσύνδεση της μονάδας. Οι σπειροειδής μεμβρανοθήκες εξασφαλίζουν σχετικά χαμηλό κόστος ανά μονάδα επιφάνειας της μεμβράνης. Αυτές οι μονάδες είναι περισσότερο επιρρεπείς στο σχηματισμό πλακών από ότι οι σωληνοειδής αλλά περισσότερο ανθεκτικές από τις μονάδες κοίλων ινών. Ωστόσο η διάταξη αυτή έχει το μεγαλύτερο λόγο εμβαδού μεμβράνης ανά μονάδα όγκου.

Όσον αφορά τις κεραμικές μεμβράνες, σφαιρικά σκεπτόμενοι, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι τα πλεονεκτήματα ποικίλουν, εξαρτώνται από την εφαρμογή, το υλικό της μεμβράνης (ο μούλιτης παρουσιάζει ανώτερη χημική αντοχή σε υψηλές τιμές του pH από τον κορδιερίτη σε εφαρμογή επεξεργασίας λυμάτων) και τη διάταξη που χρησιμοποιούμε. Πιο συγκεκριμένα οι κεραμικές μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 1000 °C, Poreceram) καθιστώντας δυνατό τον καθαρισμό με ατμό. Η χημική τους συμβατότητα συμβάλλει στη δυνατότητα χρησιμοποίησής τους σε μια μεγάλη ποικιλία διαλυτών, σε όλο το εύρος του pH, ή με διάφορα απορρυπαντικά. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιούνται σε υψηλές πιέσεις (80bars για δοκίμια tubular, αλούμινας τιτανίας της εταιρίας Keraser, USA), γεγονός που επιτρέπει τη διέλευση μεγάλων παροχών από τη μάζα τους και τον καθαρισμό με αντίστροφη της ροής [12]. Επιπλέον αποδεικνύονται να έχουν μικρότερη τάση για φαινόμενα fouling από τις παραδοσιακές πολυμερείς μεμβράνες σε υδρόφιλα συστατικά [16]. Τέλος παραθέτουμε σύγκριση διαγραμμάτων ροής- χρόνου για διήθηση χυμού φρούτων με πολυμερή σωληνοειδή μεμβράνη, κεραμική σωληνοειδή

μεμβράνη αλούμινας και κυψελοειδούς δομής αλούμινας της εταιρίας Corning, New York Διάγραμμα 1 [17].



Διάγραμμα 1: Σύγκριση πολυμερούς και κεραμικών για διήθηση χυμού

Εκτός όμως από τα πλεονεκτήματα, συναντώνται και ορισμένα προβλήματα κατά τη λειτουργία των κεραμικών φίλτρων. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε, τη ψαθυρότητα, και τις αλλαγές στη φάση τους. Αστοχία, που προέρχεται από εναποθέσεις, παραμόρφωση του σχήματος, αποκόλληση της κεραμικής τους μεμβράνης από το υπόστρωμα, έχουν ως αναπόφευκτη συνέπεια τη μείωση της διαπερατότητας και τη μείωση της απόδοσής τους. Συγκεφαλαιώνοντας, η συμπεριφορά ενός κεραμικού φίλτρου κρίνεται σε μεγάλο ποσοστό από το περιβάλλον λειτουργίας του και η αποτυχία του αφορά θέματα κατασκευής του και σχεδιασμού [18].

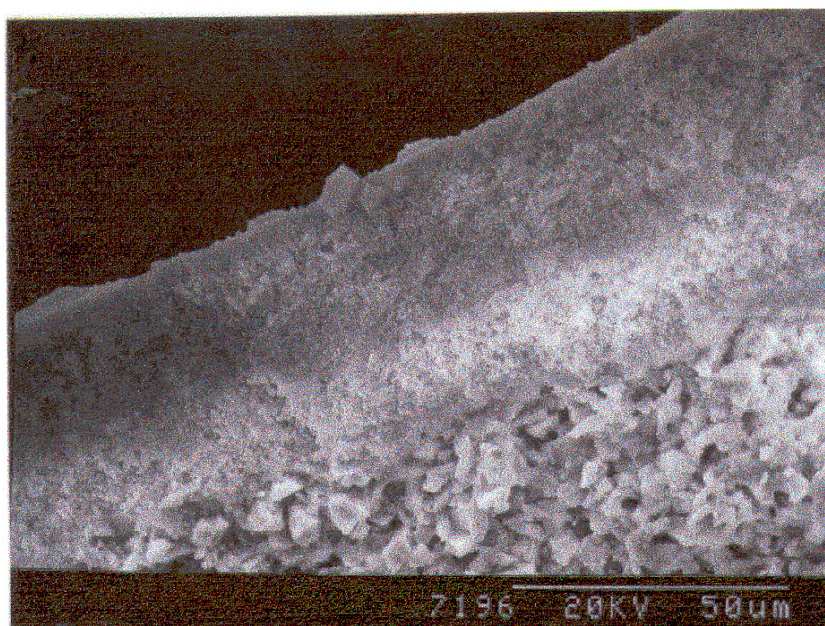
VI. ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΑΣΥΜΜΕΤΡΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Για να είναι αποτελεσματικές οι μεμβράνες πρέπει η εκλεκτικότητα τους όσο και η διαπερατότητά τους να είναι πολύ μεγάλη. Οι σύγχρονες προηγμένες μεμβράνες έχουν σύνθετη δομή (ασύμμετρες μεμβράνες) αποτελούμενες από

διαδοχικά στρώματα. Μια μικροπορώδης στοιβάδα επικάθεται πάνω σε μια άλλη στοιβάδα από κεραμικό υλικό (με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων). Οι κεραμικές μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διήθηση σωματιδίων της τάξης 5-10 μm , όμως οι περισσότερες εφαρμογές είναι στην περιοχή της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης.

Γενικά μία τυπική μεμβράνη κατασκευάζεται πάνω σε ένα πορώδες υπόστρωμα, πάχους μερικών χιλιοστών, με μέγεθος πόρων 1-10 μm και περιλαμβάνει ένα ενδιάμεσο στρώμα, πάχους 10-100 μm , με μέγεθος πόρων της τάξης των 0,05-0,5 μm και ένα κορυφαίο στρώμα, πάχους 1-10 μm , με μέγεθος πόρων της τάξης των 2-50nm. Η διαδικασία διαχωρισμού λαμβάνει χώρα στο επάνω στρώμα. Το υπόστρωμα παρέχει μηχανική αντοχή στην μεμβράνη ενώ το ενδιάμεσο στρώμα ενεργεί σαν φάση μεταπτώσεως, αποτρέποντας το επάνω στρώμα να εισχωρήσει στην πορώδη δομή του υποστρώματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι το υπόστρωμα και το ενδιάμεσο στρώμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μεμβράνη για μικροδιήθηση.

Τα υποστρώματα μπορεί να είναι κοίλοι σωλήνες, επίπεδες επιφάνειες, ή κυψελοειδείς δομές. Η κυψελοειδής δομή είναι αποτελεσματική εξαιτίας του ότι περιέχεται μια μεγάλη επιφάνεια μεμβράνης σε μικρό όγκο. Οι επίπεδες μεμβράνες δεν είναι τόσο συνηθισμένες όσο οι σωληνοειδείς. Οι σωληνοειδείς μεμβράνες και οι κυψελοειδούς δομές χρησιμοποιούνται ευρέως στον υγρό διαχωρισμό, ενώ οι επίπεδες είναι περισσότερο κατάλληλες στον αέριο διαχωρισμό, στις υγρές διαδικασίες χαμηλής πίεσης και στις καταλυτικές διεργασίες [12]. Στη φωτογραφία 7 φαίνεται κεραμική μεμβράνη που εναποτίθεται σε σωληνοειδές υπόστρωμα από επανακρυσταλλωμένο SiC. Το αρχικό στρώμα της μεμβράνης αποτελείται από πάχος 50 μm και μέγεθος πόρων 0,5 μm [19].



Φωτογραφία 7: Δομή «βαθμωτού» πορώδους

VII. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Τα κεραμικά υποστρώματα σχηματίζονται με εξώθηση κεραμικής μάζας η οποία λαμβάνεται από κεραμική σκόνη με ρυθμιζόμενο μέγεθος κόκκων. Αυτή είναι μία γνωστή μέθοδος μορφοποίησης η οποία χρησιμοποιείται στις εμπορικές διαδικασίες. Μια κεραμική μάζα προς εξώθηση μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μίγμα τεσσάρων βασικών συστατικών: της κεραμικής σκόνης, ενός οργανικού και / ή ενός ανόργανου διασπορέα, ενός λιπαντικού και του νερού [20].

Την μορφοποίηση ακολουθεί η διαδικασία της ξήρανσης. Ξήρανση είναι η απομάκρυνση του υγρού διαλύτη από πορώδες σώμα με την μεταφορά και εξάτμισή του στο περιβάλλον. Η διαδικασία της ξήρανσης είναι πάρα πολύ κρίσιμη για την όλη διεργασία παραγωγής, γιατί αν δεν γίνει προσεκτικά είναι δυνατόν να αναπτυχθούν τάσεις στη μάζα, να γίνει παραμόρφωση του σχήματος ή να δημιουργηθούν μικρορωγμές που θα ενισχυθούν κατά το μετέπειτα στάδιο της έψησης. Για να αποφευχθούν αυτά τα δυσάρεστα φαινόμενα θα πρέπει να φροντίσουμε ώστε ο ρυθμός απομάκρυνσης νερού από την επιφάνεια να μην είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό μεταφοράς νερού

από το εσωτερικό του σώματος προς την επιφάνεια, γιατί διαφορετικά θα έχουμε ανομοιόμορφη ξήρανση και δημιουργία εσωτερικών τάσεων. Ο ελεγχόμενος ρυθμός ξήρανσης μπορεί να επιτευχθεί με ξήρανση του υλικού σε χαμηλή θερμοκρασία ή ακόμη σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας. Κατά την ξήρανση, επέρχεται ακόμη μικρή συρρίκνωση του αντικειμένου και οι διαστάσεις του μεταβάλλονται λόγω της σημαντικής απομάκρυνσης του νερού από την κεραμική μάζα. Η μεταφορά ενέργειας μέσα στο σώμα μπορεί να γίνει με αγωγή και ακτινοβολία.

Συνακόλουθα μετά την ξήρανση έχουμε τη διαδικασία της έψησης. Αυτό το στάδιο καθορίζει την τελική μικροδομή και τις φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η επιλογή της διεργασίας εξαρτάται από τον τύπο του προς έψηση υλικού [21].

Ο όρος πυροσυσσωμάτωση χρησιμοποιείται για την περιγραφή της διαδικασίας αύξησης της πυκνότητας σε υψηλή θερμοκρασία απουσία υγρής φάσης. Η απλή πυροσυσσωμάτωση είναι η πιο απλή τεχνική. Τα κεραμικά τοποθετούνται σε φούρνο και υφίστανται ένα πρόγραμμα έψησης κατά το οποίο σε ένα πρώτο στάδιο γίνεται η απομάκρυνση των πτητικών προσθέτων και στη συνέχεια ακολουθεί η πυροσυσσωμάτωση. Η θερμοκρασία έψησης και ο χρόνος παραμονής εξαρτώνται από το είδος του προς έψηση υλικού και καθορίζουν την τελική μικροδομή του [22].

Η επιτυχία της κατασκευής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επικάλυψη με το μικροπορώδες επίστρωμα το οποίο πρέπει να επικάθεται πάνω στο ψημένο υπόστρωμα και να αποτελεί ένα διακριτό στρώμα (να μην έχει διεισδύσει και φράξει τους πόρους του υποστρώματος), να έχει καλή πρόσφυση πάνω σε αυτό, και να είναι συνεχές χωρίς την παρουσία μικρορωγμών και δομικών ατελειών. Η επικάλυψη με το επίστρωμα βασίζεται στην τεχνική του slip casting. Η μέθοδος έγκειται στην επιλογή αφενός της κατάλληλης κεραμικής σκόνης και αφετέρου στις ρεολογικές ιδιότητες του αιωρήματος (ιξώδες, σταθερότητα). Ο όρος σταθερό αιώρημα επιγραμματοποιεί την ικανότητα του αιωρήματος να διατηρεί εν αιωρήσει τα

σωματίδια για χρονικό διάστημα ικανό για να πραγματοποιηθεί η εργασία για την οποία χρησιμοποιούνται. Γι' αυτό το σκοπό έχουν γίνει πολλές μελέτες σχετικά με την επίδραση των χαρακτηριστικών του αιωρήματος στις ιδιότητες της επίστρωσης. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του αιωρήματος ρυθμίζονται από το pH, την προσθήκη συνδετών ή διασπορέων, την περιεκτικότητα σε στερεά κ.λ.π. Για παράδειγμα για να εναποτεθεί το απαραίτητο ποσοστό αλούμινας σε μια απλή εφαρμογή, θα πρέπει η περιεκτικότητα σε στερεά να είναι υψηλή. Είναι απαραίτητος ο έλεγχος του ιξώδους του αιωρήματος κατά την διαδικασία εμποτισμού (wash-coating) ώστε να επιτευχθούν υψηλές φορτίσεις αλούμινας, να επιτευχθεί ικανοποιητική πρόσφυση της αλούμινας στο υπόστρωμα και να αποφευχθεί το φράξιμο των καναλιών του υποστρώματος. Γενικά κατά τη διαδικασία του εμποτισμού σε κολλοειδή αιωρήματα, η ταχύτητα απορρόφησης του νερού από το υπόστρωμα είναι συνάρτηση του ιξώδους του αιωρήματος. Αν το ιξώδες είναι πολύ υψηλό, το σχηματιζόμενο στρώμα gel δεν έχει ομοιόμορφο πάχος από την βάση ως την κορυφή του υποστρώματος, ενώ αν το ιξώδες είναι πολύ μικρό, το αιώρημα περνάει μέσα από το υπόστρωμα. Μόνο μέσα σε μια κατάλληλη περιοχή ιξώδους μπορεί το αιώρημα να μετατραπεί σε στρώμα gel με ομοιόμορφο πάχος. Ακόμα, έχει δειχθεί ότι το στρώμα gel δεν σχηματίζεται εάν το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μικρό, συγκρινόμενο με το μέγεθος πόρων του υποστρώματος [12].

VIII. ΕΞΩΘΗΣΗ

Η εξώθηση χρησιμοποιείται για πολλά χρόνια με επιτυχία κυρίως στις βιομηχανίες πορσελάνης και για την παραγωγή τούβλων, κεραμιδιών και σωλήνων. Επίσης έχει αποδειχθεί πολύτιμη στη χημική βιομηχανία, καθώς καταλύτες και φορείς καταλυτών παρασκευάζονται με τη μέθοδο της εξώθησης. Η ικανότητα της εξώθησης ορισμένων αντικειμένων έχει επεκταθεί από απλές ράβδους και σωλήνες σε περίπλοκες διατομές όπως φύλλα και υμένια [20].

Η διαδικασία της εξώθησης αφορά τη συμπίεση κεραμικής κόνεως με την προσθήκη ποσοστού υγρασίας μέσα από μία μήτρα. Όταν σχεδιάζεται μια

τέτοια διαδικασία πολλοί παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη. Οι πιο σημαντικοί είναι:

- ❑ Οι ιδιότητες της κόνεως
- ❑ Το είδος και η ρεολογία της υγρής φάσης
- ❑ Ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός (τύπος εξωθητή) καθώς και η σχεδίαση της μήτρας.

VIII.1. Κατανομή κεραμικής κόνεως

Οι ιδιότητες της κόνεως ή των στερεών συστατικών της κεραμικής μάζας καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την χρήση του προϊόντος. Ο στόχος για βελτιστοποίηση μπορεί να περνά μέσα από τη μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων ή της κατανομής αυτών. Η επιλογή της κατάλληλης κατανομής μεγεθών έχει σχέση με τη διάταξη των σωματιδίων. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι επιθυμητή η αύξηση της πυκνότητας, ενώ αντίθετα σε άλλες είναι απαραίτητη η αύξηση του πορώδους. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση τα μεγέθη πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε τα σωματίδια να μη διατάσσονται πολύ κοντά μεταξύ τους.

Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ή η επιλογή στενής κατανομής μεγέθους παρουσιάζει τουλάχιστον δύο πλεονεκτήματα:

- ❑ Αυξάνει το ρυθμό πυροσυσσωμάτωσης
- ❑ Μειώνει την τάση διαχωρισμού των φάσεων κατά την εξώθηση

Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζει η μείωση του μεγέθους είναι η τάση για τη δημιουργία συσσωματωμάτων πριν την εξώθηση. Ακόμη η απαραίτητη ποσότητα υγρασίας, η οποία είναι απαραίτητη για τον κορεσμό των κόνων και τη δημιουργία πλαστικής μάζας, είναι μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιούνται κοκκομετρικά κλάσματα με στενή κατανομή. Όταν χρησιμοποιούνται ευρεία

κοκκομετρικά κλάσματα αλλά και μείγματα, η πυκνότητα ωμού αυξάνεται και η αναγκαία υγρασία μειώνεται. Αντίστοιχα στην πρώτη περίπτωση, ο όγκος των πόρων των ωμών εξωθημένων σωμάτων είναι μεγάλος.

Σαν συμπέρασμα μπορούμε να πούμε ότι η επιλογή της κατάλληλης κατανομής μεγέθους πόρων δε βελτιώνει μόνο τη δομή των τελικών προϊόντων αλλά επιδρά σημαντικά στη διαδικασία μορφοποίησης. Η πυκνή διάταξη των κόκκων επιτρέπει τη δημιουργία πλαστικής μάζας με τη μικρότερη δυνατή υγρασία. Έτσι επιτυγχάνεται μείωση του κόστους ξήρανσης και τα εξωθημένα αντικείμενα συστέλλονται λιγότερο, ιδίως στις περιπτώσεις που οι κόνεις επηρεάζονται από το πρόγραμμα έψησης. Ένας τρόπος για την παρασκευή κόνεων συγκεκριμένης κοκκομετρικής κατανομής είναι η τεχνική της ξήρανσης δια ψεκασμού (spray drying) [21].

VIII.2. Υγρή φάση

Η υγρή φάση προστίθεται για να επιτρέψει την μορφοποίηση του σώματος διαμέσου μιας μήτρας και τη διατήρηση του σχήματος αυτού μετά την εξώθηση. Εκτός από την προστιθέμενη υγρασία χρησιμοποιούνται υλικά, τα οποία δεν λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό των προϊόντων αλλά είναι ουσιαστικής σημασίας, επειδή οι κεραμικές κόνεις έχουν φτωχές ρεολογικές ιδιότητες. Οι κύριοι λόγοι της χρήσης τους είναι:

- Βελτιστοποιούν την επεξεργασία των κόνεων. Για παράδειγμα εμποδίζουν τη συσσωμάτωση των κόνεων κατά το στάδιο της λειοτρίβισης ή επιτρέπουν την αύξηση του ποσοστού των στερεών σε ένα αιώρημα χωρίς την συνεπαγόμενη αύξηση του ιξώδους του.
- Διευκολύνουν την μορφοποίηση των κεραμικών κόνεων. Χωρίς προσθετικά είναι αδύνατη η μορφοποίηση μη αργιλικών κόνεων. Βελτιώνουν τις ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων και λειτουργούν ως λιπαντικά.
- Βελτιώνουν την ποιότητα των μορφοποιημένων προϊόντων προσδίδοντας ομοιογένεια στα ωμά σώματα. Αποφεύγονται με αυτόν τον τρόπο τα

ελαττώματα, τα οποία θα έχουν καταστροφικές συνέπειες κατά τα επόμενα στάδια της ξήρανσης και της έψησης.

- Συνδέουν τους κόκκους των κεραμικών κόνεων προσδίδοντας έτσι στα ωμά αντικείμενα υψηλές αντοχές. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατές τόσο μεταφορά όσο και τυχόν δευτερεύουσα επεξεργασία του σχήματος των ωμών προϊόντων.

Ανάλογα με τη λειτουργία που επιτελούν στην κεραμική διεργασία τα υλικά αυτά ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες :

- Υγρά –διαλύτες
- Συνδέτες (βελτιώνουν την αντοχή του υγρού αλλά και του άψητου μορφοποιημένου σώματος).
- Διασπορείς (ενεργοποιητές επιφάνειας –βελτιώνουν την ικανότητα διαβροχής των κόκκων από την υγρή φάση).
- Κροκιδοποιητές – Αποκροκιδοποιητές (ευνοούν ή εμποδίζουν τη δημιουργία συσσωματωμάτων αντίστοιχα).
- Πηκτικά (αυξάνουν σημαντικά το ιξώδες της υγρής φάσης).
- Συντηρητικά.

Επιπλέον πρέπει να τονισθεί ότι κάθε ένα προσθετικό ξεχωριστά είναι δυνατό να επιτελέσει περισσότερες από μία λειτουργίες μέσα σε μία κεραμική διαδικασία. Για παράδειγμα οι συνδέτες (λ.χ. μεθυλοκυτταρίνες) που χρησιμοποιούνται για την εξώθηση λειτουργούν ταυτόχρονα και ως λιπαντικά των κόκκων. Επίσης ένα συγκεκριμένο προσθετικό βρίσκει διάφορες εφαρμογές σε διαφορετικές διεργασίες. Για παράδειγμα οι μεθυλοκυτταρίνες χρησιμοποιούνται ως συνδέτες στην εξώθηση και ως σταθεροποιητές αιωρημάτων [21].

ΙΧ. ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

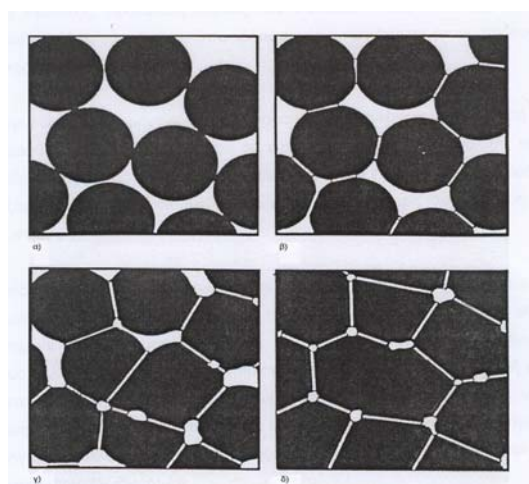
Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναλυθούν οι αλλαγές, που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία της έψησης των κεραμικών αντικειμένων και οι οποίες σχετίζονται με αλλαγές στο μέγεθος και το σχήμα των κόκκων καθώς και με αλλαγές στο μέγεθος και το σχήμα των πόρων. Με τον όρο πυροσυσσωμάτωση σε στερεά κατάσταση εννοούμε την αύξηση της πυκνότητας του υλικού, όταν αυτό θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, τέτοια που να μην εμφανίζεται υγρή φάση.

Η οδηγούσα δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση μίας κόνεως είναι η ελάττωση της συνολικής επιφανείας των σωματιδίων και η μείωση των διεπιφανειακών ενεργειών με την μείωση των διεπιφανειών στερεού - αερίου. Αυτό συμβαίνει συνήθως με το τυχαίο σχηματισμό νέων αλλά χαμηλότερης ενέργειας διεπιφανειών στερεού-στερεού. Στο φαινόμενο μπορούμε να διακρίνουμε τρία στάδια:

- Αρχικό στάδιο. Οι κόνεις συσσωματώνονται μεταξύ τους και σχηματίζονται λαιμοί στα σημεία επαφής. Η πυκνότητα μπορεί να αυξηθεί από 50% σε 60% της θεωρητικής. Μπορεί να λάβει χώρα μερική αναδιάταξη των κόκκων.
- Ενδιάμεσο στάδιο. Η φάση των πόρων και οι συμπαγείς κόνεις σχηματίζουν ένα διασταυρούμενο δίκτυο με την πρώτη φάση να βρίσκεται στα όρια των κόκκων της δεύτερης. Αφού η επιφάνεια του λαιμού έχει μαλακώσει από τη διεύρυνσή του, η παρεμπόδιση της κίνησης των ορίων μειώνεται έως ότου γίνει δυνατή η ανάπτυξη των κόκκων. Η φάση των πόρων ελαττώνεται ακόμα περισσότερο έως ότου τα κανάλια σύνδεσης αυτών εξαφανιστούν και σχηματιστούν ξεχωριστοί πόροι. Αυτό συμβαίνει σε πυκνότητα 92...95% της θεωρητικής. Σύμφωνα με τον Kuczynski η διάσπαση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός αυτόνομων λίγο ή πολύ σφαιρικών πόρων πυροδοτεί το τέλος του ενδιάμεσου και την αρχή του τελικού σταδίου.

- Τελικό στάδιο. Οι πόροι είναι ξεχωριστές σφαίρες, οι οποίες μπορεί να περιέχουν αέριο. Ολοκληρώνεται η ανάπτυξη των κρυστάλλων. Αν οι πόροι αποχωριστούν από τα όρια των κόκκων, παρατηρείται ανώμαλη ανάπτυξη των κόκκων. Είναι επίσης δυνατή η συγχώνευση των πόρων με άμεση συνέπεια την ανάπτυξη τους [21,23].

Τέλος το φαινόμενο συνοπτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9: Η εξέλιξη της μικροδομής κατά την πυροσυσσωμάτωση

Χ. ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΣΠΕΙΡΟΕΙΔΩΝ ΔΙΝΩΝ ΣΕ ΕΛΙΚΟΕΙΔΗ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΡΟΗΣ

1.ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η πόλωση της συγκέντρωσης συχνά περιορίζει την πυκνότητα ροής στην τεχνολογία των μεμβρανών όπως έχουμε προαναφέρει. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την εκλέπτυνση ή το διασκορπισμό του οριακού στρώματος ώστε να αυξηθεί ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του συστατικού που δεν περνά από τη μεμβράνη.

Μια κλασσική μέθοδο να το πετύχουμε είναι η δημιουργία τυρβώδους ροής. Οι τυρβώδεις τάσεις που δημιουργούνται αδυνατίζουν και διασκορπίζουν το σχηματιζόμενο στρώμα στο κύριο τμήμα της ροής. Άλλη τεχνική για τον εμπλουτισμό της ροής και την μείωση του οριακού φιλμ είναι η εισαγωγή πρόσθετων στα κανάλια [24] ή η ποικιλία της γεωμετρίας των καναλιών σε σωληνοειδή φίλτρα [25]. Επιπλέον ανώμαλη επιφάνεια και διακοπτόμενες ροές μπορούν να αποδειχτούν αποτελεσματικές [26,27], ένας κοχλίας χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό ώστε να ελαττώσει τις δυνάμεις συνάφειας του οριακού στρώματος [28]. Συνακόλουθα ερευνητές εκμεταλλεύτηκαν αστάθειες ροής ή δίνες του ρευστού προκειμένου να βελτιώσουν την διήθηση. Δίνες του Dean [29,30] ή διακοπτόμενη ροή σε κανάλια πραγματοποίησαν μείωση του φαινομένου της πόλωσης της συγκέντρωσης και αύξησαν την πυκνότητα της ροής [31,32].

Η προσθήκη ελικοειδών σπειρωμάτων εσωτερικά στα υπάρχοντα σωληνοειδή φίλτρα έχει διερευνηθεί από τον Bellhouse et al [33]. Προς την ίδια κατεύθυνση, το συγκεκριμένο είδος φίλτρου δημιουργήθηκε ώστε να δίνει υψηλές πυκνότητες ροής σε περιοχές εφαπτομενικής ροής όπου σημειώνονται, χαμηλοί, μη ικανοποιητικοί, ρυθμοί πυκνότητας ροής. Το εύρος των εφαρμογών στην τεχνολογία των μεμβρανών είναι από εφαρμογές στη μικροδιήθηση μέχρι εφαρμογές στην αντίστροφη όσμωση. Επιπλέον σε εφαρμογή ρευστών μεγάλου ιξώδους όπως ρευστά που περιείχαν θαλάσσια άλγη και αναμένονται υψηλές εναποθέσεις υλικού στην μεμβράνη, παρατηρήθηκε συγκράτηση χωρίς προβλήματα στη πυκνότητα ροής. Οι αυξημένες πυκνότητες ροής αποδόθηκαν στην δημιουργία σπειροειδών δινών, οι οποίες δημιουργήθηκαν από την αλληλεπίδραση των δινών του Dean και ενός τμήματος αξονικής ροής.

Οι Millward et al. [34] χρησιμοποίησαν σωληνοειδή φίλτρα (διαμέτρου 12,5mm) με ένθετο σπείρωμα εσωτερικά σε σχήμα ημικύκλιου κατά τον οριζόντιο άξονα (α) και εξωτερικό σπείρωμα σε σχήμα έλικα κατά την οριζόντιο διεύθυνση σχήμα (β) (φωτογραφία 3). Στη συνέχεια αίμα από μοσχάρι φιλτραρίστηκε και με τις δύο διατάξεις. Στην πρώτη περίπτωση

επιτεύχθηκε ροή αίματος στο εσωτερικό της μεμβράνης και ροή πλάσματος ακτινική με κατεύθυνση από τη μεμβράνη προς τα έξω. Αντίθετα στη δεύτερη περίπτωση πραγματοποιήθηκε ροή αίματος στο εξωτερικό της μεμβράνης. Απόρροια, αποτέλεσαν εκτεταμένα πειράματα από τον Bellhouse et al. [33] για να υπολογίσουν το δυναμικό του ελικοειδούς σχήματος. Εκτέλεσαν πειράματα, αντίστροφης όσμωσης διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου, νανοδιήθησης συνθετικών χρωστικών ουσιών, υπερδιήθησης ανάκτησης σκόνης αποβουτυρωμένου γάλακτος και μικροδιήθησης διαλύματος ζύμης άρτου.

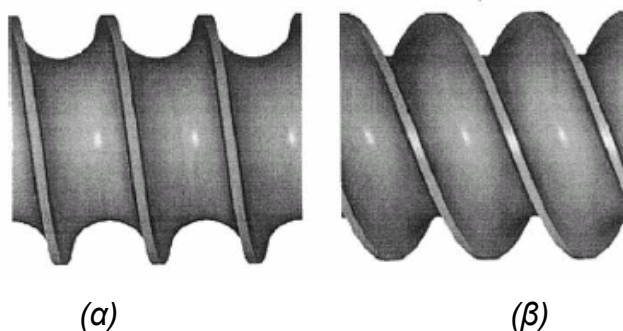
Με τα αποτελέσματα της παραπάνω εργασίας διαπιστώθηκε ότι η χρήση των τροποποιημένων δινών του Dean παρότι μειώνει το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης έχει και άλλα πλεονεκτήματα. Η ροή δε γίνεται τυρβώδης μέχρι να σημειωθούν υψηλοί αριθμοί Reynolds. Κατά συνέπεια, οι δυνάμεις συνάφειας μπορούν να αντιμετωπιστούν με επιτυχία και να πραγματοποιήσουμε διήθηση, σε περιοχές μικρών τιμών Reynolds, ρευστών που περιέχουν λεπτά κύτταρα, χωρίς την καταστροφή των κυττάρων. Επιπρόσθετα υψηλές τιμές συγκεντρώσεων τροφοδοσίας φιλτράρονται χωρίς πρόβλημα. Υψηλές πυκνότητες ροής επιτυγχάνονται με πολύ μικρότερες εφασπτομενικές ταχύτητες σε αντίθεση με αυτές που απαιτούνται ώστε η ροή να γίνει τυρβώδης. Μειονέκτημα, αποτελεί η μεγάλη πτώση πίεσης στα κανάλια με ελικοειδή περάσματα, ακόμη και σε χαμηλές ταχύτητες ροής, ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη ενέργεια στο ρευστό για να έχουμε την ελικοειδή κίνηση. Συνεπώς γίνονται επιθυμητά δοκίμια μικρού μήκους ώστε να μειωθεί η ανομοιομορφία της πτώσης πίεσης πάνω στη μεμβράνη.

Παρόλο τα ελικοειδή ένθετα με φίλτρο παρουσίασαν λίαν καλά αποτελέσματα για ένα μεγάλο εύρος της εφασπτομενικής διήθησης της τεχνολογίας των μεμβρανών κρίθηκαν ικανοποιητικά μόνο για μικροδιήθηση ρευστών τα οποία περιέχουν βιολογικά, ευαίσθητα, τεμαχίδια. Γι' αυτό το σκοπό παρασκευάστηκε ένα πρωτότυπο φίλτρο με επιφάνεια διήθησης $0,33\text{m}^2$ και εκτιμήθηκε σε αρκετές βιολογικές εφαρμογές.

Οι Bellhouse και Costigan [35] πρότειναν ένα εσωτερικά ελικοειδή κεραμικό φίλτρο με τις ίδιες αρχές λειτουργίας του σωληνοειδούς φίλτρου με το ένθετο σπείρωμα. Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της εργασίας [32] σχεδίασαν ένα εσωτερικά ελικοειδή φίλτρο. Ένας αριθμός τέτοιων φίλτρων παρασκευάστηκε από το εργαστήριο υλικών και μεθόδων παρασκευής μεμβρανών του πανεπιστημίου του Montpellier και εξετάστηκαν σε φιλτράρισμα «μαγιάς» άρτου. Ο σχεδιασμός, η παραγωγή και τα αποτελέσματα της διήθησης περιγράφονται στη συνέχεια.

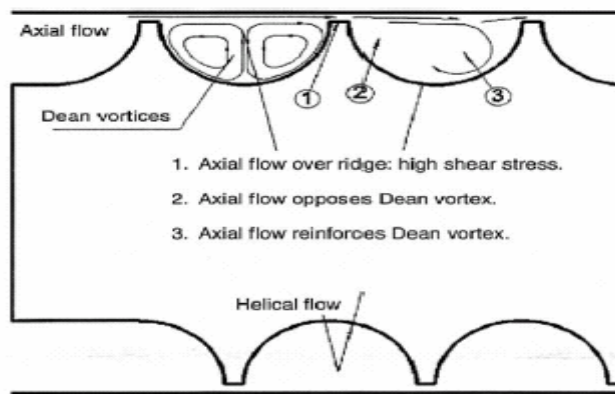
2.ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ

Τα ένθετα σπειρώματα που χρησιμοποιούνται στα σωληνοειδή φίλτρα φαίνονται στην φωτογραφία 8. Η απόσταση μεταξύ της εξωτερικής διαμέτρου του σπειρώματος και του φίλτρου είναι της τάξεως των 0,5mm.



Φωτογραφία 8: Εσωτερικά σπειρώματα φίλτρων (α) ημικύκλιο, (β) έλικας

Η συγκεκριμένη απόσταση μετρήθηκε με την επιρροή που ασκούσε η πτώση της πίεσης στην οριζόντια διεύθυνση στην διήθηση σωληνοειδούς φίλτρου με σπείρωμα. Ελέγχθηκε από την ισορροπία της ροής υγρού που έρεε στις παρυφές του έλικα (οριζόντια ροή) με τη ροή κατά μήκους της γραμμής του έλικα (ελικοειδής ροή). Υπερβολικά μεγάλη απόσταση καταργούσε τη διήθηση και αυτό διαπιστώθηκε από τη μέτρηση των τάσεων συνάφειας σωματιδίων και ρευστού [Henderson 36]. Η αλληλεπίδραση οριζόντιας και ελικοειδούς ροής φαίνεται στο (Σχήμα 10).

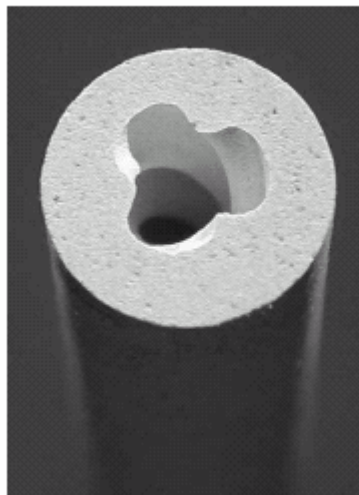


Σχήμα 10: Αλληλεπίδραση οριζόντιας και ελικοειδούς ροής σε σωληνοειδές φίλτρο με εσωτερικό σπείρωμα.

Η οριζόντια ροή μειώνει την πρώτη δίνη του Dean και αυξάνει τη δεύτερη με αποτέλεσμα τη δημιουργία του στροβίλου 3 (δίνη κοχλία) όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Αυτό αποδείχτηκε με τη προσομοίωση της ροής και με τρισδιάστατους υπολογισμούς όταν έγινε η εισαγωγή 1ml χλωριούχου καλίου στο κανάλι και ανιχνεύτηκε η κίνηση του με ηλεκτρόδια. Το περισσότερο ποσοστό του υγρού μετακινείται διατηρεί ελικοειδή ροή, όμως η οριζόντια ροή βοηθάει στο διασκορπισμό του φιλμ που δημιουργείται κατά μήκος της μεμβράνης. Η δίνη κοχλία διανέμει το φιλμ με την καθαρή ροή.

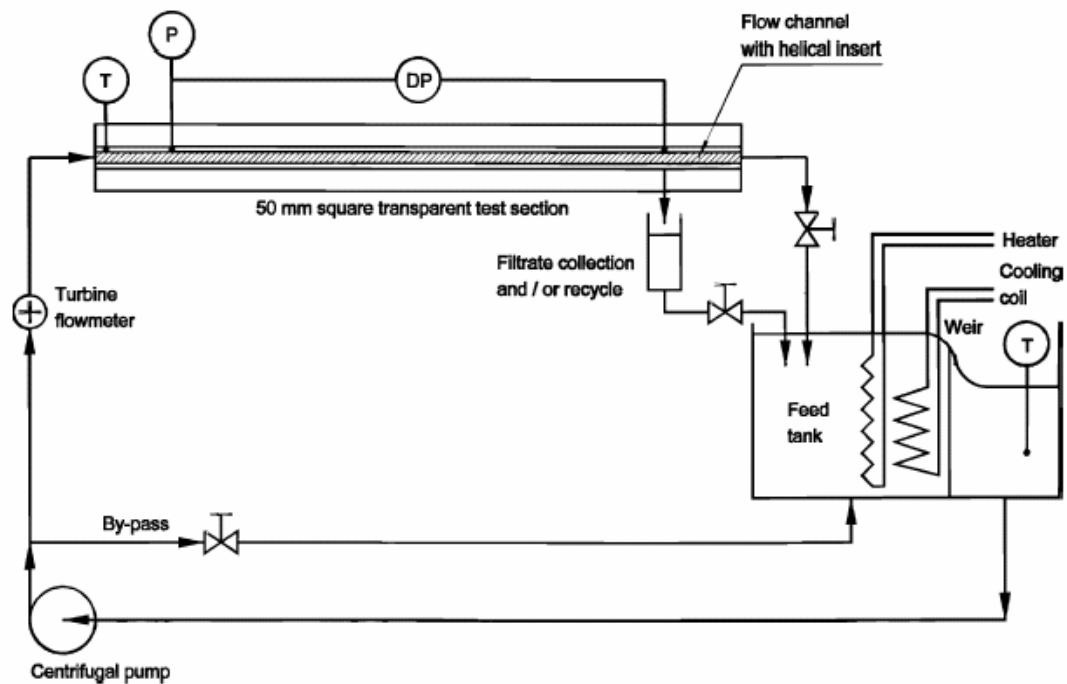
3. ΤΟ ΚΕΡΑΜΙΚΟ ΦΙΛΤΡΟ

Χωρίς αμφιβολία, η ροή ρευστού μέσα σε σωληνοειδές φίλτρο με κανάλι σπειροειδούς μορφής πρέπει να είναι τέτοια ώστε να δημιουργούνται ισχυρές δίνες Dean και να μην υπάρχει μόνο οριζόντια ροή. Επομένως το κενό που φέρει το φίλτρο είναι συγκεκριμένο. Από πειράματα που έγιναν σε σωληνοειδή φίλτρα με ελικοειδή ένθετα εξήγαγαν ότι ο λόγος της περιοχής οριζόντιας ροής προς την περιοχή διασταυρωμένης ροής δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,35 και η τιμή 0,15 είναι επιθυμητή. Έτσι κατασκευάστηκε το παρακάτω φίλτρο. Αυτή η διατομή έχει εξωτερική διάμετρο αξονικής ροής, 9,2mm και εσωτερική διάμετρο 2,6mm (Σχήμα 11) και το μήκος του φίλτρου ήταν 300mm.



Σχήμα 11: Κεραμικό φίλτρο με σπειροειδή κανάλια

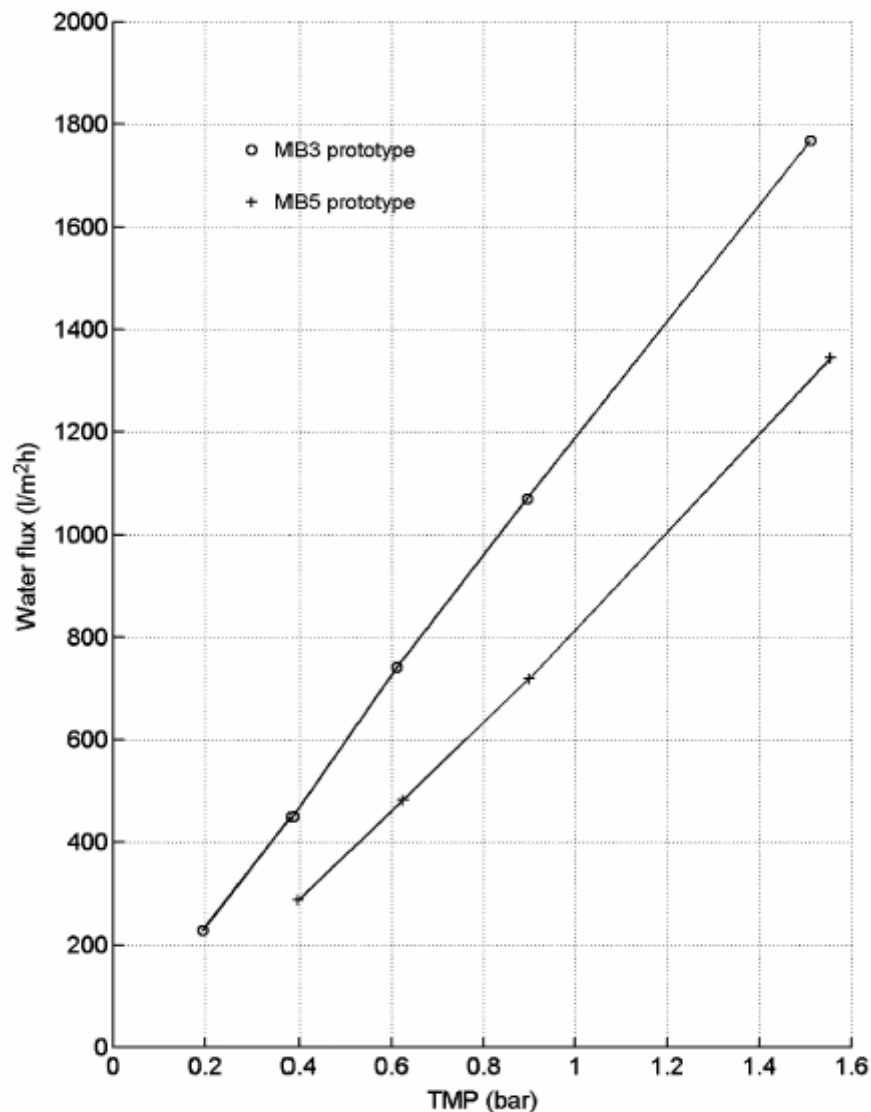
Το υπόστρωμα του παραπάνω φίλτρου αποτελείται από κορδιερίτη ($2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2-2\text{MgO}$). Τα εξωθημένα δοκίμια ψήθηκαν στους 1275°C ώστε να δημιουργήσουν μία πορώδη με μηχανικές αντοχές δομή. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε επικάλυψη της εσωτερικής επιφάνειας των ψημένων δοκιμίων με ζirkονία και ακολούθησε έψηση στους 1150°C . Το πάχος της επικάλυψης ήταν $25\mu\text{m}$ και η μέση διάμετρος των πόρων $0,23\mu\text{m}$. Συνακόλουθα φαίνεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στη διήθηση (Σχήμα 12). Οι αντιστάσεις ψύξης και θέρμανσης διατηρούν τη θερμοκρασία της τροφοδοσίας στους $20\pm 0,5^\circ\text{C}$.



Σχήμα 12: Διάταξη διήθησης για μέτρηση της ροής

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΗΘΗΣΕΩΣ

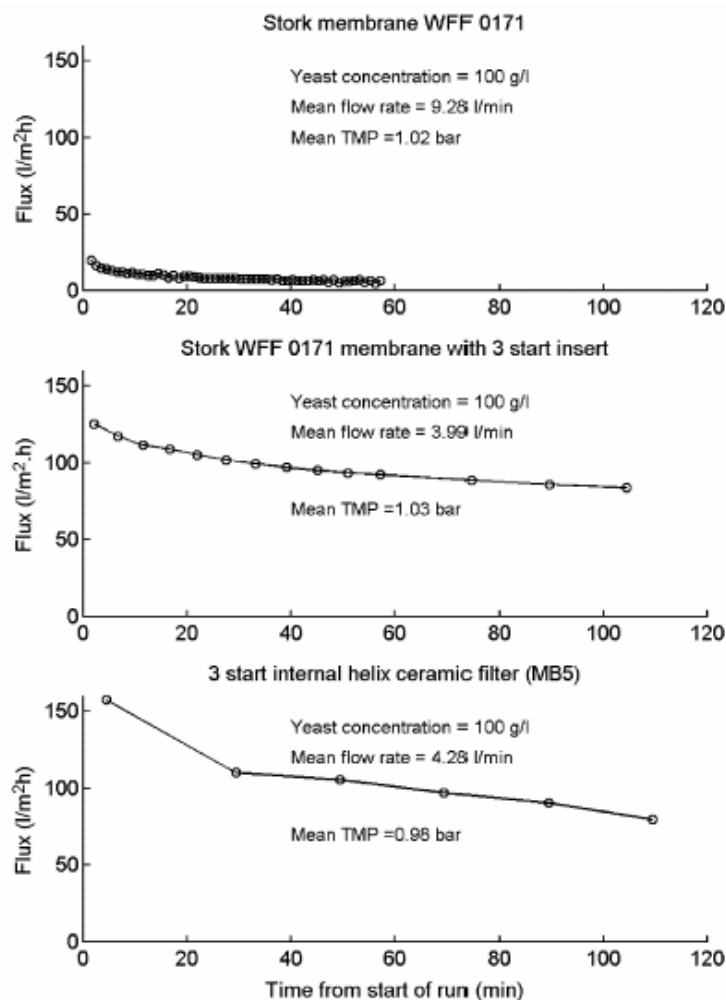
Η πυκνότητα ροής του καθαρού νερού πριν τη διήθηση για δύο δοκίμια κεραμικού φίλτρου (MB3 και MB5) με μορφή εσωτερικά ελικοειδούς ένθετου παρατίθενται στη συνέχεια (Σχήμα 13).



Σχήμα 13 : Οι πυκνότητες ροής για δύο κεραμικά δοκίμια

Οι πυκνότητες ροής για το καθαρό νερό κυμαίνονται μεταξύ 1300 και 1800 l/m²h για πίεση 1,5 bar. Η διήθηση αιωρήματος ξηρής ζύμης άρτου σε απιονισμένο νερό (συγκεντρώσεως 100g/l) επιτεύχθηκε με τρία διαφορετικά φίλτρα με ίδιο μέγεθος πόρων: Φίλτρο Stork WFF 0171 membrane (φίλτρο σωληνοειδές), Stork WFF 0171 membrane με ελικοειδή ένθετο και κεραμικό φίλτρο εσωτερικά ελικοειδή. Η διαφορά πίεσης σταθεροποιήθηκε στο 1bar (η μικρότερη δυνατή για να επιτευχθεί η διήθηση). Όμως η υδραυλική βαθμίδα (bar/m) για το κεραμικό φίλτρο αποδείχτηκε μεγαλύτερη από τα άλλα δύο φίλτρα λόγω της κατασκευής του. Κατά συνέπεια όταν λειτουργούν σε μεγαλύτερες πιέσεις το κόστος για την απαιτούμενη ενέργεια, ώστε η ροή να

δημιουργεί δίνες σε χαμηλούς ρυθμούς Reynolds, θα είναι μικρότερο για κεραμικό φίλτρο ισοδύναμου μεγέθους με τα άλλα φίλτρα. Οι πυκνότητες ροής του διηθήματος για διαφορά πίεσης κατά προσέγγιση στο 1 bar είναι οι ακόλουθες (Σχήμα 14):



Σχήμα 14: Ροές του διηθήματος

Τέλος, από τα παραπάνω αποδεικνύεται πως με το κεραμικό φίλτρο πετυχαίνουμε μέση ροή της τάξης των 101lt/m²/h με μικρότερο κόστος από τα σωληνοειδή με τα σπειροειδή ένθετα, αφού όπως επισημάνθηκε δημιουργούν μεγαλύτερη υδραυλική βαθμίδα.

XI. ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Με τον όρο επικίνδυνα απόβλητα ανακύπτει το ερώτημα αν υπάρχουν απόβλητα, που να μην είναι επικίνδυνα δηλαδή ακίνδυνα απόβλητα. Η άποψη του κ.Γ.Τσομπάνογλου είναι ότι το πρόβλημα είναι μάλλον θέμα ποσοτικής και όχι ποιοτικής διάκρισης. Όλες οι ουσίες (οι ρύποι, τα συστατικά) μπορούν να μεταβληθούν σε τοξικές εάν υπερβούν κάποια όρια συγκεντρώσεων. Σημαντικό είναι συμπερασματικά ο Μηχανικός Περιβάλλοντος να γνωρίζει το κατώφλι της συγκέντρωσης, στο οποίο οι διάφορες ουσίες είναι τοξικές, σε ποια μορφή και με ποια μορφή και με ποια σταθερότητα. Είναι επομένως σημαντικό να γνωρίζουμε αφενός τη φέρουσα περιβαλλοντική χωρητικότητα του συστήματος (environmental capacity) και αφετέρου τις συγκεντρώσεις των εκάστοτε ρύπων στο υπόστρωμα (background concentrations). Επιπλέον, υπάρχει και η περίπτωση ουσίες στην αρχική τους κατάσταση να ανήκουν στην κατηγορία των αδρανών ή και συμβατικών και να μετατρέπονται μέσω χημικής αντίδρασης ή χημικών αντιδράσεων σε τοξικές. Οι φαινολικές ενώσεις, οι περιεχόμενες στο ελαιόλαδο, των οποίων μέρος μεταβαίνει στην υδατική φάση των αποβλήτων (κατσίγαρος) είναι αρχικά ενώσεις με αντιοξειδωτικές ιδιότητες και επομένως ωφέλιμες για την υγεία. Είναι δυνατόν όμως όταν δεν απομακρυνθούν να μετατραπούν σε τοξικές ουσίες κατά τη διάθεση του κατσίγαρου στο περιβάλλον [8].

Το άρθρο 24§1 του ελληνικού συντάγματος υπογραμμίζει ότι η προστασία του φυσικού και πολιτιστικού περιβάλλοντος αποτελεί υποχρέωση του Κράτους και δικαίωμα του καθενός. Για τη διαφύλαξη του το Κράτος έχει υποχρέωση να παίρνει προληπτικά ή κατασταλτικά μέτρα στο πλαίσιο της αρχής της αειφορίας. Η οδηγία 96/61/EK§8 του ευρωπαϊκού συμβουλίου της 24^{ης} Σεπτεμβρίου 1996 «σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης» τονίζει ότι ο στόχος μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης για τον έλεγχο της ρύπανσης είναι η πρόληψη, όπου αυτό είναι εφικτό, των εκπομπών στην ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος, λαμβανομένης υπόψη της διαχείρισης των αποβλήτων και, όταν αυτό δεν είναι αδύνατο, η ελαχιστοποίησή τους, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του [37].

XII. Απόβλητα των ελαιουργείων

1.ΓΕΝΙΚΑ

Τα ελαιουργεία διακρίνονται σε ελαιουργεία παλαιού τύπου, όπου το λάδι εξάγεται με πίεση, σε ελαιουργεία τριών φάσεων και σε δύο φάσεων με διαχωριστή (Decanter), όπου το λάδι εξάγεται με φυγοκέντρωση. Τα ελαιουργεία δύο φάσεων λειτουργούν με ανακύκλωση νερού (by-pass) και παράγουν δύο φάσεις προϊόντος. Υγρή φάση, που περιέχει μόνο ελαιόλαδο και στερεή που περιέχει ελαιοπυρήνα μαζί με τα υγρά του καρπού. Αντίθετα τα παλαιού τύπου ελαιουργεία (κλασσικού τύπου και τριών φάσεων) παράγουν τρεις φάσεις προϊόντος. Φάση, που περιέχει μόνο λάδι, ρευστή φάση η οποία είναι τα απόνερα (κατσιγάρος) και η στερεή που αντιπροσωπεύει τον ελαιοπυρήνα.

Ο κατσιγάρος περιέχει κατά μέσο όρο 83-92 % νερό, 7-15 % πτητικά συστατικά και οργανικά συστατικά, 1-2 % ορυκτά στερεά, 0,3-30 % λάδι, 2-8 % σάκχαρα, 1,0-1,5 % πολυαλκοόλες, 0,5-7,5 % πρωτεΐνες, 1,0-1,5 % πηκτίνες και τανίνες 5-17 % πολυφαινόλες, 35-40 gr/lit αιωρούμενα στερεά (suspended solids), BODs 65-70g/lit, COD 40-400 g/lit. Ακόμη πρέπει να τονισθεί, ότι σε μίγμα Κατσιγάρου δε συναντούμε το μέγιστο ή το ελάχιστο όλων των τιμών των συστατικών ταυτόχρονα, αλλά υφίσταται διαφορετικές αναλογίες.

Στα χαρακτηριστικά των απόνερων των ελαιουργείων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία υπάρχει ένα μεγάλο εύρος διακύμανσης των τιμών, το οποίο είναι δυνατό μερικώς να αιτιολογηθεί από τις μεγάλες διακυμάνσεις στην τιμή των οργανικών (λαδιού και σακχάρων) συστατικών του ελαιοκάρπου και του βαθμό της ωριμότητάς του, καθώς και στα θρεπτικά του συστατικά (ενώσεις φωσφόρου και αζώτου) που καθορίζονται από τα θρεπτικά στοιχεία που περιέχει το έδαφος. Επίσης η χρήση νερού στα ελαιουργεία, ο όγκος νερού

που απαιτείται καθώς και το στάδιο στο οποίο χρησιμοποιείται, ποικίλει λόγω του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για την άλεση του ελαιοκάρπου.

2.ΦΑΙΝΟΛΕΣ

Οι φαινόλες ως γνωστόν είναι αρωματικές ενώσεις στις οποίες η υδροξυομάδα είναι απευθείας ενωμένη με τον αρωματικό δακτύλιο. Το απλούστερο μέλος είναι το υδροξυβενζόλιο ή φαινόλη με χημικό τύπο C_6H_5OH . Είναι τοξική ένωση και προκαλεί ηπατικές και νεφρικές βλάβες, κυάνωση, σπασμούς κ.ά.

Οι φαινόλες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία ως πρώτη ύλη για την παρασκευή φαρμάκων, όπως είναι το σαλικυλικό και το ακετυλοσακυλικό οξύ, πολυμερών, χρωμάτων, παρασιτοκτόνων, εκρηκτικών, προσθέτων βενζίνης. Συνεπώς βρίσκονται κατά κύριο λόγο στα βιομηχανικά απόβλητα καθώς επίσης και στα αστικά λύματα, από τα οποία ρυπαίνεται το πόσιμο νερό. Η χλωρίωση του νερού που περιέχει φαινόλες οδηγεί στο σχηματισμό χλωροφαινολών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα δύσσομες και με δυσάρεστη γεύση. Στο πόσιμο νερό μπορεί να εντοπιστούν η ο-χλωροφαινόλη, η π-χλωροφαινόλη, η 2,6-διχλωροφαινόλη και η 2,4-διχλωροφαινόλη. Όταν οι χλωροφαινόλες υπερβούν τα 0,1 $\mu g/L$ στο πόσιμο νερό αναπτύσσουν τερατογόνο και καρκινογόνο δράση και είναι γενικά τοξικότερες ενώσεις από τις φαινόλες. Η 2,4,6-τριχλωροφαινόλη είναι ύποπτη καρκινογένεσης, επειδή προκαλεί ηπατικά καρκινώματα. Ο καλύτερος τρόπος για τον έλεγχο της ρύπανσης του πόσιμου νερού από τις χλωροφαινόλες είναι είτε η παρεμπόδιση της ρύπανσης των διαφόρων υδροφορέων από τις φαινόλες και τα χλωριωμένα φαινολικά παρασιτοκτόνα, είτε η απομάκρυνσή τους με οξειδωτικές διαδικασίες ή η προσρόφησή τους σε ενεργό άνθρακα.

Οι φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στο λάδι και στα απόνερα χαρακτηρίζονται πολυφαινόλες, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι όλες οι φαινόλες είναι αρωματικοί υδρογονάνθρακες με πολλές υδροξυομάδες. Ένας αριθμός

ουσιών, ονομαστικά, κιναμικό οξύ, ελενολικό οξύ, σικιμικό οξύ και κουινικό οξύ φέρονται σαν φαινολικά οξέα, παρόλο την υδροξυλομάδα.

Οι φαινόλες ταξινομούνται σε 15 κατηγορίες με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που περιέχουν και την βασική δομή των φαινολικών ενώσεων. Για το λάδι και τα απόνερα μόνο το βενζοϊκό, το κιναμικό οξύ, τα φλαβοϊδή και τα ιριδοϊδή είναι μεγαλύτερης σημασίας. Οι αντιδράσεις των φαινολικών ουσιών είναι ποικίλες, π.χ. μπορεί να ενωθεί με την υδροξυ-ομάδα ένα σάκχαρο και να σχηματιστεί ο ο-γλυκοζίτης. Το μοριακό βάρος των πολυφαινολών ποικίλει από τις απλές φαινόλες <8KDa μέχρι τα πολυμερή που το βάρος τους ξεπερνά τα 60KDa.

Η διάλυση κολλοειδών ουσιών πρωτεϊνών και πολυσακχαρίτες οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές και σχηματίζουν δεσμούς με φαινολικές ενώσεις συντελεί στη μερική διάλυση των φαινολικών ουσιών, κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο. Η διάλυση αυτή έχει σαν συνέπεια ένα μεγάλο μέρος των φαινολικών ουσιών, οι οποίες περιέχονται στη σάρκα του καρπού, να απομακρύνονται με τα απόνερα. Γενικά οι φαινόλες που συναντώνται στο ελαιόλαδο σε σημαντική ποσότητα προέρχονται από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς.

Στη χώρα μας το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης φαινολών στο πόσιμο νερό είναι 1 µg/L. Οι φαινόλες συμπεριλαμβάνονται στις παραμέτρους που αφορούν τις ανεπιθύμητες ουσίες με εξαίρεση τις φυσικές φαινόλες που δεν αντιδρούν με το χλώριο κατά τη χλωρίωση του νερού [38].

XIII. Εφαρμογές στα απόβλητα των ελαιουργείων

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΙΚΡΟΔΙΗΘΗΣΗΣ-ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ (έτος 2003)

Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ελήφθησαν από το ελαιουργείο τριών φάσεων των Βουκολιών που βρίσκεται στο νομό των Χανίων, το έτος

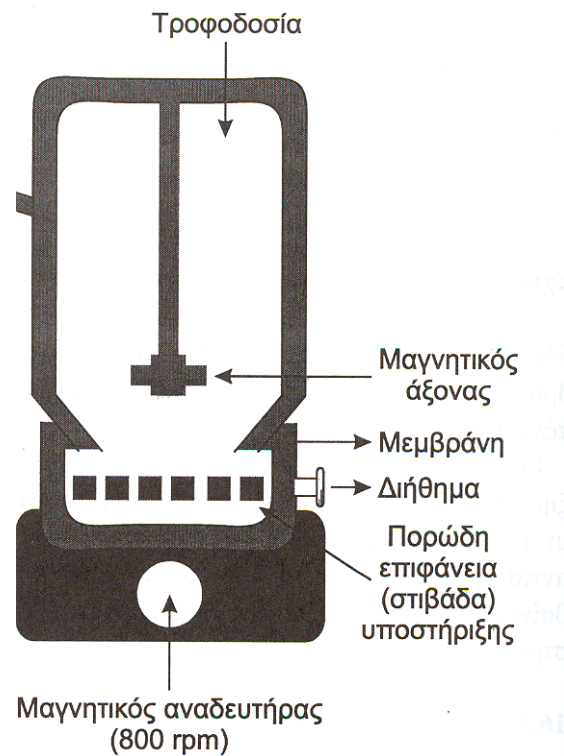
2003. Η μικροδιήθηση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Syringe Filters μετά από διπλή διήθηση των δειγμάτων με filter papers (Qualitative Circles 125mm Dia Cat No 1001) της εταιρίας Whatman με διάμετρο πόρων στα 10μm και στη συνέχεια μικροδιήθηση με μεμβράνες Polypropylene separators της Gelman Sciences με μέγεθος πόρων 10μm. Οι συγκεντρώσεις των φαινολών στον κατσίγαρο μετρήθηκαν με φασματοφωτομετρία απορρόφησης στα 280nm, η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με γαλλικό οξύ και οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε μg/10ml. Συνακόλουθα πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές μικροδιηθήσεις με μεμβράνες ίδιου υλικού. Το μέγεθος των πόρων τους, οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και οι συντελεστές απόρριψης που επιτεύχθηκαν διαδοχικά φαίνονται στο παρακάτω Πίνακα 5:

Πίνακας 5: Αποτελέσματα μικροδιήθησης		
Μέγεθος πόρων (μm)	Συγκέντρωση τροφοδοσίας (μg/L)	Συντελεστής απόρριψης (%)
3	0,5018	4,35
1,2	0,4779	0,7
0,45	0,4766	0,2

Κατ' επέκταση επιτελέστηκε υπερδιήθηση με ultrafiltration membranes Polyethersulphone της Amicon NMWL 10.000 για ταχεία υπερδιήθηση με διάμετρο 63,5mm μετά από την τελευταία μικροδιήθηση με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης στα 0,3926μg/L από 0,4756 μg/L ώστε να επιτευχθεί συντελεστής συγκράτησης ίσος με 17,46%. Η πυκνότητα ροής του διηθήματος σε αυτή την περίπτωση (για υπερδιήθηση) ήταν για μεταβαλλόμενη πίεση 1bar έως 4bar 10,5l/m²/h (σε 80min διήθησε 40ml με ενεργή επιφάνειας διήθησης 28,7cm²).

Για την υπερδιήθηση των δειγμάτων των απόνερων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Stirred Ultrafiltration Cell (Model 8200) η οποία παρατίθεται στο Σχήμα 15. Η συσκευή αυτή έχει σχεδιαστεί για τη διήθηση διαλυμάτων

μακρομοριακών ενώσεων όγκου μέχρι 200 ml. Η μέγιστη πίεση λειτουργίας είναι 75psi (5,3 Kg/cm²) και δημιουργείται από πεπιεσμένο ρεύμα αερίου αζώτου, καθαρότητας 99,9% (Σχήμα 15). Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στο κελί διήθησης έχουν διάμετρο 63,5mm και ενεργή επιφάνεια 28,7 cm² [39].



Σχήμα 15: Συσκευή Stirred Ultrafiltration Cell (Model 8200)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I. Εισαγωγή

Η συγκεκριμένη πειραματική μελέτη αποσκοπεί στην ερευνά της διηθητικής ικανότητας κεραμικών φίλτρων όσον αφορά την επεξεργασία ρύπων· οι οποίοι απαντώνται στα υγρά απόβλητα και εγκυμονούν κινδύνους για την υγεία. Για την πραγματοποίηση αυτού του σκοπού, οι πειραματικές εργασίες εστιάστηκαν στις εξής κύριες περιοχές:

1. Η παρασκευή των πορωδών υποστρωμάτων των κεραμικών μεμβρανών και ο έλεγχος της μικροδομής τους (πορώδες, μέγεθος πόρων, κοκκομετρική κατανομή) αποτέλεσε το πρωταρχικό στάδιο της παρούσας εργασίας. Ο τρόπος μορφοποίησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η εξώθηση. Παράμετροι που τροποποιήθηκαν για να παρατηρήσουμε το εύρος του πορώδους και το μέγεθος των πόρων που επιτυγχάνεται ήταν η θερμοκρασία έψησης και οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες (κεραμικές κόνεις, διάφορα προσθετικά όπως το νερό, οργανικά υλικά, συνδέτες, ενεργοποιητές επιφάνειας -οι λεγόμενοι διασπορείς-). Ακόμη παρασκευάστηκαν σωληνοειδή φίλτρα για περίπτωση εφαπτομενικής διήθησης.

2. Συνακόλουθα πραγματοποιήθηκε παρασκευή αιωρήματος κατάλληλο για την εμφάνιση των πορωδών υποστρωμάτων, τα οποία δημιούργησαν τις προϋποθέσεις μικροδιήθησης. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάσαμε κεραμικές ασύμμετρες μεμβράνες.

3. Σε τελικό στάδιο, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της διηθητικής ικανότητας των φίλτρων στην επεξεργασία απόνερων ελαιουργείων και αιωρήματος latex spheres.

Γενικά η μεθοδολογία που ακολουθήσαμε στις δύο πρώτες περιοχές είναι η εξής:

1. Για την παρασκευή ωμών υποστρωμάτων, αναμείξαμε κεραμικές κόνεις, προσθέσαμε οργανικό, συνδέτες, διασπορείς και την κατάλληλη ποσότητα νερού. Μορφοποιήσαμε την κεραμική μάζα με εξώθηση και τελικά επιτελέσαμε ξήρανση και έψηση των παραγόμενων ωμών δοκιμίων. (Παραγωγή επίπεδων και σωληνοειδών φίλτρων).

2. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε ποροσιμετρία υδραργύρου προκειμένου να επιλέξουμε φίλτρα (υποστρώματα) για μελέτη της διηθητικής ικανότητας και για επίστρωση με μεμβράνη.

3. Για την επικάλυψη υποστρωμάτων με μεμβράνη, παρασκευάσαμε αιωρήματα κεραμικής σκόνης, νερού και διασπορέα. Η συγκέντρωση του διασπορέα ήταν μεταβλητή. Τα αιωρήματα που προέκυψαν παρατηρήθηκαν ως προς τη σταθερότητα τους και επιλέχτηκε το αιώρημα στο οποίο σημειώθηκε ομοιογένεια ως προς τις φάσεις κεραμικής σκόνης και νερού (σταθερό αιώρημα). Συνακόλουθα πραγματοποιήθηκε εμποτισμός ψημένων υποστρωμάτων (πορώδους 20%-59% και μέγεθος πόρων 0,5μm-8μm) με εμβάπτισεις στο σταθερό αιώρημα (coating technique).

4. Τελικά ξηραίνουμε και ψήνουμε τα δοκίμια με μεμβράνη και μελετούμε το ποσοστό της τελικής φόρτισης, προκειμένου να έχουμε κριτήριο για την επαναληψιμότητα της εμβάπτισης των υποστρωμάτων που επιλέχθηκαν να φέρουν κεραμική μεμβράνη.

Κατ' επέκταση, προσεγγίσαμε τη διηθητική ικανότητα των κεραμικών φίλτρων με την συγκεκριμένη μεθοδολογία:

1. Επινοούμε διηθητική διάταξη που επιτρέπει τη χρήση κεραμικών φίλτρων και πραγματοποιούμε δειγματοληψία απόνερων ελαιουργείων.

2. Υπολογίζουμε την αντοχή των φίλτρων στην ενασκούμενη πίεση και επιτελούμε ποροσιμετρία υδραργύρου για την μεμβράνη που κρίνεται

κατάλληλη. Ακόμη μελετούμε την υδραυλική αγωγιμότητα των κεραμικών φίλτρων και αναλύουμε την πίεση λειτουργίας.

3. Επιτυγχάνουμε κατά μέτωπο διήθηση (dead end) των απόνερων με τα φίλτρα που παρασκευάσαμε. Στη συνέχεια, σκόπιμο αποτέλεσαν η μελέτη της ροής, η ικανότητα αναγέννησης των φίλτρων (με τεχνική που περιγράφεται παρακάτω) και η μέτρηση του παρατηρούμενου βαθμού απόρριψης φαινολών. Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των φαινολών έγινε με φασματοσκοπία απορρόφησης στα 280nm. Στη συνέχεια έγινε η ποιοτική σύγκριση κεραμικού φίλτρου και κεραμικής μεμβράνης σε διήθηση αιωρήματος (Latex spheres) και πραγματοποιήθηκε ανάλυση του διηθήματος με οπτικό μικροσκόπιο. Τέλος, αναμενόμενη συνέπεια αποτέλεσε η σύγκριση των κεραμικών μεμβρανών με πολυμερείς μεμβράνες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε παρόμοιες εφαρμογές.

Τα κεφάλαια που έπονται περιλαμβάνουν:

- Περιγραφή των πρώτων υλών και των μηχανημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των κεραμικών υποστρωμάτων και του αιωρήματος που προορίζεται για την εμβάπτιση των φίλτρων.
- Διευκρινίζονται βασικές αρχές λειτουργίας μηχανημάτων.
- Περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές τεχνικές, τόσο για τον εμποτισμό των κεραμικών υποστρωμάτων με μεμβράνη όσο και για τη μελέτη της διηθητικής ικανότητας των φίλτρων που παρασκευάσαμε. Σε τελικό στάδιο διευκρινίζεται το υλικό και η χρήση των Latex spheres.

II. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των κεραμικών υποστρωμάτων περιλαμβάνουν κόνεις αλούμινας και προσθετικά (διασπορείς, συνδέτες, νερό, λιπαντικά και οργανικό υλικό). Επιπλέον για τη

παρασκευή του σταθερού αιωρήματος οι πρώτες ύλες είναι διασπορέας, νερό και σκόνη αλούμινας.

II.1. ΚΟΝΕΙΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

Οι κεραμικές κόνεις που χρησιμοποιήθηκαν κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

a) Πρώτη κατηγορία, αποτελούν οι βιομηχανικές πρώτες ύλες· οι οποίες περιλαμβάνουν οξείδια του αργιλίου καθαρότητας 99,5% με κύρια πρόσμιξη Na_2O σε ποσοστό μικρότερο του 0,3%. Τέτοιες κόνεις, είναι η πυρωμένη αλούμινα (calcined alumina) η οποία παράγεται με πύρωση αλούμινας σε θερμοκρασία μικρότερη των 2000°C και η πυροσυσσωματωμένη αλούμινα (tabular alumina) η οποία έχει παραχθεί με πύρωση πυρωμένης αλούμινας στους 2000°C. Επιπλέον σε αυτή την κατηγορία ανήκει η αλούμινα με τη μορφή κόκκων spray-dried, η οποία παράγεται από αιώρημα αλούμινας με διαδικασία ξήρανσης δια ψεκασμού του αιωρήματος σε θερμό μέσο ξήρανσης.

b) Δεύτερη κατηγορία αποτελούν οξείδια του αργιλίου εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας που αγγίζει το 100%.

Συνακόλουθα ο Πίνακας 1 περιγράφει συνοπτικά τις κεραμικές κόνεις και το λόγο χρήσης τους. Οι κεραμικές κόνεις χαρακτηρίστηκαν ως προς την κατανομή μεγέθους σωματιδίων, από τα οποία απαρτίζονται, με σκέδαση ακτίνας laser. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων αναγράφονται στο παράρτημα Α. Γενικά το μέγεθος των σωματιδίων τους περιγράφεται επίσης στο Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Χρησιμοποιούμενες κεραμικές κόνεις	
<u>Βιομηχανικές πρώτες ύλες</u>	
Πυρωμένη αλούμινα 115-25 (calcined alumina) της εταιρείας VAW-NABALTEC (5,46μm)	Για την παρασκευή κεραμικής πλαστικής μάζας με απώτερο στόχο τη δημιουργία κεραμικών υποστρωμάτων
Πυροσυσσωματωμένη αλούμινα (tabular alumina) της εταιρείας VAW-NABALTEC (9,90μm)	
Αλούμινα spray-dried ψημένη στους 1200°C (2,49μm)	Για την παρασκευή κεραμικής πλαστικής μάζας με απώτερο στόχο τη δημιουργία κεραμικών υποστρωμάτων
Αλούμινα spray-dried (<2,49μm)	Για την παρασκευή κεραμικής πλαστικής μάζας με απώτερο στόχο τη δημιουργία κεραμικών υποστρωμάτων
<u>Καθαρές πρώτες ύλες</u>	
Αλούμινα της Mandoval Ltd AKP30 (1,28μm)	Για την παρασκευή μεμβράνης

II.2. ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΑ

Για τη σωστή μορφοποίηση των κεραμικών κόνεων, κατ' επέκταση των κεραμικών υποστρωμάτων χρειάζεται η προσθήκη διάφορων προσθετικών,

οργανικών ή ανόργανων. Κάθε ένα προσθετικό ξεχωριστά είναι δυνατό να επιτελέσει περισσότερες από μία λειτουργίες μέσα σε μία κεραμική διαδικασία. Αυτά διαφέρουν ανάλογα με τον τρόπο μορφοποίησης καθώς και το ρόλο που καλούνται να επιτελέσουν (Πίνακας 2).

Πίνακας 2: Χρησιμοποιούμενα προσθετικά		
Είδος προσθετικού	Χρήση	Λειτουργία
Darvan C προϊόν της εταιρίας Vanderbilt	Για τη δημιουργία των κεραμικών μαζών και για τη σταθεροποίηση αιωρήματος	Διασπορέας για παρασκευή αιωρήματος και παρασκευή κεραμικής μάζας
Κυτταρίνη MHPC 20000	Για τη δημιουργία κεραμικών μαζών	Συνδέτης
Στεατικό νάτριο	Για τη δημιουργία κεραμικών μαζών	Διασπορέας (επιφανειοδραστική ουσία)
Απιονισμένο νερό	Για τη δημιουργία των κεραμικών μαζών και του αιωρήματος	Για την ενεργοποίηση των υπόλοιπων υλικών
Οργανικά υλικά προϊόν της εταιρίας CTI	Για τη δημιουργία κεραμικών μαζών	Για τη δημιουργία πορώδους

Στη συνέχεια περιγράφονται λεπτομερέστερα ορισμένες λειτουργίες πρόσθετων συστατικών.

II.2.1.ΔΙΑΣΠΟΡΕΙΣ

Οι διασπορείς προστίθενται στο μίγμα της κεραμικής μάζας ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση. Ο μη σχηματισμός συσσωματωμάτων συνήθως αποτρέπει την ύπαρξη μεγάλων πόρων στο υλικό. Ακόμη το

Darvan C (αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος) είναι πλήρως διαλυτό στο νερό, διίσταται σε ένα αμμωνιακό κατιόν και ένα πολυανιόν. Το τελευταίο προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων φορτίζοντας τα ομώνυμα ώστε να απωθούνται και παραμένουν σε διασπορά εν αιώρηση ώστε να επιτευχθεί η διαδικασία της εμβάπτισης (σταθερό αιώρημα).

II.2.2. ΣΥΝΔΕΤΕΣ

Η κυτταρίνη MHPC 20000 είναι μεθύλ-υδρόξυ-προπυλοκυτταρίνη η οποία χαρακτηρίζεται από το ιξώδες υδατικού της διαλύματος 2% που έχει τιμή 20000cps. Έχει ισχυρή επίδραση στις ρεολογικές ικανότητες των κόνεων, κατά συνέπεια στη διαδικασία της μορφοποίησης. Τέλος ο συνδέτης είναι ικανός να δημιουργεί πορώδες.

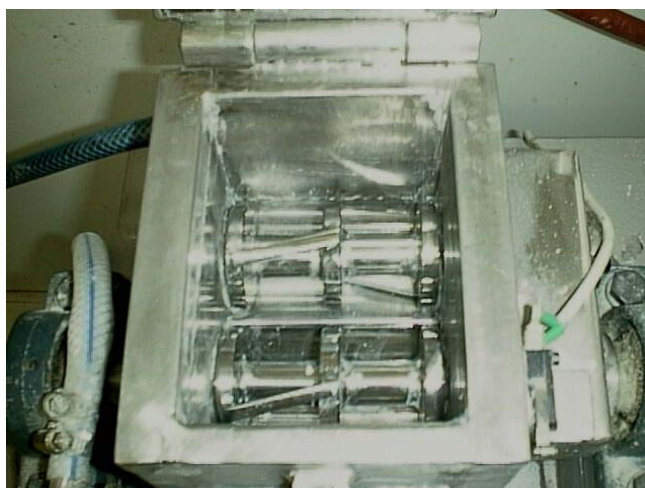
II.2.3. ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν έχουν διαφορά ως προς το μέγεθος των κόκκων τους. Αποτελούν προϊόν της CTI και έχουν φυσικές ιδιότητες ξυλωδών τεμαχιδίων. Κατά τη διαδικασία της έψησης καίγονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία πορώδους δομής στα δοκίμια. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση της κοκκομετρικής τους κατανομής με τη βοήθεια laser τα αποτελέσματα περιγράφονται στο Παράρτημα Α. Γενικά το μέγεθος πόρων του κάθε υλικού φαίνεται συνοπτικά στο Πίνακα 3.

Πίνακας 3: χαρακτηριστικά οργανικών υλικού	
<u>Οργανικό</u>	<u>Μέσο μέγεθος κόκκων (μm)</u>
0-100	46,61
100-200	205,03
200-450	348,77

III. ΑΝΑΜΙΞΗ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ

Η ανάμειξη αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό τμήμα της παραγωγής μάζας. Η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο ομοιογενούς μάζας απαλλαγμένης από συσσωματώματα είναι σημαντικότερη παράμετρος για την παραγωγή κεραμικών δοκιμίων χωρίς ελαττώματα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε αναμεικτήριο τύπου Z-blade που αποτελεί ιδιοκατασκευή του εργαστηρίου κεραμικών και Υάλου (Φωτογραφία 1).



Φωτογραφία 1: Αναμεικτήριο Z-blade

Είναι εξοπλισμένο με δύο κοχλίες που έχουν τη μορφή Z και μπορεί να λειτουργεί υπό κενό. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η δημιουργία ομοιογενών πλαστικών μαζών απαλλαγμένων από συσσωματώματα και ανομοιογένειες. Το μήκος της διατομής του είναι 13cm, το πλάτος 9,7cm, το βάθος του είναι 10,5cm και στη συμβολή των κοχλιών είναι 8,3cm. Η δυνατότητα κενού, που παρέχεται, συντελεί στην παρασκευή πλαστικής μάζας απαλλαγμένης από φυσαλίδες αέρα, οι οποίες όταν υφίσταται στη μάζα προκαλούν κατά την εξώθηση ελαττώματα στην κεραμική μάζα των δοκιμίων.

Η διαδικασία της ανάμειξης που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

- Οι πρώτες ύλες αρχικά ζυγίζονται (σε ζυγό ακριβείας εκατοστού) στις απαιτούμενες αναλογίες με βάση τη χημική τους σύσταση, έτσι ώστε τα δοκίμια, που θα προκύψουν μετά την έψηση, να έχουν συγκεκριμένη σύσταση. Στην αρχή τοποθετούνται στο αναμεικτήριο οι στερεές πρώτες ύλες, δηλαδή το κεραμικό μίγμα, σκόνη αλούμινας, στεατικό νάτριο, οργανικό, κυτταρίνη και ακολουθεί ανάδευση για λίγη ώρα. Στην συνέχεια προστίθεται με αργό ρυθμό η υγρή φάση, δηλαδή το απαραίτητο νερό και το Darvan C, και η ανάμειξη συνεχίζεται μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενής μάζα. Συνακόλουθα και ενώ συνεχίζεται η ανάμειξη, εφαρμόζεται κενό για την επίτευξη πλήρους ομοιογένειας και της τέλει απαερίωσης της μάζας. Σκοπός αποτελεί η εύπλαστη μάζα. Πιο λεπτομερειακά η διαδικασία της ανάμειξης είναι η ακόλουθη:

- 15min ανάμειξη των στερεών πρώτων υλών μαζί με το στερεό ηλεκτρολύτη (στεατικό νάτριο)
- Προσθήκη της υγρής φάσης μέχρι το υλικό να γίνει εύπλαστη μάζα. Η υγρή ανάμειξη εξαρτάται από τη ποσότητα του νερού και την πλαστικότητα της μάζας.
- Στη συνέχεια εφαρμόζεται κενό (-1bar), το οποίο εξαρτάται από τη μάζα (ποσότητα νερού, πλαστικότητα).

Γενικά οι μάζες είναι το αποτέλεσμα της ανάμιξης της κάθε σκόνης βάρους 500-700gr με 6-7% κυτταρίνη, 8-10gr στεατικό νάτριο, 2gr Darvan C, 20-34% απιονισμένο νερό και 0-30% οργανικό. Οι ακριβείς περιεκτικότητες των μαζών που παρασκευάστηκαν φαίνονται στο παράρτημα Β.

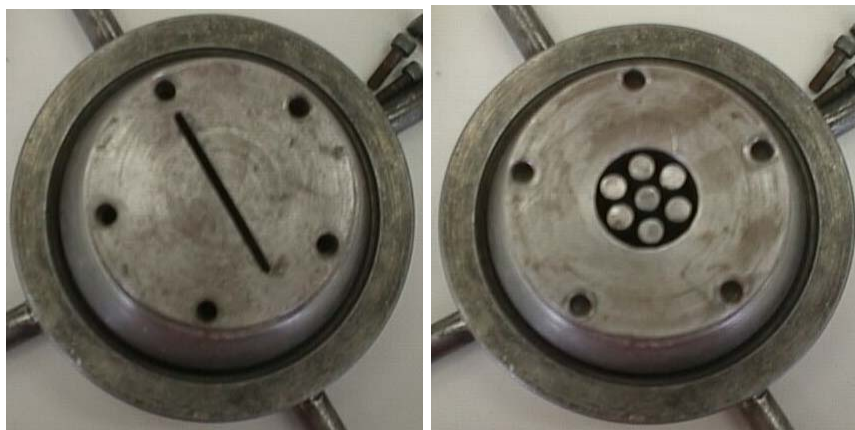
IV. ΕΞΩΘΗΣΗ - ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΕΞΩΘΗΣΗΣ

Για την εξώθηση χρησιμοποιήθηκε εμβολικού τύπου εξωθητής οποίος αποτελεί ιδιοκατασκευή του Εργαστηρίου Κεραμικών και Ύαλου του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο εξωθητής φαίνεται στη Φωτογραφία 2.



Φωτογραφία 2: Εξωθητής εμβολικού τύπου

Ο συγκεκριμένος εξωθητής αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο εσωτερικής διαμέτρου 9,80cm και το μήκος του είναι 30,8cm. Το δοχείο αυτό συνδέεται με ειδική υποδοχή με αντλία κενού η οποία φαίνεται στην κορυφή του κυλινδρικού δοχείου. Με αυτόν τον τρόπο απαεριώνεται ο χώρος του δοχείου αλλά όχι η κεραμική μάζα. Από τη μια πλευρά προσαρμόζεται κωνική κεφαλή στην οποία είναι βιδωμένη η μήτρα. Οι μήτρες με τις κωνικές κεφαλές που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στη φωτογραφία 3.



(a)

(b)

Φωτογραφία 3: Μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν στην εξώθηση κεραμικής πάστας για επίπεδα υποστρώματα, για ραβδάκια, πάνω σε κωνική κεφαλή.

Από την άλλη πλευρά κινείται το έμβολο το οποίο ωθεί με τη βοήθεια υδραυλικού συστήματος την πλαστική μάζα προς τη μήτρα. Η ονομαστική πίεση λειτουργίας του εμβόλου φτάνει τα 6000psi (413,68bar). Τέλος η κεραμική πάστα που προκύπτει στη περίπτωση επίπεδων υποστρωμάτων

σχηματοποιείται σε σχήμα κύκλου με κοπίδια των 53mm, 52mm, 28mm διαμέτρου. Ψημένα επίπεδα υποστρώματα και σωληνοειδή διαμέτρου 2,5cm, μήκους 19cm με εσωτερικά επτά κανάλια διαμέτρου 6mm φαίνονται στην Φωτογραφία 4.



Φωτογραφία 4: Κεραμικά υποστρώματα

V. ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ

Για τη μέτρηση του πορώδους των ψημένων δοκιμών χρησιμοποιήθηκε η ποροσιμετρία υδραργύρου με ειδικό όργανο της εταιρίας Micrometrics (μοντέλο Autopore IV 9510) του εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου. Η αρχή της μέτρησης βασίζεται στην συμπίεση του υδραργύρου που διεισδύει μέσα στους πόρους. Η πίεση συσχετίζεται, μέσω της εξίσωσης Washburn, με τον όγκο αλλά και τη διάμετρο των πόρων. Διεξοδικότερα η εξίσωση Washburn συσχετίζει την πίεση P που χρειάζεται να ασκηθεί για να διεισδύσει ο υδράργυρος μέσα σε πόρους ακτίνας r , με την υπόθεση ότι οι πόροι έχουν κυλινδρική γεωμετρία: $Pr = -2\gamma \cos\theta$. Στην παραπάνω εξίσωση η επιφανειακή τάση και η γωνία επαφής του υδραργύρου με τα τοιχώματα των πόρων συμβολίζονται με γ και θ αντίστοιχα. Τέλος το συγκεκριμένο ποροσίμετρο που χρησιμοποιήθηκε μπορεί να ασκήσει πίεση μέχρι 228MPa (33.000psia) και ο υδράργυρος διεισδύει σε πόρους μέχρι 0,005 μ m. Με αυτόν τον τρόπο είναι η δυνατή η μέτρηση όχι μόνο του ολικού πορώδους αλλά και η κατανομή μεγέθους πόρων που παρουσιάζουν τα πυροσυσσωματωμένα

δοκίμια καθώς και η πυκνότητά τους. Τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας φαίνονται στο Παράρτημα Γ (πορώδες και κατανομή πόρων). Γενικά το μέγεθος πόρων κυμαίνεται από 0,55μm έως 28,37μm και το πορώδες από 24,77% έως 61,42%

VI. ΚΕΡΑΜΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ

Τα πορώδη υποστρώματα που επιλέγουμε τελικά για επικάλυψη με μεμβράνη και μελέτη της διηθητικής τους ικανότητας είναι τα εξής:

1. Αλούμινα 115-25 (με την προσθήκη οργανικού CTI 0 – 100) με μέσο μέγεθος πόρων 5,75μm και πορώδες 53,63% και έψηση στους 1500°C.
2. Αλούμινα tabular (με την προσθήκη οργανικού CTI 100-200) με μέσο μέγεθος πόρων 5,63μm και πορώδες 52,27% και έψηση στους 1500°C.

Τα χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων όσον αφορά στο πορώδες και στο μέσο μέγεθος πόρων είναι σχεδόν ίδια και επιτρέπουν τη σύγκριση μεταξύ τους. Ακόμη τα φίλτρα βαθμωτού πορώδους δημιουργούν προϋποθέσεις για την περιοχή της μικροδιήθησης.

Παράλληλα, για να διασφαλίσουμε ότι οι φορτίσεις των υποστρωμάτων που επιλέγουμε επαναλαμβάνονται και είναι ορθές πραγματοποιούμε αρχικά εμβαπτίσεις πορωδών υποστρωμάτων με πορώδες από 29%-49% και μέσο μέγεθος πόρων από 0,56μm-7,84μm. Συγκρίνουμε τη σχέση της τελικής φόρτισης με το πορώδες και το μέσο μέγεθος πόρων. Πραγματοποιούμε εμβαπτισμό των υποστρωμάτων που επιλέξαμε και υπολογίζουμε την τυπική απόκλιση από τις πρώτες εμβαπτίσεις των ίδιων υποστρωμάτων.

VI.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ - ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ

Σκοπός, αποτελεί η δημιουργία αιωρήματος που έχει την ιδιότητα να διατηρεί τα σωματίδια του εν αιωρήσει για χρονικό διάστημα ικανό ώστε να

πραγματοποιηθεί η διαδικασία της εμβάπτισης των ψημένων επίπεδων δοκιμίων (σταθερό αιώρημα). Για αυτό το σκοπό ακολουθήσαμε την εξής απλή τεχνική: Παρασκευάσαμε αιωρήματα αλούμινας AKP30 και απιονισμένου νερού με διαφορετικές συγκεντρώσεις διασπορέα. Μετά από ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα και την πάροδο μίας ώρας επιλέγουμε το αιώρημα στο οποίο παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ομοιογένεια στις φάσεις αλούμινας και νερού. Τα αιωρήματα είχαν σύσταση 3gr αλούμινα, 10gr απιονισμένο νερό και 0,8%, 1%, 1,5% επί της σκόνης γραμμάρια Darvan C. Το αιώρημα που επιλέξαμε ήταν το αιώρημα με συγκέντρωση 0,8% Darvan C.

Στη συνέχεια ακολούθησε παρασκευή αιωρήματος αλούμινας 60gr, απιονισμένου νερού 200gr και Darvan C 0,51gr. Όλες οι πρώτες ύλες ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας προσέγγισης δεκάκις χιλιοστού. Τοποθετούμε το απιονισμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως. Αναδεύοντας με μαγνητικό αναδευτήρα προσθέτουμε τη σκόνη αλούμινας και το Darvan C. Έπειτα το αιώρημα τοποθετείται σε πλαστικά δοχεία 500ml με μπίλιες ζirkονίας μέχρι τα τρία τέταρτα του δοχείου. Ακολουθεί λειοτρίβιση για μία ώρα ώστε να εξαλειφθούν τα συσσωματώματα. Αδειάζουμε το αιώρημα σε ποτήρι ζέσεως αναδεύοντας με μαγνητικό αναδευτήρα και πραγματοποιούμε εμβάπτισεις ψημένων επίπεδων υποστρωμάτων με μεταλλική λαβίδα. Τα ξηραίνουμε και τα ψήνουμε. Απόρροια αποτελεί η δημιουργία μεμβράνης.

VI.2.ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΛΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ

Τα πορώδη υποστρώματα που επιλέγουμε, αρχικά, για εμβάπτιση στο σταθερό αιώρημα καθώς και τα χαρακτηριστικά τους (πορώδες, μέγεθος πόρων, τελική φόρτιση) φαίνονται στο Πίνακα 4. Η τελική φόρτιση ορίζεται ως εξής:

$$\text{Τελική φόρτιση} = \frac{B_1 - B_0}{B_0} \times 100\%$$

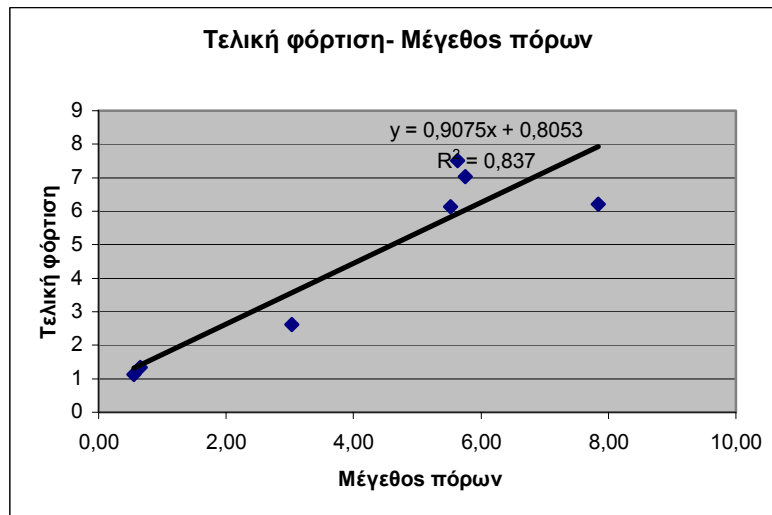
B_0 : Το βάρος του δοκιμίου πριν την εμβάπτιση

B_1 : Το βάρος του δοκιμίου μετά την έψηση

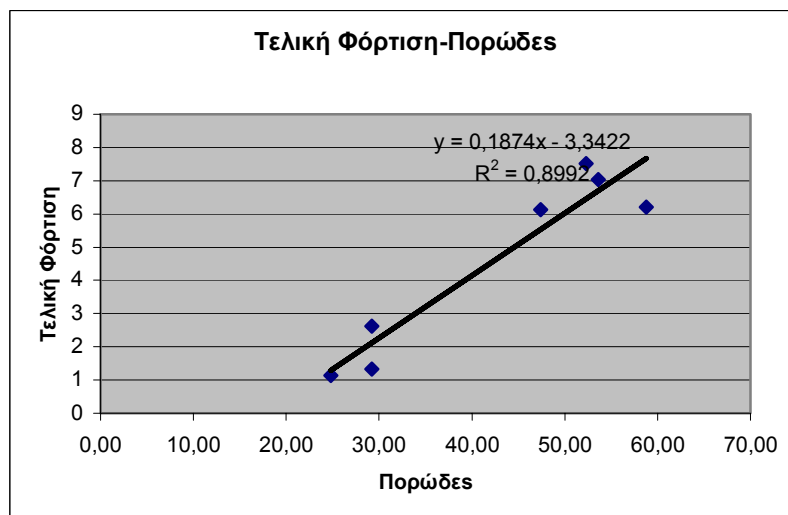
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά πορωδών υποστρωμάτων			
Υποστρώματα αλούμινας	Πορώδες	Μέσο μέγεθος πόρων	Φόρτιση (%)
115-25 με οργανικό 200-450 ψημένο 1600° C	58,80	7,84	6,2
115-25 με οργανικό 100-200 ψημένο 1500° C	53,63	5,75	7,0
Tabular με οργανικό 0-100 ψημένο 1600°C	47,41	5,52	6,1
Tabular με οργανικό 0-100 ψημένο 1500°C	52,27	5,63	7,5
Spray-dried άψητη με οργανικό 0-100 ψημένο στους 1600°C	29,24	0,65	1,3
Spray-dried άψητη ψημένο στους 1600°C	24,77	0,56	1,1
Spray-dried (1200°C) ψημένο στους 1600°C	29,18	3,03	2,6

Τα βάρη των υποστρωμάτων μετρήθηκαν σε ζυγό ακριβείας χιλιοστού. Στη συνέχεια παραθέτουμε σε διαγράμματα, τη σχέση της τελικής φόρτισης -

μέγεθος των πόρων (Διάγραμμα 1) και τη σχέση της τελικής φόρτισης - του πορώδους (Διάγραμμα 2) .



Διάγραμμα 1:Τελική φόρτιση-Μέγεθος πόρων



Διάγραμμα 2:Τελική φόρτιση-Πορώδες

Σε τελική ανάλυση επιβεβαιώνουμε τη γραμμική σχέση τόσο στη σχέση τελικής φόρτισης - μέγεθος πόρων όσο και στη σχέση τελικής φόρτισης - πορώδους.

Στη συνέχεια πραγματοποιούμε εμβάπτιση των επιθυμητών υποστρωμάτων και υπολογίζουμε την τελική φόρτιση και την απόκλιση τους από την εμβάπτιση τους την πρώτη φορά. Τα αποτελέσματα φαίνονται για την tabular και την 115-25 στο παράρτημα Δ. Γενικά η τυπική απόκλιση κυμαίνεται από 0,05 έως 0,76 για την αλούμινα 115-25 και για την tabular από 0,05 έως 0,44. Άρα τα εμποτισμένα δισκία κρίνονται ικανοποιητικά.

VII. ΞΗΡΑΝΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Σκοπός της ξήρανσης των δοκιμίων είναι η επίτευξη δοκιμίων χωρίς ελαττώματα (σκασίματα και ρωγμές). Γι' αυτό το λόγο η τεχνική ξήρανσης ήταν διαφορετική για κάθε περίπτωση (επίπεδα υποστρώματα, υποστρώματα με μεμβράνη, κυλινδρικά υποστρώματα). Διεξοδικότερα έχουμε:

1. Ξήρανση ωμών επίπεδων υποστρωμάτων: Τα υποστρώματα τοποθετούνται σε επίπεδες, λείες πλάκες ώστε να παραμείνουν επίπεδα κατά τη διαδικασία της ξήρανσης. Στη συνέχεια ξηραίνονται σε φούρνο μικροκυμάτων στα 200MHz για 10sec, ζυγίζονται και επανατοποθετούνται στο φούρνο και αυτό συμβαίνει μέχρι να αποκτήσουν σταθερό βάρος. Συνακόλουθα εισάγονται σε πυριαντήριο (HEL CARBOLITE) και ξηραίνονται με ρυθμό 0,1°C/min μέχρι τους 110°C όπου παραμένουν για δύο ώρες.
2. Ξήρανση ψημένων εμποτισμένων φίλτρων: Τα δοκίμια τοποθετούνται σε ξηραντήρα για 24h. Στη συνέχεια τοποθετούνται σε πυριαντήριο (HEL CARBOLITE) και ξηραίνονται με ρυθμό 0,1°C/min μέχρι τους 110°C όπου παραμένουν για δύο ώρες.
3. Ξήρανση ωμών κυλινδρικών υποστρωμάτων: Τα δοκίμια τοποθετούνται σε κυλιόμενα ράουλα (κυλινδρικοί ράβδοι από σίδηρο), για να διατηρούν το σχήμα τους, και ξηραίνονται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες μέχρι το βάρος τους να γίνει σταθερό. Στη συνέχεια ξηραίνονται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο μικροκυμάτων (100MHz ανά 10sec). Ακόμη, στο φούρνο τοποθετείται ποτήρι ζέσεως με νερό ώστε να πετύχουμε αργή ξήρανση της επιφάνειας των δοκιμίων με αναμενόμενο συνέπεια την απουσία ρωγμών και σκασιμάτων στο

εσωτερικό. Τέλος τοποθετούνται στο πυριαντήριο με ρυθμό $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους 110°C όπου παραμένουν για δύο ώρες.

VIII. ΕΨΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Μετά την ξήρανση ακολουθεί η έψηση των δοκιμίων για να δημιουργηθεί σταθερή πορώδης δομή και αντοχή στα ωμά δοκίμια. Τα υποστρώματα ψήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (1500°C , 1550°C , 1600°C) όπου παρέμειναν για δύο ώρες. Ο ρυθμός έψησης ήταν $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Οι μεμβράνες ψήθηκαν για δύο ώρες στους 600°C με ρυθμό έψησης $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

IX. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ

Η μελέτη της διηθητικής ικανότητας αφορά τα παρακάτω επίπεδα κεραμικά φίλτρα:

1. Αλούμινα 115-25 (με την προσθήκη οργανικού CTI 100 – 200) με μέσο μέγεθος πόρων $5,75\mu\text{m}$ και πορώδες 53,63% και μεμβράνη αλούμινας AKP30 (μέγεθος πόρων $1,28\mu\text{m}$).
2. Αλούμινα tabular (με την προσθήκη οργανικού CTI 0-100) με μέσο μέγεθος πόρων $5,63\mu\text{m}$ και πορώδες 52,27%.
3. Αλούμινα 115-25 ψημένα στους 1500°C με μέσο μέγεθος πόρων $1,03\mu\text{m}$ και πορώδες 47,46%.
4. Αλούμινα tabular ψημένα στους 1500°C με μέσο μέγεθος πόρων $1,95\mu\text{m}$ και μέσο πορώδες 43,29%.
5. Αλούμινα spray-dried ψημένα στους 1550°C με μέσο μέγεθος πόρων $0,63\mu\text{m}$ και πορώδες 37,84%.

Η επιλογή μας στηρίχτηκε στις προϋποθέσεις για μικροδιήθηση (μέσο μέγεθος πόρων $1\mu\text{m}$) και ακόμη επιλέχθηκαν επίπεδα φίλτρα, λόγω της

διάταξης μικροδιήθησης που χρησιμοποιήσαμε. Ακόμη επιλέξαμε φίλτρα (υποστρώματα αλούμινας διαφορετικής παρασκευής των πρώτων υλών) για σύγκριση μεταξύ τους. Επιπρόσθετα μελετήσαμε το υπόστρωμα spray-dried στους 1550°C γιατί παρουσίασε την πιο στενή κατανομή μεγέθους πόρων από τα υποστρώματα spray-dried. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται υψηλότερη εκλεκτικότητα στο διαχωρισμό και καλύτερες αντοχές στην ενασκούμενη πίεση.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε διήθηση κατά μέτωπο, στην περιοχή της μικροδιήθησης, απόνερων ελαιουργείων ώστε να πραγματοποιηθεί σύγκριση με τις πολυμερείς μεμβράνες που εξετάστηκαν στο θεωρητικό μέρος. Τέλος έγινε ποιοτική επιβεβαίωση της διηθητικής ικανότητας, σύγκριση μεταξύ των φίλτρων αλούμινας tabular CTI 0-100 με μεμβράνη και Spray-dried αφού αυτά παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα απόρριψης. Η επιβεβαίωση έγινε με latex spheres.

ΙΧ.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ελήφθησαν από ελαιουργείο τριών φάσεων του χωριού «Περιβόλια/ Ελαιουργείο Στρατουδάκης» που βρίσκεται στο νομό Χανίων. Ελήφθησαν το μήνα Απρίλιο και καταψύχθηκαν στους -25°C για ένα μήνα περίπου σε πλαστικά μπουκάλια εμφιαλωμένου νερού του 1,5lt. Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για διήθηση παρέμειναν σε συνθήκες δωματίου δύο μέρες.

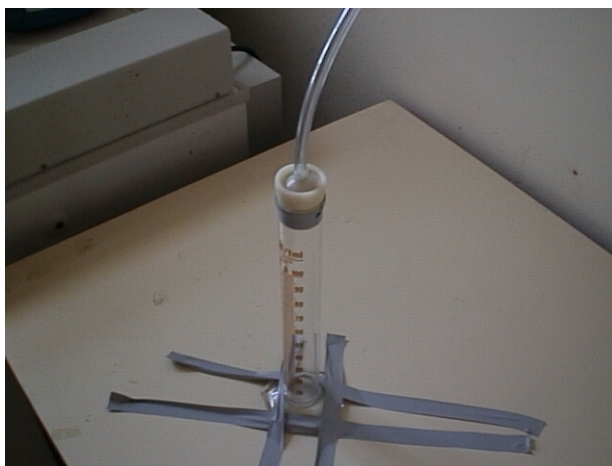
Η προεπεξεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει απλή διήθηση υπό κενό (μία φορά) με διηθητικό χαρτί (Filter Papers 125Dia, Cat No 1001 της εταιρίας Whatman). Η ροή άγγιξε τα 40ml ανά τρεις ώρες. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει αντλία κενού, πορσελάνινη χοάνη όπου τοποθετείται το διηθητικό χαρτί και στη συνέχεια ο Κατσίγαρος που επρόκειτο να επεξεργαστεί, και κωνικό δοχείο για τη συλλογή του επεξεργασμένου Κατσίγαρου. Η διάταξη φαίνεται στην Φωτογραφία 5.



Φωτογραφία 5: Προεπεξεργασία Κατσίγαρου

ΙΧ.2. ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Η χρησιμοποιούμενη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Φωτογραφία 6. Η διάταξη αποτελείται από φιάλη αερίου N_2 (καθαρότητας 99,9%), πλαστικό σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 3mm, και η μεμβρανοθήκη αποτελεί συσκευή της Gelman Sciences (Product No.4320). Αρχικά, εισάγουμε το υγρό (κατσίγαρος, νερό, αιώρημα) μέσα στο πλαστικό σωλήνα. Για την εισαγωγή του υγρού, χρησιμοποιούμε μικροπιπέτα τύπου Eppendorf και δημιουργούμε υποπίεση στο πλαστικό σωλήνα για να εξαλείψουμε τυχόν κενά αέρος που υπάρχουν στην υγρή φάση. Το φίλτρο στη μεμβρανοθήκη τυλίγεται με τεφλόν (Ceraflon) ώστε να μην υπάρχουν διαρροές. Σε τελική ανάλυση, όταν συνδέσουμε το πλαστικό σωλήνα με τη συσκευή και τη φιάλη αζώτου, και το υγρό χαρακτηρίζεται από συνέχεια χωρίς αέρα στη φάση του· μπορούμε να αρχίσουμε τη διήθηση. Χρησιμοποιήσαμε ογκομετρικό σωλήνα 100ml για τη μέτρηση της ροής του νερού και ογκομετρικό σωλήνα 10ml για διήθηση απόνερων ελαιουργείων και αιωρήματος Latex.



Φωτογραφία 6: Διάταξη διήθησης

ΙΧ.3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

Η μελέτη της διηθητικής ικανότητας των συγκεκριμένων φίλτρων, που επιλέξαμε, για διήθηση Κατσίγαρου χωρίζεται στα βήματα που ακολουθούν (για κάθε βήμα εξετάζουμε δύο φίλτρα με την ίδια σύσταση).

1. Υπολογισμός της υδραυλικής αγωγιμότητας των φίλτρων: Η πυκνότητα ροής περιγράφεται από το νόμο του Darcy (Εξίσωση 1):

$$J = k * \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

όπου:

k: ο συντελεστής αγωγιμότητας ή διαπερατότητας και εξαρτάται από τους πόρους της μεμβράνης,

ΔP : η μεταβολή της πίεσης,

Δx : η μονάδα επιφάνειας κάθετη στη ροή.

Στο πείραμα λαμβάνουμε τιμές Flux και τιμές υδραυλικής βαθμίδας μεταβάλλοντας την πίεση από 0,5bar-2bar. Το εμβαδόν κάθε δισκίου ρυθμίζεται με γυαλόχαρτο και με το τεφλόν στα $\approx 5,26\text{cm}^2$. Το πάχος του κάθε δοκιμίου είναι 3mm (τα μήκη μετρώνται με παχύμετρο). Οι μονάδες ρυθμίζονται κατάλληλα για τον υπολογισμό της υδραυλικής αγωγιμότητας: Το

πάχος μετατρέπεται σε τετραγωνικά χιλιοστά και η πίεση σε μανομετρικό ύψος υδραργύρου με την εξίσωση: $P = h\rho g$, η πυκνότητα του αζώτου θεωρείται αμελητέα σε σχέση με την πυκνότητα του Hg, $g=9,784\text{m s}^{-2}$. Τέλος η ροή (flux) μετατρέπεται σε $[\text{cm}^3/\text{mm}^2/\text{min}]$. Κατασκευάζουμε τη γραφική παράσταση $J = f\left(\frac{dh}{dx}\right)$ και από την κλίση του διαγράμματος λαμβάνουμε τη διαπερατότητα σε $[\text{cm}^3/\text{mm}^2/\text{min}]$ η οποία γράφεται σε $[\text{m/s}]$. Η ατμοσφαιρική πίεση θεωρείται ίση με μηδέν για να έχουμε μόνο θετικές τιμές στα διαγράμματα, εξάλλου με την παραδοχή αυτή δεν έχουμε μεταβολές στο αποτέλεσμα.

2. Μελέτη της flux σε συνάρτηση με το χρόνο [30]: Μετράμε τη flux του Κατσίγαρου σε συνάρτηση με το χρόνο για διαφορετικό φίλτρο και κατασκευάζουμε τις σχετικές γραφικές παραστάσεις. Η μείωση της Flux υπολογίζεται συγκρίνοντας τη παροχή του νερού πριν τη διήθηση και τη παροχή του Κατσίγαρου μετά από $\approx 80\text{min}$ όπως φαίνεται στην εξίσωση 2:

$$FR = \left(1 - \frac{J_k}{J_w}\right) * 100\% , \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Όπου:

FR: Μείωση της παροχής επί τοις εκατό

J_k : Flux του αποβλήτου

J_w : Flux του νερού

3. Μελέτη αύξησης της ροής: Η διήθηση σταματάει σε χρονικά διαστήματα και από το φίλτρο απομακρύνονται οι επικαθίσεις με νερό και αέριο άζωτο 99,9% καθαρότητας. Μετρούμε τη Flux και το βαθμό συμπίκνωσης, και αναλύουμε τα παρεμποδιστικά φαινόμενα για το βήμα 1 και το βήμα 2.

4. Μελέτη του παρατηρούμενου «βαθμού απόρριψης» των φαινολών: Η μέτρηση του βαθμού απόρριψης πραγματοποιήθηκε σε διάφορα χρονικά διαστήματα της διήθησης σύμφωνα με την Εξίσωση 3:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) * 100\%, \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

Όπου:

R: Βαθμός απόρριψης

c_p : Συγκέντρωση του διηθήματος

c_f : Συγκέντρωση της τροφοδοσίας

5. Επιπλέον τα παρεμποδιστικά φαινόμενα αξιολογούνται μετρώντας τη Flux του νερού πριν τη διήθηση και τη Flux του νερού μετά το τέλος της διήθησης αφού πραγματοποιήθηκε, καθαρισμός με απορρυπαντικά/ οινόπνευμα, ρεύμα αζώτου και έψηση των φίλτρων στους 200°C για τέσσερις ώρες σε οικιακό φούρνο (5cm απόσταση από τις αντιστάσεις). Ακόμη σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε μόνο ξήρανση των φίλτρων στους 100°C. Η εξίσωση (4) περιγράφει τα παραπάνω.

$$FR_{PWF} = \left(1 - \frac{J_{oa}}{J_{ob}}\right) * 100\%, \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Όπου:

FR_{PWF} : Flux του καθαρού νερού

J_{oa} : Flux του νερού πριν τη διήθηση

J_{ob} : Flux του νερού μετά τη διήθηση

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε διήθηση Κατσίγαρου με διακοπτόμενη ροή για αναγεννημένο φίλτρο αλούμινας που εκπληρώνει τιμές ροής και συγκράτησης, οι οποίες υπερέχουν σε σύγκριση με πολυμερείς μεμβράνες.

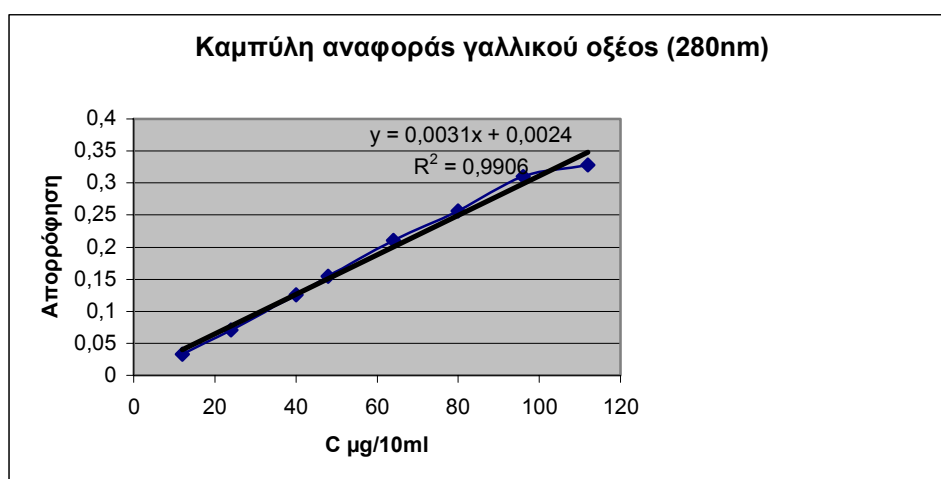
6. Τέλος πραγματοποιείται σύγκριση ως προς αντοχές, ροή, απόρριψη, αναγέννηση των κεραμικών μεμβρανών με πολυμερείς μεμβράνες οι οποίες

μελετήθηκαν σε παρόμοιες εφαρμογές και τα αποτελέσματα τους αναλύθηκαν στο θεωρητικό μέρος της εργασίας.

ΙΧ.3.1. ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΣΤΟ ΚΑΤΣ'ΙΓΑΡΟ

Η μέτρηση των συγκεντρώσεων των φαινολών επιτελείται με φασματοφωτομετρικό έλεγχο το δειγμάτων στα 280nm. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήσαμε το φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους (Model Name: UVmini -1240, Shimadzu corporation) με κυψελίδες χαλαζία. Τα υπεριώδη και ορατά φωτόνια όταν προσκρούουν σε επιφάνειες με ειδικές ενώσεις (δείγμα) έχουν αρκετή ενέργεια για να διώξουν ηλεκτρόνια. Επιπλέον, η απορρόφηση των φωτονίων, μπορεί να προκαλέσει σε ορισμένους ημιαγωγούς τη μετακίνηση μη αγώγιμων ηλεκτρονίων σε ζώνες αγωγιμότητας. Και οι δύο διαδικασίες παράγουν ένα ηλεκτρικό ρεύμα που είναι ανάλογο με την ένταση των φωτονίων που απορροφώνται.

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των φαινολών χρησιμοποιήθηκε πρότυπη καμπύλη του γαλλικού οξέος. Η οποία φαίνεται Διάγραμμα 3:



Διάγραμμα 3: Καμπύλη αναφοράς

Η μεθοδολογία για την ανάλυση των δειγμάτων περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Σε σφαιρική φιάλη με εσφυρισμένο άκρο των 250ml, εισάγομε 1ml Κατσίγαρου με μικροπιπέτα τύπου Eppendorf και γεμίζουμε με απιονισμένο νερό έως τα 250ml.
- Ανακινούμε τη φιάλη.
- Στη συνέχεια γεμίζουμε με το αιώρημα συγκεκριμένη κυψελίδα από χαλαζία κατάλληλη για το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιούμε. Το υγρό στη κυψελίδα είναι αναγκαίο να μην έχει φυσαλίδες αέρα.
- Γεμίζουμε ίδια κυψελίδα με απιονισμένο νερό (χωρίς φυσαλίδες) (τυφλό δείγμα).
- Εισάγομε τις κυψελίδες στο φασματοφωτόμετρο και με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού μετράμε την απορρόφηση στα 280nm.
- Με τη βοήθεια της καμπύλης του γαλλικού οξέος υπολογίζουμε τη συγκέντρωση των δειγμάτων σε φαινόλη [40].

ΙΧ.4. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΜΕ ΔΙΗΘΗΣΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ LATEX

ΙΧ.4.1. LATEX SPHERES

Το δείγμα αποτελείται από υδατικό αιώρημα 2 ml και περιέχει latex spheres σε συγκέντρωση 0,2g/l. Το 99% των σφαιρών έχει διάμετρο $2,223\mu\text{m} \pm 0,013\mu\text{m}$.

Τα latex spheres χρησιμοποιούνται στη βαθμονόμηση ιατρικών οργάνων, τα οποία υπολογίζουν μεγέθη κυττάρων αίματος και μεγέθη ιών. Η βαθμονόμηση με latex spheres και υλικά του αίματος παρουσιάζει τις ίδιες ιδιότητες. Στο δείγμα έχει προστεθεί επιφανειοδραστική ουσία ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των σωματιδίων [41].

ΙΧ.4.2. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ

Από το αιώρημα των 2ml χρησιμοποιούμε το 1ml. Εισάγομε αιώρημα 0,5ml latex και 10ml νερού στο πλαστικό σωλήνα της διάταξης (χρησιμοποιώντας μικροπιπέτα Errendorf) και πραγματοποιούμε διήθηση για το φίλτρο αλούμινας tabular με οργανικό 0-100 και μεμβράνη αλούμινας AKP 30. Για τη διήθηση ασκούμε πίεση αζώτου και μετρούμε την παροχή με το χρόνο. Στη συνέχεια επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία για το φίλτρο της spray-dried Τα διηθήματα που λαμβάνουμε τα αποθηκεύουμε σε φιαλίδια των 10ml. Ανακινώντας τα δείγματα, λαμβάνουμε όγκους δείγματος και τους φωτογραφίζουμε. Η τελευταία διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές ($\approx 3\text{ml}$).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

A. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ

Προλογικά, κρίνεται αναγκαίο να σημειώσουμε ότι το παρόν κεφάλαιο υποδιαιρείται σε τρία υποκεφάλαια. Το πρώτο αποτελούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων, ακολουθούν η συζήτηση της αντοχής και τέλος έπεται η συζήτηση της υδραυλικής αγωγιμότητας των φίλτρων που μελετήθηκαν.

1) Αποτελέσματα των πειραμάτων

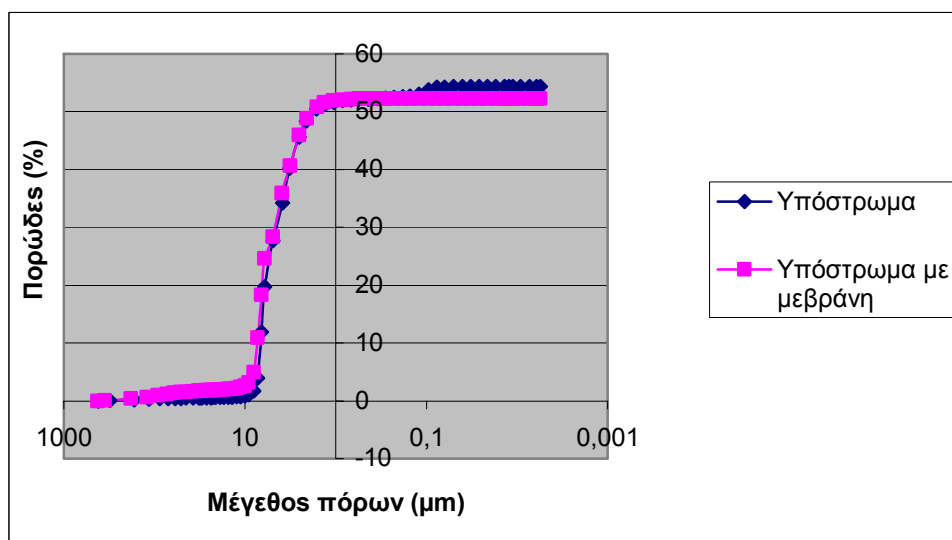
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων, αποτελεί η επόπτευση της αντοχής των φίλτρων στην πίεση που τους ασκείται, τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης και η παρουσίαση των τιμών της υδραυλικής αγωγιμότητας. Γι' αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν διηθήσεις 20ml νερού με πιέσεις από 0,5 έως 2bar, σε θερμοκρασία 27°C, όπου ο υδράργυρος έχει πυκνότητα 13,53 gr*cm⁻³.

Οι αλούμινες spray-dried και 115-25 παρουσίασαν αντοχή μέχρι 2,5bar. Ταυτόχρονα, η tabular και η tabular με μεμβράνη σημείωσαν αντοχή μέχρι και 1,5bar. Τέλος, η 115-25 με οργανικό 0-200 καταστράφηκε σε πίεση ≤0,5bar, με αναμενόμενη συνέπεια την αδυναμία προσέγγισης της υδραυλικής της αγωγιμότητας, κατ' επέκταση τη χρήση της για διήθηση, όπως αναλύεται στα κεφάλαια που ακολουθούν.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ποροσιμετρία υδραργύρου προκειμένου να διαπιστώσουμε τα χαρακτηριστικά της κεραμικής μεμβράνης (tabular με 0-100 οργανικό). Συγκρίνοντας τις κατανομές του υποστρώματος και του υποστρώματος που φέρει επίστρωση μεμβράνης επιβεβαιώνουμε τα εξής:

Το αθροιστικό πορώδες της αλούμινας tabular με οργανικό 0-100 και μεμβράνη αυξάνεται σε 54%, σε περιοχή πόρων με μέσο μέγεθος 0,1μm,

συγκριτικά, με το πορώδες του υποστρώματός της (52%). Αυτή η διαφορά της πορώδους δομής (2%) απεικονίζεται στο Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1: Αλούμινα tabular με οργανικό 0-100 υποστρώμα και μεμβράνη

Με αφαίρεση των επιμέρους τιμών πορώδους που εμφανίζονται στις δύο κατανομές και σχεδιάζοντας το διάγραμμα του πορώδους που προκύπτει, συναρτήσει του μεγέθους πόρων του υποστρώματος έχουμε την αθροιστική κατανομή της μεμβράνης που παρουσιάζεται και αναλύεται στο κεφάλαιο Γ. Γενικά το μέγεθος πόρων της μεμβράνης είναι 0,1μm και το πορώδες της 2%.

Συνακόλουθα, είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε την υδραυλική αγωγιμότητα της μεμβράνης με το νόμο Darcy αφού δεν ισχύει στην περίπτωση υπερδιήθησης (τεκμηριώνεται στο Κεφάλαιο Γ). Η διαπερατότητα της λεπτής επίστρωσης, πάχους τάξεως λίγων μικρομέτρων είναι πολύ μεγαλύτερη από τη διαπερατότητα του υποστρώματος. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από τη μεταβολή της δρώσας δύναμης. Για την μεμβράνη η δρώσα δύναμη είναι πολλαπλάσια λόγω του μικρού πάχους της.

Σε τελική ανάλυση, θεωρώντας μοντέλο μαύρου κουτιού για το σύστημα του συγκεκριμένου βαθμωτού φίλτρου έχουμε:

Το νερό υποτίθεται ότι ρέει μέσα από τους μικρούς πόρους του εκλεκτικού στρώματος και η κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά πίεσης ΔP μείον τη διαφορά της οσμωτικής πίεσης από τη μεμβράνη $\Delta \pi$. Η πυκνότητα ροής είναι ανάλογη του κλάσματος κενού ε και του τετραγώνου του μέσου μέγεθος πόρου, D . Οι πόροι σχηματίζουν τυχαίες γωνίες με την επιφάνεια και το ονομαστικό πάχος του ενεργού στρώματος L πολλαπλασιάζεται με έναν παράγοντα τ . Τότε η φαινόμενη ταχύτητα διήθησης κάθετη στην επιφάνεια – πυκνότητα ροής νερού υπολογίζεται από την τροποποιημένη σχέση του Hagen- Poiseuille (Εξίσωση 1) και είναι:

$$v = \frac{(\Delta P - \Delta \pi) D^2 \varepsilon}{32 L \tau \mu}, \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Είναι δύσκολο να ληφθούν τιμές για τα D , ε , τ και L για να χρησιμοποιηθούν στην εξίσωση ιδιαίτερα στην μελετούμενη περίπτωση όπου εξετάζουμε ένα δοκίμιο ίδιου υλικού. Επομένως, ενσωματώνουμε τις παραμέτρους και θεωρούμε οσμωτική πίεση αμελητέα (το νερό δεν περιέχει μικρομερή στερεά ή κολλοειδή κ.ο.κ.), με αποτέλεσμα τον υπολογισμό της περατότητας από την τροποποιημένη εξίσωση Darcy για βαθμωτού μεγέθους φίλτρο (Εξίσωση 2):

$$J_v = L_v \Delta P, \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

όπου:

J_v : η ροή του νερού (LMH ή $\text{l/m}^2/\text{h}$)

ΔP : η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης (bar)

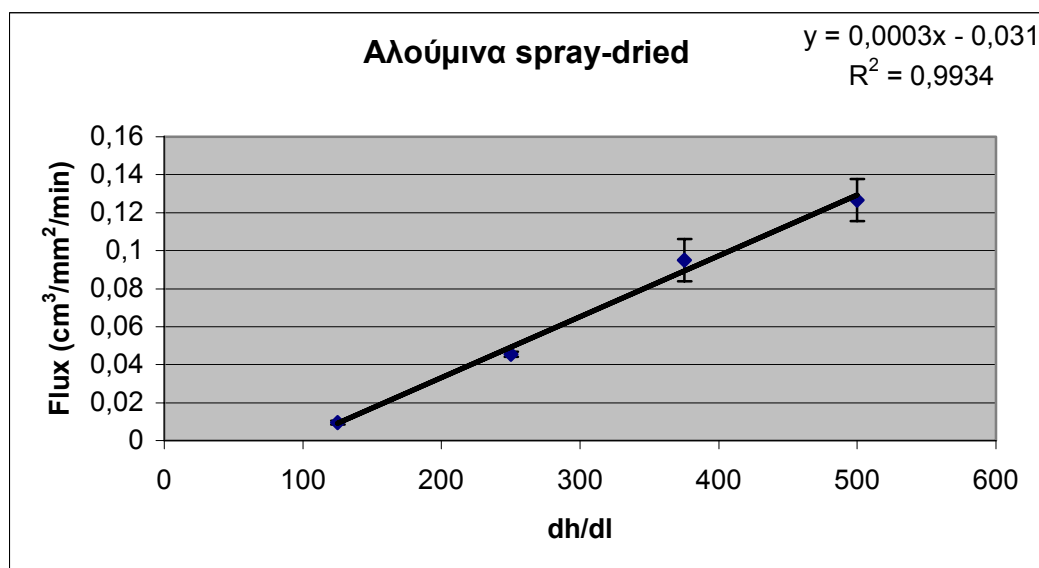
L_v : η περατότητα του συστήματος

Παράλληλα, εκτός του παραπάνω, η πυκνότητα ροής του νερού μετρήθηκε σε συνάρτηση με το χρόνο για πιέσεις 0,5bar, 1bar, και 1,5bar για τα υποστρώματα της αλούμινας προκειμένου να υπολογιστεί η υδραυλική τους αγωγιμότητα.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της υδραυλικής αγωγιμότητας των κεραμικών υποστρωμάτων με την εξίσωση Darcy συνεπάγεται ότι παρέχουν υδραυλική αγωγιμότητα της τάξεως του εκατομμυριοστού (10^{-6} με τυπική απόκλιση τάξης από 10^{-6} έως 10^{-7} m/s).

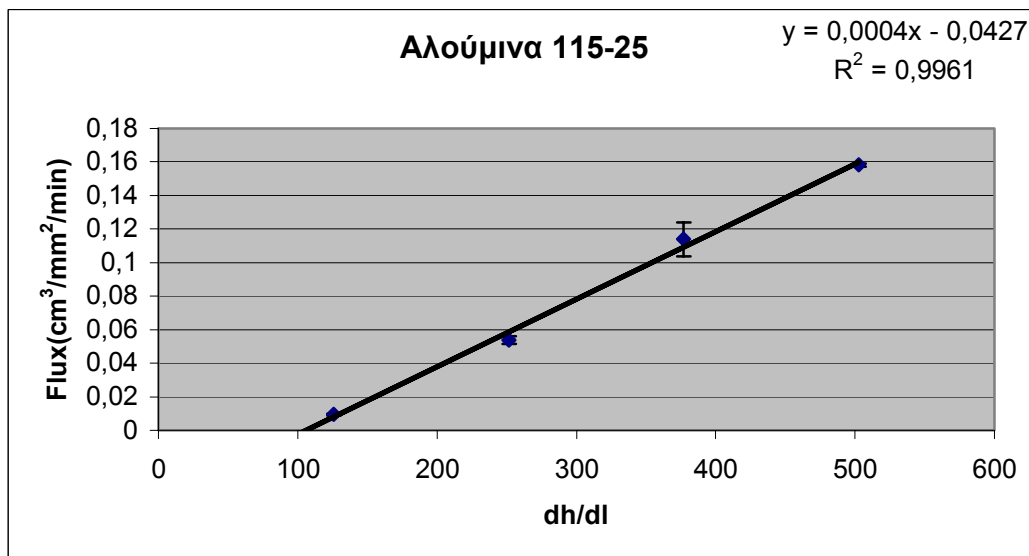
Στη συνέχεια, τα διαγράμματα που περιγράφουν τις παραπάνω παρατηρήσεις, με τα προσαρμοσμένα σφάλματα των τιμών της ροής, οι τιμές διαπερατότητας, το κριτήριο της γραμμικότητας παρέχονται για κάθε φίλτρο ξεχωριστά στη συνέχεια, και αναλύονται με λεπτομέρεια στα υπόλοιπα μέρη του κεφαλαίου Α.

- Ι. Φίλτρο αλούμινας Spray dried: Η υδραυλική αγωγιμότητα του φίλτρου υπολογίστηκε ίση με $5 \cdot 10^{-6}$ m/s. Στο Διάγραμμα 1 φαίνεται η flux σε συνάρτηση με την υδραυλική βαθμίδα $\left(\frac{dh}{dl}\right)$. Η τυπική απόκλιση της διαπερατότητας κυμαίνεται από $2,79 \cdot 10^{-6}$ έως $2 \cdot 10^{-7}$ m/s.



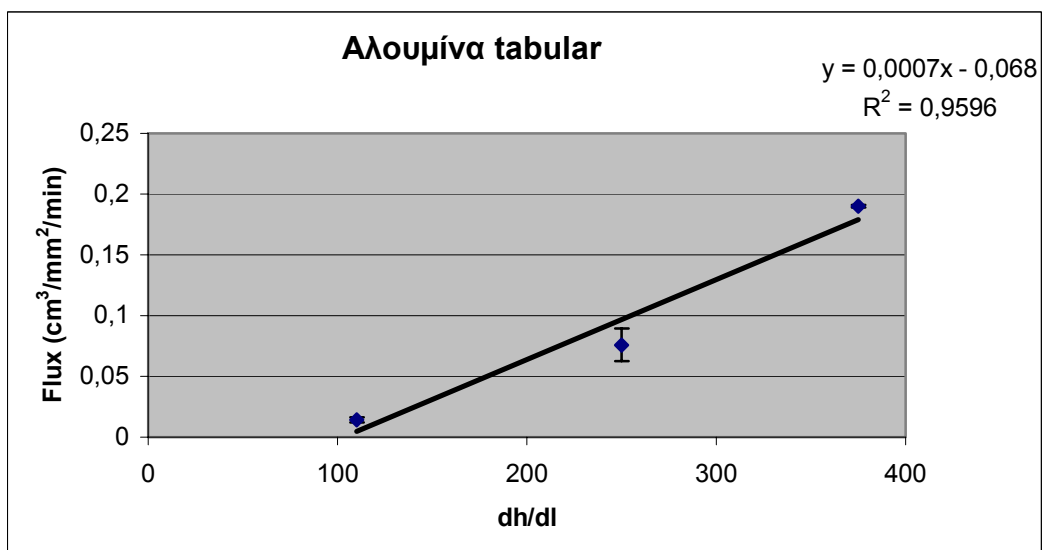
Διάγραμμα 1: Αλούμινα spray-dried

II. Φίλτρο αλούμινας 115-25: Υδραυλική αγωγιμότητα $6,67 \cdot 10^{-6}$ m/s. Στο Διάγραμμα 2 φαίνεται η flux σε συνάρτηση με την υδραυλική βαθμίδα $\left(\frac{dh}{dl}\right)$. Η τυπική απόκλιση της διαπερατότητας κυμαίνεται από $3 \cdot 10^{-6}$ έως $2 \cdot 10^{-6}$ m/s.



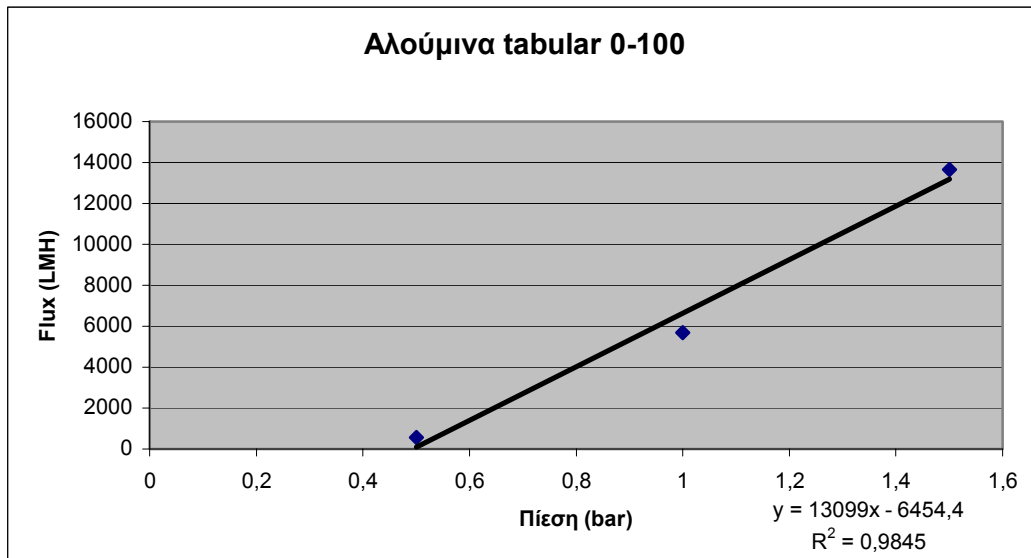
Διάγραμμα 2: Αλούμινα 115-25

III. Φίλτρο αλούμινας tabular: Υδραυλική αγωγιμότητα $11,67 \cdot 10^{-6}$ m/s. Στο Διάγραμμα 3 φαίνεται η flux σε συνάρτηση με την υδραυλική βαθμίδα $\left(\frac{dh}{dl}\right)$. Η τυπική απόκλιση για την διαπερατότητα είναι $4-7 \cdot 10^{-6}$ m/s.



Διάγραμμα 3: Αλούμινα tabular

IV. Φίλτρο tabular με οργανικό 0-100 και μεμβράνη AKP30: Στο διάγραμμα 4 φαίνεται η flux σε (LMH) σε συνάρτηση με την πίεση σε bar .



Διάγραμμα 4: Αλούμινα tabular

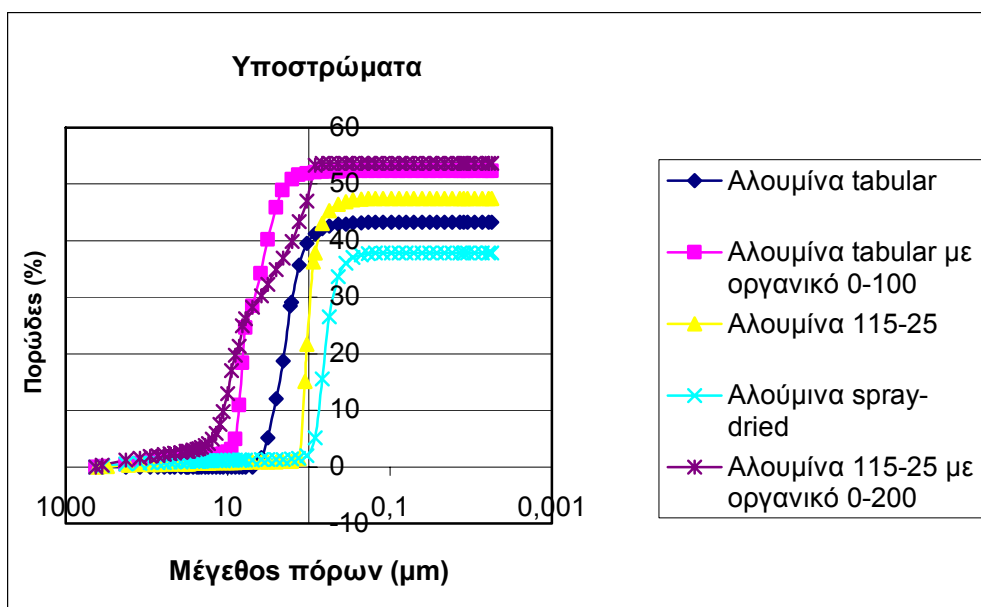
V. Φίλτρο αλούμινας με οργανικό 0-200 και μεμβράνη AKP30: Το συγκεκριμένο φίλτρο παρουσίαζε ρωγμές σε πίεση $\leq 0,5$ bar. Απόρροια αποτέλεσε η αδυναμία προσέγγισης της υδραυλικής αγωγιμότητας, κατ' επέκταση της διήθησης όπως τεκμηριώνεται στο δεύτερο κεφάλαιο της παρούσας μελέτης.

II) Συζήτηση της αντοχής των φίλτρων στην πίεση λειτουργίας της φιάλης αζώτου

Η συμπεριφορά των συγκεκριμένων κεραμικών φίλτρων στην πίεση που τους παρέχεται, αποδεικνύεται μέσα από μία προσεκτική θεώρηση των αθροιστικών κατανομών, πορώδους και μεγέθους πόρων, η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω Διάγραμμα 5.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι το υπόστρωμα της αλούμινας 115-25 με οργανικό 0-200 που φέρει μεμβράνη και επιδεικνύει την μικρότερη αντοχή, παρουσιάζει την πιο ευρεία κατανομή σε σχέση με τα άλλα υποστρώματα που

αποδείχτηκαν ανθεκτικά για πίεση 1,5bar με διέλευση νερού μέσα από τη μάζα τους.



Διάγραμμα 5: Υποστρώματα μεμβρανών

Διεξοδικότερα, τεκμηριώνοντας τις διαφορετικές αντοχές των φίλτρων στην εκάστοτε πίεση, μπορούμε να συγκρίνομε τις αθροιστικές κατανομές δύο φίλτρων που για συγκεκριμένη τιμή πίεσης επέδειξαν διαφορετικές αντοχές.

Για παράδειγμα αν θεωρήσουμε τις αθροιστικές κατανομές της αλούμινας 115-25 με οργανικό και της tabular με οργανικό, τα οποία είναι υποστρώματα μεμβρανών στην παρούσα μελέτη, θα διαπιστώσουμε ότι για μέσο μέγεθος πόρων άνω των 10μm το αντίστοιχο πορώδες διαφέρει αρκετά.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε, ότι το πορώδες που δημιουργούν πόροι με μέσο μέγεθος $\approx 10\mu\text{m}$ για τη tabular με 0-100 οργανικό, είναι 5% ενώ το ίδιο πορώδες για την αλούμινα 115-25 με 0-200 οργανικό είναι 30%. Ακόμη πορώδες που δημιουργούν πόροι με μέσο μέγεθος $72\mu\text{m}$ για την 115-25 είναι 4% ενώ για την tabular είναι 2%. Τέλος πόροι με μέσο μέγεθος πόρων $181\mu\text{m}$ δημιουργούν πορώδες για την 115-25 2% ενώ για την tabular 0% κ.ο.κ.

Συγχρόνως, αν συγκρίνουμε το συνολικό πορώδες της tabular με 0-100 και της 115-25 με 0-200 λαμβάνουμε ότι το πορώδες της 0-100 είναι 52% και αποτελείται από πόρους μέσης διαμέτρου 5,5μm αντίθετα με την 115-25, όπου ισχύει πορώδες 54% και μέσο μέγεθος πόρων 5,75μm. Συνεπώς οι ιδιότητες των υλικών διαφέρουν με αποτέλεσμα την ετερογενή ανισότροπο συμπεριφορά τους.

Σε τελική ανάλυση το κεραμικό υπόστρωμα είναι αναγκαίο να προσδίδει μηχανική αντοχή στην μεμβράνη. Όμως, οι διακυμάνσεις της πορώδους δομής της 115-25 με οργανικό 0-200, μειώνουν σημαντικά την αντοχή του φίλτρου συγκριτικά με το αντίστοιχο της tabular με 0-100. Άμεση συνέπεια αποτελεί ο θρυμματισμός του φίλτρου 115-25 σε πιέσεις έως 0,5bar. Επομένως το συγκεκριμένο υπόστρωμα κρίνεται ανίκανο να φέρει μεμβράνη αφού δεν εκπληρώνει θεμελιώδεις προϋποθέσεις αντοχής και ικανότητας μικροδιήθησης όπως περιγράφεται και στο κεφάλαιο Β.

III) Συζήτηση της υδραυλικής αγωγιμότητας των κεραμικών φίλτρων

Στους παράγοντες που επηρεάζουν την υδραυλική αγωγιμότητα σύμφωνα με την εξίσωση (3) Carman-Kozeny ανήκουν το δυναμικό ιξώδες του ρευστού, η πυκνότητα του ρευστού, η επιτάχυνση της βαρύτητας, το πορώδες του μέσου και η διάμετρος των κόκκων που συνιστούν το μέσο.

$$k = \left[\left(\frac{\rho * g * \varepsilon^3}{5\mu * (1 - \varepsilon)^2} \right) * \left(\frac{d}{6} \right)^2 \right] , \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

όπου:

μ: το δυναμικό ιξώδες του ρευστού

ρ: η πυκνότητα του ρευστού

g: η επιτάχυνση της βαρύτητας

ε: το πορώδες του πορώδους μέσου

d: η διάμετρος των κόκκων που συνιστούν το πορώδες μέσο

Στη συνέχεια το πορώδες είναι συνάρτηση των παρακάτω παραγόντων:

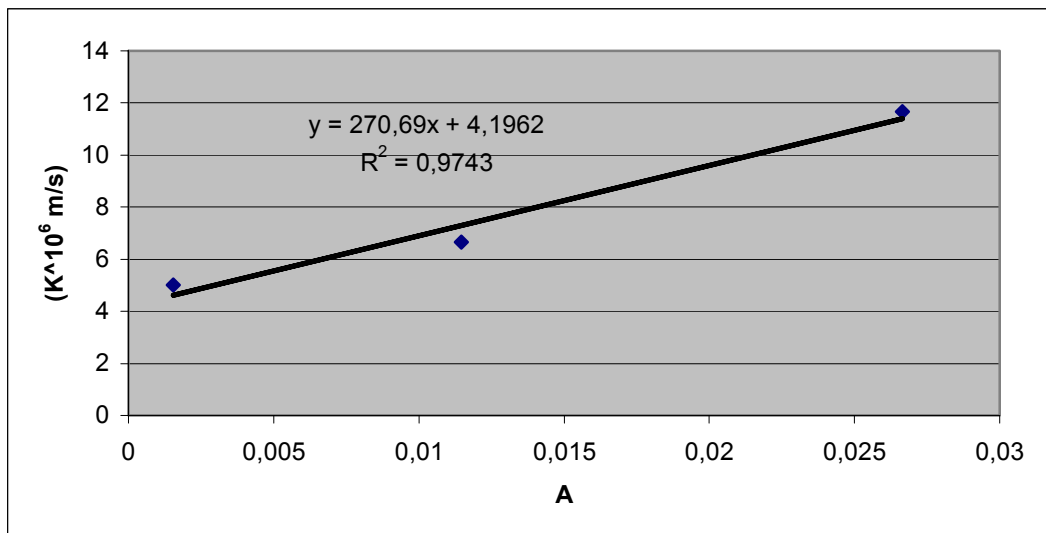
- I. Κοκκομετρική σύνθεση (grain-size distribution)
- II. Διάταξη των κόκκων (Packing)
- III. Σχήμα των κόκκων (Shape of the grains)

Αναντίρρητα, η εξίσωση του Carman-Kozeny, όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω ισχύει όταν το νερό διέρχεται μέσα από τη μάζα ενός φορέα με την επίδραση της βαρύτητας. Παρόλο όμως την ισχύ της εξίσωσης· σε περίπτωση μικροδιήθησης με κεραμικά φίλτρα, παρατηρούμε αναλογία αν κάνουμε τις εξής παραδοχές. Θεωρούμε ότι η δρώσα δύναμη είναι η πίεση, και η διάμετρος των πόρων είναι ανάλογη με την διάμετρο των κόκκων που απαρτίζουν το φίλτρο. Ακόμη η δομή κεραμικού αποτελείται από κανάλια συστροφής, τα οποία επικοινωνούν.

Κατ' επέκταση παρατηρούμε μία αύξουσα γραμμική σχέση του παράγοντα

$$A = \left(\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \right) * \left(\frac{d}{6} \right)^2 \quad \text{με την υδραυλική αγωγιμότητα των κεραμικών}$$

υποστρωμάτων που εξετάσθηκαν υπό πίεση. Το Διάγραμμα 6 επιβεβαιώνει αυτή την αναλογία τιμών. Ακόμη οι τιμές πορώδους μέσου μεγέθους πόρων και υδραυλικής αγωγιμότητας των φίλτρων παρουσιάζονται στο Πίνακα 1.



Διάγραμμα 5: $K = f(A) = f\left(\left(\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}\right) * \left(\frac{d}{6}\right)^2\right)$

Πίνακας 1: Μελετούμενα φίλτρα			
Φίλτρο	Πορώδες (%)	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)	Υδραυλική αγωγιμότητα (*10 ⁻⁶ m/s)
Spray -dried	37,84	0,63	5
115-25	47,46	1,032	6,66
Tabular	43,29	1,95	11,66

Τέλος, υπογραμμίζουμε ότι η υδραυλική αγωγιμότητα των κεραμικών υποστρωμάτων παρουσιάζει ομοιότητα με την υδραυλική αγωγιμότητα χαλαρών εναποθέσεων αργίλου, θεωρώντας υδροφόρο ορίζοντα. Το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο αφού τα φίλτρα αποτελούνται σε γενικές γραμμές από πυροσυσσωματωμένη άργιλο!

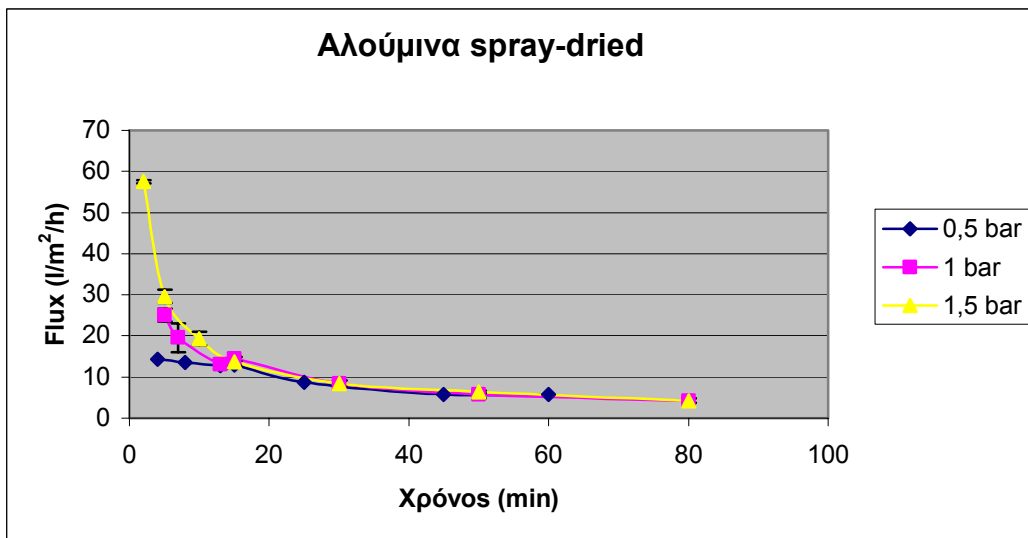
B. ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΡΟΗΣ

Στο δεύτερο κεφάλαιο της μελέτης της διηθητικής ικανότητας των φίλτρων, αρχικά περιγράφονται (συνοπτικά) τα αποτελέσματα της ροής Κατσίγαρου σε συνάρτηση με το χρόνο, για χρονική διάρκεια διήθησης ($\approx 80\text{min}$). Ακόμη αναφέρεται η μείωση της παροχής επί τοις εκατό που παρατηρήθηκε στην εκάστοτε πίεση για κάθε φίλτρο ξεχωριστά. Αναλύονται οι πιέσεις που χρησιμοποιήθηκαν και γίνεται προσέγγιση των φαινομένων που συναντώνται στη ροή, με αντιπαράθεση διαγραμμάτων ροής και με συζήτηση αποτελεσμάτων του βαθμού απόρριψης. Τέλος μελετάται η αναγέννηση τους και αναλύεται ο μηχανισμός που συμβαίνει στην κεραμική μεμβράνη.

1) Αποτελέσματα των πειραμάτων

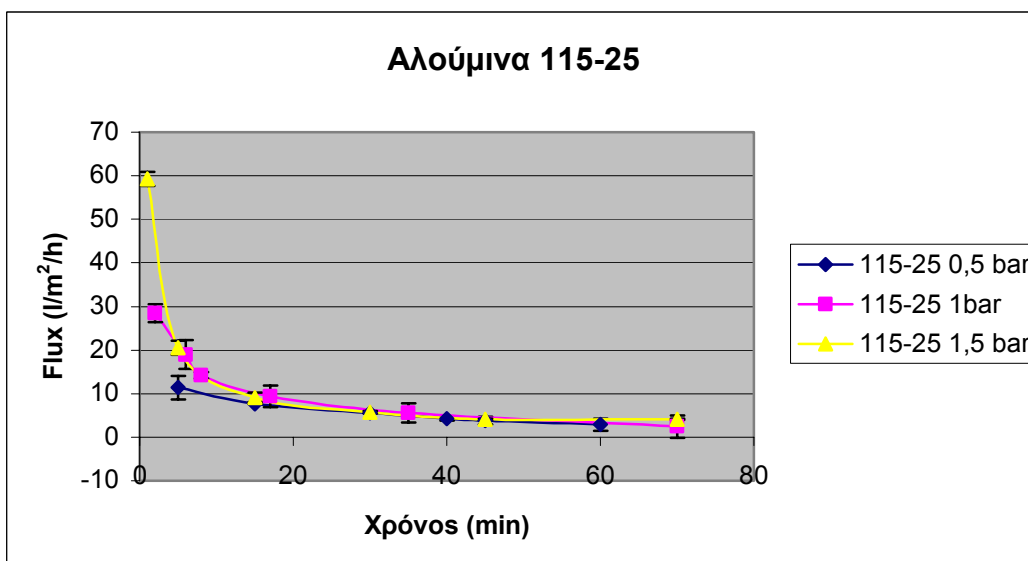
Περιληπτικά, για κάθε διήθηση χρησιμοποιήσαμε δύο φίλτρα. Οι αποκλίσεις των τιμών της ροής φαίνονται στα διαγράμματα. Ακόμη η ροή που πετύχαμε σε όλα τα φίλτρα είναι σχεδόν $6\text{l/m}^2/\text{h}$, όμως κατά τη διάρκεια μιας ώρας παρατηρούνται αξιόλογες διακυμάνσεις. Ο συντελεστής μείωσης της πυκνότητας ροής $FR = \left(1 - \frac{J_k}{J_w}\right) * 100\%$ μεταβλήθηκε από 98% έως 100%. Τα αποτελέσματα των φίλτρων που χρησιμοποιήσαμε φαίνονται στη συνέχεια.

1. Φίλτρο αλούμινας Spray dried: Η διακύμανση της πυκνότητας ροής σε συνάρτηση με το χρόνο, για πιέσεις 0,5bar, 1bar και 1,5bar απεικονίζεται στο Διάγραμμα 8. Ο συντελεστής μείωσης της ροής είναι 98% για 0,5bar και 100% για 1 - 1,5bar. Η πυκνότητα ροής σταθεροποιείται σε 60min και είναι ίση με $\approx 6\text{l/m}^2/\text{h}$ δίνοντας απόκλιση 0,69LMH. Οι τιμές των διαγραμμάτων και οι τυπικές αποκλίσεις της ροής φαίνονται στο Παράρτημα Ε.



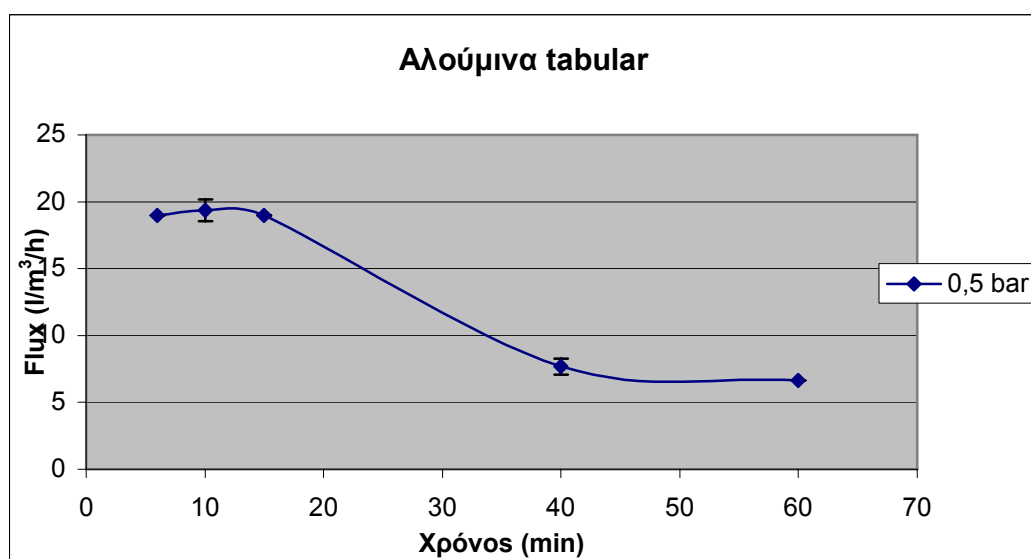
Διάγραμμα 8: Αλούμινα spray-dried

2. Φίλτρο αλούμινας 115-25: Η διακύμανση της πυκνότητας ροής σε συνάρτηση με το χρόνο, για πιέσεις 0,5bar, 1bar και 1,5bar απεικονίζεται στο Διάγραμμα 9. Ο συντελεστής μείωσης της ροής είναι $FR=99\%$ για 0,5bar και 100% για 1 - 1,5bar. Η ροή πρακτικά μηδενίζεται σε χρόνο 35min ίση με $\approx 4l/m^2/h$ με απόκλιση 0,67LMH. Οι τιμές των διαγραμμάτων και οι τυπικές αποκλίσεις της ροής φαίνονται στο Παράρτημα Ε.



Διάγραμμα 9: Αλούμινα 115-25

3. Φίλτρο αλούμινας tabular: Το φίλτρο για πίεση 1bar διήθησε 5min και παρουσίασε ρωγμές με συνέπεια να μελετηθεί μόνο για πίεση 0,5bar. Επιπλέον, η διακύμανση της πυκνότητας ροής σε συνάρτηση με το χρόνο, για πίεση 0,5bar απεικονίζεται στο Διάγραμμα 10. Ο συντελεστής μείωσης της ροής είναι $FR=100\%$. Η ροή πρακτικά σταθεροποιείται σε χρόνο 60min ίση με $\approx 6,64\text{l/m}^2/\text{h}$ και απόκλιση 0,45LMH. Οι τιμές των διαγραμμάτων και οι τυπικές αποκλίσεις της ροής φαίνονται στο Παράρτημα Ε.



Διάγραμμα 10: Αλούμινα tabular

4. Φίλτρο αλούμινας tabular με μεμβράνη: Το συγκεκριμένο φίλτρο σε εφαρμογή πίεσης 0,5bar διήθησε για 5min και με τη πάροδο 40min δεν παρατηρήθηκε ροή. Στη συνέχεια αφαιρέσαμε το φίλτρο και πραγματοποιήσαμε διήθηση χρησιμοποιώντας ίδια φίλτρα αλλά με πίεση 0,5bar για 5min και στη συνέχεια 1bar για βέλτιστη ροή. Τελικά, η διακύμανση της ροής που πετύχαμε σε συνάρτηση με το χρόνο φαίνεται στο Διάγραμμα 12 που αναγράφεται στη συζήτηση της ροής. Ο συντελεστής μείωσης της ροής είναι $FR=99\%$ για πίεση 0,5-1bar. Η ροή πρακτικά σταθεροποιείται σε χρόνο 40min ίση με $\approx 6\text{l/m}^2/\text{h}$. Οι τιμές των διαγραμμάτων και οι τυπικές αποκλίσεις της ροής φαίνονται στο Παράρτημα Ε.

II) Συζήτηση της μείωσης της αντοχής τους στη διήθηση Κατσίγαρου

Σε όλα τα φίλτρα που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε μία μείωση της αντοχής τους, μείον 0,5bar. Δεδομένης της διείσδυσης του διηθήματος μέσα στους πόρους της μεμβράνης ασκούνται τάσεις διάτμησης, τριβή στα τοιχώματα, οι οποίες είναι ανάλογες με το κινηματικό ιξώδες του ρευστού $\tau = \mu \frac{du}{dy}$. Η τριβή εκδηλώνεται με την εξαφάνιση της μηχανικής ενέργειας.

Σε αντίθεση, με την έλευση νερού μέσα από τη μάζα των φίλτρων, κατά τη διήθηση κατσίγαρου, τα φίλτρα προβάλλουν μεγαλύτερη αντίσταση εξαιτίας του διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων που περιέχονται στο κατσίγαρο. Αναμενόμενη συνέπεια αποτελεί η ανάπτυξη μεγαλύτερης τριβής. Το άθροισμα των δυνάμεων που εξασκούνται σε ένα μόριο εξισορροπείται από την τριβή των μορίων που συνεχώς ασκούν πάνω στα άλλα μόρια. Η μεμβράνη θεωρείται συστατικό που συμμετέχει στο σύστημα διαλύματος, διαλύτη και διαλυμένης ουσίας.

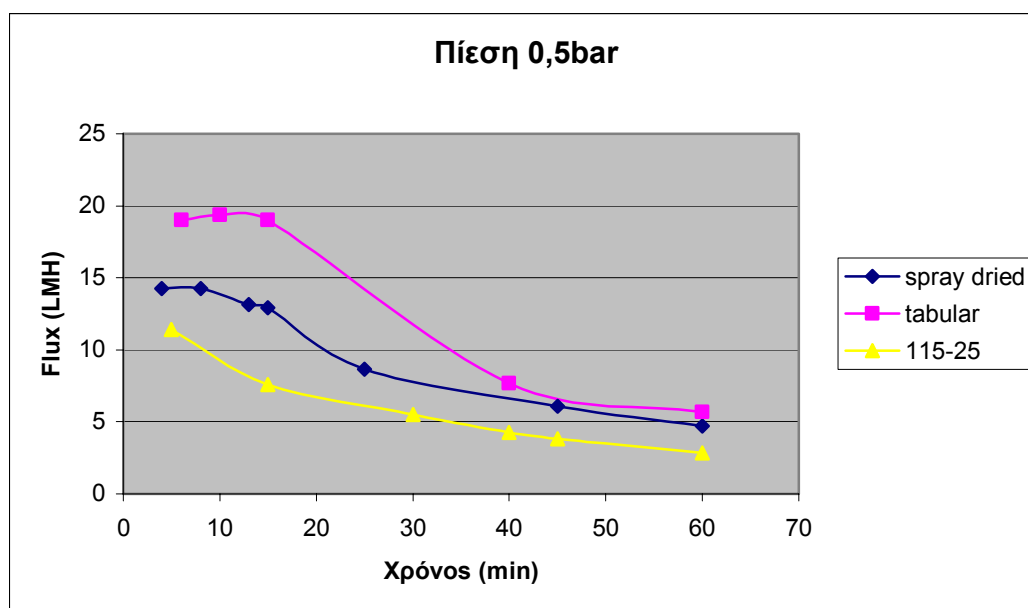
Επιπρόσθετα, εξαιτίας του μεγάλου ρυθμού παροχής που παρατηρήθηκε στην tabular για πίεση 1bar σε χρόνο 5min, πραγματοποιήθηκε φραγή των πόρων σε βάθος. Σε συνδυασμό με τις χαμηλές αντοχές που επέδειξε το φίλτρο σε νερό, εμφανίστηκαν ρωγμές. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε στην 115-25 αφού τη διακρίνουν οι υψηλές αντοχές. Τέλος για την μεμβράνη φαινόμενα μείωσης της απόδοσης σε επίπεδο επιφάνειας φαίνεται να εμπόδισαν την καταστροφή του. Τα παρεμποδιστικά φαινόμενα αναλύονται στη συνέχεια.

III) Συζήτηση της ροής-Φαινόμενα μείωσης της απόδοσης-Βαθμός απόρριψης

Γενικά, στο παρόν υποκεφάλαιο προσεγγίζουμε τα φαινόμενα ροής και του βαθμού απόρριψης που συμβαίνουν (α) στα κεραμικά υποστρώματα και (β) στη κεραμική μεμβράνη για πίεση 0,5bar.

α) Κεραμικά υποστρώματα

Γενικά, οι αρχές καθαρισμού που διέπουν τα κεραμικά υποστρώματα είναι οι αρχές των φίλτρων βάθους. Όμως, στην περίπτωση που μελετούμε, τα φίλτρα έχουν πάχος 3mm, επομένως θεωρούνται ως μεμβράνες που επιτελούν ως επί το πλείστον διαχωρισμό στην επιφάνεια. Με μία προσεκτική θεώρηση των γραφικών παραστάσεων ροής – χρόνου (Διάγραμμα 12) και του βαθμού απόρριψης σε χρονικές στιγμές (Πίνακας 2) για πίεση 0,5bar μπορούμε να διακρίνουμε τα φαινόμενα που υφίσταται.



Διάγραμμα 12: Κεραμικά υποστρώματα

Πίνακας 2: Βαθμός απόρριψης (%) για πίεση 0,5 bar		
Υποστρώματα	R (18min)	R (60min)
Tabular	9,17	10,5
Spray-dried	14	16
115-25	13,1	13,9

Διεξοδικότερα, η ροή κατά την έναρξη της λειτουργίας της διήθησης, για δευτερόλεπτα αντιστοιχεί στην πυκνότητα ροής του καθαρού νερού, όμως η απόρριψη δεν μετρήθηκε σε αυτή τη χρονική στιγμή, αφού είχαμε ανεπαρκή όγκο διηθήματος $\leq 0,5\text{ml}$. Χωρίς αμφιβολία, στην έναρξη η απόρριψη είναι μεγαλύτερη από τη χρονική στιγμή των 18min αφού σε 5min, έχουμε ταχύτατη μείωση ροής και σταθεροποίηση σε μια μικρότερη τιμή η οποία περιορίζεται από επιφανειακή ρύπανση και οριακό στρώμα, λόγος μείωσης της ροής αποτελεί και η πόλωση της συγκέντρωσης στην περίπτωση του οριακού στρώματος. Επιπλέον σε αυτό το διάστημα δεν υφίσταται fouling όπως αποδεικνύεται στη συνέχεια.

Κατ' επέκταση, σε χρονικό σημείο 18min τις τιμές απόρριψης που λαμβάνει κάθε φίλτρο αποδίδει ο Πίνακας 2. Για τη Spray-dried και tabular τα υπομεγέθη, δηλαδή τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από το μέγεθος των οπών, περνούν μέσα από το κόσκινο, ενώ τα υπερμεγέθη όχι. Στη συνέχεια ακολουθεί μία σταδιακή μείωση στο ρυθμό ροής του διηθήματος για περίοδο η οποία εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του φίλτρου. Η μείωση οφείλεται στη μόλυνση των μεμβρανών και στη δημιουργία επικαθήσεων εσωτερικά και στη μείωση της απόδοσης (fouling), η οποία σταθεροποιεί τη ροή. Μόρια ή σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από το μέγεθος των πόρων εισέρχονται στο φίλτρο και μπλοκάρονται σε στενά περάσματα μέσα στους πόρους. Ακόμη μερικά μόρια προσροφώνται μέσα στα κανάλια με αποτέλεσμα τη μείωση της διαμέτρου και το φράξιμο των ροϊκών γραμμών που υφίσταται. Αναμενόμενη συνέπεια αποτελεί η αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης και η κατακόρυφη μείωση της ροής που παρατηρείται στο Διάγραμμα 12. Τέλος, απόδειξη αποτελεί σε αυτή τη χρονική περίοδο, ότι η απόρριψη αυξάνει (Πίνακας 2 (60min)).

Για τα υποστρώματα της tabular και της spray-dried η σταθερότητα της ροής παρατηρήθηκε για χρονικό διάστημα 17-18min μετά την έναρξη της λειτουργίας της διήθησης (5min για spray-dried και 2min για την tabular). Ακόμη ο όγκος του διηθήματος προς το συνολικό όγκο του διηθήματος, σε αυτό το στάδιο, αγγίζει το 56,6% για την spray-dried και το 71% για την tabular ($t \approx 15\text{min}$).

Στη συνέχεια, όταν εκδηλώνεται η μόλυνση, αποδεικνύεται καταλυτική, για την απόδοση της tabular αφού ο όγκος του διηθήματος αυξάνεται επιπλέον 30% σε αντίθεση με την spray-dried όπου λαμβάνει όγκος διηθήματος επιπλέον 43,4%. Τέλος η 115-25 φράζει ακαριαία με αποτέλεσμα την εμφάνιση πρακτικά μόνο fouling όπως σημειώνεται από τις ροές, η σταθερότητα διαρκεί για 1min. Τότε το φίλτρο 115-25 έχει διηθήσει το 67% σε χρονικό διάστημα 16min (1ml από συνολικά 1,5ml που διηθεί σε 60min) και η ροή πρακτικά γίνεται μηδέν. Σε τελική ανάλυση, η a priori εμφάνιση fouling επαληθεύεται και από τη μικρότερη μείωση που υφίσταται ο βαθμός απόρριψης και από την κάθετη, ακαριαία μείωση της ροής.

Επιπλέον, σημειώνουμε ότι το στάδιο του fouling το προσεγγίζουμε από τις γραφικές παραστάσεις υπολογίζοντας μείωση της μέγιστης παροχής κατά 3LMH.

Συνακόλουθα, επιγραμματικά, το φαινόμενο των διακυμάνσεων της ροής (αργή –γρήγορη ροή) και του βαθμού απόρριψης με σημείο αναφοράς το φίλτρο εξηγείται από: το μέγεθος των πόρων και την κατανομή του πορώδους, το μέγεθος και το σχήμα των πυροσυσσωματωμένων κόκκων που δημιουργούνται, το μήκος των ροϊκών γραμμών καθώς και τις διακλαδώσεις που υφίστανται στη δομή του φίλτρου ή τις ατέλειες δομής.

Αν από τις τιμές των αθροιστικών κατανομών υπολογίσουμε το πεπερασμένο πορώδες που αντιστοιχεί σε κάθε μέγεθος πόρων διακρίνουμε μία σύμπτωση τιμών για την tabular και την spray-dried σε αντίθεση με την 11525. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε στο Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Κεραμικά υποστρώματα					
11525		tabular		Spray dried	
Πορώδες (%)	Πόροι (μm)	Πορώδες (%)	Πόροι (μm)	Πορώδες (%)	Πόροι (μm)
13	1,05	10	1,70	10	0.67
14	0,83	3,86	1,05	10	0,55
7	0,88	6,9	2,5	3	0,83

Από το πίνακα 3 παρατηρούμε για την 11525 ότι οι πόροι με μέγεθος 1,05μm δημιουργούν πορώδες 13%, ταυτόχρονα είναι και το μέγιστο μέγεθος πόρων με πεπερασμένο πορώδες που υφίστανται σε αυτή τη κατανομή. Παράλληλα, το φίλτρο 115-25 το χαρακτηρίζει πορώδες 47% με μέσο μέγεθος πόρων 1,05μm.

Αντίθετα, στα άλλα δύο φίλτρα υφίσταται πεπερασμένο πορώδες το οποίο δημιουργείται από μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από το συνολικό μέσο μέγεθος πόρων που χαρακτηρίζει κάθε φίλτρο. Το πορώδες που χαρακτηρίζει την tabular είναι 43% και το μέσο μέγεθος πόρων είναι 1,95μm ενώ για την spray-dried το πορώδες είναι 37% και το μέσο μέγεθος του φίλτρου είναι 0,63μm.

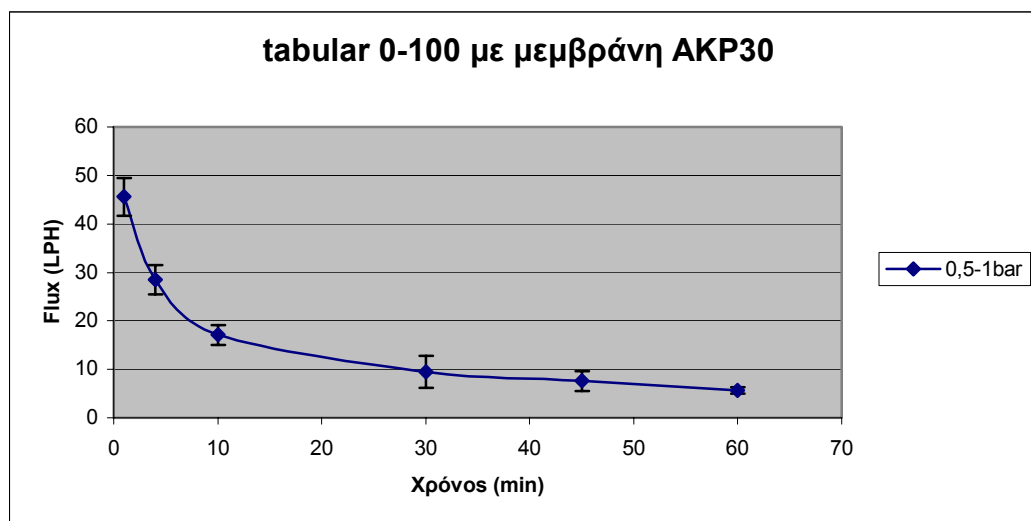
Τέλος, θεωρώντας τυχαία κατανομή των πόρων από την επιφάνεια στο βάθος, η εμφάνιση πόρου 1,05μm στην επιφάνεια και εισροή σωματιδίου π.χ. 0,80μm θα φράξει ροϊκά κανάλια πόρων, εάν τύχει πόρος με μικρότερη διάμετρο στη συνέχεια. Αποτέλεσμα είναι η γρήγορη μείωση της ροής και η απότομη εμφάνιση fouling.

Ανακεφαλαιώνοντας, η αποτυχία της δομής της 115-25 έχει ως αναπόφευκτη συνέπεια την μείωση της απόδοσης του φίλτρου, ενώ εξαιτίας της

διαπερατότητας του η εμφάνιση fouling αναμένονταν να συμβεί σε χρόνο μετά την tabular. Επομένως συνολικά έχουμε ότι η 115-25 φράζει πρώτη, στη συνέχεια η tabular και τέλος η spray-dried.

b) Κεραμική μεμβράνη

Το διάγραμμα που περιγράφει τη ροή σε συνάρτηση με το χρόνο αποδίδεται στο Διάγραμμα 13.



Διάγραμμα 13: Αλούμινα spray-dried

Η διήθηση με τη κεραμική μεμβράνη πραγματοποιήθηκε για μεταβαλλόμενη πίεση 0,5-1bar αφού για 0,5bar το φίλτρο διηθούσε για 5min. Τα περιοριστικά φαινόμενα που συμβαίνουν αναιρούν τη διαδικασία της διήθησης. Η διαφορά οσμωτικών πιέσεων $\Delta\pi$ εξαρτάται από τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης που είναι συχνά πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του κύριου όγκου, ιδιαίτερα αν η πυκνότητα ροής του διηθήματος είναι υψηλή και η διαχυτότητα της ουσίας είναι χαμηλή.

Κατ' επέκταση με την αύξηση της πίεσης (σε 1bar) προκαλείται μία προσωρινή αύξηση στην πυκνότητα ροής του διηθήματος, η οποία όμως μειώνεται στη μέγιστη πυκνότητα ροής σε μόνιμη κατάσταση καθώς το

ζελοειδές στρώμα, που δημιουργείται γίνεται όλο και παχύτερο και αυξάνει την υδραυλική αντίσταση. Η εγκάρσια μεταβολή της πίεσης δεν αλλάζει αλλά μειώνεται η υδραυλική περατότητα της μεμβράνης. Διεξοδικότερα, η μεμβράνη και το γειτονικό στρώμα μπορούν να θεωρηθούν ως ένα σύστημα εν σειρά και η ταχύτητα ροής – δρώσα δύναμη γίνεται: $J_v = \frac{\Delta P}{R_m + R_{b1}}$.

Παράλληλα, σε περίπτωση πιθανού φραξίματος του φίλτρου λόγω επικαθήσεων για πίεση 0,5bar, η άνοδος της πίεσης συντελεί στην υπερνίκηση των τριβών και στην προσωρινή αύξηση της ροής επιπλέον.

Ακόμη εάν παραθέσουμε τις τιμές του βαθμού απόρριψης που παρατηρούμε για διήθηση διαστήματος 15 λεπτών και 60 λεπτών διαπιστώνουμε ότι η απόρριψη αυξάνεται λόγω σταδιακού φραξίματος των πόρων με επικαθίσεις στη μεμβράνη (Πίνακας 4).

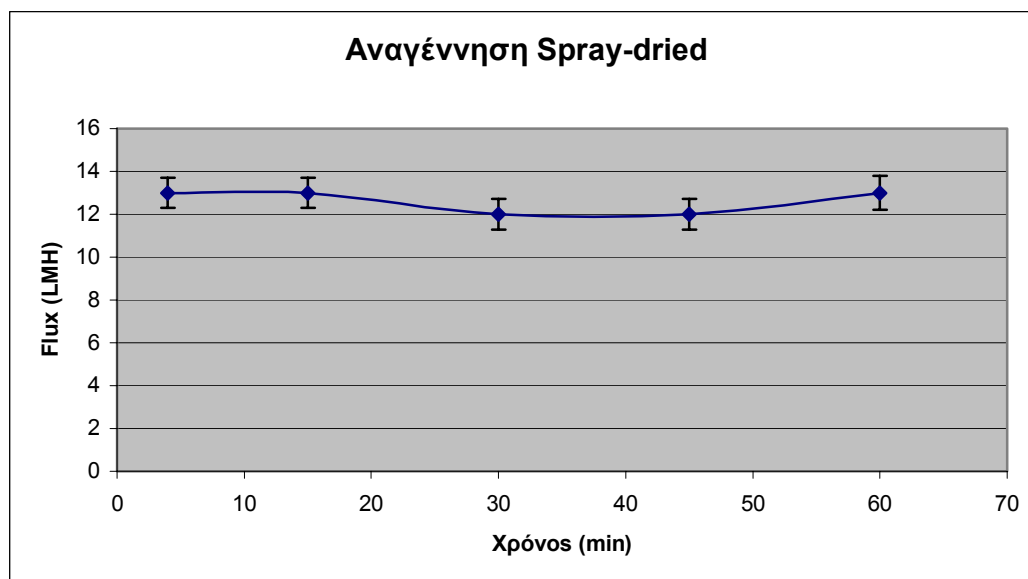
Πίνακας 4: Βαθμός συγκράτησης (%) για πίεση 0,5 bar-1bar		
Κεραμική μεμβράνη	R (15min)	R (60min)
Tabular 0-100 και AKP30	19%	21%

Τέλος, γενεσιουργό αίτιο για την απότομη μείωση της ροής αποτελεί η απουσία της διεργασίας μικροδιήθησης, πριν την υπερδιήθηση. Κατ' επέκταση η συσσώρευση σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι της τάξεως από την κρίσιμη διάμετρο που εισέρχεται εντός της μεμβράνης μέχρι σωματίδια $\geq 10\mu m$ γιατί η προεπεξεργασία ήταν μηδαμινή. Οι μηχανισμοί που διέπουν το διάγραμμα ροής με το χρόνο μπορούν να παρομοιαστούν με την 115-25 σε πίεση 0,5bar, ασφαλώς στην περίπτωση της 11525 η συγκράτηση είναι μικρότερη λόγω διαφορετικής κατανομής πόρων και πορώδους.

IV) Αναγέννηση της ροής των κεραμικών υποστρωμάτων

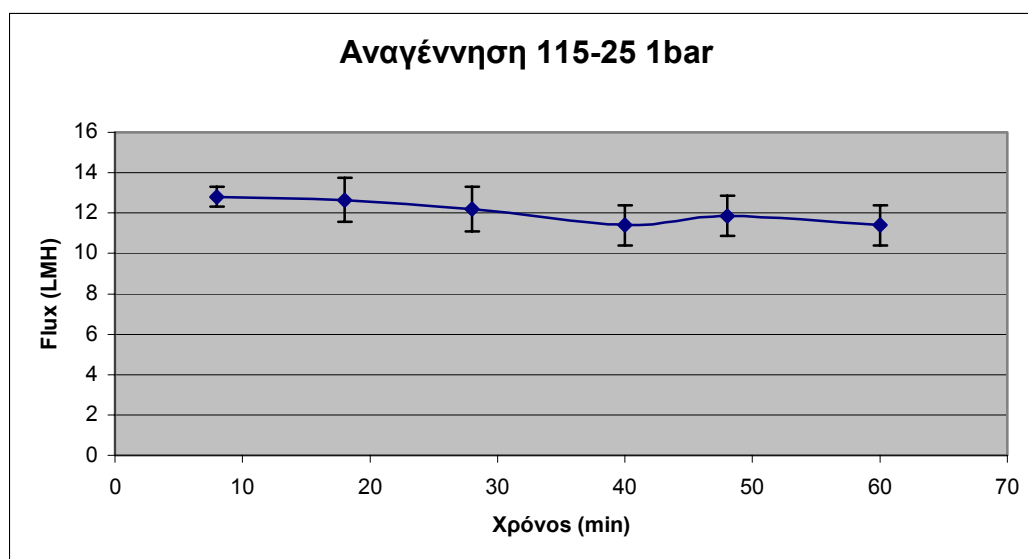
Πρώτιστα τα κεραμικά υποστρώματα, όταν υφίστανται στο στάδιο παρεμπόδισης χωρίς fouling (μέχρι 18min), όταν η ροή είναι η μέγιστη και σταθερή με το χρόνο τότε τα φίλτρα μπορούν να διατηρήσουν τον ίδιο ρυθμό ροής χωρίς να επέλθει το φαινόμενο του fouling εάν απομακρυνθεί το ζελατινοειδές στρώμα που δημιουργείται, με συλλογή και πλύσιμο του φίλτρου. Τότε η μέγιστη ροή του κατσίγαρου πριν την αναγέννηση και μετά την αναγέννηση παρέμεινε η ίδια σε ποσοστό 85,7%-100% ενώ εβρίσκετο σε σημείο καμπής, φθίνουσας κατάστασης σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα. Ακόμη με αυτόν τον τρόπο πετυχαίνουμε $FR_{pwf}=0\%$.

Αρχικά, πραγματοποιήσαμε τη διαδικασία ανά 15min για τη Spray-dried, η οποία έδειξε μεγαλύτερη αντοχή και το μεγαλύτερο βαθμό απόρριψης. Ο καθαρισμός διαρκεί 60sec. Το Διάγραμμα 14 που ακολουθεί δείχνει τη ροή που πετύχαμε για μία ώρα και 0,5bar πίεση.



Διάγραμμα 14: Αλούμινα spray-dried

Στη συνέχεια με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιήσαμε αναγέννηση της αλούμινας 115-25 για πίεση 1bar ανά 8min. Η αναγέννηση αυτού του φίλτρου αποδίδεται στο Διάγραμμα 15.

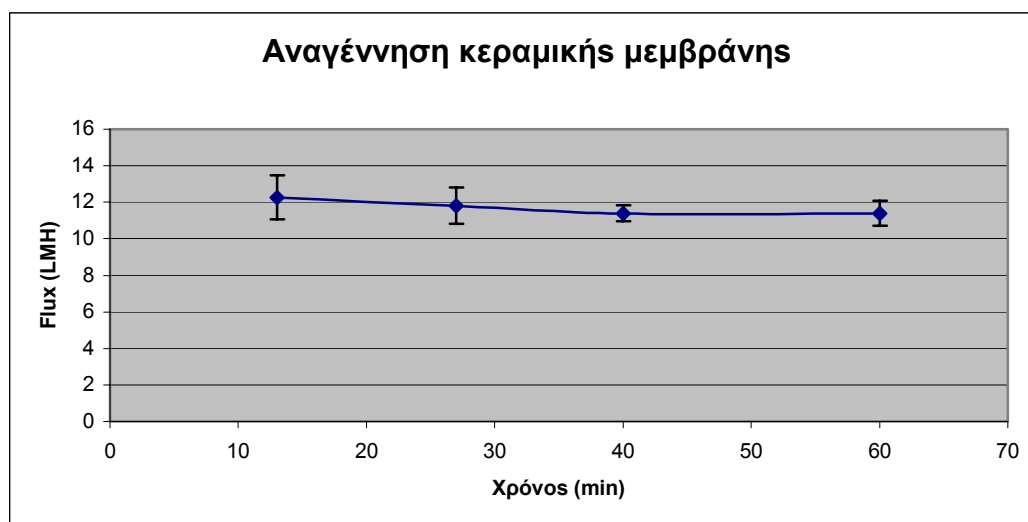


Διάγραμμα 15: Αλούμινα 115-25

Στη συνέχεια αναγεννήσαμε τα φίλτρα τα οποία είχαν υποστεί $FR=100\%$ και $FR_{pwf}=25\%$ ($\pm 1\%$) (fouling), μετά από 60min διήθησης. Αρχικά απομακρύνουμε τον πλακούντα με συλλογή, ακολούθησε έψηση των φίλτρων $200^{\circ}C$, ροή νερού και ροή αζώτου από την αντίθετη πλευρά. Το νερό της έκπλυσης δεν περιέχει ρυπαντές σε όρια που υποβαθμίζουν τη ποιότητα του, άλλωστε μπορεί να διηθηθεί ξανά με περατότητα νερού. Τελικά πετύχαμε $FR_{pwf}=100\%$. Παρατηρώντας το βαθμό απόρριψης των φαινολών και στις δύο περιπτώσεις παρέμεινε ο ίδιος με τυπική απόκλιση 0,5% με τη πάροδο 60min. Συνεπώς η απόδοση του φίλτρου μένει ίδια.

Σε δεύτερο στάδιο μελετήσαμε την αναγέννηση της ροής της μεμβράνης. Καθαρισμός με έψηση και μηχανικά μέσα σε αυτή την περίπτωση δεν υφίσταται γιατί συμβαίνουν μεταβολές στην επιφάνεια της. Παρόλο αυτά η αναγέννηση της συντελείται σε οποιοδήποτε στάδιο της αρχικής κάθετης μείωσης της ροής του διηθήματος όμοια με συλλογή και πλύσιμο του φίλτρου. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η μείωση της καμπύλης της ροής του διηθήματος σε συνάρτηση με το χρόνο οφείλεται σε οριακό φιλμ ή επιδερμική μόλυνση.

Ακόμη ροή νερού μέσα από τη μάζα της μεμβράνης μετά από διήθηση 60min με $FR=100\%$ πετυχαίνεται ροή $FR=0\%$ και απόρριψη ίδια στο τέλος της διήθησης με απόκλιση $\pm 5\%$. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε για διήθηση ανά 13min με συλλογή του ζελοειδούς στρώματος της επιφάνειας (Διάγραμμα 16).

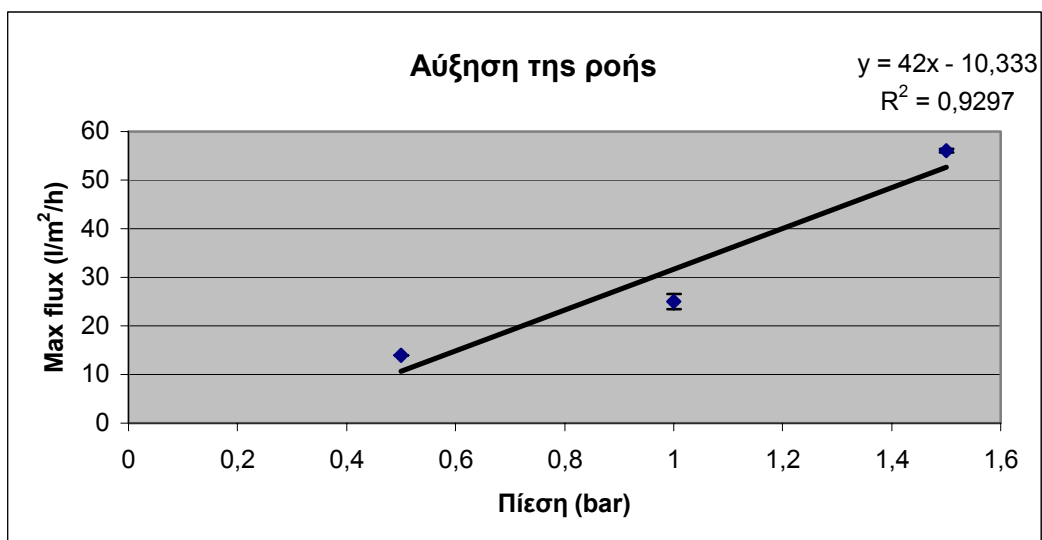


Διάγραμμα 16: Αλούμινα *tabular* 0-100 με AKP

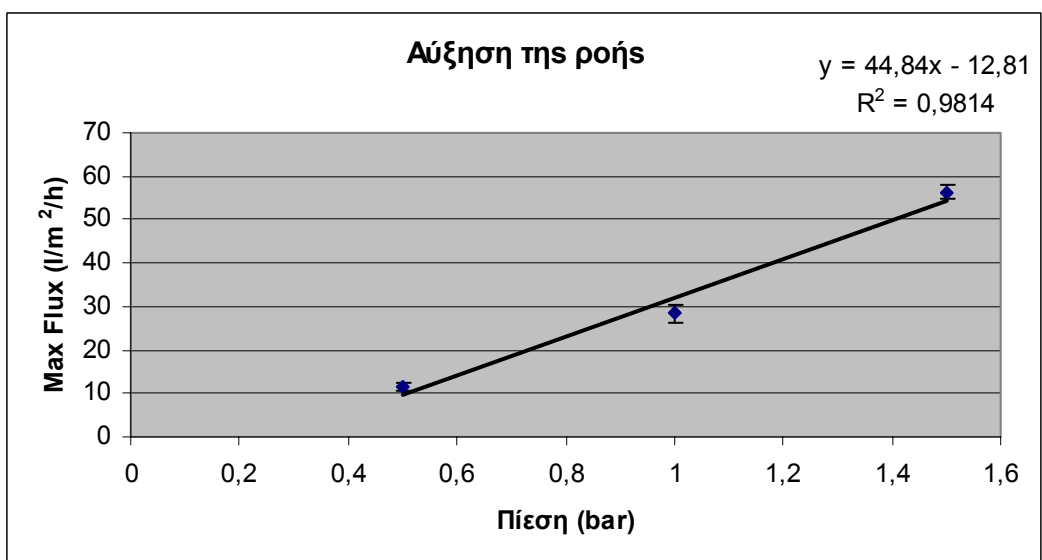
Σε τελική ανάλυση με γνώμονα, τα τελευταία δύο υποκεφάλαια, επαληθεύουμε ότι η αρχική μείωση της πυκνότητας ροής των κεραμικών φίλτρων οφείλεται στη ρύπανση της επιφάνειας ή στη σύσφιξη του ζελοειδούς στρώματος που υφίσταται. Για τα μεν κεραμικά υποστρώματα, το ζελοειδές στρώμα υφίσταται σε περιοχή 15min ενώ για την μεμβράνη σε περιοχή 20min. Στη συνέχεια πραγματοποιείται επιφανειακή μόλυνση των μεμβρανών με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της απόδοσής τους. Τέλος όταν συμβεί το fouling τα φίλτρα μπορούν να αναγεννηθούν πλήρως.

V) Επίδραση της πίεσης

Γενικά, πριν την εκδήλωση των παρεμποδιστικών φαινομένων παρατηρούμε για κάθε φίλτρο μία γραμμική αύξηση της ροής σε συνάρτηση με την πίεση που ασκούμε. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε την αναλογία στις μέγιστες ροές για την Spray Dried και την 115-25 όπου χρησιμοποιήσαμε τρεις πιέσεις (Διαγράμματα 17 και 18).



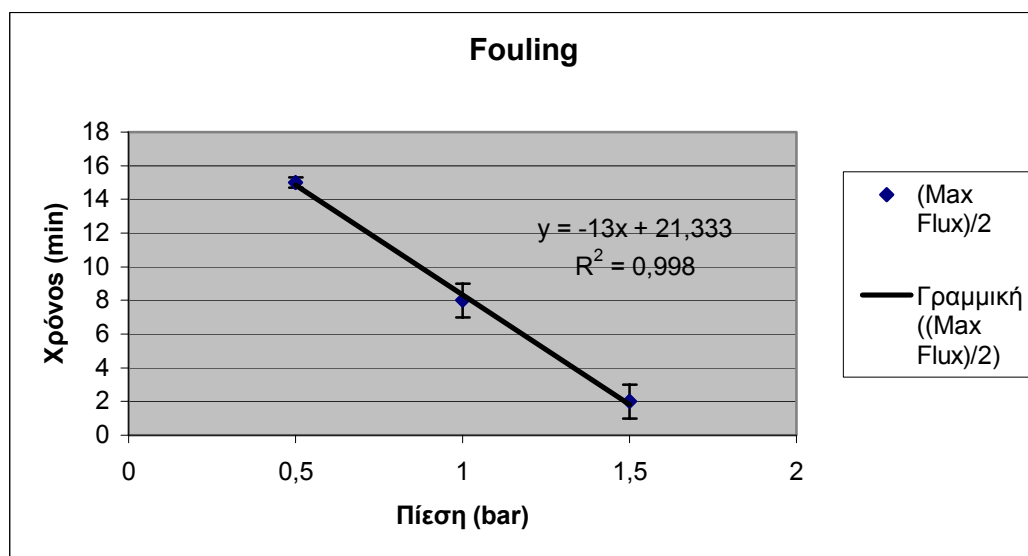
Διάγραμμα 17: Αλούμινα spray-dried



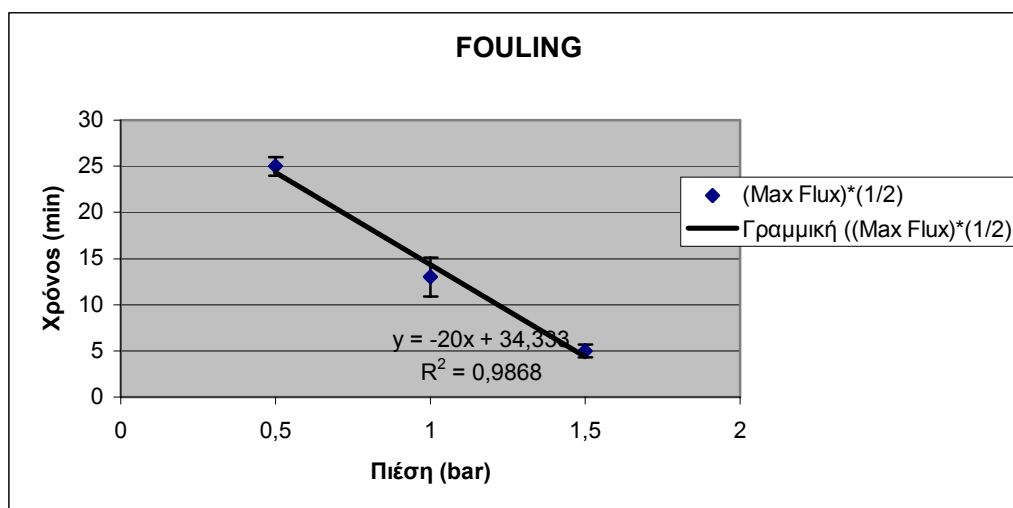
Διάγραμμα 18: Αλούμινα 115-25

Αυτή η γραμμική αναλογία εξηγείται από το νόμο του Darcy $J = f\left(\frac{dh}{dx}\right)$.

Από την άλλη πλευρά, με την αύξηση της πίεσης τα φαινόμενα που παρεμποδίζουν τη ροή συμβαίνουν πιο γρήγορα. Η πόλωση της συγκέντρωση, η σύσφιξη του ζελοειδούς στρώματος η επιδερμική μόλυνση και τελικά τα fouling effects εμφανίζονται ταχύτατα. Το φαινόμενο αυτό το προσεγγίζουμε με διάγραμμα πίεσης σε συνάρτηση με τον υποδιπλασιασμό της μέγιστης ροής που παρατηρείται συνολικά από την αρχή της διήθησης. Επομένως για τις αλούμινες Spray- dried και 115-25 όπου χρησιμοποιήσαμε τρεις πιέσεις προκύπτουν τα εξής Διαγράμματα 19 και 20.



Διάγραμμα 19: Αλούμινα 115-25



Διάγραμμα 20: Αλούμινα *Spray-dried*

Τα φαινόμενα fouling είναι γραμμική φθίνουσα συνάρτηση με τη πίεση. Με την αύξηση της πίεσης έχουμε αύξηση της ροής (Darcy) με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλακών σε λιγότερο χρόνο. Ακόμη οι ροές και το fouling φαίνεται να επιδρούν ανάλογα σε σχέση με το συνολικό φαινόμενο της ροής με το χρόνο με αναμενόμενη επίπτωση την επίτευξη παρόμοιων τιμών ροής σε μία ώρα διήθησης για διαφορετικές πιέσεις.

Παρόλο όμως τη διαπίστωση αυτή, αν παρατηρήσουμε τους βαθμούς απόρριψης των φίλτρων 115-25 και *spray-dried* για διαφορετικές πιέσεις (Πίνακας 5) παρατηρούμε ότι οι μηχανισμοί είναι διαφορετικοί όσον αφορά τους μηχανισμούς του fouling.

Πίνακας 5: Βαθμός απόρριψης (%) στο τέλος της διήθησης 60min			
Υποστρώματα	0,5 bar	1bar	1,5bar
Spray-dried	16	10,9	11,5
115-25	13,9	4,6	5,24

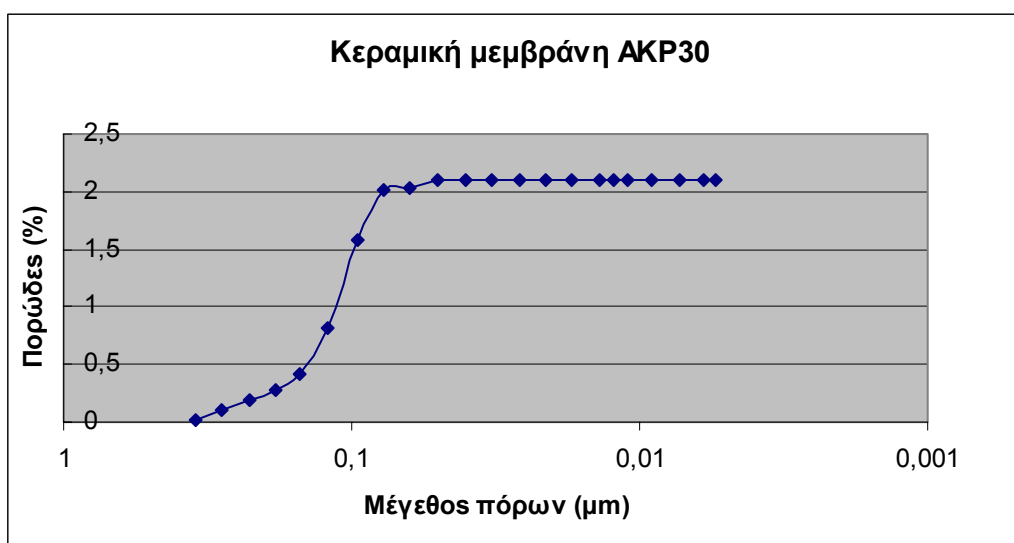
Λεπτομερέστερα, για πίεση 1bar το ζελοειδές στρώμα κυριαρχεί έναντι των επικαθήσεων ενώ για πίεση 1,5bar κυριαρχεί ο πλακούντας. Ακόμη για πίεση 0,5bar η ροή λαμβάνει μικρότερες τιμές, όπως αποδείξαμε παραπάνω, τότε ο μεγαλύτερος όγκος του διηθήματος διαμορφώνεται υπό συνθήκες, κοσκίνησης, επικαθίσεων και φράξιμο των πόρων γι' αυτό η απόρριψη είναι μεγαλύτερη. Όταν έχουμε μεγαλύτερη πίεση η ροή που πετυχαίνουμε είναι μεγαλύτερη αλλά το fouling συμβαίνει πιο γρήγορα από την πίεση 0,5bar. Συνεπώς η ροή σε μία ώρα διαμορφώνεται από μηχανισμούς fouling και όχι από το μηχανισμό του κοσκινίσματος. Τέλος, ο όγκος που διηθεί το φίλτρο για 0,5bar με κόσκινο μεταβάλλεται σε όγκο ο οποίος διηθείται από οριακό στρώμα και στη συνέχεια από πλακούντα.

Παράλληλα, προσεγγίζοντας τις διαφορετικές τιμές απόρριψης των μεμβρανών με την μεταβολή της πίεσης μπορούμε να θεωρήσουμε ότι με την αύξηση της ροής έχουμε υψηλότερους ρυθμούς διάτμησης με συνέπεια τα σωματίδια που αποτελούν το ζελοειδές στρώμα να κατρακυλούν και να διασκορπίζονται στους πόρους της μεμβράνης με διασπορά όπου επικρατούν μικρότερες τιμές συγκέντρωσης. Η διασπορά είναι διαφορετική για πίεση 1bar και 1,5bar με αποτέλεσμα τη διαφορετική μείωση των πόρων που υφίσταται.

Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι ο χρόνος επαφής διηθήματος και φίλτρου κρίνεται σημαντικός, αφού υφίσταται τυχαία κατανομή των πόρων που συνιστούν το φίλτρο. Άλλωστε η διαπερατότητα συγκριτικά με τη συγκράτηση ενισχύει την συγκεκριμένη θεώρηση.

Γ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ LATEX

Η διήθηση πραγματοποιήθηκε για φίλτρο αλούμινας tabular με οργανικό 0-100 με επίστρωση μεμβράνης AKP30 και με κεραμικό υπόστρωμα spray-dried για πίεση 0,5bar όπου παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτεροι βαθμοί απόρριψης. Η κατανομή πορώδους και μέσου μέγεθος πόρων της μεμβράνης AKP30 φαίνεται στο Διάγραμμα 21.

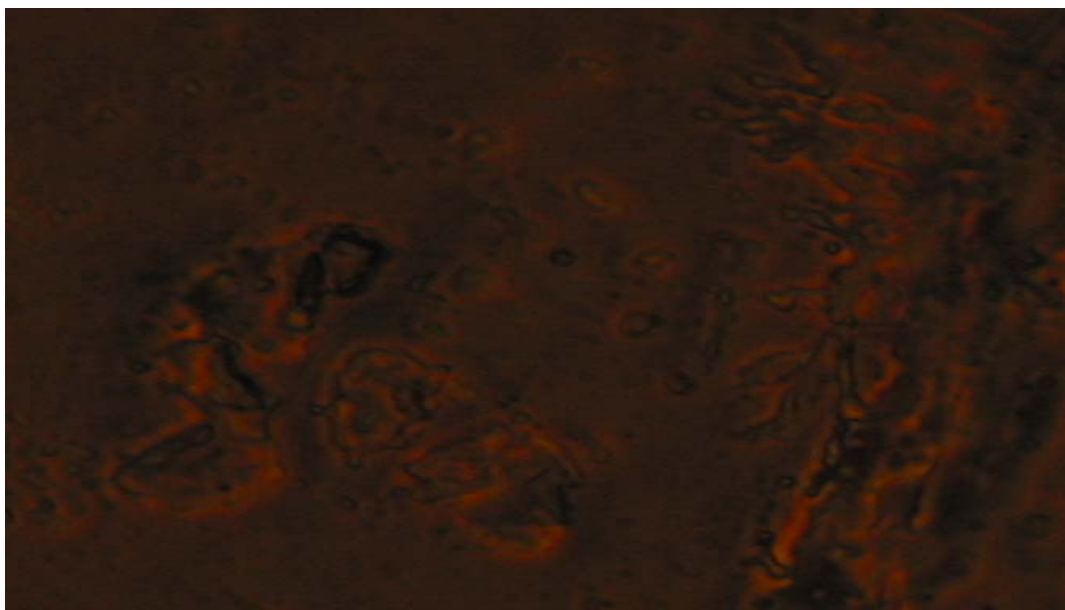


Διάγραμμα 21: Κεραμική μεμβράνη AKP30

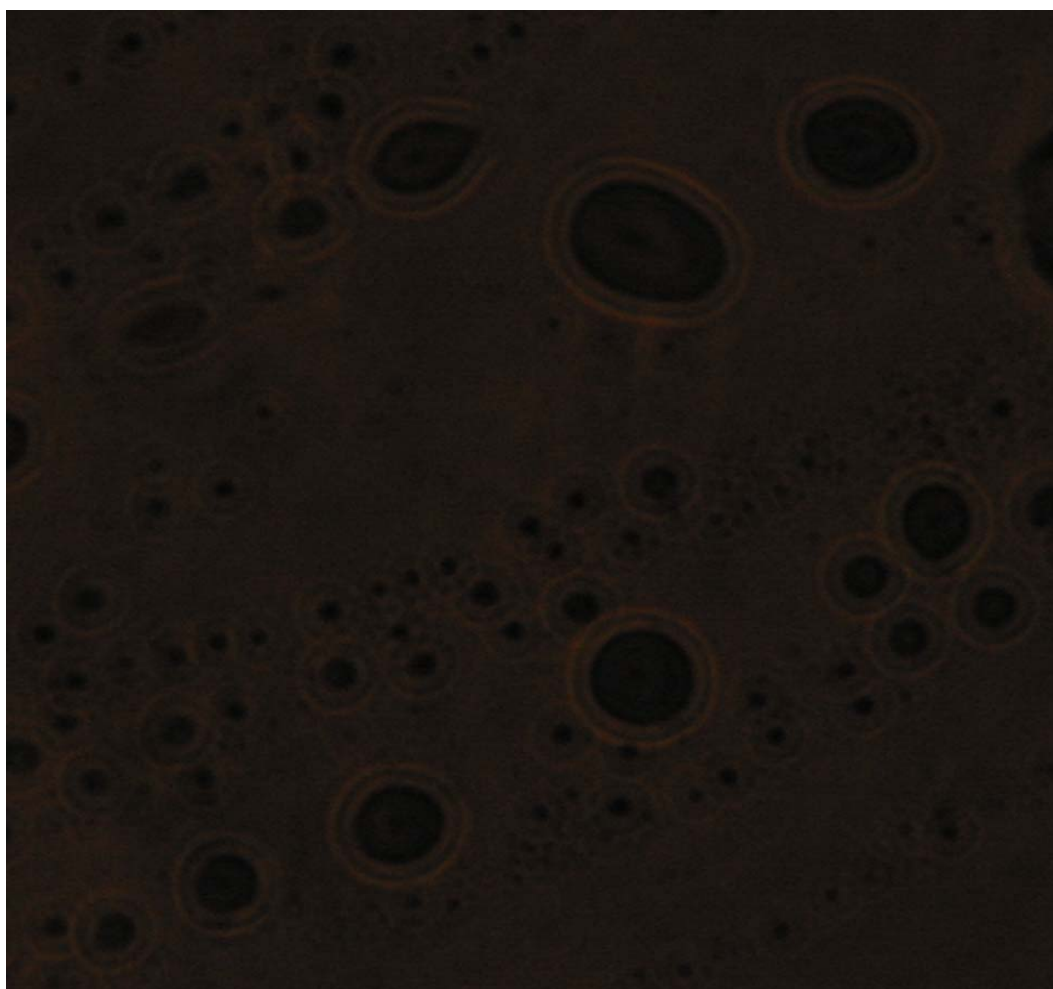
Η επίστρωση της κεραμικής μεμβράνης όπως φαίνεται από το διάγραμμα 21 έχει μέσο μέγεθος πόρων 0,1μm και πορώδες 2%. Παράλληλα το μέγιστο μέγεθος πόρων που συναντώμαι είναι 0,28μm.

Συνακόλουθα η ροή που παρατηρήθηκε για διήθηση σφαιρών latex για πίεση 0,5bar με την μεμβράνη σημείωσε συντελεστή μείωσης $FR=73\%$ ενώ με το κεραμικό υπόστρωμα $FR=10\%$.

Αρχικά η μείωση της πυκνότητας ροής σε αυτή την περίπτωση δικαιολογείται εάν θεωρήσουμε ότι με αυτόν τον τρόπο έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια ένα στρώμα στερεών, και ότι οι σφαίρες latex έχοντας μέγεθος μεγαλύτερο του 0,1μm δεν δημιουργούν οσμωτική πίεση στο σύστημα. Παρόλο όμως τη συγκεκριμένη θεώρηση η διαπερατότητα της μεμβράνης δεν επιτρέπει τόσο μεγάλη μείωση της πυκνότητας ροής. Επομένως είναι δυνατό να υφίσταται σωματίδια λόγω μόλυνσης της επιφάνειας του φίλτρου. Σε τελική ανάλυση τα εχέγγυα γι' αυτή τη θεώρηση παρέχονται από τις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου (Φωτογραφίες 1 και 2).



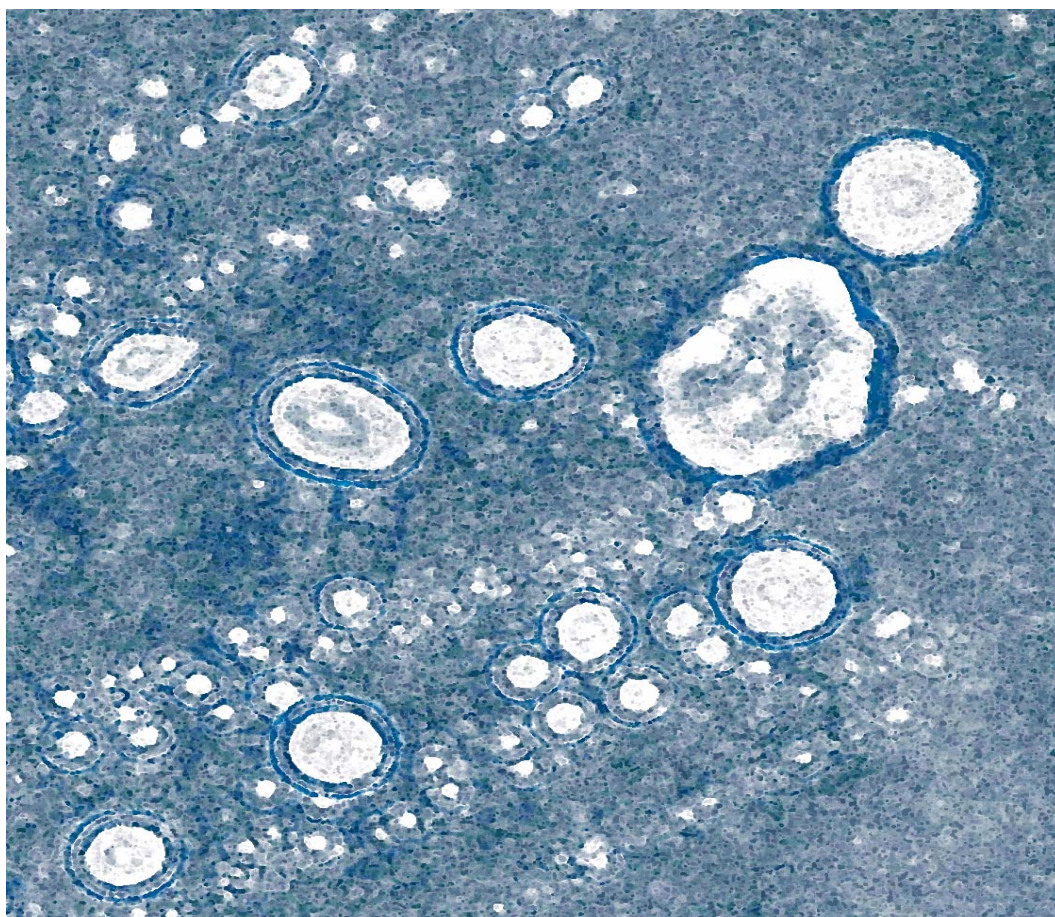
Φωτογραφία 1: Διήθημα κεραμικής μεμβράνης AKP30



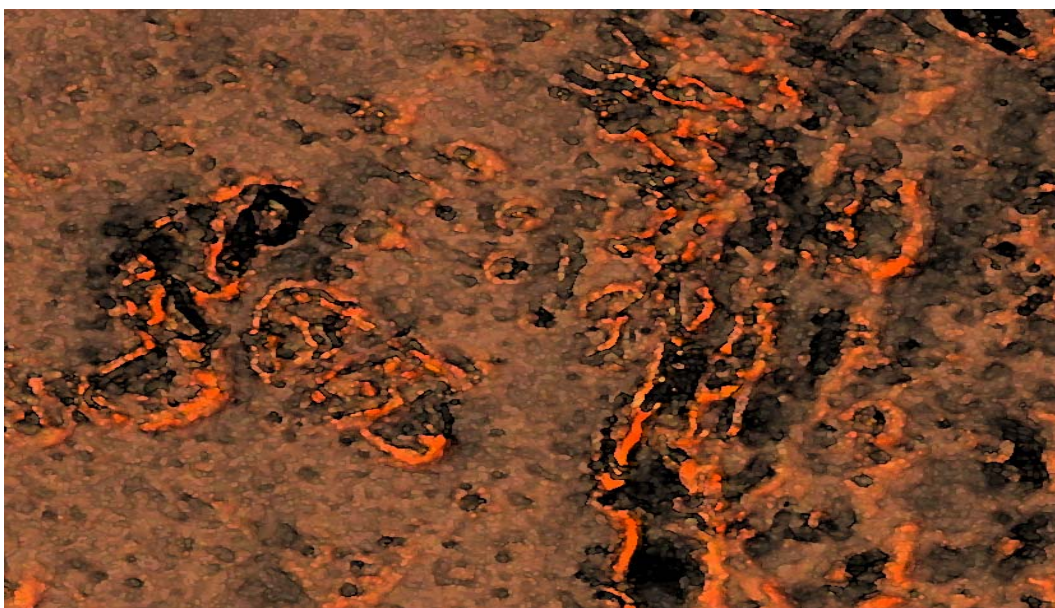
Φωτογραφία 2: Διήθημα υποστρώματος spray-dried

Από τις παραπάνω φωτογραφίες, αναδεικνύεται ότι το χρώμα των διηθημάτων διαφέρει αρκετά. Στη φωτογραφία 1 δεν παρατηρούμε σφαίρες latex σε αντίθεση με τη φωτογραφία 2 όπου διακρίνονται με ασφάλεια. Στη συνέχεια, το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήσαμε είναι οπτικό με ανάλυση μεγέθους 2 μ m. Κατά συνέπεια εάν υφίσταται σωματίδια μικρότερα των 0,1 μ m είναι δύσκολο να διακριθούν, το αποτέλεσμα θα είναι η διαφορά χρώματος!

Τέλος με επεξεργασία των εικόνων επαληθεύουμε ακόμη μία φορά την υπεροχή της απόρριψης της κεραμικής μεμβράνης σε σύγκριση με την αλούμινα Spray-dried και την όσμωση που υφίσταται λόγω κρίσιμων σωματιδίων. Οι διαφορές είναι εμφανείς στις Φωτογραφίες 3 και 4.



Φωτογραφία 3: Διήθημα υποστρώματος *spray-dried*



Φωτογραφία 4: Διήθημα κεραμικής μεμβράνης AKP30

Εξάλλου, η υψηλή απόρριψη της μεμβράνης επαληθεύεται και από το υδροδυναμικό μοντέλο απόρριψης. Το φαινόμενο της κατανομής ή της στερεοχημικής παρεμπόδισης βασίζεται στο γεγονός ότι σφαιρικά σωματίδια περνάνε μέσα από τους πόρους αν η διάμετρος τους είναι μικρότερη από αυτή των πόρων: $\Phi = (1 - \lambda)^2$, όπου Φ συντελεστής κατανομής και λ ο λόγος μεγέθους σωματιδίων προς το μέγεθος του πόρου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε $\lambda = 20 > 1$ άρα $R = 100\%$ δηλαδή latex spheres δεν υφίσταται στο διήθημα.

Δ. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι συντελεστές απόρριψης των φαινολών που παρατηρήθηκαν για τις μικροδιηθήσεις φαίνονται, συνολικά στο Πίνακα 6. Ακόμη οι αποκλίσεις των τιμών των κεραμικών φίλτρων ως προς την απόρριψη δηλώνονται στο Παράρτημα Στ.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα μικροδιήθησης		
Μέγεθος πόρων πολυμερών (μm)	Συγκέντρωση τροφοδοσίας (μg/L)	Συντελεστής απόρριψης (%)
3	0,5018	4,35
1,2	0,4779	0,7
0,45	0,4766	0,2
Μέγεθος πόρων κεραμικών (μm)	Συγκέντρωση τροφοδοσίας (μg/L)	Συντελεστής απόρριψης (%)
1,95	0,5051	10
1,032	0,5051	13
0,63	0,5051	15,57

Ακόμη η σύγκριση της κεραμικής μεμβράνης με την πολυμερή υπερδιήθησης ως προς τη ροή και την απόρριψη φαίνεται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα υπερδιήθησης		
Ροή πολυμερούς (LMH) για πίεση 1-4bar	Συγκέντρωση τροφοδοσίας (μg/L)	Συντελεστής απόρριψης (%)
10,2	0,4756	17,46
Ροή κεραμικής μεμβράνης (LMH) για 0,5-1bar	Συγκέντρωση τροφοδοσίας (μg/L)	Συντελεστής απόρριψης (%)
5,69	0,5051	21,14

Κατ' επέκταση αναλύοντας τα αποτελέσματα παρατηρούμε μία υπεροχή των κεραμικών φίλτρων ως προς την απόρριψη παρόλο που πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές μικροδιηθήσεις στα αποτελέσματα των πολυμερών. Ακόμη η ροή της κεραμικής μεμβράνης κρίνεται ικανοποιητική για πίεση 0,5-1bar.

Αναντίρρητα, τα απόνερα των ελαιουργείων επιδεικνύουν διαφορετική σύσταση για κάθε ελαιουργείο η οποία εξαρτάται από τη μέθοδο καλλιέργειας. Όμως, τα αποτελέσματα της απόρριψης και της ροής μετά από λεπτομερέστερη επεξεργασία, συγκριτικά με τα κεραμικά, δεν επιτρέπουν τις συγκεκριμένες τιμές. Μοιραία, οι συγκεκριμένες πολυμερείς μεμβράνες επιδεικνύουν μεγαλύτερη τάση fouling λόγω της κατασκευής τους, και κατά συνέπεια κρίνονται μη αποδεκτές στη συγκεκριμένη εφαρμογή.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Χωρίς αμφιβολία, η συνολική δαπάνη χρησιμοποιώντας κεραμικές μεμβράνες σε πολλές εφαρμογές είναι χαμηλότερη συγκριτικά με πολυμερείς. Ειδικότερα τα κεραμικά φίλτρα αποδεικνύουν την υπεροχή τους στις υψηλές θερμοκρασίες, σε δύσκολα μίγματα στις υψηλές πιέσεις ή σε περιπτώσεις διαχωρισμού που κάνουν το συχνό καθαρισμό της μεμβράνης απαραίτητο. Κρίνονται κατάλληλα για διαχωρισμούς αερίων και για κατάλυση, κάτω από ακραίες συνθήκες περιβάλλοντος όπου τα υπόλοιπα φίλτρα τα χαρακτηρίζει η αδυναμία τους. Κατ' επέκταση οι κεραμικές μεμβράνες αντισταθμίζουν την υψηλότερη επένδυση υπό αβέβαιο μέλλον, σε σύντομο χρονικό διάστημα, λόγω της υψηλής μηχανικής τους ανθεκτικότητας.

Αντίθετα οι πολυμερείς μεμβράνες αποτυγχάνουν σε εφαρμογές διήθησης λόγω αμετάκλητης «μόλυνσης» της ροής, είτε μόλυνση λόγω ανάπτυξης βακτηριδίων. Το υγρό σε επαφή με τη πολυμερή μεμβράνη έχει την τάση να διαλυθεί μέσα της και έτσι προκαλεί τη διόγκωσή της με αποτέλεσμα να μεταβληθούν οι ιδιότητές της. Κατά συνέπεια το συγκεκριμένο γεγονός οδηγεί σε μεγαλύτερη περατότητα και μικρότερη επιλεκτικότητα.

Πιο συγκεκριμένα το κεραμικό υπόστρωμα spray-dried είναι πολλά υποσχόμενο κατά την ανάκτηση πολυφαινολών από κασίγαρο με παρόμοια διάταξη που επιτρέπει τρόπο διαλείπουσας λειτουργίας 60sec ανά 15min. Επιδεικνύει τη μικρότερη τάση για fouling σε σχέση με τα υπόλοιπα φίλτρα, η απόρριψη προσεγγίζει επίπεδα υπερδιήθησης και η αντοχή του προσεγγίζει τα 2,5bar. Ακόμη οι ροές που επιτυγχάνει καλύπτουν πλήρως τον ανταγωνισμό των συγκεκριμένων πολυμερών μεμβρανών της Amicon. Η απαιτούμενη κατανάλωση ενέργειας και χρόνου μειώνεται κάθετα αφού η προεπεξεργασία είναι ελάχιστη. Παράλληλα, η κεραμική μεμβράνη AKP 30 με κατάλληλη λειτουργία αποδεικνύεται άκρως ανταγωνιστική, το μόνο αδύνατο σημείο είναι η χαμηλή αντοχή της στη διήθηση κασίγαρου. Ακόμη, το νερό που χρησιμοποιείται για τον μηχανισμό αναγέννησης των φίλτρων δεν περιέχει επικίνδυνα όρια συγκέντρωσης ρυπαντών, η μόλυνση είναι

επιδερμική, με αποτέλεσμα την επαναχρησιμοποίηση του ή στην χρήση του για άρδευση. Απαύγασμα, σε γενικές γραμμές αποτελεί η επιβεβαίωση της ικανότητας των φίλτρων σε ακραίες συνθήκες, η υπεροχή τους στην εφαρμογή διήθησης Κατσίγαρου και η αποτελεσματική χρήση της κεραμικής μεμβράνης σε ιατρικές εφαρμογές διήθησης αίματος όπως αυτό αποδείχτηκε με τα σωματίδια Latex.

Σε τελική ανάλυση, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των κεραμικών μεμβρανών όχι μόνο δημιουργούν τα θεμέλια για νέες εφαρμογές στο χώρο της τεχνολογίας των μεμβρανών και της διήθησης γενικότερα, αλλά ενισχύουν δυναμικά και το χρόνο ζωής μιας μεμβράνης με αναμενόμενο αποτέλεσμα να τείνουν να αντικαταστήσουν τις πολυμερείς μεμβράνες σε εφαρμογές όπου οι τελευταίες είχαν επιδείξει χωρίς αντίρρηση υψηλή απόδοση στο παρελθόν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Σαράντος Ι. Καργάκος, “Θέματα Σύγχρονου Προβληματισμού”, Αθήνα 1984.
- [2] Αλέξης Τότσικας, “Λόγος Δοκιμιακός”, Αθήνα 1996.
- [3] McCabe, Smith, Harriot, “Βασικές Φυσικές Διεργασίες Μηχανικής”, Θεσσαλονίκη 2003.
- [4] Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπυριδούλα Γ. Πρωιμάκη, “Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού”, Θεσσαλονίκη 2002.
- [5] Σταματάκης Κ., Ημερίδα: Εφαρμογή των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες στην επεξεργασία νερού, υγρών αποβλήτων και βιομηχανικών προϊόντων, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Αθήνα 1999
- [6] GE Water Technology, “Application of Membrane Technology for the Recovery and Reuse of Water”, www.gewater.com, pp771
- [7] <http://www.osmonics.com/library/library.htm>
- [8] Β.Γκέκας, Ν.Φραντζεσκάκη, Ε. Κατσίβελα, “Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών-Επικίνδυνων Αποβλήτων”, Θεσσαλονίκη 2002.
- [9] Ουρανία Τζωράκη, “Διαχωρισμός και ανάκτηση Φαινολικών Ενώσεων Στον Κατσίγαρο”, Χανιά 1998.
- [10] <http://www.ceparation.com/applications.htm>

- [11] <http://www.ngkfiltech.com>
- [12] Αθηνά Τσετσέκου
- [13] Ceramem, “New Generation Ceramic Membranes”, www.ceramem.com
- [14] <http://www.sei.co.jp/RandD/itami/pcera/p-ceram1.html>
- [15] GE Water Technology, “Molecularly-Bonded Metal Microfiltration Membrane”, www.gewater.com/library/tp/764_Molecularly-Bonded_Metal.jsp
- [16] Dr. N Rajagopalan, “Evaluation of ceramic microfiltration Membranes in drinking water treatment”, University of Illinois, Απρίλιος 2001
- [17] <http://www.corning.com/environmentaltechnologies>
- [18] Ζωγράφος Δημήτριος, “Κεραμικά για ενεργειακές εφαρμογές”,
- [19] Ceramem, “Cross flow membrane modules”, technology brief, www.ceramem.com
- [20] Τσετσέκου Α. “Κεραμικά”, Σημειώσεις μαθήματος 8^{ου} εξαμήνου του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης-Χανιά, 2002
- [21] Οικονομάκου Αντωνία, “Κεραμικά για καταλύτες”, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2001.

[22] Α.Τσετσέκου, Θ. Ζαμπετάκης, Κ. Στουρνάρας, “Προηγμένα κεραμικά και εφαρμογές”,

[23] Ιγνάτιος Μ. Φωτίου, “Επίδραση των χαρακτηριστικών των κόνεων στις ιδιότητες των κεραμικών”, Διπλωματική εργασία, 2002

[24] B.B. Gupta, J.A. Howell, D. Wu, R.W. Field, A helical baffle for cross-flow filtration, J. Membr. Sci. 99 (1995),pp31–42.

[25] L. Broussous, E. Prouzet, P. Schmitz, H. Boisson, A. Larbot, Tangential filtration enhancement: helically corrugated membranes, ICOM99 Toronto, June 1999.

[26] C.D. Bertram, M.R. Hoogland, H. Li, R.A. Odell, A.G. Fane, Flux enhancement in crossflow microfiltration using a collapsible—tube pulsation generator, J. Membr. Sci. 84 (1993), pp279–292.

[27] C. Maranges, C. Fonade, Flux enhancement in crossflow filtration using an unsteady jet, J. Membr. Sci. 123 (1997), pp1–8.

[28] A.S. Jonsson, Influence of shear rate on the flux during ultrafiltration of colloidal substances, J. Membr. Sci 79 (1993), pp93–99.

[29] P. Moulin, J.C. Rouch, C. Serra, M.J. Clifton, P. Aptel, Mass transfer improvement by secondary flows: Dean vortices in coiled tubular membranes, J. Membr. Sci. 114 (1996), pp235–244.

- [30] H. Mallubhotla, G. Belfort, Flux enhancement during Dean vortex microfiltration. Part 8. Further diagnostics, J. Membr.Sci. 125 (1997),pp.75–91.
- [31] B.J. Bellhouse, R.W.H. Lewis, A high efficiency membrane separator for donor plasmapheresis, Trans. A Soc. Artif.Intern. Organs 34 (3) (1988) pp747–754.
- [32] B.J. Bellhouse, I.J. Sobey, S. Alani, B.M. DeBlois, Enhanced filtration using flat membranes and standing vortex waves, Bioseparation 4 (1994) pp.127–138.
- [33] B.J. Bellhouse, G. Costigan, K. Abhinava, M. Merry, The performance of helical screw-thread inserts in tubular membranes, Separation Purification Technol. 22/23 (2001), pp.89–113.
- [34] H.R. Millward, B.J. Bellhouse, G. Walker, Screw-thread flow promoters: an experimental study of ultrafiltration and microfiltration performance, J. Membr. Sci. 106 (1995), pp.269–279.
- [35] B.J. Bellhouse, G. Costigan, Filter with deep helical grooves, UK Patent application (2001).
- [36] J.S. Henderson Combined Microfiltration and Membrane-Based Affinity Separation, D. Phil. Thesis, University of Oxford, 1999.
- [37] Ευπραξία-Αίθρα Μαριά, “Βασική Νομοθεσία”, Αθήνα 2002
- [38] Μανασσής Μήτρακας, “Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού”, Θεσσαλονίκη 2002.

[39] Βουτετάκη Αργυρώ, Μπότος Διονύσιος, “Πείραμα Μικροδιήθησης-Υπερδιήθησης”, Χανιά 2003.

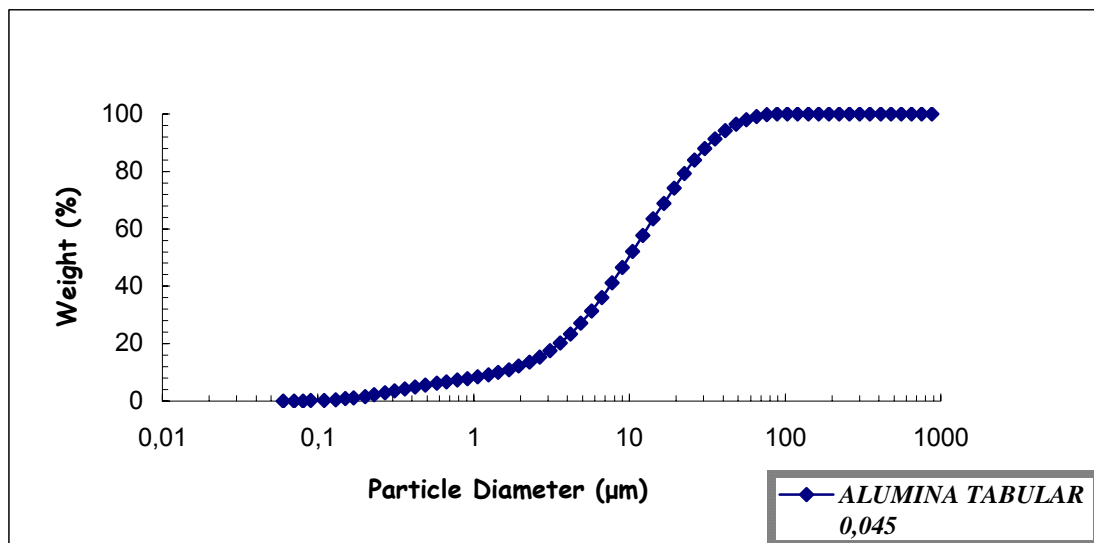
[40] Dr. Moktar Hambi, “Decolorization of olive mill wastewater by co-culture of *Geotrichum candidum* and *Lactobacillus plantarum*”, Tunis 2003

[41] Community Bureau Of Reference, “Certified reference material”, Brussels, 1984.

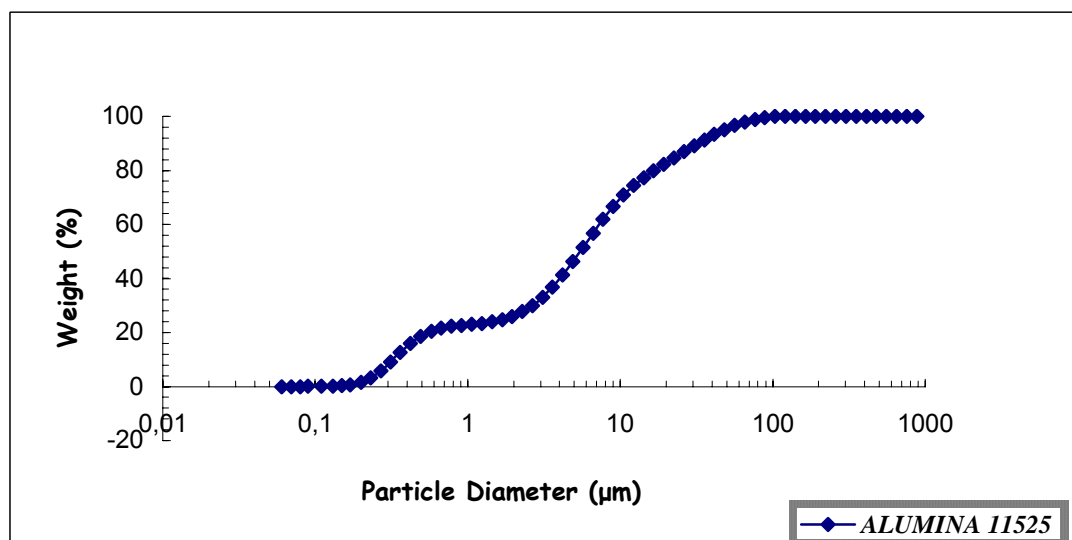
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ

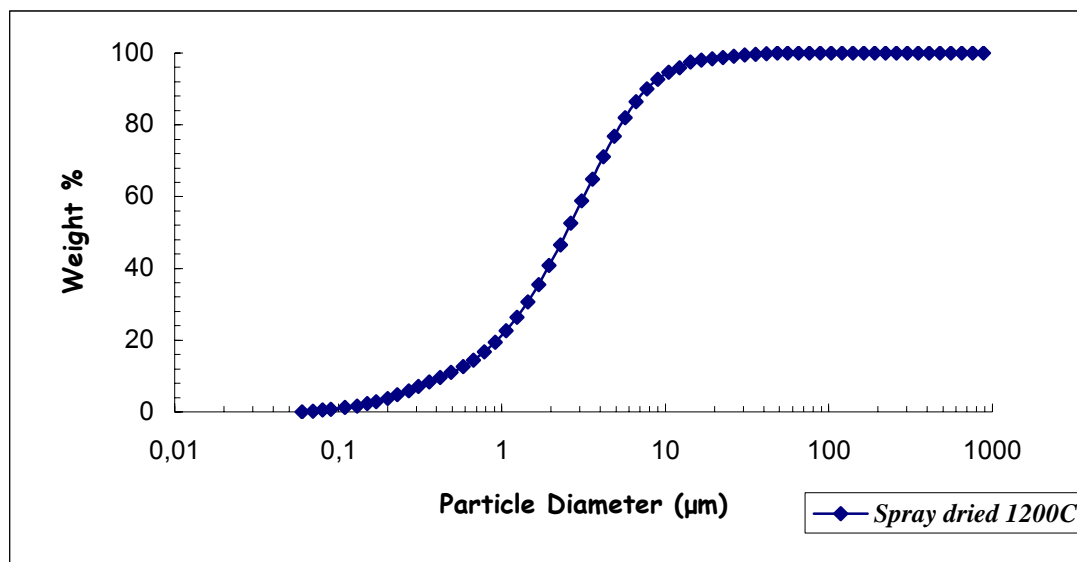
1.Αλούμινα tabular



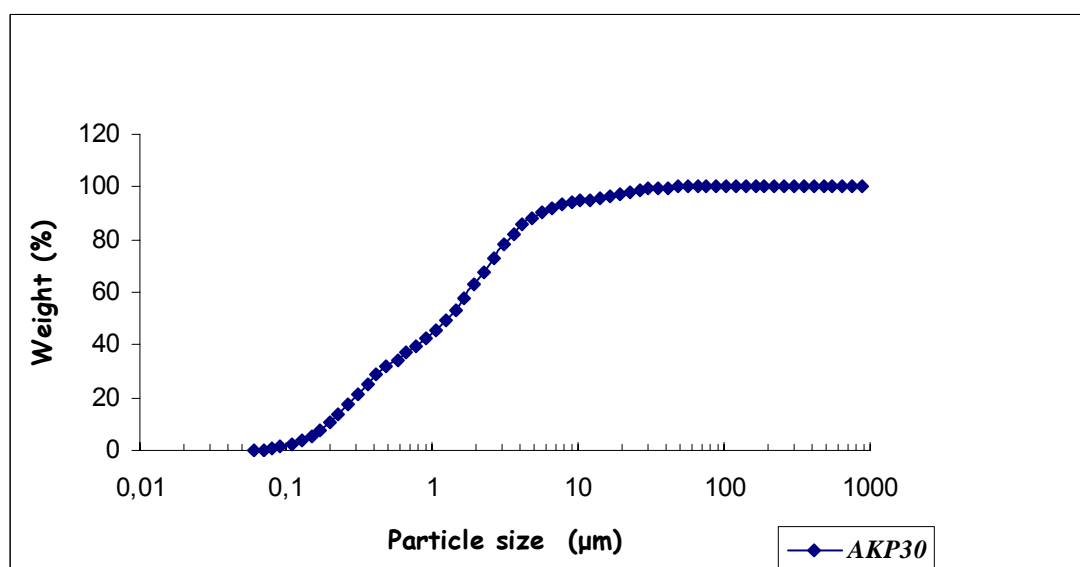
2.Αλούμινα 11525



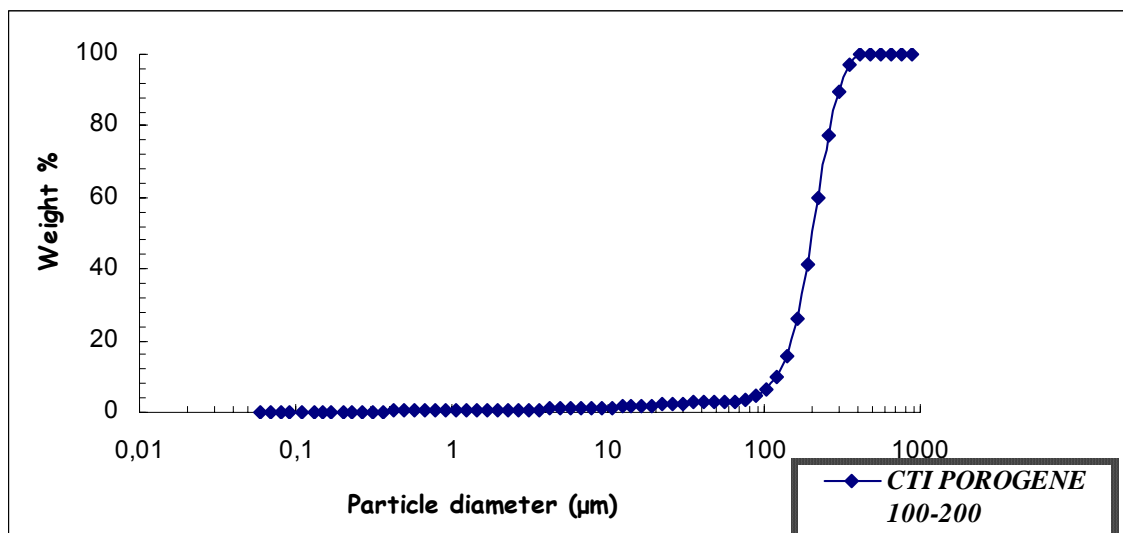
3.Αλούμινα spray-dried ψημένα στους 1200°C



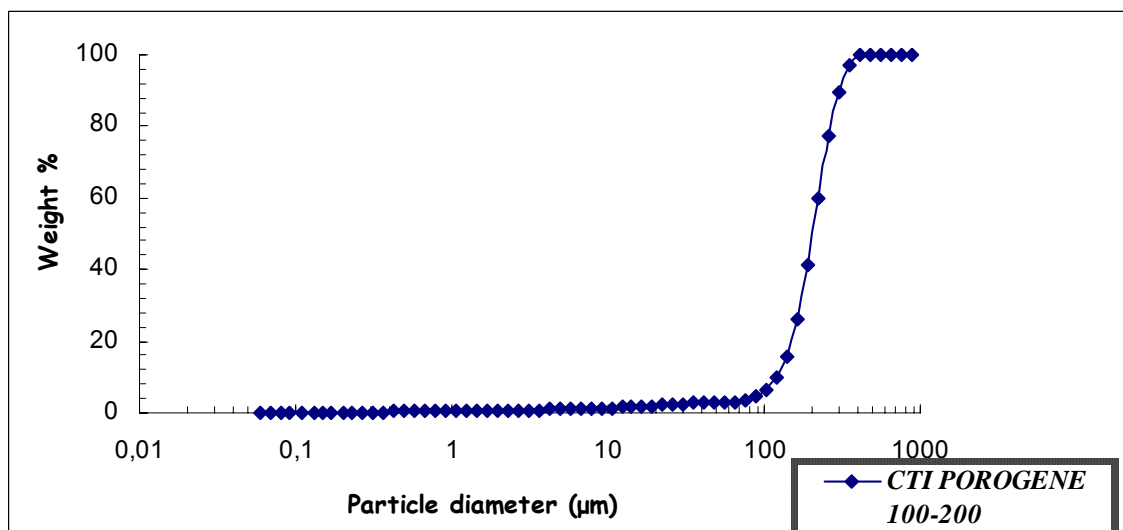
4.Αλούμινα AKP30



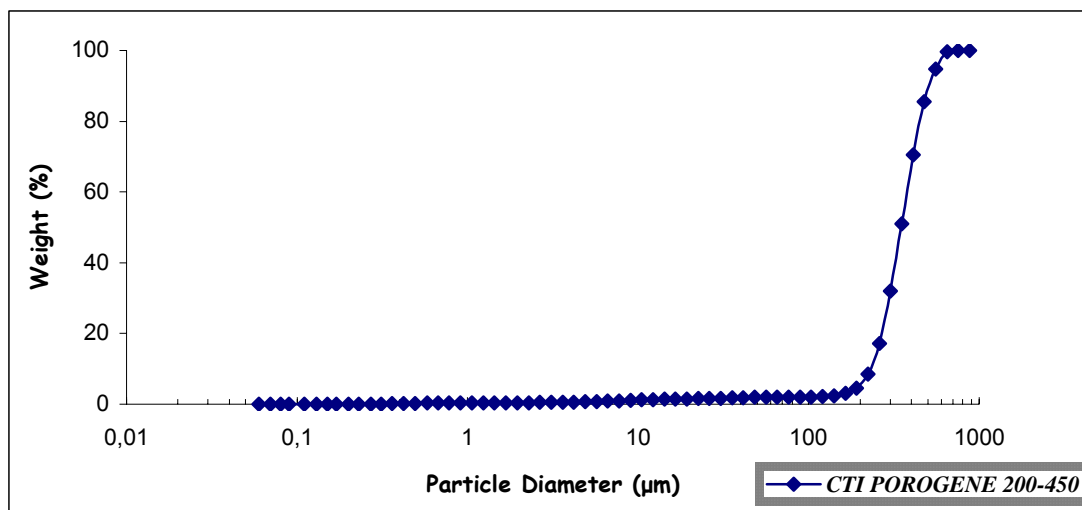
5.ΟΡΓΑΝΙΚΟ 0-100



6.ΟΡΓΑΝΙΚΟ 100-200



7.ΟΡΓΑΝΙΚΟ 200-450



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ

Πίνακας 1: Αλούμινα tabular						
Δοκίμιο	Αλούμινα (gr)	Οργανικό(gr)	Darvan C (gr)	Στ.Να	Κυτταρίνη	Νερό
1	600	-	2	8	36	120
2	700	Οργ.100 (210)	2	8	42	273
3	700	Οργ.200 (210)	4	10	42	273
4	700	Οργ.450 (210)	4	10	53,9	217

Πίνακας 2: Αλούμινα 11525						
Δοκίμιο	Αλούμινα (gr)	Οργανικό(gr)	Darvan C (gr)	Στ.Να	Κυτταρίνη	Νερό
1	600	-	2	10	36	156
2	500	Οργ.100 (150)	2	8	30	160
3	500	Οργ.200 (150)	2	8	30	165
4	500	Οργ.450 (150)	2	8	35	165

Πίνακας 3: Spray-dried						
Δοκίμιο	Αλούμινα (gr)	Οργανικό(gr)	Darvan C (gr)	Στ.Να	Κυτταρίνη	Νερό
1	550	-	2	9	38.5	118.25
2	550	Οργ.100 (165)	2	8	38.5	187
Spray-dried 1200°C						
1	550	-	2	8	38.5	140

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Πίνακας 1: Αλούμινα tabular			
Δοκίμιο	Θερμοκρασία έψησης (°C)-Χρόνος έψησης(h)	Πορώδες (%)	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)
Χωρίς οργανικό	1500°C-2h	43,29	1.9505
Οργανικό -100	1500°C-2h	52,2654646	5.6344
Οργανικό-100	1550°C -2h	52,47267567	5.5448
Οργανικό - 100 membrane 600°C	1500°C-2h	54,37359156	5.0023
Οργανικό -100	1600°C -2h	47,40564003	5.5241
Οργανικό-450	1500°C-2h	56,7762742	9.7154
Οργανικό -450	1500°C-2h	53,43631921	22.7453
Οργανικό - 450-	1600°C-2h	61,42183466	21.3963

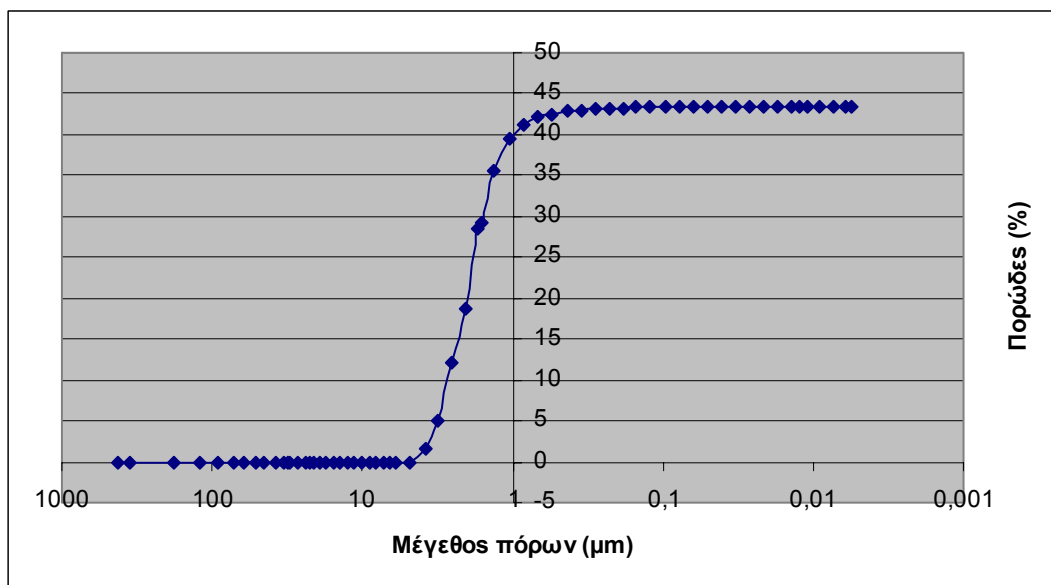
Πίνακας 2: Αλούμινα 11525			
Δοκίμιο	Θερμοκρασία έψησης (°C)-Χρόνος έψησης(h)	Πορώδες (%)	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)
Χωρίς οργανικό	1500°C-2h	47,45770437	1.0320
Οργανικό -100	1500°C-2h	46,84942963	2.0886
Οργανικό 100	1500°C -6h	39,64594624	2.5276
Οργανικό-100 tube	1500°C-2h	43,70272158	2.2966
Οργανικό -200	1500°C -6h	53,6304702	5,7492
Οργανικό -200 tube	1500°C-2h	56,83075386	5.0601
Οργανικό -200	1600°C -2h	55,77352079	7.9857
Οργανικό -200 tube	1600°C-2h	37,21930557	2.6151
Οργανικό-450	1500°C-2h	56,7762742	9.7154
Οργανικό -450 tube	1600°C-2h	49,15143023	3.0762
Οργανικό -450	1600°C-2h	58,79489114	7.8423
Οργανικό -450- membrane 600°C	1600°C-2h	57,42869891	4.4094

Πίνακας 3: Αλούμινα spray-dried			
Δοκίμιο	Θερμοκρασία έψησης (°C)-Χρόνος έψησης(h)	Πορώδες (%)	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)
Spray dried 1200°C	1500°C-2h	41,96983171	0,6800
Spray dried 1200°C	1550°C-2h	37,84	0,6352
Spray dried 1200°C	1600°C-2h	29,17384279	3,0300
Spray dried με οργανικό 100	1500°C-2h	50,51572237	2,0291
Spray dried με οργανικό 100	1550°C-2h	47,87415787	2,2691
Spray dried με οργανικό 100	1600°C -2h	29,22789907	0.6529
Spray dried	1600°C -2h	24,77365447	0.5572

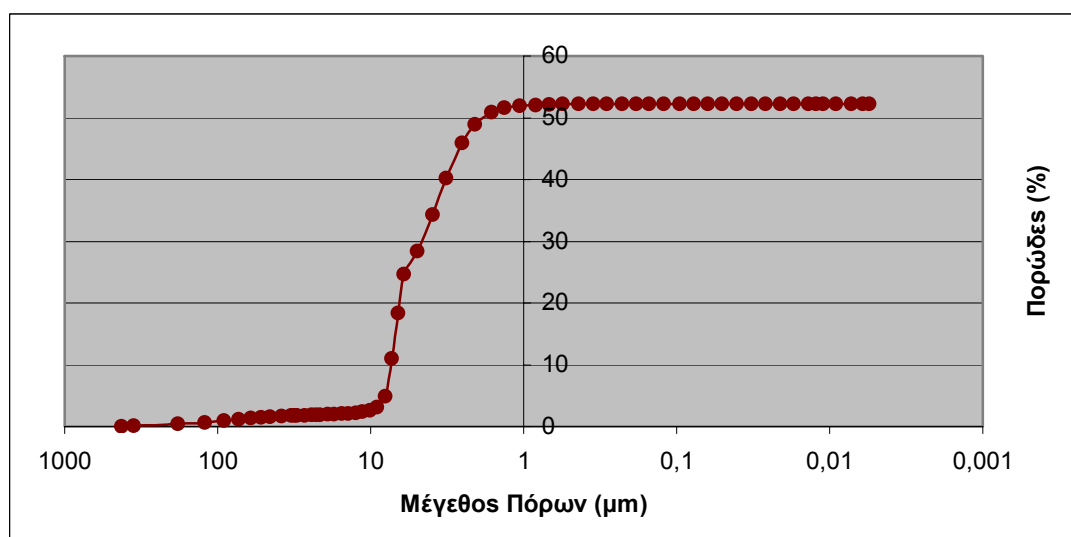
ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ-ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ

1.Αλούμινα tabular

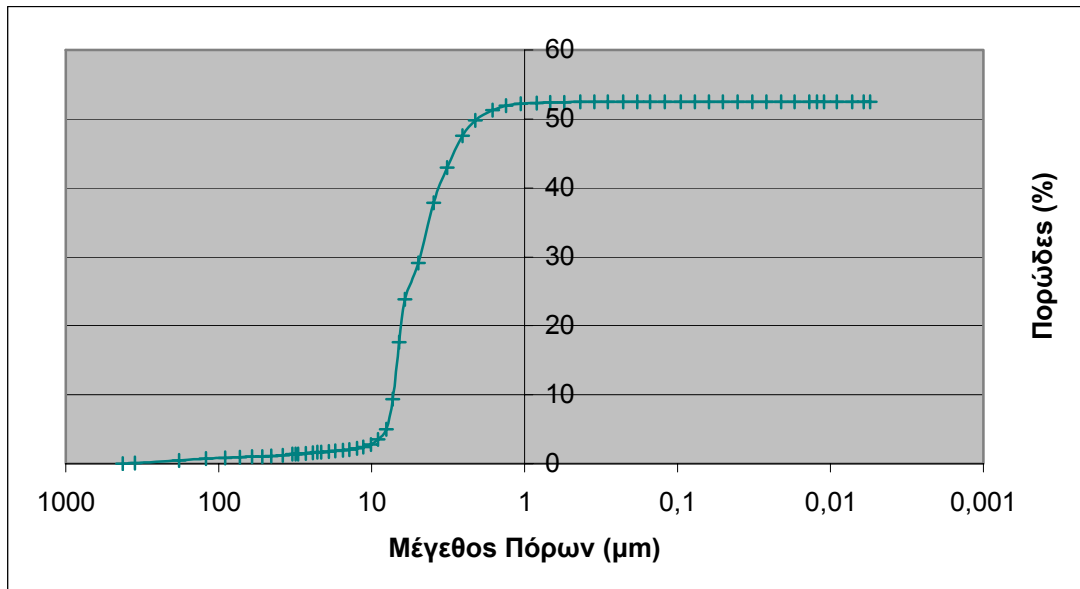
A) Αλούμινα tabular χωρίς οργανικό, έψηση στους 1500°C



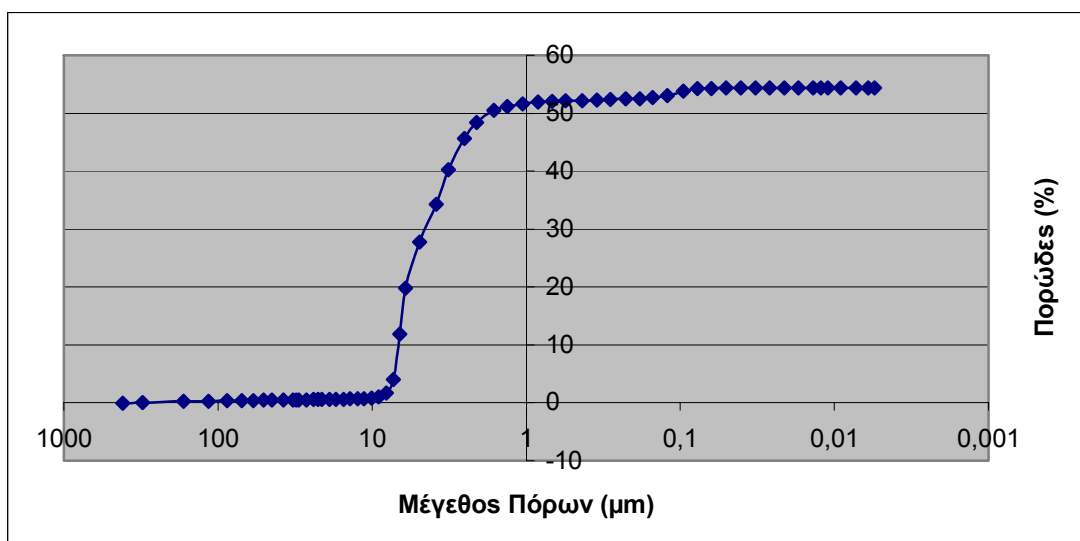
B) Αλούμινα tabular με οργανικό 0-100, έψηση στους 1500°C για 2 ώρες



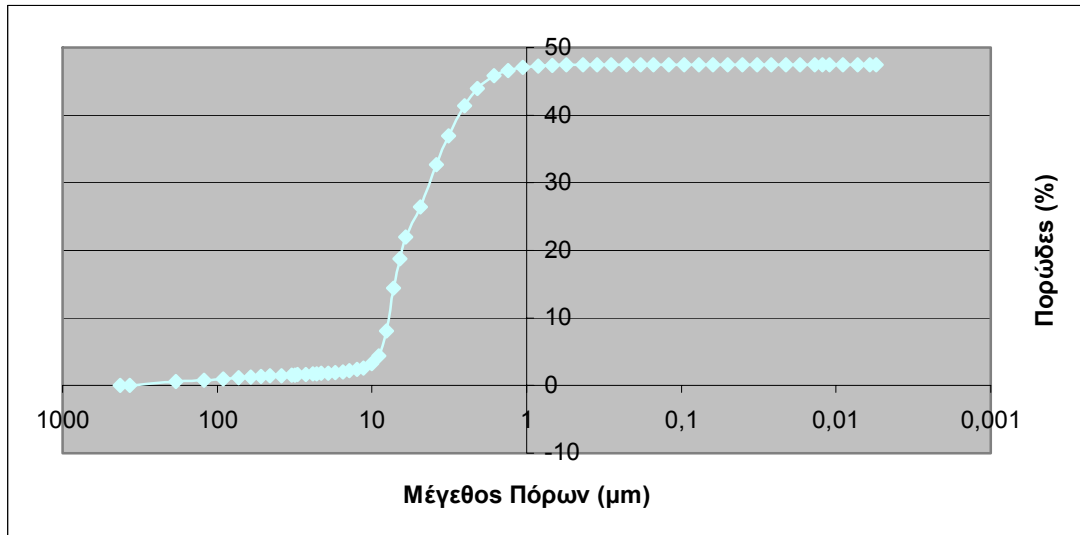
Γ) Αλούμινα tabular με οργανικό 0-100, έψηση στους 1550°C για 2 ώρες



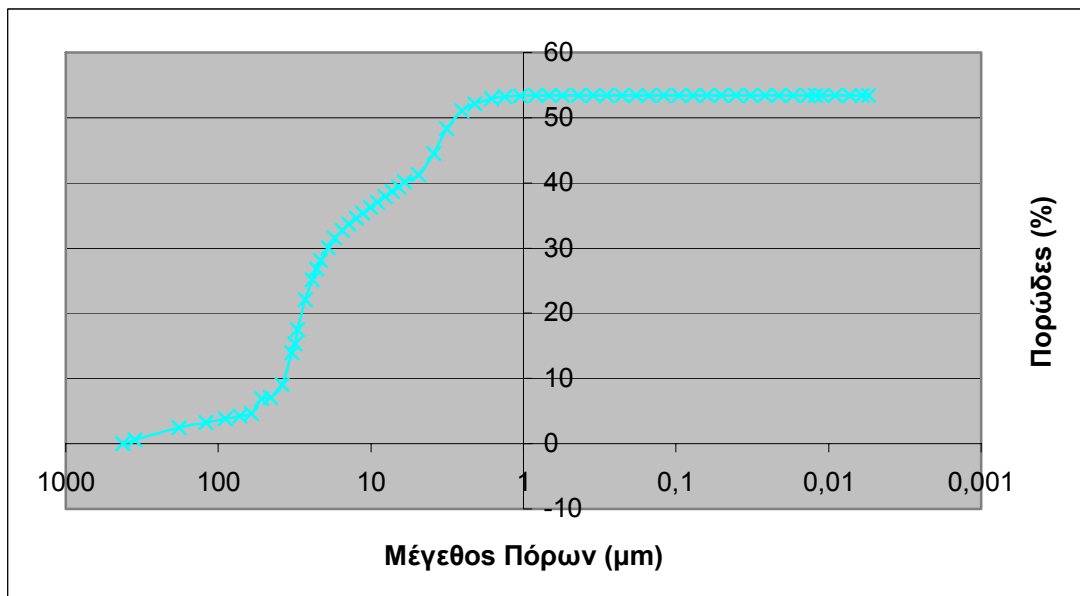
Δ) Αλούμινα tabular με οργανικό 0-100, έψηση στους 1500°C για 2 ώρες και μεμβράνη με έψηση 600°C



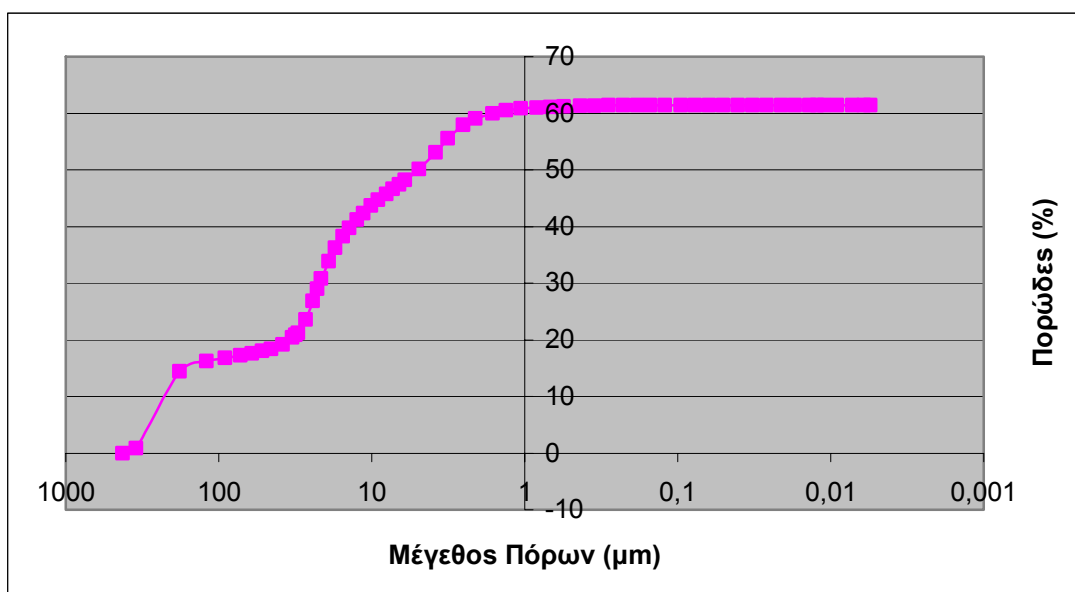
Ε) Αλούμινα tabular με οργανικό 0-100, έψηση στους 1600°C για 2 ώρες



ΣΤ) Αλούμινα tabular με οργανικό 200-450, έψηση στους 1500°C για 2h

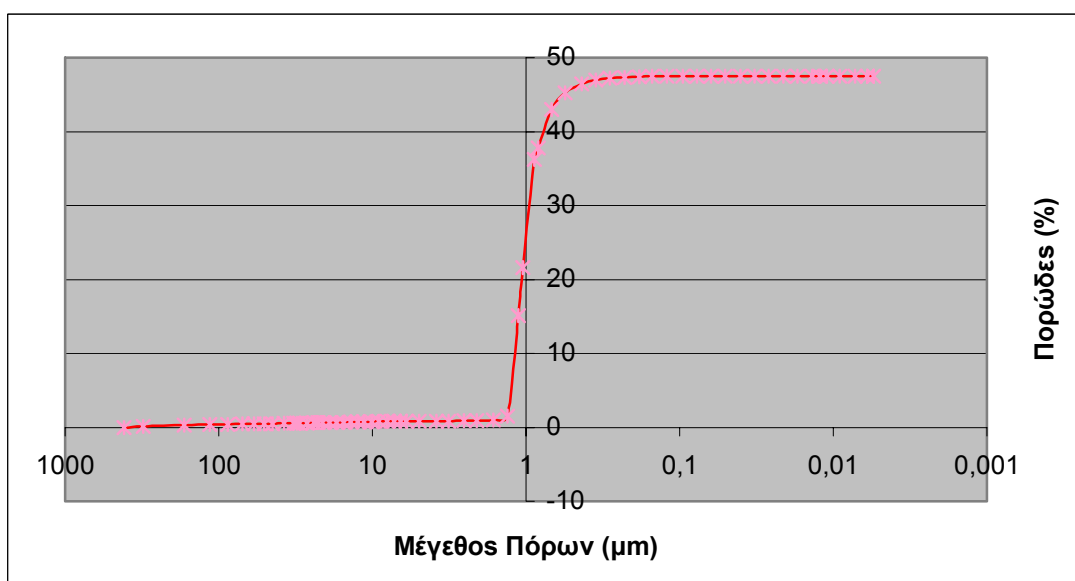


Z) Αλούμινα tabular με οργανικό 200-450, έψηση στους 1600°C για 2h

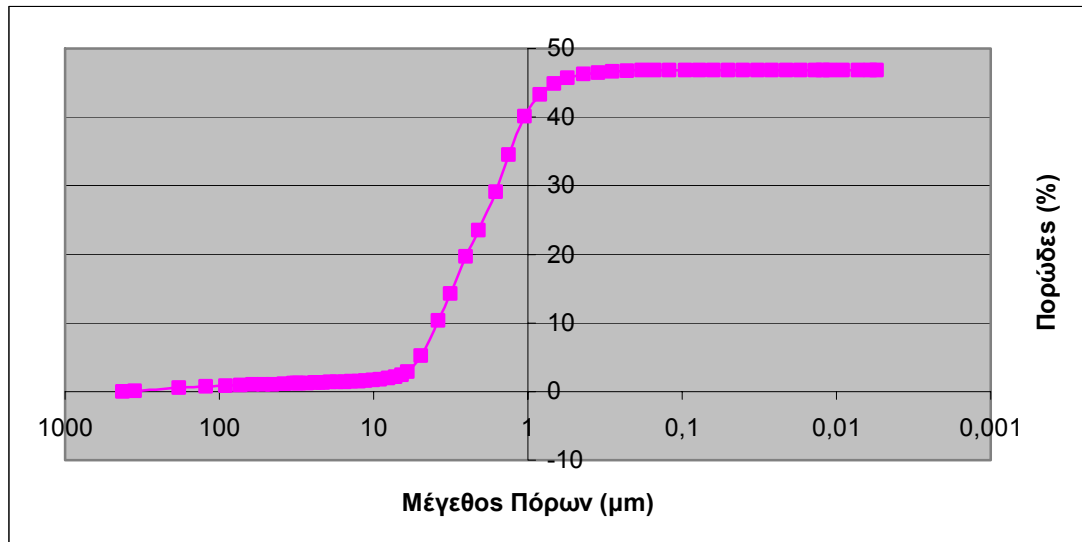


2.Αλούμινα 11525

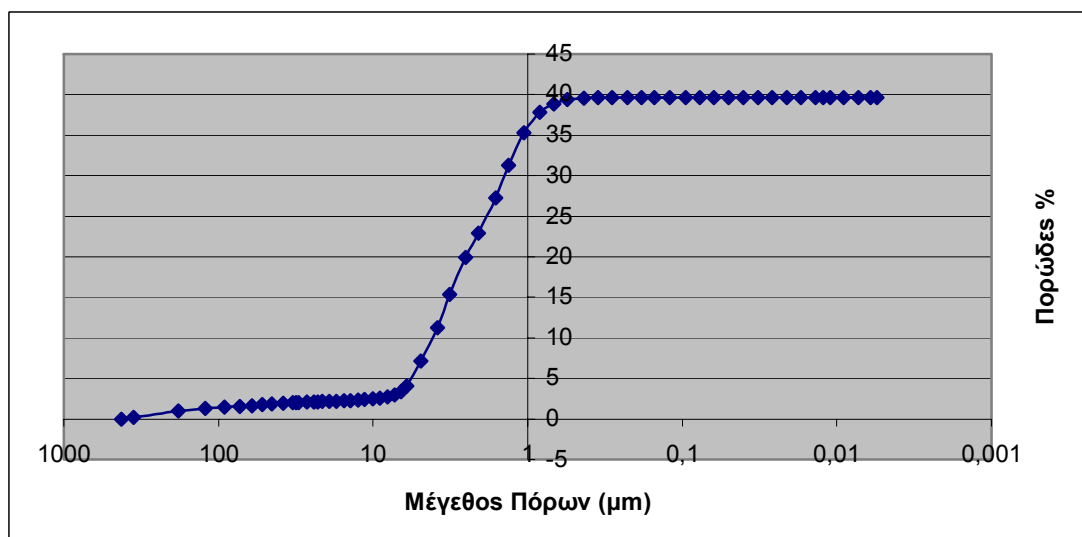
A) Αλούμινα 11525 χωρίς οργανικό, έψηση στους 1500°C



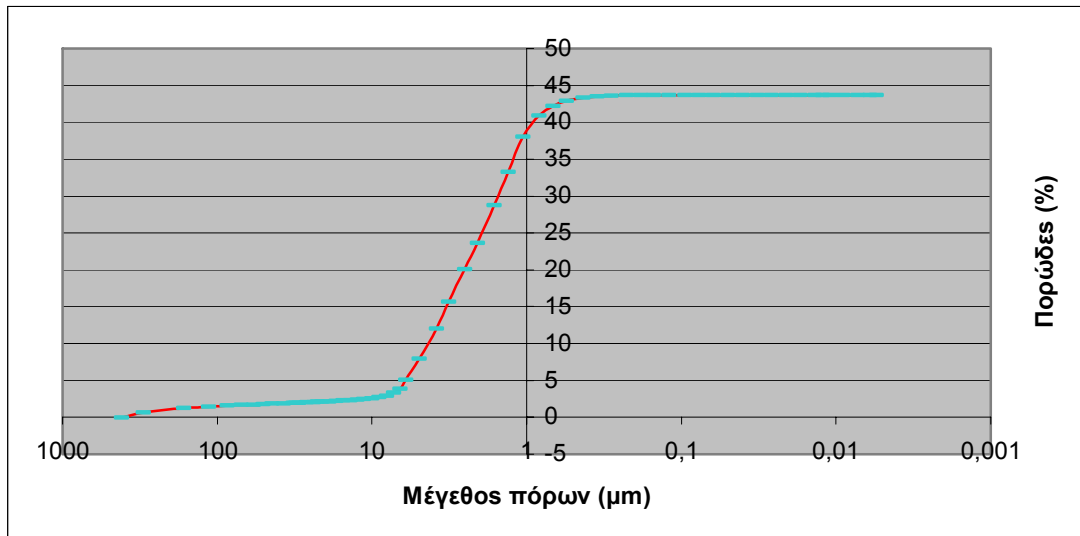
Β) Αλούμινα 11525 με οργανικό 0-100, έψηση στους 1500°C για 2h



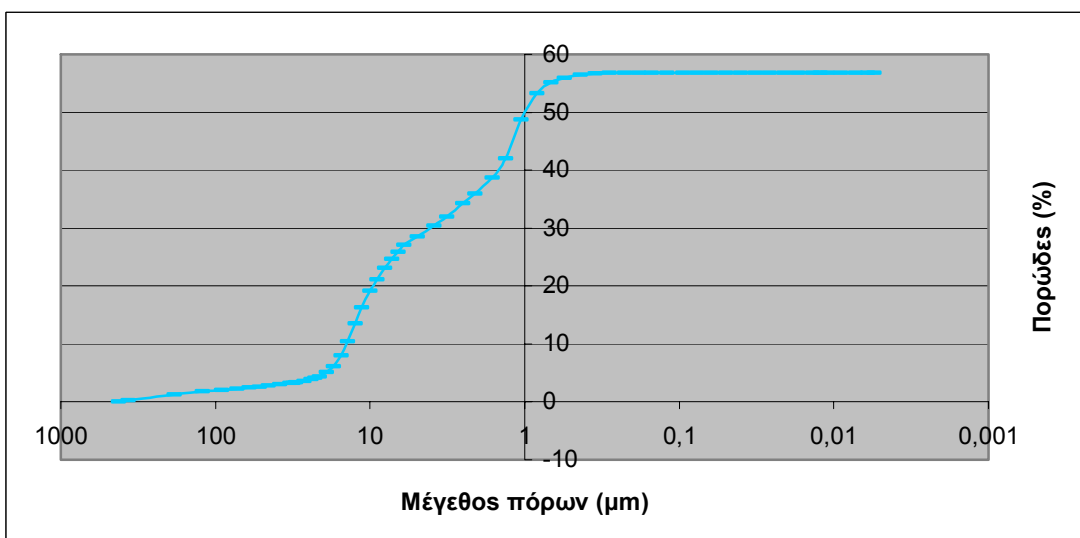
Γ) Αλούμινα 11525 με οργανικό 0-100, έψηση στους 1500°C για 6h



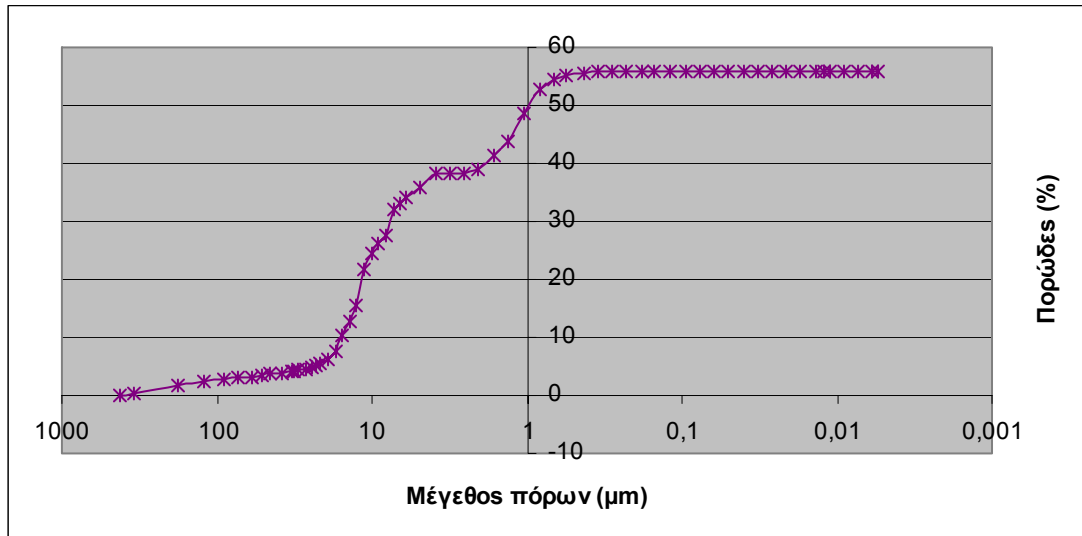
Δ) TUBE 11525 με οργανικό 0-100, έψηση στους 1500°C για 2h



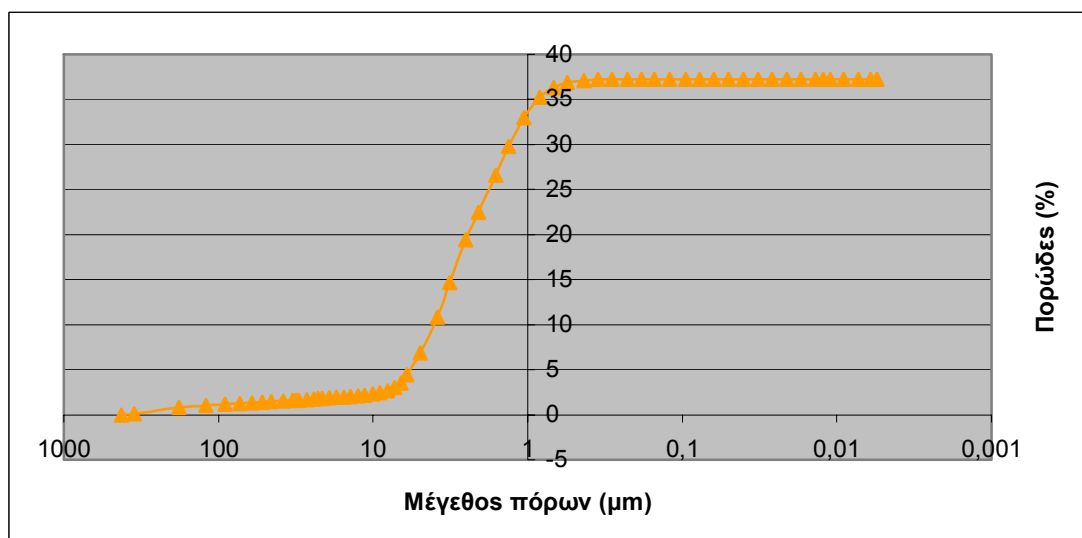
Ε) Αλούμινα 11525 με οργανικό 0-200, έψηση στους 1500°C για 2h



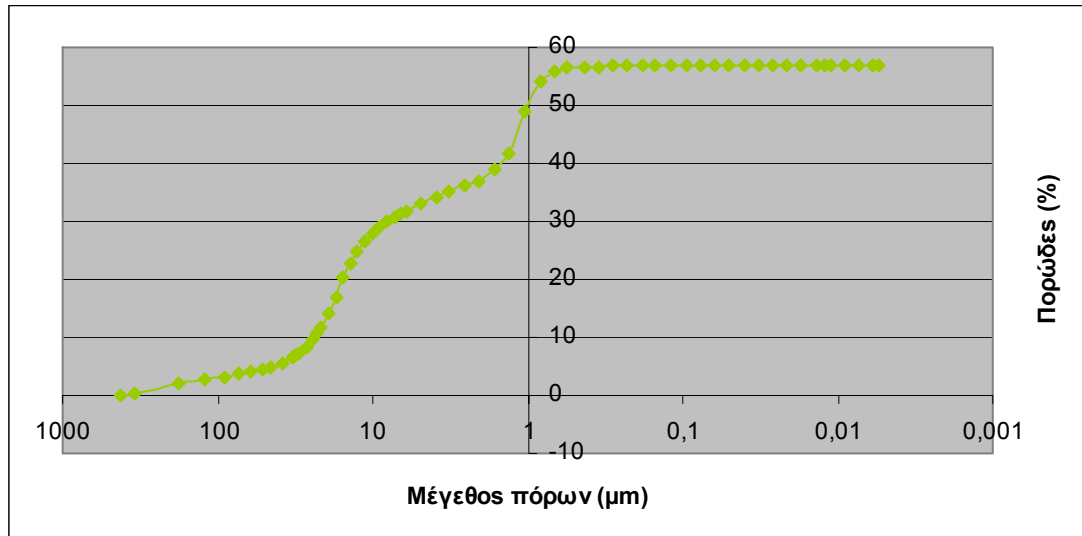
ΣΤ) Αλούμινα 11525 με οργανικό 0-200, έψηση στους 1600°C για 2h



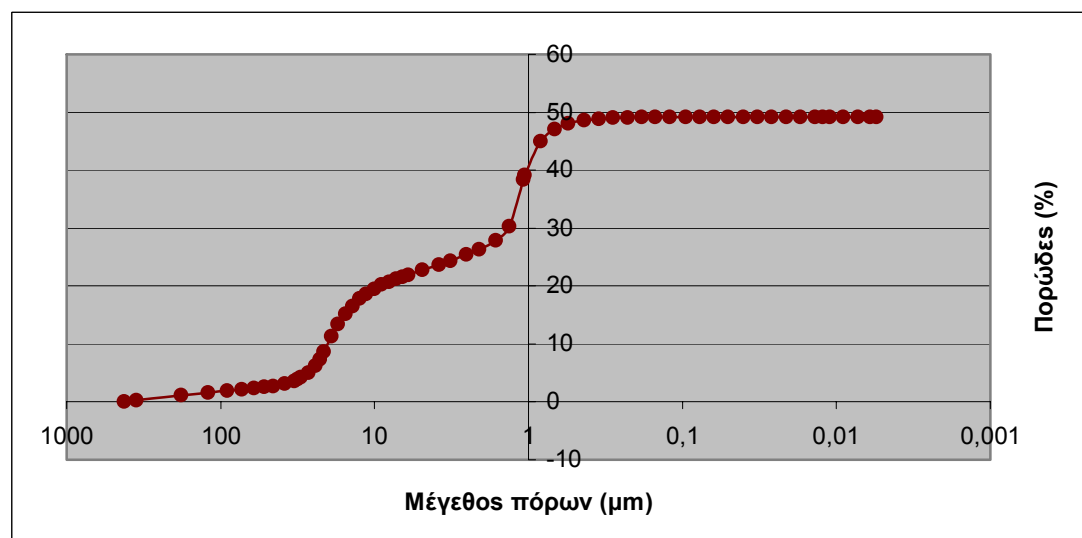
Ζ) Αλούμινα 11525 με οργανικό 200-450, έψηση στους 1500°C για 2h



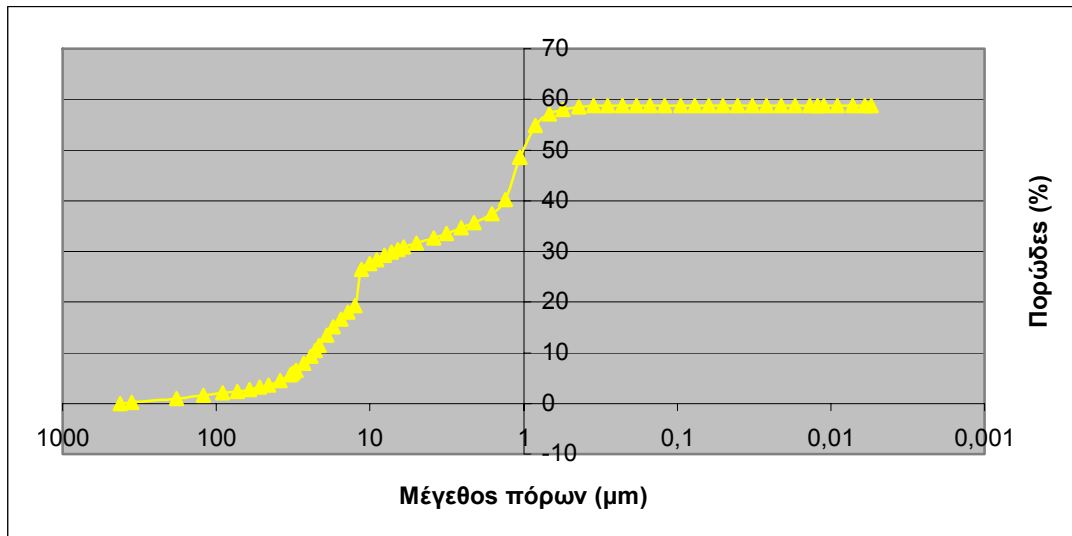
Η) Αλούμινα 11525 με οργανικό 200-450, έψηση στους 1500°C για 2h



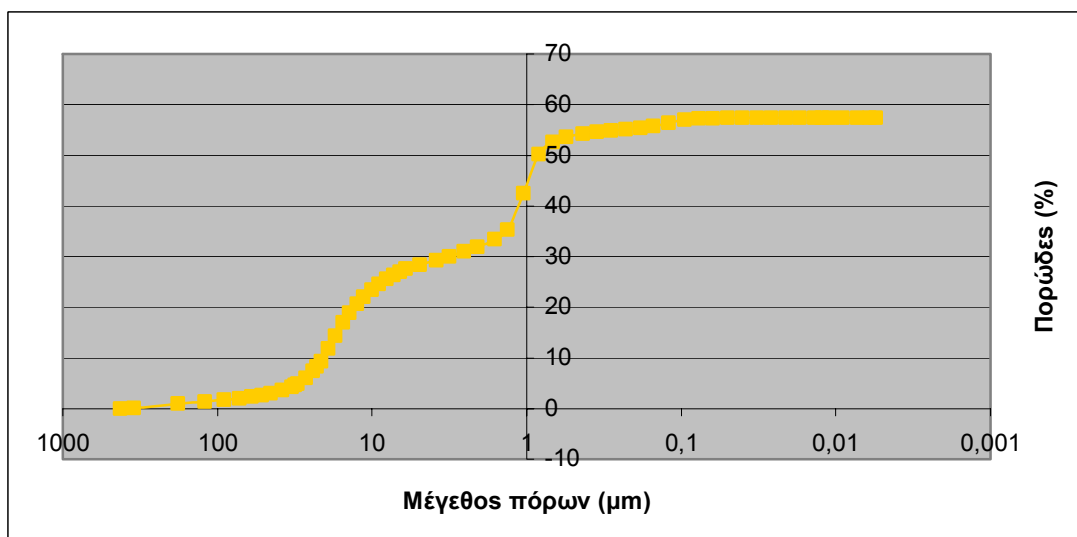
Θ) Tube 11525 με οργανικό 200-450, έψηση στους 1600°C για 2h



I) Αλούμινα 11525 με οργανικό 200-450, έψηση στους 1600°C για 2h

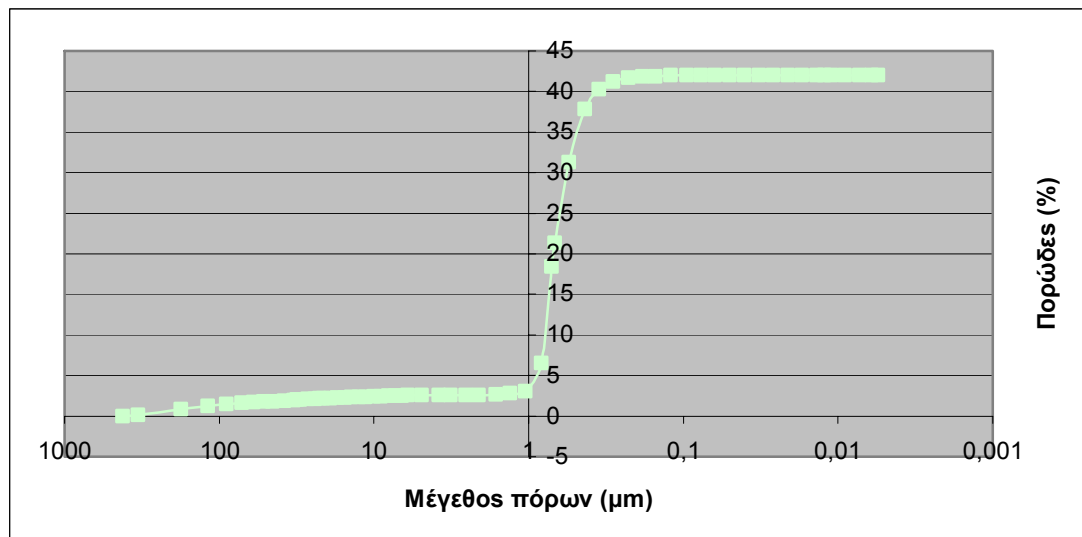


IA) Αλούμινα 11525 με οργανικό 200-450, μεμβράνη έψηση στους 1600°C για 2h

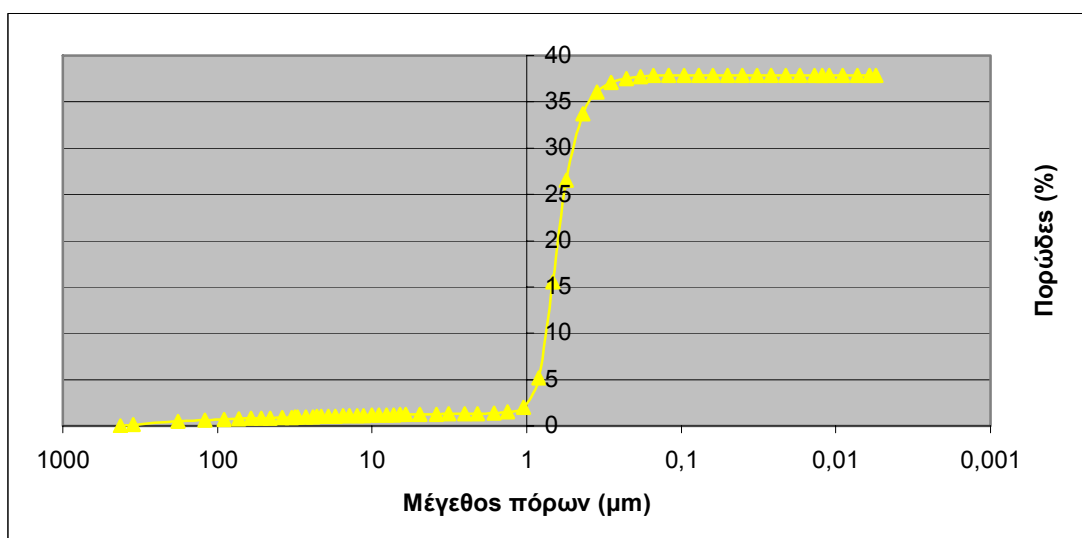


3.Αλούμινα spray-dried

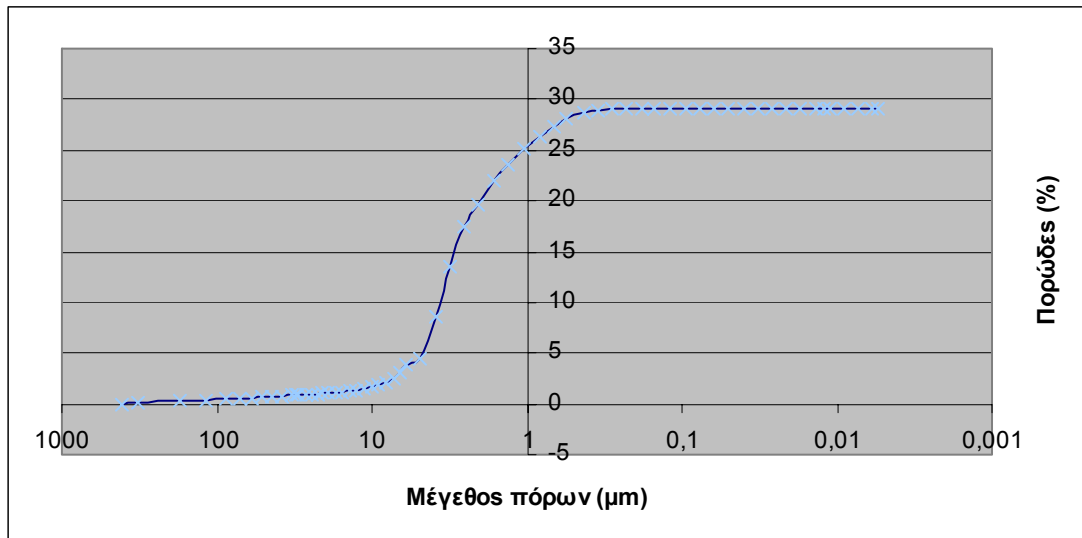
A) Αλούμινα spray-dried ψημένη 1200°C, και έψηση του δοκιμίου στους 1500°C



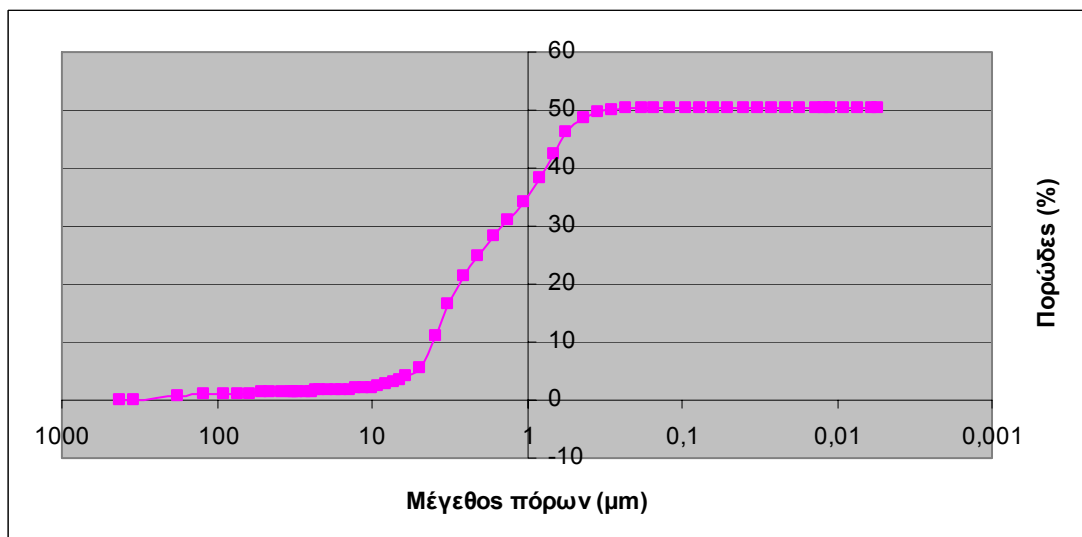
B) Αλούμινα spray-dried ψημένη 1200°C, και έψηση του δοκιμίου στους 1550°C



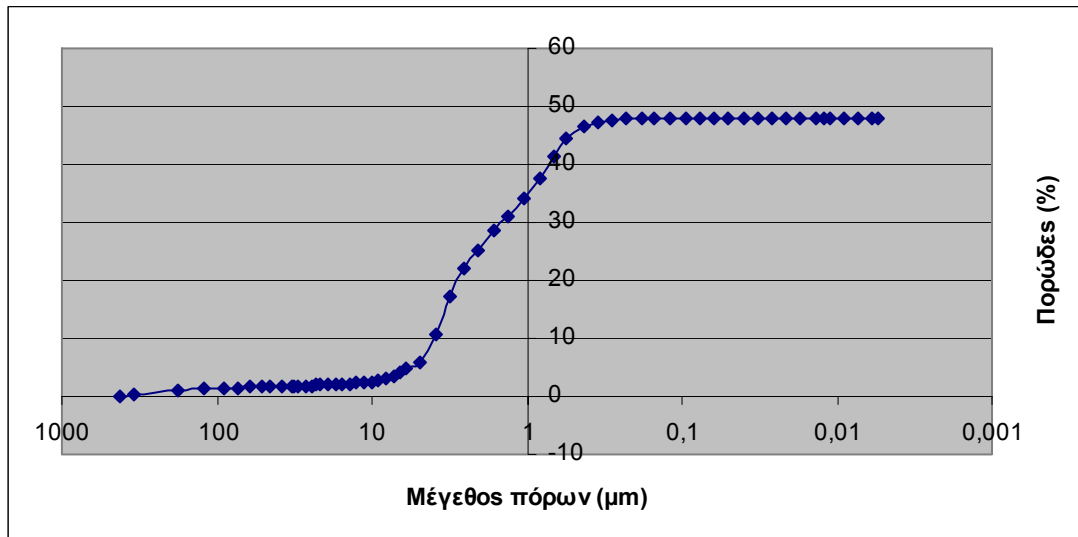
Γ) Αλούμινα spray-dried ψημένα 1200°C, και έψηση του δοκιμίου στους 1600°C



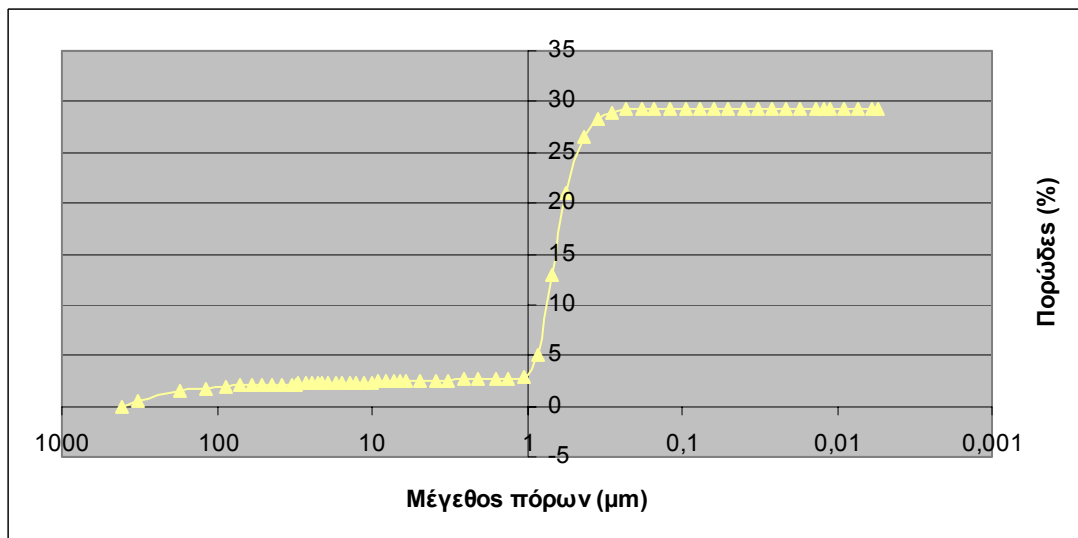
Δ) Αλούμινα spray-dried ψημένα, με οργανικό 0-100 και έψηση του δοκιμίου στους 1500°C



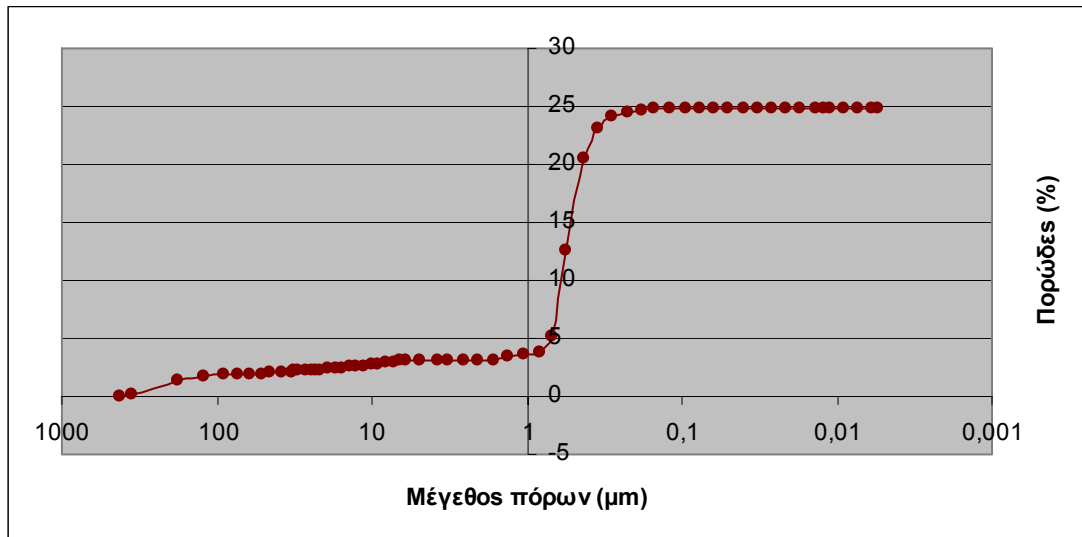
Ε) Αλούμινα spray-dried ψημένα, με οργανικό 0-100 και έψηση του δοκιμίου στους 1550°C



ΣΤ) Αλούμινα spray-dried ψημένα, με οργανικό 0-100 και έψηση του δοκιμίου στους 1600°C



Z) Αλούμινα spray-dried ψημένα, με οργανικό 0-100 και έψηση του δοκιμίου στους 1600°C



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΤΕΛΙΚΩΝ ΦΟΡΤΙΣΕΩΝ

Πίνακας 1: Αλούμινα 11525			
Δοκίμιο	Φόρτιση αρχικού δοκιμίου (%)	Φορτίσεις τελικών δοκιμίων (%)	Τυπική απόκλιση
1	7,025275	7,560409	0,378397
2	7,025275	7,78951	0,540396
3	7,025275	7,906214	0,622918
4	7,025275	7,260552	0,166366
5	7,025275	8,105829	0,764067
6	7,025275	8,105829	0,764067
7	7,025275	7,560409	0,378397
8	7,025275	7,65103	0,442476
9	7,025275	7,750766	0,513
10	7,025275	7,057891	0,023063
11	7,025275	8,00282	0,691229
12	7,025275	8,105829	0,764067
13	7,025275	7,560409	0,378397

Πίνακας 2: Αλούμινα tabular			
Δοκίμιο	Φόρτιση αρχικού δοκιμίου (%)	Φορτίσεις τελικών δοκιμίων (%)	Τυπική απόκλιση
1	7,509011	7,053265323	0,322261
2	7,509011	7,886104186	0,266645
3	7,509011	7,546742723	0,02668
4	7,509011	7,374924393	0,094813
5	7,509011	8,067904145	0,395197
6	7,509011	6,873484405	0,449385
7	7,509011	7,693653501	0,130562
8	7,509011	7,370184255	0,098165
9	7,509011	7,197787955	0,220068
10	7,509011	7,939297809	0,304259
11	7,509011	7,053265323	0,322261
12	7,509011	7,886104186	0,266645
13	7,509011	7,546742723	0,02668

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΡΟΗΣ- ΧΡΟΝΟΥ

1. Αλούμινα spray-dried

Πίνακας 1: Πίεση 0,5bar		
Flux(LMH)	Χρόνος (min)	Τυπική απόκλιση (LPH)
14,23771285	4	0
13,52582721	8	0,50338
12,7044207	13	0,30977
12,90885965	15	0
8,656529415	25	0
5,821642589	45	0,17898

Πίνακας 2: Πίεση 1bar		
Flux(LMH)	Χρόνος (min)	Τυπική απόκλιση (LPH)
25,05837462	5	1,61081
19,5260062	7	3,45174
13,14250417	13	1,23909
14,42754903	15	0,53694
8,352791541	30	0,80541
5,695085142	50	0,80541
4,271313856	80	0,50338

Πίνακας 3: Πίεση 1,5bar		
Flux(LMH)	Χρόνος (min)	Τυπική απόκλιση (LPH)
57,52035993	2	0,4027
29,61444274	5	1,61081
19,36328948	10	1,61081
13,66820434	15	1,07388
8,352791541	30	0,80541
6,378495359	50	0,32216
4,271313856	80	0,50338

2. Αλούμινα 11525

Πίνακας 1: Πίεση 0,5bar		
Flux(LMH)	Χρόνος (min)	Τυπική απόκλιση (LPH)
11,39017	5	2,684688882
7,593447	15	1,476578885
5,505249	30	0,469820554
4,271314	40	0,559310184
3,796723	45	0,671172221
2,847543	60	2,049451222

Πίνακας 2: Πίεση 1bar		
Flux(LMH)	Χρόνος (min)	Τυπική απόκλιση (LPH)
28,47543	2	1,61081
18,98362	6	3,355861103
14,23771	8	0,774429485
9,38014	17	2,495181432
5,532368	35	2,209115423
3,796723	60	1,610813329
28,47543	2	3,355861103

Πίνακας 3: Πίεση 1,5bar		
Flux(LMH)	Χρόνος (min)	Τυπική απόκλιση (LPH)
59,22889	1	1,610813329
20,50231	5	1,610813329
9,112136	15	1,073875553
5,695085	30	0,268468888
4,049838	45	0,178979259
4,745904	60	0,671172221
59,22889	1	1,610813329

3. Αλούμινα tabular

Πίνακας 1: Πίεση 0,5bar		
Flux(LMH)	Χρόνος (min)	Τυπική απόκλιση (LPH)
18,98361714	6	0
19,36328948	10	0,805407
18,98361714	15	0
7,688364941	40	0,604055
5,695085142	60	0,671172
18,98361714	6	0

4. Αλούμινα tabular 0-100 με μεμβράνη

Πίνακας 1: Πίεση 0,5bar		
Flux(LMH)	Χρόνος (min)	Τυπική απόκλιση (LPH)
45,56068	1	5,369377764
28,47543	4	4,027033323
17,08526	10	4,027033323
9,491809	30	3,132137029
7,593447	45	2,013516662
5,695085	60	0,035934561

