

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



**ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟ ΜΕ**  
**ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

**ΔΡΟΣΙΔΗΣ ΓΡΗΓΟΡΗΣ**  
**9750013**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Β. Γκέκας ( επιβλέπων )  
Δ. Μανιζαβίνος  
Ε. Γιδαράκος

Χανιά 2003

## Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή – Σκοπός και στόχοι της εργασίας
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ
  - 2.1 Φαινολικές ενώσεις – Απόβλητα ελαιουργείων
    - 2.1.1 Φαινολικές ενώσεις
    - 2.1.2 Απόβλητα ελαιουργείων και φαινόλες
  - 2.2 Αστικά λύματα – Προσομοίωση αστικών λυμάτων
    - 2.2.1 Αστικά λύματα
    - 2.2.2 Προσομοίωση αστικών λυμάτων με διάλυμα γάλακτος
  - 2.3 Βασικές αρχές τεχνολογίας μεμβρανών
  - 2.4 Υπερδιήθηση
    - 2.4.1 Κρίσιμη ιδιότητα
    - 2.4.2 Μηχανισμοί ( Φυσική της διεργασίας)
    - 2.4.3 Εξισώσεις – Διαστατική ανάλυση
    - 2.4.4 Μεταφορά διαμέσου της μεμβράνης
    - 2.4.5 Συγκράτηση
    - 2.4.6 Υπολογισμοί σε σύστημα μεμβρανών
  - 2.5 Είδη μεμβρανών υπερδιήθησης
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ
  - 3.1 Περιγραφή συσκευής υπερδιήθησης
  - 3.2 Περιγραφή πειράματος
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
  - 4.1 Αποτελέσματα διήθησης διαλύματος γαλλικού οξέος
  - 4.2 Αποτελέσματα διήθησης διαλύματος σκόνης γάλακτος
    - 4.2.1 Κατακράτηση πρωτεϊνών
    - 4.2.2 Κατακράτηση σακχάρων και συνολικών οργανικών
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## 1. Εισαγωγή - Σκοπός και στόχοι εργασίας

Η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της ανθρωπότητας. Είναι αναλογικά υπερβολικό το γεγονός πως ενώ ο άνθρωπος είναι παρόν στον πλανήτη για χιλιάδες χρόνια, μόλις τα τελευταία εκατό άρχισε να ρυπαίνει το περιβάλλον και μόλις τα τελευταία εξήντα το έχει συνειδητοποιήσει. Το σημαντικότερο ρόλο σ' αυτή την ανακήρυξη του ανθρώπου ως ρυπαντή τον έχει παίξει η τεχνολογική πρόοδος ενώ η σημαντικότερη μεταβατική περίοδος θεωρείται η βιομηχανική επανάσταση. Σημαντικός παράγοντας βέβαια είναι και η τεράστια αύξηση του πληθυσμού καθώς και η συγκέντρωση αυτού του πληθυσμού σε μικρές χωρικές εκτάσεις. Φυσικά και αυτό σχετίζεται με την τεχνολογική πρόοδο και την αύξηση του μέσου όρου ζωής. Αποτέλεσμα όμως αυτού είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος από τον άνθρωπο μέσω διαδικασιών που αν και πάντοτε υπήρχαν, ποτέ δεν αποτελούσαν πρόβλημα. Και η κουβέντα αναφέρεται στην τροφή του ανθρώπου.

Το μεγαλύτερο μέρος των αστικών λυμάτων αποτελείται από ουσίες που απορρίπτει ο ανθρώπινος οργανισμός από την τροφή που λαμβάνει. Ουδέποτε στην ιστορία αυτό δεν αποτέλεσε πρόβλημα εκτός από περιπτώσεις μεγάλης συγκέντρωσης πληθυσμών που και πάλι είχε τοπικές συνέπειες. Στη σημερινή εποχή που πλέον ο πληθυσμός έχει γίνει πολύ μεγάλος και μάλιστα συγκεντρώνεται σε μεγαλουπόλεις, η ποσότητα των λυμάτων δεν επιτρέπει τη διάθεσή τους απευθείας στο περιβάλλον. Οι μηχανισμοί της φύσης δεν επαρκούν για την αφομοίωση των ουσιών οι οποίες αλλάζουν σημαντικά τις ισορροπίες των οικοσυστημάτων και του περιβάλλοντος.

Ένα πολύ πιο συγκεκριμένο παράδειγμα ρύπανσης που σχετίζεται με την ανθρώπινη διατροφή είναι το ελαιόλαδο. Το λάδι της ελιάς παράγεται από τα αρχαία χρόνια και αποτελεί βασική πηγή τροφής για τον άνθρωπο. Σήμερα η παραγωγή και η κατανάλωσή του γίνεται σε πολύ μεγάλη κλίμακα μέσω βιομηχανικών διαδικασιών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την διάθεση μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων από ελαιουργεία στη φύση. Τα απόβλητα αυτά των ελαιουργείων γνωστά και ως κατσίγαρος είναι τα υπολείμματα από την

παρασκευή του λαδιού. Περιέχουν τοξικές ουσίες και δεν είναι εύκολα βιοδιασπόμενες. Η διάθεση και η επεξεργασία τους είναι ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα για τις ελαιοπαραγωγικές περιοχές όπως η Ελλάδα και γενικότερα η Μεσόγειος.

Το πρόβλημα διάθεσης και επεξεργασίας του κασίγαρου είναι έντονο στην Κρήτη. Μέχρι πριν από μερικά χρόνια η διάθεση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων γινόταν σε ποτάμια ή και γενικότερα σε πρόχειρους χώρους απόθεσης (τεχνητοί λάκκοι κλπ). Στην πρώτη περίπτωση αποτέλεσμα ήταν η μόλυνση των ποταμών που οδηγούσε σε νέκρωση τα τοπικά οικοσυστήματα λόγω της τοξικότητας του κασίγαρου που οφείλεται στις φαινόλες. Επίσης τα αισθητικά προβλήματα της άσχημης οσμής καθώς και του χρωματισμού του νερού που καταλήγει στη θάλασσα, δεν είναι αμελητέα σε μια περιοχή με έντονη τουριστική ανάπτυξη. Στην περίπτωση της διάθεσης δίπλα στα ελαιουργία, εκτός από το πρόβλημα της οσμής, υπάρχει ο κίνδυνος της μόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα.

Η τοξικότητα του κασίγαρου οφείλεται κυρίως στις φαινόλες που περιέχει. Επομένως το πρόβλημα της διάθεσης μπορεί να αντιμετωπιστεί με μια επεξεργασία του κασίγαρου πριν από τη διάθεσή του στη φύση. Η ακριβής συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στον κασίγαρο δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ασφαλή μέθοδο και διαφέρει από δείγμα σε δείγμα ανάλογα με την επεξεργασία παρασκευής του λαδιού, από το βαθμό ωρίμανσης του καρπού καθώς και από το χρόνο και τις συνθήκες αποθήκευσής του.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε αν και κατά πόσο η τεχνολογία των μεμβρανών και πιο συγκεκριμένα η διεργασία της υπερδιήθησης μπορεί να δώσει λύση στο πρόβλημα της επεξεργασίας τόσο των αστικών λυμάτων, όσο και των αποβλήτων των ελαιουργείων.

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία γίνεται αρχικά λόγος για τις φαινολικές ενώσεις και την παρουσίας τους στον κατσίγαρο. Άλλωστε αυτές είναι κατά κύριο λόγο το σημαντικότερο ρυπαντικό φορτίο λόγο της τοξικότητας και της δύσκολης βιοαποικοδόμησής τους. Στη συνέχεια γίνεται μια παρουσίαση της σύστασης των αστικών αποβλήτων όσον αφορά κυρίως το οργανικό τους φορτίο και οι ομοιότητες με τη σύσταση του αγελαδινού γάλακτος. Οι ομοιότητες αυτές καθιστούν δυνατή μια προσομοίωση των αστικών λυμάτων με διαλύματα γάλακτος και την έρευνα με αυτόν τον τρόπο πάνω στις μεθόδους επεξεργασίας των.

Επίσης γίνεται αναφορά στις βασικές αρχές των διεργασιών με μεμβράνες και μια εκτενέστερη αναφορά στην υπερδιήθηση, η οποία και χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων. Παρουσιάζονται οι μηχανισμοί και τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην υπερδιήθηση καθώς και οι διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία όπως η πίεση, η θερμοκρασία η πόλωση της συγκέντρωσης κλπ. Επίσης δίδονται τα θεωρητικά μοντέλα που ερμηνεύουν τη διεργασία της υπερδιήθησης και οι διάφορες εφαρμογές της. Τέλος αναφέρονται οι διάφοροι τύποι μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στην υπερδιήθηση και μελετώνται περισσότερο οι πολυμερείς μεμβράνες πολυαιθεροσουλφώνης (Polyethersulfone) και αναγεννημένης κυτταρίνης (Regenerated Cellulose) οι οποίες χρησιμοποιούνται στο πείραμα.

Αφού γίνει μια αναφορά στη συσκευή της υπερδιήθησης, το Stirred Cell, και στη διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Η προσομοίωση του κατσίγαρου έγινε με υδατικό διάλυμα γαλλικού οξέος συγκέντρωσης 2500ppm. Η συγκέντρωση αυτή είναι μια μέση ενδεικτική καθώς δεν υπάρχει ασφαλής τρόπος για την εύρεση της ακριβούς συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων στον κατσίγαρο η οποία ποικίλλει και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω. Όσον αφορά τα αστικά λύματα η προσομοίωση έγινε με διάλυμα σκόνης γάλακτος με συγκέντρωση 0,5 gr/lit. Μετρήθηκε τόσο η κατακράτηση πρωτεϊνών από τις

μεμβράνες, όσο και το COD πριν και μετά τη διήθηση για την μελέτη κατακράτησης του συνολικού οργανικού φορτίου του γάλακτος.

Γίνεται εκτενής ανάλυση των αποτελεσμάτων και συγκρίνεται η αποδοτικότητα των τριών μεμβρανών ( PES-4, PES-10, Regenerated Cellulose). Εξετάζεται η συμπεριφορά της κάθε μεμβράνης όσον αφορά τη ροή που επιτρέπει, την κατακράτηση φαινολών και οργανικών του γάλακτος, τα φαινόμενα fouling. Επίσης πώς μεταβάλλονται οι ιδιότητες αυτές σε σχέση με τις μεταβαλλόμενες συνθήκες πίεσης και γενικότερα οι σχέσεις μεταξύ των παραπάνω μεγεθών μεταξύ τους. Έγινε προσπάθεια να ερμηνευτεί η συμπεριφορά της κάθε μεμβράνης με βάση τη θεωρία της υπερδιήθησης όσον αφορά το cut-off και των άλλων περιοριστικών παραγόντων. Συγκεκριμένα στη διήθηση διαλύματος σκόνης γάλακτος υπολογίστηκαν τα ισοζύγια οργανικής ύλης, πρωτεϊνών και σακχάρων για την εύρεση της κατακράτησης και των σακχάρων από τη διαφορά των δύο πρώτων.

Η εργασία κλείνει με μια συμπερασματική σύγκριση της αποδοτικότητας των μεμβρανών. Επίσης έναν απολογισμό όσον αφορά συνολικά τη μέθοδο της υπερδιήθησης για την επεξεργασία αστικών λυμάτων και κασσίγαρου καθώς και τις προοπτικές της.

## 2.1 Φαινολικές ενώσεις – Απόβλητα ελαιουργείων

### 2.1.1 Φαινολικές Ενώσεις

Οι φαινόλες που συναντώνται στα φυτά είναι αρωματικοί, δευτερεύοντες μεταβολίτες, που περιέχουν ουσίες ενσωματωμένες μέσα στον αρωματικό δακτύλιο και φέρουν μία ή και περισσότερες υδροξυλομάδες. Οι φαινολικές ενώσεις που συναντώνται στο λάδι και τα απόνερα των ελαιουργείων χαρακτηρίζονται ως πολυφαινόλες, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι είναι όλες οι φαινόλες αρωματικοί υδρογονάνθρακες με πολλές υδροξυλομάδες. Ένας αριθμός ουσιών, ονομαστικά, κιναμικό οξύ, ελενολικό οξύ, σικιμικό οξύ και κουινικό οξύ φέρονται σαν φαινολικά οξέα, παρόλο που τους βρίσκεται ένας αρωματικός δακτύλιος ή μια υδροξυλομάδα.

Οι φαινολικές ομάδες ταξινομούνται σε 15 κατηγορίες με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που περιέχουν και τη βασική δομή των φαινολικών ενώσεων. Για το λάδι και τα απόνερα μόνο το βενζοϊκό, το κιναμικό οξύ, τα φλαβανοϊδή και τα ιριδοϊδή είναι μεγαλύτερης σημασίας. Οι αντιδράσεις των φαινολικών ουσιών είναι ποικίλες, π.χ. μπορεί να ενωθεί με την υδροξυλομάδα ένα σάκχαρο και να σχηματιστεί ένας ο-γλυκοζίτης.

Οι φαινόλες έχουν αντιοξειδωτική δράση. Στο λάδι την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα έχουν με μειούμενη σειρά οι υδροξυτυροσόλη, καφεϊκό οξύ > butylated hydroxytoluene (BHT) > πρωτοκατεχικικό οξύ, συρινγικό οξύ. Η τυροσόλη, το o-coumaric acid, p-coumaric acid, p-hydroxyphenylacetic acid, p-hydroxybenzoic acid και vanillic acid έχουν πολύ μικρή ή καθόλου αντιοξειδωτική δράση και η συνεισφορά τους στη χημική σταθερότητα του λαδιού είναι αμελητέα.

Η τοξικότητα των απόνερων των ελαιουργείων οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη φαινολικών και πολυφαινολικών ενώσεων. Το μοριακό βάρος των πολυφαινολών ποικίλει από τις απλές φαινόλες μέχρι τα πολυμερή που το μοριακό τους βάρος ξεπερνά τα 60kDa.

Με άμεσο στόχο να προσδιοριστεί η βιοαποικοδόμηση των πολυφαινολών με την τεχνική της υπερδιήθησης, αυτές χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες με βάση το μοριακό τους βάρος. Οπότε διακρίνονται οι μικρού

μοριακού βάρους φαινόλες ( $F1 < 8\text{kDa}$ ) , οι μέσου μοριακού βάρους φαινόλες ( $8\text{kDa} < F2 < 60\text{kDa}$ ) και οι υψηλού μοριακού βάρους ( $F3 > 60\text{kDa}$ ). Στην πρώτη κατηγορία κατατάσσονται φαινόλες όπως οι ο-διφαινόλη και μονομερή φλαβοϊδή (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, πρωτοκατεχικό οξύ, συρινγικό οξύ, γαλλικό οξύ, p-κουμαρικό, καφεϊκό, φερουλικό βανιλλικό οξύ και βανιλίνη). Στη δεύτερη κατηγορία είναι οι τανίνες (ενυδατωμένες) και στην τρίτη κατηγορία τανίνες ακι ανθοκυανίνες. Οι φαινόλες της πρώτης κατηγορίας βιοαποικοδομούνται εύκολα με αερόβια βακτήρια, εν αντιθέσει με τις πολυφαινόλες υψηλού μοριακού βάρους που απαιτούν μεγάλες περιόδους επεξεργασίας.

### **2.1.2 Απόβλητα ελαιουργείων**

Το παρθένο ελαιόλαδο περιέχει φαινόλες που επηρεάζουν τη σταθερότητά του. Τα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου χαρακτηρίζονται τυπικά ως «πολυφαινόλες» και αποτελούν μέρος του πολικού κλάσματος που εξάγεται από το λάδι με χρήση μεθανόλης. Ο όρος «πολυφαινόλες» είναι συμβατικός καθώς μόνο ένα μέρος αυτών είναι πολυυδροξυπαράγωγα. Το κλάσμα αυτό είναι ένα πολύπλοκο μείγμα του οποίου η χημική σύνθεση δεν έχει διασαφηνιστεί πλήρως.

Μέχρι σήμερα καμία πρότυπη μέθοδος δεν έχει προταθεί για τον προσδιορισμό των φυσικών φαινολών του ελαιολάδου, και οι τιμές που βρίσκονται στη βιβλιογραφία από διάφορους ερευνητές δεν μπορούν να συγκριθούν όσον αφορά το περιεχόμενο των σε ολικές πολυφαινόλες και ποσοστά ξεχωριστών- μεμονωμένων συστατικών. Παρόλα αυτά, υπάρχουν μέθοδοι προσδιορισμού χρωματομετρικά για τις ολικές φαινόλες και με HPLC για φαινόλες.

Για παράδειγμα η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη συνήθως αναφέρονται ως τα κυριότερα συστατικά. Ωστόσο, ακόμα τα αποτελέσματα των ερευνών όσον αφορά την υδροξυτυροσόλη ποικίλουν και δεν είναι ξεκάθαρο αν αυτή αποτελεί το δεύτερο κύριο συστατικό μετά την τυροσόλη.

Φαινολικά συστατικά που συχνά εμφανίζονται σε πίνακες με τις πολυφαινόλες του ελαιολάδου είναι τα oleuropein, caffeic acid, vanillic acid,



syringic acid, p-coumaric acid, o-coumaric acid, photocatechuic acid, sinapic acid, p-hydroxybenzoic acid, p-hydroxyphenylacetic acid, homovanillic acid. Συχνά περιλαμβάνονται και τα cinnamic acid, eugenolic acid, shikimic acid, quinic acid, αν και στερούνται φαινολικών ομάδων ή ακόμα και αρωματικών δακτυλίων. Οι χημικοί τύποι μερικών σημαντικών φαινολών, δίνονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος.

Οι φαινόλες που συνδέονται με τη γεύση και το άρωμα του ελαιολάδου είναι οι guaiacol ( ψημένη γεύση ) , vanillin ( γεύση βανίλιας ) και οι αρωματικές phenyl ethanol, guaiacol, 4-vinylphenol και vanillin. Το ραφινάρισμένο ελαιόλαδο δεν περιέχει φαινόλες αφού, ως πολικά συστατικά, απομακρύνονται με το νερό της διεργασίας.

Στον κατσίγαρο καταλήγουν φαινολικές ενώσεις περιεκτικότητα 0,3-1,5% w / v ) οι οποίες είναι : φλαβονοειδή (apigenin, luteolin), φαινολικά οξέα ( caffeic, cinnamic, p-coumaric, protocatechuic, pyrocatechuic), hydroxyl-tyrosol, tyrosol και oleuropein ( ελαιοευρωπαΐνη ).

Τα φαινολικά συστατικά που περιέχονται στο ελαιόλαδο και τον κατσίγαρο είναι διαφορετικά από αυτά στον ελαιόκαρπο. Στις ελιές συναντούνται κυρίως γλυκοζίτες όπως oleuropein, verbascoside, luteolin, rutin. Πιστεύεται ότι τα κύρια συστατικά των ώριμων ελιών είναι hydroxytyrosol, tyrosol, vanillic acid, caffeic acid, p-coumaric acid, verbascoside, oleuropein.

Ο βασικός γλυκοζίτης του ελαιολάδου είναι η ελαιοευρωπαΐνη η οποία ευθύνεται και για την πικρή γεύση των πρώιμων ελιών. Η περιεκτικότητά της ελαττώνεται καθώς ο καρπός ωριμάζει. Η περιεκτικότητα σε ελαιοευρωπαΐνη αγγίζει το 14% (σε ξηρή βάση) στους πρώιμους καρπούς και για πολλές ποικιλίες παραμένει υψηλή ακόμα και την περίοδο της συγκομιδής. Οι ποικιλίες με μικρούς καρπούς χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση σε ελαιοευρωπαΐνη και χαμηλή σε verbascoside, ενώ το αντίστροφο συμβαίνει για αυτές με μεγάλο καρπό. Συχνά στη σάρκα των ώριμων καρπών βρίσκεται και demethyloleuropein, προϊόν των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ωρίμανση του καρπού. Δυο ακόμα σημαντικοί γλυκοζίτες είναι τα verbascoside και lingstroside.

Πέρα από την ποικιλία και την ωριμότητα των καρπών , η συγκέντρωση του ελαιολάδου σε πολυφαινόλες επηρεάζεται από τον τρόπο και τον χρόνο

αποθήκευσης του καρπού έως ότου επεξεργαστεί. Έτσι, η αποθήκευση σε σακιά που είναι κατασκευασμένα από φυτική ίνα δεν ενδείκνυται διότι η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες μειώνεται με το χρόνο αποθήκευσης, ξεκινώντας από 500-800ppm και καταλήγοντας σε μηδενισμό τους μετά από τρεις μόνο εβδομάδες.

Κατά την ωρίμανση του καρπού ή την επεξεργασία του, λαμβάνουν χώρα πολλές χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα να παράγονται ελεύθερες φαινόλες. Οι τελευταίες αν και είναι πολικά συστατικά παραμένουν σε ένα μικρό αριθμό στο ελαιόλαδο. Η συγκέντρωση ολικών φαινολών (αλκοόλες, φαινολικά οξέα) βρίσκεται μεταξύ 50 και 200 ppm αν και έχει βρεθεί ελαιόλαδο με 1000 ppm ολικών φαινολών.

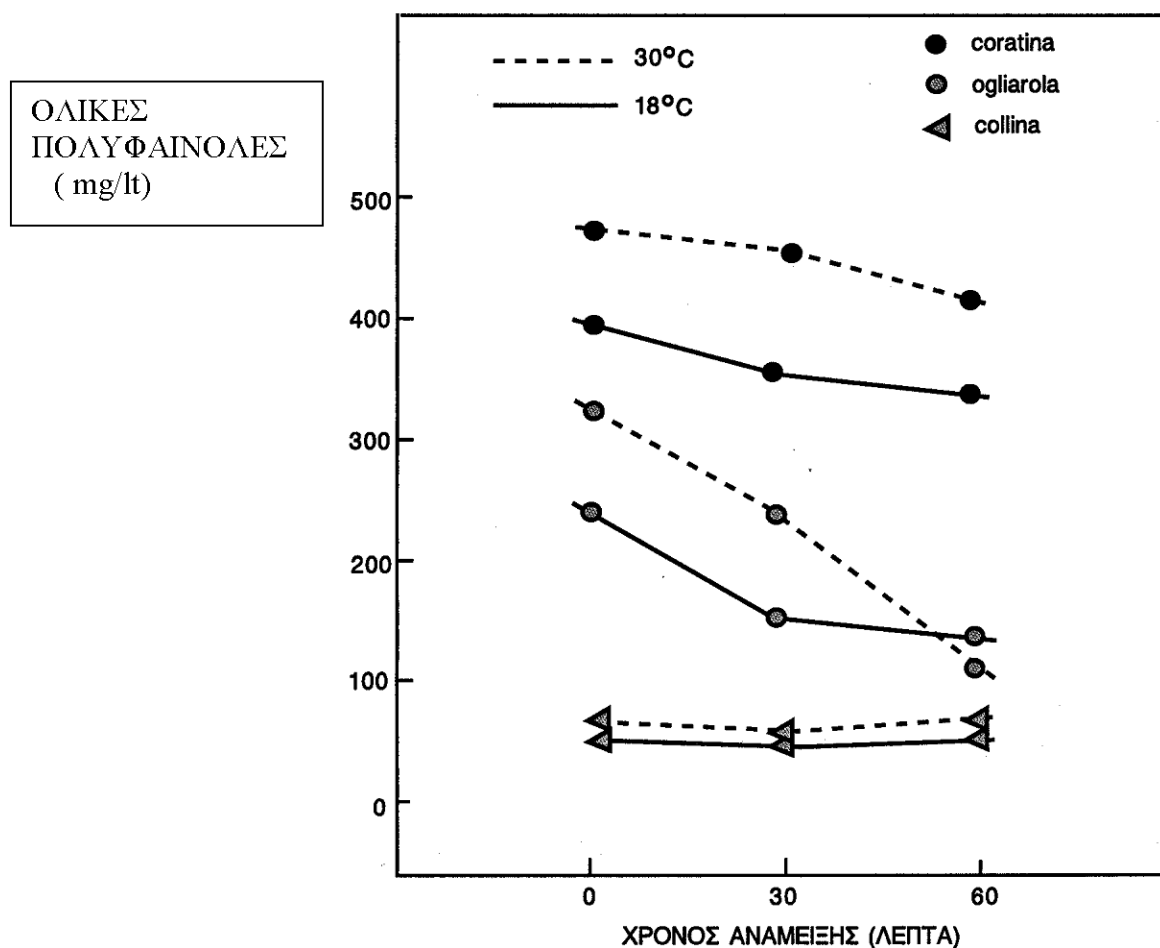
Ο τύπος του ελαιουργείου (κλασσικό, φυγοκεντρικό, με διήθηση) είναι κρίσιμος όσον αφορά την περιεκτικότητα του λαδιού σε φαινόλες και ο-διφαινόλες. Συνήθως το ελαιόλαδο που εξάγεται από φυγοκεντρικό σύστημα τριών φάσεων περιέχει λιγότερες πολυφαινόλες από ότι αυτό που εξάγεται με άλλα συστήματα. Σε κάποια παραδείγματα από τη βιβλιογραφία οι τιμές συγκέντρωσης πολυφαινολών μέγιστη, ελάχιστη και μέση ήταν ως εξής στους τρεις διαφορετικούς τύπους ελαιουργείων ( A: κλασσικό, B: με διήθηση και C: φυγοκεντρικό) αντιστοίχως.

<b><u>Πολυφαινόλες (σαν γαλλικό οξύ σε ppm)</u></b>			
A	197	111	158
B	185	103	157
C	158	87	121

<b><u>Πολυφαινόλες (σαν καφεϊκό οξύ σε ppm)</u></b>			
A	154	66	100
B	140	62	99
C	92	32	61

**Πηγή :** “Θερμοδυναμική και Περιβάλλον – Προσέγγιση Καραθεοδωρή – Φιλοσοφικές Προεκτάσεις” – Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπύρος Χρ. Γκέκας (2003)

Είναι προφανές ότι η διασπορά των αποτελεσμάτων οφείλεται στο πλήθος των παραμέτρων που εμπλέκονται στην επεξεργασία. Ακόμα και για τον ίδιο τύπο ελαιουργείου μικρές διαφορές στο μηχανολογικό εξοπλισμό του σπαστήρα, η θερμοκρασία, η διάρκεια έκπλυσης και η ποσότητα του νερού που προστίθεται μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στην περιεκτικότητα του ελαίου σε ολικές πολυφαινόλες.



**Πηγή :** “Θερμοδυναμική και Περιβάλλον – Προσέγγιση Καραθεοδωρή – Φιλοσοφικές Προεκτάσεις” – Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπύρος Χρ. Γκέκας (2003)

Ένα παράδειγμα, όσον αφορά στη διάρκεια της επεξεργασίας και στην επίδραση στη συγκέντρωση των πολυφαινόλων στο ελαιόλαδο, είναι αυτό της μάλαξης. Πράγματι η συγκέντρωση του ελαιολάδου σε πολυφαινόλες ελαττώνεται όταν η μάλαξη της πάστας (μετά την πλύση και την άλεση του καρπού) διαρκεί άνω των 30 λεπτών, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα.

Ολοφάνερη είναι η επίδραση των μικρών διαφορών στην επεξεργασία του καρπού σε ελαιουργεία του ίδιου τύπου, στα φυγοκεντρικά ελαιουργεία. Τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία είναι συνήθως τριών φάσεων αν και τελευταία λειτουργούν νέα decanter (οικολογικά) δύο φάσεων. Τα decanters αυτά έχουν τη δυνατότητα να ξεχωρίζουν το ελαιόλαδο από την ελαιοζύμη χωρίς να προστεθεί ζεστό νερό στη φάση της φυγοκέντρισης. Με αυτό τον τρόπο δεν παράγονται απόνερα, διότι τα φυσικά υγρά του ελαιόκαρπου παραμένουν στον ελαιοπυρήνα. Το ελαιόλαδο που παράγεται σε τέτοια ελαιουργεία παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε φαινόλες και κατά συνέπεια μεγάλη σταθερότητα

έναντι στην αυτοοξειδωση. Αντίθετα, στα ελαιουργεία τριών φάσεων, τα απόβλητα είναι σε μεγαλύτερες ποσότητες, έχουν μεγαλύτερες τιμές στα COD, BOD, στις πολυφαινόλες, στα ολικά στερεά και στην ελαιοπεριεκτικότητα.

Στον επόμενο πίνακα γίνεται σύγκριση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων των ελαιουργείων (που προέρχεται από ίδιο καρπό) που παράχθηκε σε φυγοκεντρικό ελαιουργείο δύο και τριών φάσεων.

	ΚΟΡΩΝΑΙΚΗ		ΚΑΛΑΜΩΝ	
	Δύο φάσεις	Τρεις φάσεις	Δύο φάσεις	Τρεις φάσεις
Φαινόλες(mg/l)	540,6	767,1	463,6	1079,3
Ελαιοπερ/τητα(%)	0,22	0,39	0,27	0,69
Ολικά στερεά (%)	2,29	4,17	2,42	5,77
Οργανική ουσία (%)	2,21	3,94	----	----
pH	5,27	4,9	5,23	4,88

**Πηγή :** “Θερμοδυναμική και Περιβάλλον – Προσέγγιση Καραθεοδωρή – Φιλοσοφικές Προεκτάσεις” – Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπύρος Χρ. Γκέκας (2003)

## 2.2 Αστικά λύματα – Προσομοίωση αστικών λυμάτων

### 2.2.1 Αστικά λύματα

Τα χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων δίνουν μια αντιπροσωπευτική εικόνα του γενικού χαρακτήρα τους. Τα συστατικά τους χωρίζονται σε :

- A) οργανικά
- B) ανόργανα
- Γ) αέρια

Από αυτά, τα οργανικά είναι αυτά που αφορούν την εργασία αυτή και κυρίως η πρωτεΐνες. Τα κυριότερα από τα οργανικά είναι :

1. Οι πρωτεΐνες που είναι βασικά συστατικά των ζώντων οργανισμών, πράγμα που σημαίνει ότι βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στα αστικά απόβλητα. Υπάρχουν όμως και στα βιομηχανικά απόβλητα, κυρίως στη βιομηχανία τροφίμων. Αποτελούνται κυρίως από C, H, O, N αλλά και S, P και Fe.
2. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχουν C, H και O. Μερικοί απ' αυτούς διασπώνται εύκολα από μικροοργανισμούς (ζάχαρες) ενώ άλλοι δυσκολότερα (άμυλο).
3. Τα λιπίδια που περιέχονται στα αστικά απόβλητα καθώς αποτελούν συστατικά της ανθρώπινης τροφής αλλά και στα νερά επιφανειακής απορροής από την έκπλυση των δρόμων (λάδια, πετρέλαια κλπ). Είναι ενώσεις που αποτελούνται κυρίως από υδρογονάνθρακες και δε διαλύονται στη μάζα των αποβλήτων. Τα πιο σημαντικά λιπίδια είναι τα λάδια (υγρά λιπίδια) και τα λίπη (στερεά λίπη).

Η τυπική σύσταση των αστικών αποβλήτων είναι : 40%-60% πρωτεΐνες, 25%-50% υδρογονάνθρακες και 10% λιπίδια.

4. Επιφανειακές ενεργές ουσίες που περιέχονται τόσο στα αστικά όσο και στα βιομηχανικά απόβλητα σαν συστατικά των απορρυπαντικών, σαπουνιών κλπ. Είναι μακρομοριακές ενώσεις διαλυτές στη μάζα των

αποβλήτων και δρουν στη διαχωριστική επιφάνεια υγρού-αέρα δημιουργώντας αφρούς. Ορισμένες δε διασπώνται από μικροοργανισμούς, ενώ άλλες είναι παράλληλα και τοξικές.

5. Φαινόλες ( $C_6H_5OH$ ). Περιέχονται σε βιομηχανικά απόβλητα και δε διασπώνται από μικροοργανισμούς σε μεγάλες συγκεντρώσεις ( $>500mg/l$ ).

6. Εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα τα οποία είναι τοξικές ενώσεις επικίνδυνες για όλες τις μορφές ζωής και καταλήγουν στο αποχετευτικό σύστημα μέσα από την απορροή γεωργικών περιοχών.

Από άποψη ρύπανσης του περιβάλλοντος, όταν οι οργανικές ουσίες διοχετευθούν σε ένα υδάτινο φορέα, οι μικροοργανισμοί που περιέχονται στα απόβλητα ή στο φορέα τις χρησιμοποιούν σαν τροφές, καταναλώνοντας παράλληλα το διαλυμένο οξυγόνο του φορέα. Όταν ο ρυθμός κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου ξεπεράσει την ικανότητα επανοξυγόνωσης του φορέα και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου πέσει κάτω από μια ορισμένη τιμή, ανατρέπεται η ισορροπία του οικοσυστήματος του φορέα (θάνατος ψαριών, δημιουργία σηπτικών συνθηκών). Πέρα από τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου, που είναι η κύρια επίπτωση της διοχέτευσης οργανικών ουσιών στο περιβάλλον, άλλα προβλήματα είναι η δημιουργία επιφανειακού αντιαισθητικού στρώματος από τα λιπίδια, ενδεικτικού της ρύπανσης (που παράλληλα δυσκολεύει τη μεταφορά οξυγόνου και ηλιακού φωτός στο φορέα), η δημιουργία αφρών (και κατά συνέπεια ανάλογων συνθηκών όπως πριν) από τις επιφανειακές ενεργές ουσίες και ο άμεσος θάνατος οργανισμών από τις τοξικές ουσίες.

Στις διαδικασίες επεξεργασίας, επειδή η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών γίνεται κυρίως από μικροοργανισμούς με κάποια βιολογική διαδικασία, προβλήματα μπορεί να προέλθουν από την παρουσία οργανικών ουσιών που διασπώνται δύσκολα ή και καθόλου, από την παρουσία τοξικών ουσιών θανατηφόρων για τους μικροοργανισμούς και από την παρουσία λιπιδίων, που εμποδίζουν τη μεταφορά οξυγόνου στους μικροοργανισμούς. Ιδιαίτερα τα λιπίδια παρά το γεγονός ότι επιπλέουν και μπορούν να διαλυθούν εύκολα, δημιουργούν πρόβλημα στη μεταφορά των αποβλήτων μέσα από αγωγούς καθώς και στη λειτουργία διαφόρων μονάδων επεξεργασίας (κάλυψη

βιολογικών φίλτρων, δημιουργία επιφανειακού στρώματος σε δεξαμενές που μειώνει τον ωφέλιμο όγκο τους ή τη λειτουργικότητά τους κ.α.).

Η μέτρηση των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου είναι πρακτικά αδύνατη λόγω της πολύπλοκης σύστασής του. Έτσι σαν μέτρο των οργανικών συστατικών, αλλά και γενικότερα του ρυπαντικού φορτίου ενός αποβλήτου, χρησιμοποιείται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για να οξειδώσει πλήρως τα οργανικά συστατικά του. Η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου εκφράζεται με τις παρακάτω παραμέτρους :

1. **BOD (Biochemical Oxygen Demand)– Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο** – Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση των οργανικών ενός αποβλήτου από μικροοργανισμούς σε αερόβιες συνθήκες.
2. **COD (Chemical Oxygen Demand)- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο** - Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  από ισχυρό οξειδωτικό μέσο (διχρωμικό κάλιο) και σε όξινες συνθήκες.
3. **TOD (Total Oxygen Demand)- Συνολικά απαιτούμενο οξυγόνο** – Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την χημική οξείδωση των οργανικών (και ορισμένων ανόργανων) ουσιών σε τελικά σταθερά προϊόντα σε θερμοκρασία  $900^\circ\text{C}$  και με παρουσία καταλύτη (Pt).
4. **ThOD (Theoretical Oxygen Demand)- Θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο** – Είναι το οξυγόνο που απαιτείται θεωρητικά για την οξείδωση κάποιας οργανικής ουσίας και υπολογίζεται από τον μοριακό τύπο της ουσίας αυτής.
5. **TOC (Total Organic Carbon) – Συνολικός οργανικός άνθρακας** – Εκτός από το οξυγόνο χρησιμοποιείται και ο άνθρακας σαν μέτρο των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου, επειδή είναι το κύριο συστατικό τους και η βασική πηγή απαίτησης οξυγόνου. Ο άνθρακας εκφράζεται με τις παραμέτρους TOC και ThOC (που είναι το αντίστοιχο του ThOD αλλά με βάση τον άνθρακα). Το TOC βασίζεται στη μέτρηση του  $\text{CO}_2$  που παράγεται κατά την πλήρη οξείδωση του άνθρακα των οργανικών ουσιών σε υψηλή θερμοκρασία και με παρουσία καταλύτη.

## 2.2.2 Προσομοίωση αστικών λυμάτων με διάλυμα γάλακτος

Οι ποσότητες των διαφόρων συστατικών του γάλακτος μπορεί να κυμαίνονται από γένος σε γένος καθώς και από ζώο σε ένα άλλο του ίδιου γένους. Γι αυτό το λόγο μονάχα κάποια όρια της διακύμανσης αυτής μπορούν να δοθούν. Αυτά φαίνονται στον πίνακα.

### Ποσοτική σύσταση του γάλακτος

Βασικό συστατικό	Όρια διακύμανσης	Μέση τιμή
Νερό	85,5-89,5	87,5
Ολικά στερεά	10,5-14,5	13,0
Λίπος	2,5-6,0	3,9
Πρωτεΐνες	2,9-5,0	3,4
Λακτόζη	3,6-5,5	4,8
Μέταλλα	0,6-0,9	0,8

**Πηγή :** “Dairy processing handbook” – Gösta Bylund ( Lund Universitet 1995)

Πέρα από το ολικά στερεά, για τη μελέτη της σύστασης του γάλακτος χρησιμοποιείται και το μέγεθος των «στερεών χωρίς τα λίπη» ( SNF, solids-non-fat) , το οποίο είναι τα ολικά στερεά αφαιρώντας τα λίπη. Ο μέσος όρος του ποσοστού περιεκτικότητας SNF κατά τον πίνακα είναι  $13,0-3,9=9,1\%$  . Το pH του γάλακτος συνήθως κυμαίνεται από 6,5 ως 6,7 , με την τιμή 6,6 να είναι η πιο συνηθισμένη. Η τιμή αυτή ανταποκρίνεται σε συνθήκες θερμοκρασίας της μέτρησης γύρω στους 25°C.

Είναι εμφανές πως η σύσταση του γάλακτος προσεγγίζει τη σύσταση των αστικών λυμάτων. Και ο λόγος είναι ότι τα συστατικά των αστικών λυμάτων εξαρτιόνται από την ανθρώπινη διατροφή και το γάλα περιέχει τα περισσότερα από τα οργανικά που λαμβάνει ο άνθρωπος. Επομένως είναι σαφές πως η επεξεργασία μιας ποσότητας γάλακτος μπορεί να προσομοιάσει αρκετά καλά την επεξεργασία αποβλήτων.



## Πρωτεΐνες

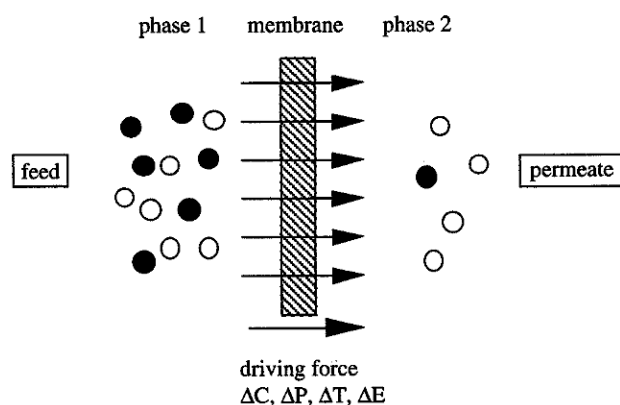
Οι πρωτεΐνες είναι ένα ιδιαίτερο συστατικό της ανθρώπινης διατροφής. Οι πρωτεΐνες που λαμβάνονται από τον άνθρωπο διασπώνται στο πεπτικό του σύστημα και το συκώτι του. Τα προϊόντα της διάσπασης αυτής καταλήγουν στους ιστούς του ανθρώπινου σώματος όπου και χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των πρωτεϊνών του σώματος. Ο μηχανισμός των περισσοτέρων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο οργανισμό του ανθρώπου ελέγχεται από κάποιες συγκεκριμένες ενεργές πρωτεΐνες, τα ένζυμα.

Οι πρωτεΐνες είναι τεράστια μόρια που συνθέτονται από μικρότερες μονάδες, τα αμινοξέα. Ένα μόριο πρωτεΐνης αποτελείται από μια ή περισσότερες αλυσίδες αμινοξέων όπου το αμινοξέα είναι διατεταγμένα ακολουθώντας κάποια συγκεκριμένη σειρά. Ένα μόριο πρωτεΐνης περιέχει γύρω στα 100 με 200 συνδυασμένα μόρια αμινοξέων, αλλά έχουν παρατηρηθεί πρωτεΐνες που ξεφεύγουν από αυτά τα όρια και προς τα πάνω αλλά και προς τα κάτω. Οι πρωτεΐνες περιέχουν C, O, N, S και μερικές φορές P. Έχει παρατηρηθεί πως πρωτεϊνικά συστατικά αποτελούν μεγάλο μέρος των υγρών αποβλήτων και κάποιες ουσίες των αποβλήτων ακόμα και αν δεν περιέχουν «καθαρή» πρωτεΐνη, καλύπτονται από ένα στρώμα πρωτεϊνών που τους προσδίδει τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των πρωτεϊνών. Αυτό το πρωτεϊνικό στρώμα είναι υπεύθυνο για την υδρόφιλη συμπεριφορά των αποβλήτων.

Οι πρωτεΐνες διασπώνται από μικροοργανισμούς δίνοντας προϊόντα με άσχημη οσμή. Για παράδειγμα σε επεξεργασία αποβλήτων οι πρωτεΐνες μπορούν να υδρολυθούν σε πολυπεπτίδια και στη συνέχεια σε αμινοξέα τα οποία μπορεί να επαναδιασπαστούν σε αμμωνία, υδρόθειο και απλά οργανικά συστατικά.

## 2.3 Βασικές Αρχές Τεχνολογίας Μεμβρανών

Κάθε διαδικασία διαχωρισμού με μεμβράνες χαρακτηρίζεται από τη χρήση μιας μεμβράνης για ένα συγκεκριμένο διαχωρισμό. Η μεμβράνη έχει την ικανότητα να επιτρέπει σε ένα συστατικό να περνά πιο εύκολα απ' ό,τι ένα άλλο λόγω των διαφορών στις φυσικές ή χημικές ιδιότητες ανάμεσα στη μεμβράνη και στα υπό διήθηση υλικά. Η μεταφορά διαμέσου μιας μεμβράνης γίνεται σαν αποτέλεσμα μιας δρώσας δύναμης που ασκείται στη φάση της τροφοδοσίας. Σε πολλές περιπτώσεις η περατότητα του δείγματος διαμέσου της μεμβράνης, είναι ανάλογη της δρώσας δύναμης π.χ. η σχέση ροής-πίεσης μπορεί να απεικονιστεί από μια γραμμική εξίσωση.



Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος δύο φάσεων χωριζόμενων από μια μεμβράνη **Πηγή :** “Basic Principles of Membrane Technology” – Marcel Mulder (1996)

Η αναλογία μεταξύ ροής ( $J$ ) και δρώσας δύναμης δίνεται από τον τύπο

$$J = -A \left( \frac{dX}{dx} \right)$$

Όπου το  $A$  ονομάζεται φαινομενολογικός συντελεστής και το  $\left( \frac{dX}{dx} \right)$  είναι η δρώσα δύναμη, εκφρασμένη σαν η κλίση του  $X$  (θερμοκρασία, συγκέντρωση, διαφορά πίεσης) προς ένα ισόβαθμο  $x$  κάθετο στο φράγμα μεταφοράς. Οι φαινομενολογικές εξισώσεις δεν περιορίζονται

μόνο στην περιγραφή μεταφοράς μάζας αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν ροή θερμότητας, ροή όγκου, ροή ταχύτητας και ηλεκτρική ροή. Οι φαινομενολογικές εξισώσεις συνοπτικά δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

### Φαινομενολογικές εξισώσεις

<b>Ροή μάζας</b>	$J_m = - D ( dc / dx ) \quad (Fick)$
<b>Ροή όγκου</b>	$J_v = - L_p ( dP / dx ) \quad (Darcy)$
<b>Ροή θερμότητας</b>	$J_h = - \lambda ( dT / dx ) \quad (Fourier)$
<b>Ροή ταχύτητας</b>	$J_n = - u ( dv / dx ) \quad (Newton)$
<b>Ροή ηλεκτρισμού</b>	$J_i = - 1/R ( dE / dx ) \quad (Ohm)$

**Πηγή :** “Basic Principles of Membrane Technology” – Marcel Mulder (1996)

Κατά τη χρήση τέτοιων εξισώσεων, η διεργασία της μεταφοράς θεωρείται μακροσκοπική και η μεμβράνη σαν μαύρο κουτί. Ο παράγοντας «δομή της μεμβράνης» μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μέσο όπου το διηθούμενο μόριο ή συστατικό συναντά αντίσταση ή όχι.

Οι δρώσες δυνάμεις μπορεί να οφείλονται σε διαφορά πίεσης, συγκέντρωση, ηλεκτρικό δυναμικό ή θερμοκρασία. Ο παρακάτω πίνακας δίνει μερικές διεργασίες μεμβρανών και την αντίστοιχη δρώσα δύναμη στην κάθε μια.

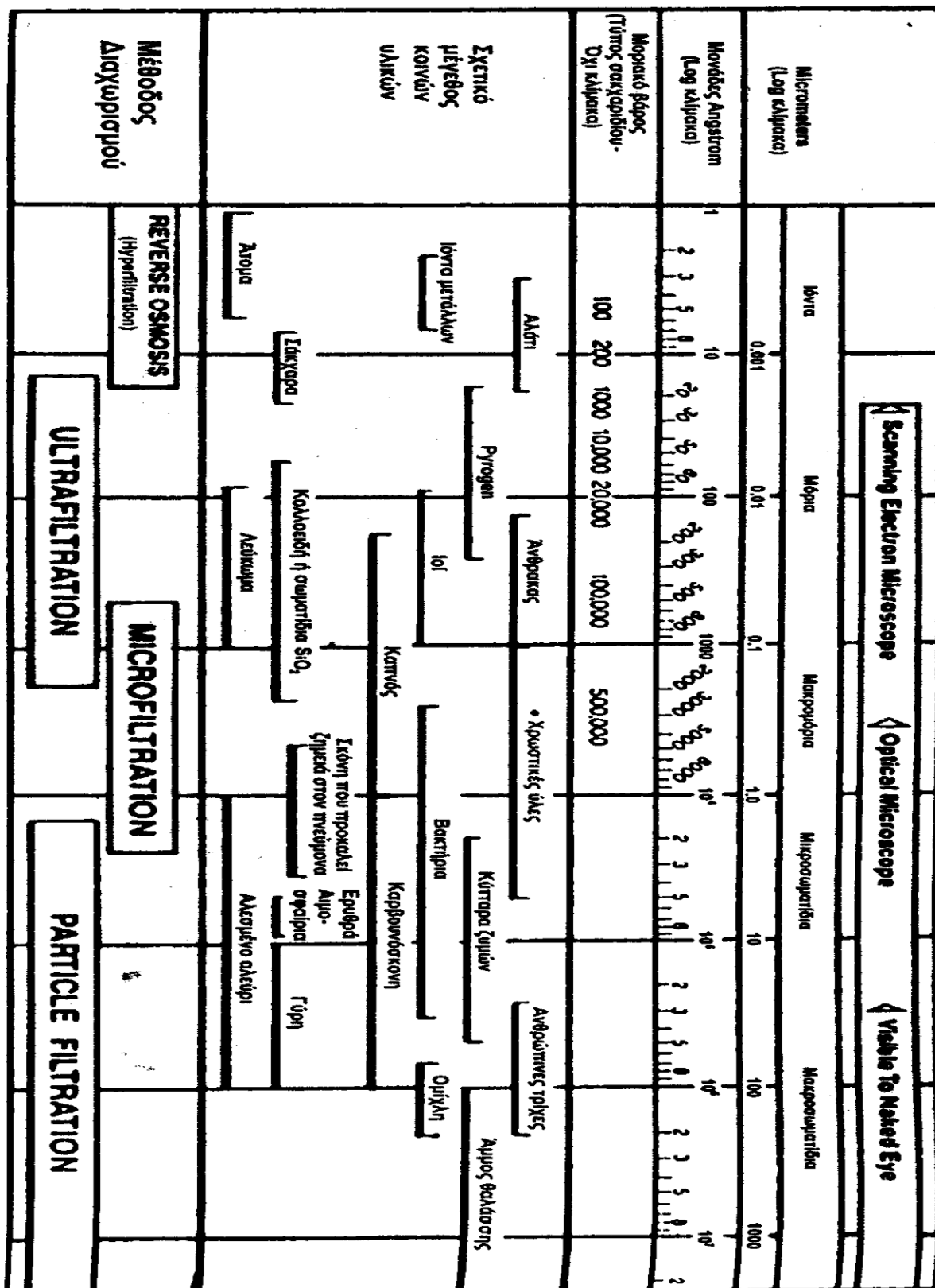
membrane process	phase 1	phase 2	driving force
microfiltration	L	L	$\Delta P$
ultrafiltration	L	L	$\Delta P$
nanofiltration	L	L	$\Delta P$
reverse osmosis	L	L	$\Delta P$
piezodialysis	L	L	$\Delta P$
gas separation	G	G	$\Delta p$
vapour permeation	G	G	$\Delta p$
pervaporation	L	G	$\Delta p$
electrodialysis	L	L	$\Delta E$
membrane electrolysis	L	L	$\Delta E$
dialysis	L	L	$\Delta c$
diffusion dialysis	L	L	$\Delta c$
membrane contactors	L	L	$\Delta c$
	G	L	$\Delta c/\Delta p$
	L	G	$\Delta c/\Delta p$
thermo-osmosis	L	L	$\Delta T/\Delta p$
membrane distillation	L	L	$\Delta T/\Delta p$

**Πηγή :** “Basic Principles of Membrane Technology” – Marcel Mulder (1996)

Για ένα καθαρό συστατικό που διηθείται μέσα από μια μεμβράνη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν γραμμικές εξισώσεις για την περιγραφή της μεταφοράς. Ωστόσο, όταν δύο ή περισσότερα συστατικά διηθούνται ταυτόχρονα, δεν μπορούν να γίνουν τέτοιου είδους συσχετίσεις καθώς μπορεί να εμφανιστούν φαινόμενα αλληλεπίδρασης στη ροή και στις δρώσες δυνάμεις. Αυτά τα φαινόμενα μπορούν να περιγραφούν από τη μη αντιστρεπτή θερμοδυναμική.

Εκτός από τη δρώσα δύναμη, η ίδια η μεμβράνη είναι καθοριστικός παράγοντας που καθορίζει την επιλεκτικότητα και τη ροή. Στην πραγματικότητα η φύση της μεμβράνης (σχήμα και υλικό κατασκευής) καθορίζει τον τύπο της διεργασίας ξεκινώντας από το διαχωρισμό μικροσκοπικών υλικών φτάνοντας στο διαχωρισμό μορίων συγκεκριμένου μεγέθους ή σχήματος.

Όταν πρέπει να ανακτηθούν συστατικά διαμέτρου  $>100\text{nm}$  είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ένα ανοιχτό σύστημα μεμβρανών. Η υδροδυναμική αντίσταση τέτοιων μεμβρανών είναι μικρή και μικρές



### Διεργασίες Μεμβρανών και μεγέθη σωματιδίων

Πηγή : "Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος"  
 – Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπυριδούλα Γ. Πρωϊμάκη ( Θεσσαλονίκη 2002)

δρώσεις δυνάμεις ( όπως υδροστατική πίεση) μπορούν να δώσουν υψηλές τιμές ροής. Μια τέτοια διεργασία ονομάζεται μικροδιήθηση.

Για το διαχωρισμό μακρομορίων ( με μοριακό βάρος από  $10^4$  μέχρι  $10^6$  ) από ένα υδατικό διάλυμα, η μεμβράνη πρέπει να είναι πιο συμπαγής και συνέπεια αυτού είναι και η αύξηση της υδροδυναμικής της αντίστασης. Η αναγκαία πίεση σ' αυτή την περίπτωση είναι μεγαλύτερη από αυτή στη μικροδιήθηση. Σ' αυτή την περίπτωση η διεργασία ονομάζεται υπερδιήθηση.

Είναι επίσης δυνατός ο διαχωρισμός μορίων μικρού μοριακού βάρους με περίπου το ίδιο μέγεθος μεταξύ τους. Σ' αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιείται μια πολύ συμπαγής και ασύμμετρη μεμβράνη, η οποία έχει πολύ μεγάλη υδροδυναμική αντίσταση. Η διεργασία αυτή ονομάζεται αντίστροφη όσμωση. Πηγαίνοντας από τη μικροδιήθηση στην υπερδιήθηση, τη νανοδιήθηση και την αντίστροφη όσμωση η υδροδυναμική αντίσταση μεγαλώνει και καθιστά αναγκαίες όλο και μεγαλύτερες δρώσεις δυνάμεις. Από την άλλη πλευρά, η ροή διαμέσου της μεμβράνης και το μέγεθος των μορίων που κατακρατούνται μειώνονται.

Άλλες δημοφιλείς διεργασίες μεμβρανών είναι ηλεκτροδιάλυση, ηλεκτρόλυση με μεμβράνη, διαχυτική διάλυση, εξατμισοδιάχυση, και αέριος διαχωρισμός. Η ηλεκτροδιάλυση και η ηλεκτρόλυση με μεμβράνη είναι διεργασίες όπου η δρῶσα δύναμη για τη(ν) (ιοντική) μεταφορά δημιουργείται από μια διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Οι διεργασίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο όταν είναι παρόντα φορτισμένα μόρια και χρησιμοποιείται ιονική ή φορτισμένη μεμβράνη.

Στο διαχωρισμό αερίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν δυο τελείως διαφορετικοί τύποι μεμβρανών. Μια συμπαγής μεμβράνη όπου η μεταφορά γίνεται μέσω διάχυσης ή μια πορώδης μεμβράνη όπου εμφανίζεται ροή Knudsen. Μερικές δημοφιλείς διεργασίες διαχωρισμού αερίων με μεμβράνες είναι η ανάκτηση υδρογόνου, ο διαχωρισμός οξυγόνου και αζώτου από τον αέρα καθώς και ο διαχωρισμός μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα.

Οι διεργασίες για τις οποίες έγινε λόγος παραπάνω γίνονται με τη χρήση στερεών μεμβρανών ( πολυμερή ή σε μερικές κεραμικά ή γυαλί). Διαχωρισμός μπορεί να γίνει και μέσα από ένα υγρό φιλμ μέσα στο οποίο είναι διαλυτό το συστατικό και μεταφέρεται με διάχυση. Μεγάλη προσοχή έχει δοθεί σήμερα στις υγρές μεμβράνες λόγω της δυνατότητάς τους να λύσουν πολύ συγκεκριμένα και εξειδικευμένα προβλήματα διαχωρισμού.

## 2.4 Υπερδιήθηση

Η υπερδιήθηση είναι μια μέθοδος διαχωρισμού που στηρίζεται στις αρχές της κλασικής διήθησης με τη διαφορά ότι το υπό διαχωρισμό δείγμα υποβοηθάται από πίεση που εφαρμόζεται ώστε να διαπεράσει τη μεμβράνη. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται έχουν πολύ μικρούς πόρους που καθιστά εφικτό το διαχωρισμό σωματιδίων με μοριακό βάρος 20000 έως και 100000 αλλά ταυτόχρονα καθιστά αναγκαία την εφαρμογή πίεσης στο διάλυμα ώστε να επιτευχθεί η διεργασία.

Το μέγεθος αυτών των σωματιδίων είναι 0,002-0,2μ και μπορεί για παράδειγμα να είναι μακρομόρια πρωτεϊνών, πολυμερή και άμυλο, κολλοειδή αργίλου σε διασπορά, μόρια κόμπος και μικροοργανισμοί. Η πίεση που ασκείται είναι συνήθως από 0,5 bar έως και 5 bar.

Στη μέθοδο διαχωρισμού αυτή μπορεί το δείγμα να βρίσκεται σε μια φάση ( διάλυμα ) ή και σε δυο φάσεις (να περιέχει διαλυμένα στερεά). Ανάμεσα στην τροφοδοσία και το διήθημα παρεμβάλλεται η μεμβράνη η οποία είναι και η παρεμβαίνουσα φάση. Η φάση στην πλευρά της τροφοδοσίας λέγεται υπολείμμα και περιέχει τις ουσίες που δεν περνούν από τη μεμβράνη. Από την άλλη πλευρά της μεμβράνης βρίσκεται το διήθημα. Η φάση του υπολείμματος ταυτίζεται με τη φάση της τροφοδοσίας μόνο κατά τη μέθοδο της κατά μέτωπο τροφοδοσίας ( dead end ) που χρησιμοποιείται στην κλασική διήθηση και εν μέρει στην υπερδιήθηση. Η ταύτιση αυτή των φάσεων δεν υφίσταται κατά τη μέθοδο της εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow) που έχει επικρατήσει στην υπερδιήθηση. Η εφαπτομενική τροφοδοσία στοχεύει στον περιορισμό των εναποθέσεων υλικού πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης έτσι ώστε να καθυστερεί η υποβάθμιση της απόδοσης της μεμβράνης ( fouling ).

### 2.4.1 Κρίσιμη ιδιότητα

Ο κύριος μηχανισμός διαχωρισμού στην υπερδιήθηση είναι το «σούρωμα». Το γεγονός αυτό καθιστά ως πιο σημαντική ιδιότητα κατά το διαχωρισμό με υπερδιήθηση το μέγεθος των διαχωριζόμενων σωματιδίων σε σχέση βέβαια



και με τη διάμετρο των πόρων της μεμβράνης που χρησιμοποιείται. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία είναι και η συγκέντρωση του διαλύματος όπως και η εφαρμοζόμενη πίεση. Φυσικά σε κάθε φαινόμενο μεταφοράς μάζας ενός συστατικού μια κρίσιμη ιδιότητα είναι και το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Κρίσιμη ιδιότητα αποτελεί και η ταχύτητα του ρευστού κάτι που οφείλεται στο φαινόμενο της πόλωσης. Η θερμοκρασία τέλος παίζει και αυτή ένα ρόλο.

#### 2.4.2 Μηχανισμοί ( Φυσική της διεργασίας )

Το προς διαχωρισμό διάλυμα διαβιβάζεται υπό πίεση διαμέσου της πορώδους μεμβράνης, η οποία συγκρατεί μηχανικά σαν ένα λεπτό κόσκινο τα σωματίδια και επιτρέπει τη διέλευση των μικρότερων μορίων και του διαλύτη. Η χρησιμοποιούμενη πίεση κυμαίνεται μεταξύ 0,5bar ως 5 bar (ή 1bar –10bar)

Κύριος μηχανισμός: Σούρωμα (Sieving effect). Αυτό που έχει μεγαλύτερη διάμετρο από τη διάμετρο των πόρων συγκρατείται. Το σούρωμα είναι τριών ειδών :

1. Επιφανειακό σούρωμα
2. Σούρωμα σε βάθος
3. Δημιουργία πλακούντα (Cake filtration). Μετά το φράξιμο των πόρων δεν αφήνει να περάσει κάτι που θα περνούσε αν δεν είχε σχηματιστεί πλακούντας.

Δρώσα δύναμη είναι η διαφορά πίεσης ή η κλίση της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης.

$$J = K' \Delta P$$

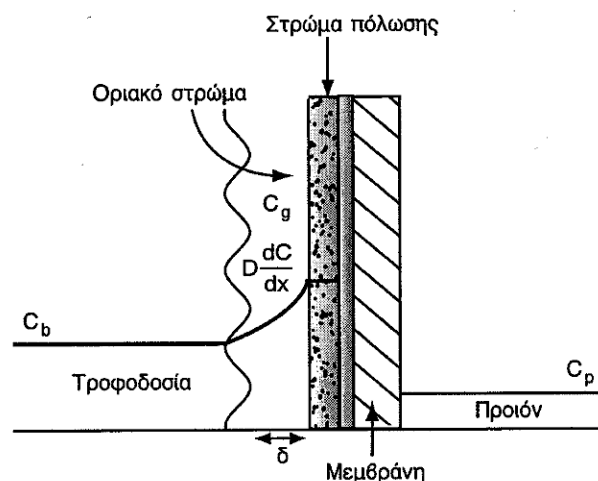
Όπου K: συντελεστής διαπερατότητας της μεμβράνης

$$\text{Driving force} = \Delta P / b$$

Όμως σπάνια η πίεση είναι η μόνη δρώσα δύναμη. Δευτερεύουσες δρώσες δυνάμεις μπορεί να προέρχονται από την πόλωση της συγκέντρωσης και /ή τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταφερόμενων μορίων και του υλικού της μεμβράνης.

Πόλωση έχω όταν τα συσσωρευμένα στερεά βρίσκονται σε εν διαλύσει κατάσταση. Σ' αυτή την περίπτωση δεν έχω δημιουργία πλακούντα, αλλά μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένων στερεών. Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε την ύπαρξη τριών περιοχών που σχηματίζονται κάθετα στη μεμβράνη. Την περιοχή σταθερής συγκέντρωσης ίσης με τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας (bulk) . Το στρώμα αυξανόμενης συγκέντρωσης που ονομάζεται οριακό στρώμα ( boundary layer) και το στρώμα σταθερής μέγιστης συγκέντρωσης που λέγεται στρώμα πόλωσης (gel layer). Το στρώμα της πόλωσης προσφέρει μια πρόσθετη αντίσταση στη ροή διαμέσου της μεμβράνης και αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στη διεργασία. Σε αντίθεση με την αντίστροφη όσμωση , στη υπερδιήθηση παραμένουν στην επιφάνεια της μεμβράνης μόνο μεγαλομόρια και η αύξηση της οσμωτικής πίεσης είναι αμελητέα. Οπότε η κλίση της συγκέντρωσης του μερικώς ή ολικώς εμποδισμένου συστατικού προωθείται από μεταφορά με διάχυση και συµμεταφορά του συστατικού σε δύο αντίθετες διευθύνσεις :

- Προς τα πίσω στο υπόλειμμα ( film theory)
- Εμπρός και εγκάρσια της μεμβράνης στο πέρασμα. Διάφορα μοντέλα περιγράφουν αυτή τη συμπεριφορά, όπως το υδροδυναμικό, το θερμοδυναμικό και το Stefan-Maxwell.



#### Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης

**Πηγή :** “Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος” – Βσίλειος Χρ. Γκέκας, Σπυριδούλα Πρωιμάκη (2002)

Ο κύριος μηχανισμός είναι η συμμεταφορά.

Δευτερεύοντες μηχανισμοί:

- Διάχυση (D)
- Διασπορά (E): Διαφορές συγκέντρωσης που οφείλονται σε ρεύματα.

Επίσης άλλο φαινόμενο είναι η προσρόφηση (adsorption). Μικρό σωματίδιο περνά από το άνοιγμα αλλά λόγω μικρού μεγέθους προσροφάται και προσκολλάται στο υλικό της μεμβράνης (αλληλεπίδραση) . Οι δεξτρίνες μπορεί να αλληλεπιδράσουν με τη μεμβράνη αντιστρεπτά στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης υπερδιήθησης. Άλλες δρώσες δυνάμεις είναι το χημικό και το ηλεκτροχημικό δυναμικό.

Ένα από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης είναι επίσης η τάση που έχει να μειώνει την απόδοσή της με τη χρήση (fouling effects). Αυτή η τάση εξαρτάται από τις ιδιότητες που έχει η επιφάνεια της μεμβράνης ( υδρόφιλη /υδρόφοβη ) και η διαλυμένη ουσία καθώς και τα χαρακτηριστικά του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης σε σύγκριση με το μέγεθος της διαλυμένης ουσίας.

### 2.4.3 Εξισώσεις – Διαστατική ανάλυση

#### Μεταφορά στο οριακό στρώμα

## Θεωρία φιλμ ( οριακού στρώματος )

Στο οριακό στρώμα λαμβάνει χώρα συμμεταφορά και διάχυση της διαλυμένης ουσίας. Η συμμεταφορά είναι αποτέλεσμα της εγκάρσιας στη μεμβράνη διαφοράς πίεσης και η διάχυση ( back-diffusion ) είναι αποτέλεσμα της πόλωσης της συγκέντρωσης. Η κατανομή της συγκέντρωσης στην περιοχή της μεμβράνης, όταν έχουμε πόλωση της συγκέντρωσης φαίνεται στο σχήμα 3-2. Η ολική ροή (J) διαμέσου της μεμβράνης υπερδιήθησης είναι :

$$J = K \ln \{ ( C_g - C_p ) / ( C_b - C_p ) \}$$

Όπου

$C_g$  : συγκέντρωση συστατικού στο στρώμα πολώσεως (gel layer)

$C_b$  : συγκέντρωση τροφοδοσίας ή κύριας μάζας ( bulk )

$C_p$  : συγκέντρωση προϊόντος

$D$  : συντελεστής διάχυσης

$\delta$  : πάχος οριακού στρώματος

Ταχύτητα ροής (flux, J ) :  $m^3/m^2s = m/s$

Ή μόνιμες συνθήκες (steady state)

$$J = k \ln C^*$$

Όπου

$k$  : συντελεστής μεταφοράς μάζας του συστατικού που δεν περνά από τη μεμβράνη

$C^*$ : εκφράζει την πόλωση της συγκέντρωσης

Δεδομένου ότι  $u$  είναι η εφαιπτομενική ταχύτητα έχουμε τη γενική σχέση :

$k \propto f(u^{1/3})$  στρωτή ροή

$k \propto f(u^{0,8})$  τυρβώδη ροή

### **Συσχετίσεις Sherwood**

Για την εφαπτομενική ροή στο οριακό στρώμα της μεμβράνης υπάρχουν πολλές θεωρητικές σχέσεις, που όμως δεν ικανοποιούν τις μεμβράνες υπερδιήθησης που έχουν ανώμαλη επιφάνεια και συγχρόνως έχουμε μεταβολές στις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος. Μετά από τροποποιήσεις της σχέσης των Chilton-Colburn και του τύπου του Blasius (ισχύουν για λείο σωλήνα) σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις προέκυψε ο διορθωμένος συντελεστής μεταφοράς μάζας σε όρους του διορθωμένου αριθμού Sherwood ( $Sh^*$ ).

### **Κλασική θεωρία :**

$$Sh^* = 0,04Re^{3/4}Sc^{1/3}(f'/f)(Sc/Sc_w)^{0,11}$$

### **Ανανεωμένη θεωρία :**

$$Sh^* = 0,015Re^{7/8}Sc^{1/3}(f'/f)^{1/2}(Sc/Sc_w)^{0,11}$$

Όπου

$Sh = k (d_h/D)$  αριθμός Sherwood

$Re$  = αριθμός Reynolds

$Sc = \nu/D$  αριθμός Schmidt

$k$  = συντελεστής μεταφοράς μάζας

$d_h$  = ισοδύναμη (υδραυλική) διάμετρος

$D$  = συντελεστής διάχυσης

$\nu$  = κινηματικό ιξώδες

$f = 0,079Re^{-0,25}$  : συντελεστής τριβής

$f' = \frac{1}{2} ( d_h \Delta P' / L \rho u^2 )$  : πειραματικός συντελεστής τριβής

$\Delta P'$  = πτώση πίεσης κατά μήκος της μεμβρανοθήκης

$L$  = μήκος μεταξύ των δυο σημείων μέτρησης της πτώσης πίεσης

$u$  = εφαπτομενική ταχύτητα

## 2.4.4 Μεταφορά διαμέσου της μεμβράνης

### Φυσικά μοντέλα των μεμβρανών UF

Συνοπτικά τα φυσικά μοντέλα περιγράφονται στο σχήμα 3-3. Το πιο απλό είναι το μαύρο κουτί, το οποίο δεν απαιτεί καμία δομική πληροφορία. Φυσικά μοντέλα για μεμβράνες υπερδιήθησης. Πηγή:

Gekas B., Tragardh G. and Hallstrom B., “Ultrafiltration Membrane Performance Fundamentals” , Lund University and the Swedish Foundation for Membrane Technology, Lund 1993.

Το μαύρο κουτί αρκεί για το θερμοδυναμικό μοντέλο της αναντίστροφης θερμοδυναμικής ( Irreversible Thermodynamics – IT ) , όπου κάθε ροή σχετίζεται με όλες τις δρώσες δυνάμεις που ενεργούν στο σύστημα με γραμμικές εξισώσεις χρησιμοποιώντας φαινομενολογικούς συντελεστές.

Το τριχοειδές μοντέλο με ομοιόμορφο μέγεθος κυλινδρικών πόρων είναι ιδανικό και ρεαλιστικό είναι μόνο το τριχοειδές μοντέλο με τροποποιήσεις για μη ομοιόμορφο μέγεθος πόρων.

### Περατότητα του νερού

Αν χρησιμοποιήσουμε μόνο καθαρό νερό ως τροφοδοσία, τότε η μόνη αντίσταση στο πέρασμα του νερού θα είναι η ίδια η μεμβράνη. Η ροή σ' αυτή την περίπτωση ονομάζεται ροή καθαρού νερού ( pure water flow ) ή περατότητα του νερού ( water permeability,  $L_v$  ) και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της μεμβράνης.

Στην πλειοψηφία των εφαρμογών υπερδιήθησης το νερό είναι ο διαλύτης. Η περατότητα του νερού μετράται πριν και μετά τη χρήση για να καθοριστεί αν η μεμβράνη επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση. Η διαφορά οφείλεται στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης και των χαρακτηριστικών της ( fouling ) με τη χρήση.

Η δρώσα δύναμη για τη μεταφορά του νερού είναι η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο του μαύρου κουτιού – της θερμοδυναμικής ( Irreversible thermodynamics ) προκύπτει μια σχέση ανάμεσα στη ροή και την πίεση, που ονομάζεται εξίσωση του Darcy ( αποτελεί απλοποιημένη περίπτωση των εξισώσεων Navier-Stokes για σταθερή κατάσταση ) .

$$J_w = L_v \Delta P$$

Όπου

$L_v$  = η περατότητα του νερού

$J_w$  = η ροή του νερού

$\Delta P$  = Η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης

( Νόμος Darcy :  $u = k' ( \Delta P / \Delta x )$  ή  $u = k ( \Delta h / \Delta x )$  )

Αν υιοθετήσουμε το φυσικό μοντέλο των ομοιόμορφων κυλινδρικών τριχοειδών πόρων χωρίς συστροφή ή συμπίεση, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το νόμο του Hagen-Poiseuille.

$$J_w = n ( \Delta P / 128\eta B ) \pi d_p^4$$

Όπου

$n$  : ο αριθμός των πόρων ανά μονάδα επιφάνειας

$B$  : το πάχος του ενεργού στρώματος της μεμβράνης υπερδιήθησης

$\eta$  : το ιξώδες

$d_p$  : διάμετρος πόρου

Στην περίπτωση του μοντέλου κοκκώδους δομής η καταλληλότερη εξίσωση είναι η Karman and Cozeny :

$$J_w = 1/72 ( \Delta P / \eta \omega \Psi^2 B ) \{ \varepsilon^3 / (1-\varepsilon)^2 \} d_g^2$$

Όπου

$d_g$  : η διάμετρος του κόκκου ( όπου  $d_p = 2/3 \{ \varepsilon / (1-\varepsilon) \} d_g$  )

$\omega$  : ο συντελεστής συμπίεσης ( 0,85 – 1,15 )

$\Psi$  : συντελεστής συστροφής ( 1,55 ± 0,15 )

$\varepsilon$  : πορώδες ( 0,3 – 0,6 )

$B$  : το πάχος του ενεργού στρώματος της μεμβράνης υπερδιήθησης

$\eta$  : το δυναμικό ιξώδες

ή αλλιώς η εξίσωση Carman – Kozeny :

$$\Delta h / L = \{ k_\mu / \rho g \} \{ (1-\varepsilon)^2 / \varepsilon^3 \} S^2 v$$

όπου

$\mu$  : ιξώδες

$S$  : ειδική επιφάνεια ανά όγκου κόκκου

$\Delta h$  : πίεση εκφρασμένη σε υψομετρική διαφορά

$\rho$  : πυκνότητα

$v$  : ταχύτητα προσέγγισης

$u$  : ενδοπορώδης ταχύτητα  $u = v / \varepsilon$

Η εξίσωση Carman – Kozeny δεν επαληθεύεται από τους γεωλόγους γιατί δε λαμβάνει υπόψη της την συμπαγοποίηση (consolidation), δηλαδή τη μερική διείσδυση του ενός κόκκου μέσα στον άλλο. Η σχέση του Archie (  $\Delta h \propto \varepsilon^n$  ) δίνει καλύτερη σύμπτωση με τα πειραματικά δεδομένα.



## Περατότητα του διαλύματος

Όταν έχουμε διάλυμα η ταχύτητα ροής του περάσματος θα είναι μικρότερη από αυτή του καθαρού νερού. Η μείωση της ροής μπορεί να οφείλεται στην πόλωση της συγκέντρωσης, στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης ( fouling ) και ίσως στη μεταβολή του ιξώδους.

Στην περίπτωση που δεν έχει μειωθεί η απόδοση της μεμβράνης ( fouling ) , η περατότητα της μεμβράνης,  $L_v$  , παραμένει η ίδια και η μείωση της ταχύτητας ροής μπορεί να ερμηνευτεί ως μείωση της δρώσας δύναμης κατά ένα ποσό ίσο με  $\Delta\P$  ( π.χ. η οσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση των τοιχωμάτων μείον την οσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση τροφοδοσίας ) .

Οπότε :

$$J_v = L_v ( \Delta P - \Delta\P )$$

Όπου

$L_v$  : η περατότητα του νερού ή η υδραυλική αγωγιμότητα της μεμβράνης

$J_v$  : η ογκομετρική ροή του περάσματος

$\Delta P$  : η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης

$\Delta\P$  : η μεταβολή της οσμωτικής πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης

Το θερμοδυναμικό μοντέλο δίνει μια παρόμοια σχέση :

$$J_v = L_v ( \Delta P - \sigma \Delta\P )$$

Όπου

$\sigma$  : συντελεστής ανάκλασης ( reflection coefficient )

Η διαφορά είναι η εισαγωγή του  $\sigma$ . Το οποίο είναι ένα ενγενές μέτρο της επιλεκτικότητας της μεμβράνης και παίρνει τιμές από 0 έως 1. Αν  $\sigma=1$  έχουμε ολική συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας ενώ αν  $\sigma=0$  η μεμβράνη αφήνει

ανεμπόδιστα το πέρασμα της διαλυμένης ουσίας. Το  $\Delta\P$  εκτιμάται από την εξίσωση της οσμωτικής πίεσης για μακρομόρια όπως είναι οι δεξτρίνες και οι πρωτεΐνες.

$$\Delta\P = a_1 C_m + a_2 C_m^2 + a_3 C_m^3$$

Όπου

$a_n$  : συντελεστές που υπολογίζονται πειραματικά

Αν θεωρήσουμε τη μεμβράνη με το γειτονικό της οριακό στρώμα ως μια νέα τροποποιημένη μεμβράνη, η εγκάρσια μεταβολή της πίεσης δεν αλλάζει αλλά η υδραυλική περατότητα της μεμβράνης μειώνεται. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο της αντίστασης, η μεμβράνη και το γειτονικό στρώμα μπορούν να θεωρηθούν ως ένα σύστημα εν σειρά και η εξίσωση ταχύτητας ροής – δρώσα δύναμη γίνεται :

$$J_v = \Delta P / (R_m + R_{b1})$$

Όπου

$R_m$  : αντίσταση της μεμβράνης

$R_{b1}$  : αντίσταση του οριακού στρώματος

## Μεταφορά διαλυμένης ουσίας

### α) Υδροδυναμικό μοντέλο ( hydrodynamics models ) της συγκράτησης

Το φαινόμενο της κατανομής ή της στερεοχημικής παρεμπόδισης ( partition or steric hindrance ) βασίζεται στο γεγονός ότι σφαιρικά σωματίδια περνάνε μέσα στους πόρους αν η διάμετρος τους είναι μικρότερη από αυτή των πόρων ( μηχανισμός σουρώματος ).

$$\Phi = ( 1 - \lambda )^2$$

Όπου :

$\Phi$  : συντελεστής κατανομής

$\lambda$  : ο λόγος μεγέθους σωματιδίου προς το μέγεθος του πόρου

$$\lambda = ds / dp$$

- Αν  $\lambda > 1$  έχουμε  $R = 100\%$  , οπότε δεν περνάει
- Αν  $\lambda < 1$  περνάει , χωρίς αυτό να σημαίνει ότι θα περάσουν όλα

Επίσης υπάρχει ένα μοντέλο που λαμβάνει υπόψη το αποτέλεσμα της ιονικής δύναμης στο φαινομενικό μέγεθος του πόρου ( το στένεμα του ενεργού μεγέθους του πόρου που οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη διαλυμένη ουσία και τον πόρο ).

Μια έκφραση των συντελεστών της παρεμπόδισης που να λαμβάνει υπόψη της τη διάχυση και τη συμμεταφορά είναι η :

$$J_s = -K_d D_{\infty} ( dC / dz ) + K_c u_z C$$

Όπου

$D_{\infty}$  : συντελεστής μη παρεμποδισμένης διάχυσης σε υδατικό διάλυμα

$u_z$  : ταχύτητα ροής στον πόρο

$K_c$  : συντελεστής παρεμπόδισης κατά τη συμμεταφορά

$K_d$  : συντελεστής παρεμπόδισης κατά τη διάχυση

## **b) Θερμοδυναμικό μοντέλο ( irreversible thermodynamics )**

Η κλασική θερμοδυναμική περιγράφει μόνο καταστάσεις ισορροπίας, ενώ στις μονάδες υπερδιήθησης το σύστημα υποβάλλεται σε μεταβολές. Οπότε το εργαλείο για την μελέτη της υπερδιήθησης είναι η αναντίστροφη θερμοδυναμική.

Το μοντέλο της αναντίστροφης θερμοδυναμικής συσχετίζει τις ροές με τις δρώσες δυνάμεις με γραμμικές εξισώσεις με την εφαρμογή ενός μαύρου κουτιού.

$$J_s = -L_s \delta ( dC / dz ) + (1-\sigma) J_v C$$

Όπου

$J_s$  : ροή του συστατικού δια μέσου της μεμβράνης

$J_v$  : ολική ροή δια μέσου της μεμβράνης ( ογκομετρική ροή )

$L_s$  : συντελεστής διαχυτότητας

$C$  : συγκέντρωση συστατικού

$$\text{ή} \quad J_s = (1 - \sigma) C^* J_v + \omega \Delta \Pi$$

όπου

$\omega$  : διαλυτότητα στερεού, είναι μέτρο της διαχυτότητας του συστατικού που συγκρατείται

και  $C^*$  : μέση συγκέντρωση συστατικού μέσα στη μεμβράνη

Οι Del Castillo και Mason επέκτειναν τη θερμοδυναμική εξίσωση για πολυσυστατικά συστήματα με κατάλληλο ορισμό της μερικής οσμωτικής πίεσης. Για ένα σύστημα δύο συστατικών όρισαν μια αδιάστατη μεταβλητή διάχυσης – απόκλισης,  $\xi$  ( διάχυση διαμέσου των πόρων / ελεύθερη διάχυση στο διάλυμα ). Συνδυάζοντας το  $\xi$  με το υδροδυναμικό μοντέλο εκφράσανε αυτή τη μεταβλητή σε όρους του  $\lambda$ , λόγος του μεγέθους της διαλυμένης ουσίας προς το μέγεθος των πόρων. Σε μεγάλους πόρους επικρατούν οι αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας – διαλύτη και όχι διαλυμένης ουσίας μεμβράνης.

Επίσης οι Kedem και Kachalsky ανέπτυξαν ένα φαινομενολογικό μοντέλο για βιολογικές μεμβράνες που αργότερα επεκτάθηκε και στις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης και υπερδιήθησης.

$$J_v = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \Pi$$

$$J_s = L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta \Pi$$

$L_{21} = L_{12}$  ( Σχέση Onsager : οι αντισυζυγείς συντελεστές είναι ίσοι μεταξύ τους )

$$L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21} > 0 \rightarrow L_{11} L_{22} - L_{12}^2 > 0$$

Όπου

$L$  : φαινομενολογικός συντελεστής

Η φυσική σημασία είναι ότι η ροή της διαλυμένης ουσίας λαμβάνει χώρα εν μέρει εξαιτίας της κύριας οσμωτικής ροής που οφείλεται στην πίεση ( convective ) και εν μέρει εξαιτίας της οσμωτικής πίεσης ή της διαφοράς συγκέντρωσης ( δεδομένου ότι :  $\Delta\P = RT\Delta C$  ).

Ο Staverman για πρακτικούς λόγους έχει ορίσει το συντελεστή ανάκλασης,  $\sigma$  :

$$\sigma = - L_{12} / L_{11}$$

ο οποίος είναι ένα μέτρο της επιλεκτικότητας της μεμβράνης,  $0 \leq \sigma \leq 1$  . Αν  $\sigma = 1$  έχουμε ολική συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας. Ενώ αν  $\sigma = 0$  η μεμβράνη αφήνει ανεμπόδιστα το πέρασμα της διαλυμένης ουσίας, οπότε το  $L_{11}$  συμβολίζεται ως  $L_p$  . Ενώ σε αντίθεση περίπτωση συμβολίζεται ως  $L_s$  και εκφράζεται ως εξής :

$$L_s = ( L_{22} - L_{11}\sigma^2 )C$$

### C) προσέγγιση Stefan-Maxwell

Η αρχή πίσω από την προσέγγιση των Stefan-Maxwell είναι πολύ απλή : το άθροισμα των δυνάμεων που εξασκούνται πάνω σε ένα μόριο εξισορροπείται από την τριβή των μορίων που συνεχώς ασκούν πάνω στα άλλα μόρια. Αυτή η προσέγγιση είναι ένα μοντέλο κατάλληλο για πολυσυστατικά πειράματα. Η μεμβράνη θεωρείται ως ένα από τα συστατικά. Έτσι οι αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας – μεμβράνης και διαλύτη – μεμβράνης μπορούν να εκφραστούν με σαφήνεια με τους όρους της διαχυτότητας. Χρησιμοποιώντας το θεώρημα Gibbs-Duhem η εξίσωση της ροής της διαλυμένης ουσίας εκφράζεται με το μοντέλο Stefan-Maxwell ως εξής :

$$J_s = - D_2 C x_s \{ d \ln(x_s \gamma_s) / dz \} + ( D_2 / D_1 ) J_v C x_s$$

Όπου

$x_s$  : μοριακό κλάσμα διαλυμένης ουσίας

$\gamma_s$  : συντελεστής ενεργότητας διαλυμένης ουσίας

C : ολική μοριακή συγκέντρωση

D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> : συντελεστές ολικής μεταφοράς που δίνονται από τις σχέσεις :

$$1/D_1 = 1/D_{sw} + CV_s( x_m / D_{wm} )$$

και

$$1/D_2 = ( x_w / D_{sw} ) + ( x_m / D_{sm} )$$

Ο συντελεστής ανάκλασης της μεμβράνης σύμφωνα με το μοντέλο Stefan-Maxwell είναι :

$$\sigma = 1 - ( D_2 / D_1 )$$

#### 2.4.5 Συγκράτηση

Η αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης ή ο βαθμός απόρριψης ή συγκράτησης ( rejection or retention ) δίνεται από την εξίσωση :

$$R = ( C_{εισ.} - C_{εξ.} / C_{εισ.} ) = 1 - ( C_{εξ.} / C_{εισ.} )$$

ή

$$R = \{ 1 - ( C_{εξ.} / C_{εισ.} ) \} \times 100\%$$

Η συγκράτηση ( retention ) μπορεί να διακριθεί σε τρεις τύπους, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Βαθμός συγκράτησης και περιεχόμενα φαινόμενα	
Ερμηνεύεται με	Βαθμός συγκράτησης
Κανένα φαινόμενο	Παρατηρούμενη συγκράτηση
Μόνο με εσωτερική διάχυση	Πραγματική συγκράτηση
Πόλωση της συγκέντρωσης και εσωτερική διάχυση	Εσωτερική συγκράτηση

**Πηγή :** “Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος”  
– Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπυριδούλα Γ. Πρωϊμάκη ( Θεσσαλονίκη 2002)

Ο παρατηρούμενος βαθμός συγκράτησης (  $R_{obs}$  , observed retention ) είναι αυτός που προσδιορίζεται και μπορεί να περιλαμβάνει και την πόλωση συγκέντρωσης ( εξωτερική διάχυση) και φαινόμενα μεταφοράς με εσωτερική διάχυση. Ο πραγματικός βαθμός συγκέντρωσης (  $R_a$  , actual retention ) δεν εξαρτάται από φαινόμενα πόλωσης της συγκέντρωσης, αλλά μπορεί να περιλαμβάνει μια κατανομή της μεταφοράς της διαχεόμενης διαλυμένης ουσίας εγκάρσια της μεμβράνης.

Ο εσωτερικός ή αληθινός βαθμός συγκράτησης (  $R$  , intrinsic or true retention ) είναι το όριο του πραγματικού βαθμού συγκράτησης όταν ο εσωτερικός αριθμός Peclet προσεγγίζει το άπειρο. Μια εξίσωση του πραγματικού βαθμού συγκράτησης όπως προκύπτει από το θερμοδυναμικό μοντέλο είναι :

$$R = \{ \sigma ( 1 - e^{-Pe} ) / 1 - \sigma e^{-Pe} \}$$

Όπου

$$Pe = \{ (1 - \sigma) J_v / L_s \}$$

Μια απλοποιημένη έκφραση της οποίας είναι :

$$R = \sigma \{ 1 + (1 - \sigma) Pe^{-1} \}^{-1}$$

Επίσης από το υδροδυναμικό μοντέλο προκύπτει :

$$Pe = \{ (1 - W)(1 - e^{-Pe}) / 1 - (1 - W)e^{-Pe} \} \text{ ή } R = (1 - W)f(Pe)$$

Όπου

$$Pe = Wu_z \varepsilon \delta / D_{eff}$$

Αν έχω διασπορά :  $Pe = \text{συμμεταφορά} / \text{Υγρ. Διασπορά}$

Και από το μοντέλο Stefan-Maxwell προκύπτει :

$$R = \frac{\{1 - (D_2 / D_1) \} \{ 1 - e^{-Pe} \}}{1 - \{1 - (D_2 / D_1) \} e^{-Pe}}$$

όπου

$$Pe = \delta J_v / D_1$$

Μπορούμε να συμπεράνουμε από τα παραπάνω ότι και τα τρία μοντέλα δίνουν ισοδύναμες εξισώσεις για το βαθμό της συγκράτησης.

Το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης ( από το θερμοδυναμικό μοντέλο ) μπορεί να περιληφθεί σε μια εξίσωση με ακρίβεια :

$$R_{obs} / ( 1 - R_{obs} ) = \{ R_{\infty} / ( 1 - R_{\infty} ) \} ( 1 - e^{-Pe} ) e^{-Pe}$$

Ή σε μια απλοποιημένη εξίσωση :

$$R_{obs} = 1 - C_m^* \{ (1-\sigma)(1+Pe) / (1-\sigma) + Pe \}$$

$$\text{Όπου } Pe = \{ (1-\sigma)J_v / L_s \}$$

$C_m^*$  : η μείωση της συγκέντρωσης στα τοιχώματα της μεμβράνης .

Σε όλες τις εξισώσεις του βαθμού συγκράτησης είχε γίνει η υπόθεση της σταθερής κατάστασης ( steady state ). Επίσης η έκφραση  $J_s = J_v C$  βασίζεται στην προσέγγιση ότι  $J_v = J_w$  , η οποία δεν ισχύει όταν το  $J_v$  πλησιάζει το μηδέν.

Το υδροδυναμικό μοντέλο δίνει τη δυνατότητα πρόβλεψης των ιδιοτήτων μεταφοράς σε συνάρτηση με το λόγο του μεγέθους της διαλυμένης ουσίας προς το μέγεθος του πότου,  $\lambda$  :

$$R = \frac{\int_0^{\infty} J_p(\lambda) n(\lambda) R(\lambda) d\lambda}{J_v}$$

$$\text{Όπου } R(\lambda) = 1 - \Phi(\lambda)$$

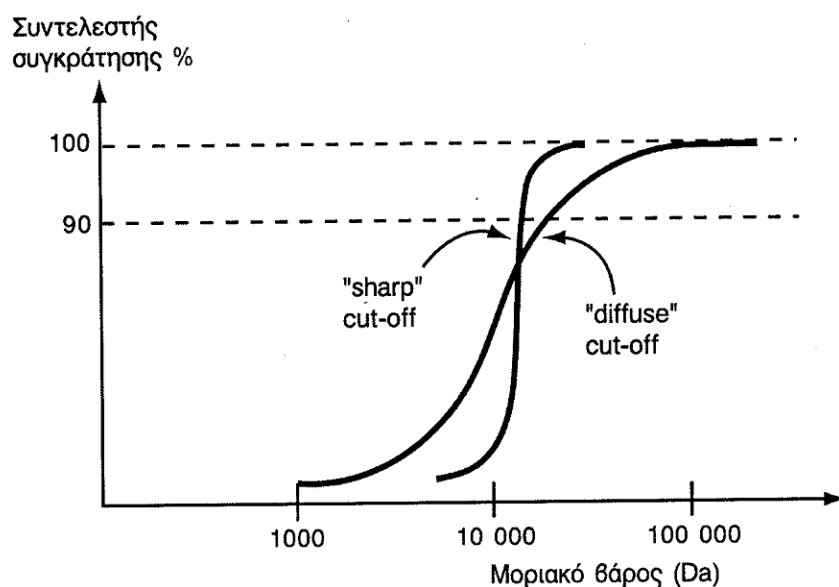


Εάν ο μηχανισμός είναι μόνο το σούρωμα έχουμε στερεοχημική παρεμπόδιση (Steric hindrance), οπότε :  $R = 1 - \Phi$

Αν έχω αλληλεπίδραση έχουμε :  $R = 1 - \Phi_{\lambda} K_{\lambda}$ , όπου  $K_{\lambda}$  είναι ο συντελεστής αλληλεπίδρασης

$$\Phi K = W$$

Όπου  $W$  : convective sieving factor



#### Καμπύλη cut-off

**Πηγή :** “Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος” – Βασίλης Χρ. Γκέκας, Σπυριδούλα Γ. Πρωϊμάκη – Θεσσαλονίκη (2002)

#### Καμπύλη μοριακού βάρους cut-off

Το cut-off στις μεμβράνες υπερδιήθησης ορίζεται ως το μοριακό βάρος σφαιρικών πρωτεϊνών, οι οποίες κατακρατούνται κατά 90% από τη μεμβράνη.

Η καμπύλη cut-off είναι η απεικόνιση του βαθμού συγκράτησης σε συνάρτηση με το λογάριθμο του μοριακού βάρους. Η καμπύλη έχει σιγμοειδές σχήμα και όταν είναι απότομη αναφέρεται ως (απότομο) “sharp” cut-off, ενώ όταν η καμπύλη είναι ευρεία χρησιμοποιούμε τον όρο “diffuse” cut-off (διάχυσης), βλέπε σχήμα 3-4.

Για να παρατηρήσουμε την κατανομή της συγκράτησης μιας μεμβράνης υπερδιήθησης ορίζουμε το συντελεστή της πολυδιασποράς,  $U$  :

$$U = \left( \overline{M_w} / \overline{M_n} \right) - 1$$

Όπου

$\overline{M_w}$  : Η μέση τιμή του μοριακού βάρους με βάση το βάρος (weight)

$\overline{M_n}$  : Η μέση τιμή του μοριακού βάρους με βάση τον αριθμό (number)

Αν θεωρήσουμε μια κατανομή συναρτήσει του βαθμού κατακράτησης  $R(M)$  και διαφορίσουμε έχουμε :

$$R = dR(M) / d\log(M) \Rightarrow \int_0^{\infty} R dM = 1$$

Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση δίνονται από τις εξισώσεις :

$$\overline{M_w} = \int_0^{\infty} M R(M) dM$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (M - \overline{M_w})^2 R(M) dM$$

#### 2.4.6 Υπολογισμοί σε σύστημα μεμβρανών

##### Batch σύστημα ( ασυνεχές )

Σε ένα batch σύστημα ( βλέπε διάγραμμα 3), από το ισοζύγιο όγκων έχουμε :

$$V_0 = V_f + V_p$$

και από το ισοζύγιο για το συστατικό :

$$V_0 C_0 = V_f C_f + V_p C_p$$

Όπου :

$V_p$  : όγκος περάσματος (permeate)

$C_f$  : συγκέντρωση στο τελικό στάδιο (final), υπόλειμμα

$C_0$  : συγκέντρωση στο αρχικό στάδιο, τροφοδοσία

Ο συντελεστής συμπύκνωσης στην υπερδιήθηση για την ανάκτηση πρωτεϊνών από τα απόβλητα βιομηχανίας γάλακτος είναι :

$$F_K = C_f / C_0$$

Επίσης η συμπύκνωση ορίζεται από τη σχέση :

$$V_0 / V_f = \text{συντελεστής μείωσης όγκου}$$

Η μεταξύ τους σχέση είναι :

$$C_f / C_0 = (V_0 / V_f)^R$$

Όταν  $R=0$  δεν έχουμε απώλειες του συστατικού.

Αν  $R \rightarrow 1$  δεν υπάρχει διαφορά στο  $V_0 / V_f$  και  $C_f / C_0$ . Αλλιώς υπάρχει σημαντικό σφάλμα.

Για κάθε συστατικό ο βαθμός συγκράτησης (φαινομενικός) ορίζεται ως εξής :

$$R^* = 1 - (C_p / C_f)$$

Όπου

$C_p$  : συγκέντρωση περάσματος (permeate)

$C_f$  : συγκέντρωση στο τελικό στάδιο (final)

Ο βαθμός ανάκτησης (recovery) προκύπτει με συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων :

$$V_p / V_0 = (F_K - 1) / (F_K R^*)$$

## **Συνεχές σύστημα**

Για ένα συνεχές σύστημα ( βλέπε διάγραμμα 4) έχουμε το συνολικό ισοζύγιο παροχών :

$$Q_F = Q_P + Q_C$$

Και για κάθε συστατικό του διαλύματος έχουμε :

$$C_F Q_F = C_P Q_P + C_C Q_C$$

Όπου

F : τροφοδοσία (feed)

P : πέρασμα (permeate)

C : συμπύκνωση ή υπόλειμμα (concentrate)

Επίσης ο βαθμός συγκράτησης για κάθε συστατικό είναι :

$$R = 1 - ( C_P / C_C )$$

Και ο συντελεστής συμπύκνωσης είναι :

$$F_K = C_C / C_F$$

Ο βαθμός ανάκτησης (recovery) προκύπτει με συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων :

$$Q_P / Q_F = (F_K - 1) / (F_K R)$$

## **Εφαρμογές**

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

σωματιδίων κατά την αποστείρωση κρασιού και η διαύγαση του χυμού φρούτων.

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

Στη βιομηχανία τροφίμων η υπερδιήθηση βρίσκει εφαρμογή σε

1. Γαλακτοκομική βιομηχανία και παρασκευή τυριού
2. Διαύγαση χυμού φρούτων
3. Ζαχαροβιομηχανία

Η υπερδιήθηση χρησιμοποιείται και στην επεξεργασία αποβλήτων σε

1. Απόβλητα σταθμών συλλογής γάλακτος
2. Επεξεργασία αποβλήτων σφαγείων και αλιευμάτων
3. Επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν αμυλούχες ενώσεις
4. Επεξεργασία αποβλήτων ηλεκτροφορητικής βαφής
5. Επεξεργασία αστικών λυμάτων

Χρησιμοποιείται ως προκατεργασία πριν την αντίστροφη όσμωση σε βιολογικό καθαρισμό αστικών λυμάτων, διότι αλλιώς έχουμε υποβάθμιση των ιδιοτήτων της μεμβράνης αντίστροφης όσμωσης (fouling).

6. Επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων

Ο κατσίγαρος (λυοζούμια) περιέχει εκτός από το υψηλό του οργανικό και τοξικό φορτίο και πολλές ουσίες που μπορούν να ανακτηθούν με τη μέθοδο της υπερδιήθησης. Ειδικές κεραμικές μεμβράνες υπερδιήθησης σε συνδυασμό με ένα απολασπωτή και ένα ελαιοδιαχωριστήρα δίνουν ανάκτηση λαδιού που κυμαίνεται από 17% έως και 54% της αρχικής συγκέντρωσης του λαδιού.

## 2.4 Υλικά μεμβρανών

Οι μεμβράνες για υπερδιήθηση όπως και για όλες τις διεργασίες μεμβρανών, πρέπει να πληρούν κάποιες ιδιότητες.

- Η μεμβράνη να είναι ημιπερατή για το σκοπό που τη θέλουμε
- Να έχει τη μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια
- Να έχει το μικρότερο δυνατό πάχος

Οι μεμβράνες κατατάσσονται πρώτα από το σχήμα τους και κατά προέκταση τον τρόπο λειτουργίας τους. Υπάρχουν

- οι επίπεδες μεμβράνες (flat membranes) που χρησιμοποιούνται κυρίως σε πειράματα για το χαρακτηρισμό της περατότητας μιας μεμβράνης
- Σπειροειδής μεμβράνες ή σπειροειδούς τυλίξεως (spiral-wound membranes). Η διαμόρφωση αυτή αυξάνει την ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης
- Κοίλες – ινώδης μεμβράνες ή διάταξης λεπτών πορώδων ινών (hollow-fiber membranes).
- Σωληνοειδούς διατάξεως (tubular module). Η μεμβράνη εισάγεται στο εσωτερικό ή επικαλύπτει την επιφάνεια ενός σωλήνα και η τροφοδοσία είναι αξονική. Και σ' αυτές τις μεμβράνες η επιφάνεια μεμβράνης ανά όγκο στοιχείου είναι μικρή.

Οι μεμβράνες της υπερδιήθησης μπορεί να κατασκευαστούν από διάφορα υλικά. Μπορεί να είναι συνθετικές, κεραμικές, μεταλλικές κλπ. Οι συνθετικές μπορεί να είναι οργανικές (πολυμερή) ή και ανόργανες.

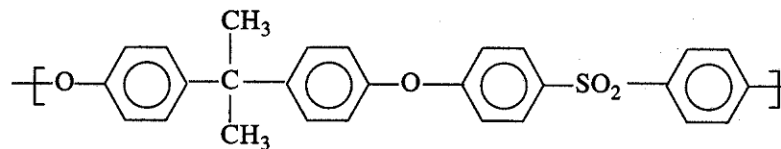
Η διάμετρος των πόρων τους κυμαίνεται από 0,1 έως 10μm. Η επιλεκτικότητα καθορίζεται κυρίως από τις διαστάσεις των πόρων αλλά η επιλογή του υλικού επηρεάζει φαινόμενα όπως προσρόφηση και η χημική

σταθερότητα. Αυτό επιβάλλει πως η επιλογή μιας πολυμερούς μεμβράνης, δεν καθορίζεται μόνο από την επιλεκτικότητα της και τη ροή που επιτρέπει αλλά και από τις χημικές και θερμικές ιδιότητες του υλικού κατασκευής της. Τα μεγαλύτερα προβλήματα που παρουσιάζονται στις διεργασίες της υπερδιήθησης και μικροδιήθησης οφείλονται στην πόλωση της συγκέντρωσης και στα φαινόμενα fouling. Κατά συνέπεια η επιλογή του υλικού βασίζεται κυρίως στην αποφυγή φαινομένων fouling και στον τρόπο καθαρισμού της μεμβράνης μετά από εμφάνιση τέτοιων φαινομένων. Επίσης σε περιπτώσεις όπου διηθούνται μη υδατικά διαλύματα ή σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, η θερμική και χημική αντίσταση της πολυμερούς μεμβράνης είναι τα πιο σημαντικά κριτήρια επιλογής.

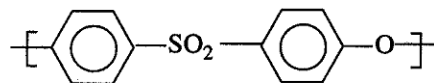
#### 1. Πολυσουλφόνη και Πολυαιθεροσουλφόνη (Polyethersulphone-PES)

Η πολυσουλφόνη χαρακτηρίζεται από την παρουσία στη δομή της επαναλαμβανόμενες μονάδες διφαινυλικών σουλφιδίων όπως φαίνεται και στο σχήμα. Η ρίζα  $\text{SO}_2$  στο πολυμερές σουλφίδιο είναι αρκετά σταθερή λόγω της ηλεκτρικής έλξης των συζυγών ηλεκτρονίων ανάμεσα στις γειτονικές αρωματικές ομάδες. Τα μόρια οξυγόνου που «προεξέχουν» από αυτήν την ομάδα έχουν δύο ζεύγη αδέσμευτων ηλεκτρονίων τα οποία προσφέρουν για τη δημιουργία ισχυρών γεφυρών υδρογόνου με διαλυμένα μόρια ή μόρια του διαλύτη.

Η πολυσουλφόνη θεωρείται πολύ ανθεκτικό πολυμερές υλικό για την κατασκευή μεμβρανών. Έχει εύρος pH από 1 έως και 14, αρκετά καλή αντοχή στο χλώριο ( 200 ppm για απολύμανση ) και ένα εύρος θερμοκρασίας από  $0^\circ$  ως και  $80^\circ\text{C}$ . Τα κυριότερα μειονεκτήματά της είναι η υδρόφοβη συμπεριφορά και η χαμηλή αναπαραγωγικότητα. Η πολυαιθεροσουλφόνη είναι πολύ σχετική με την πολυσουλφόνη. Έχουν



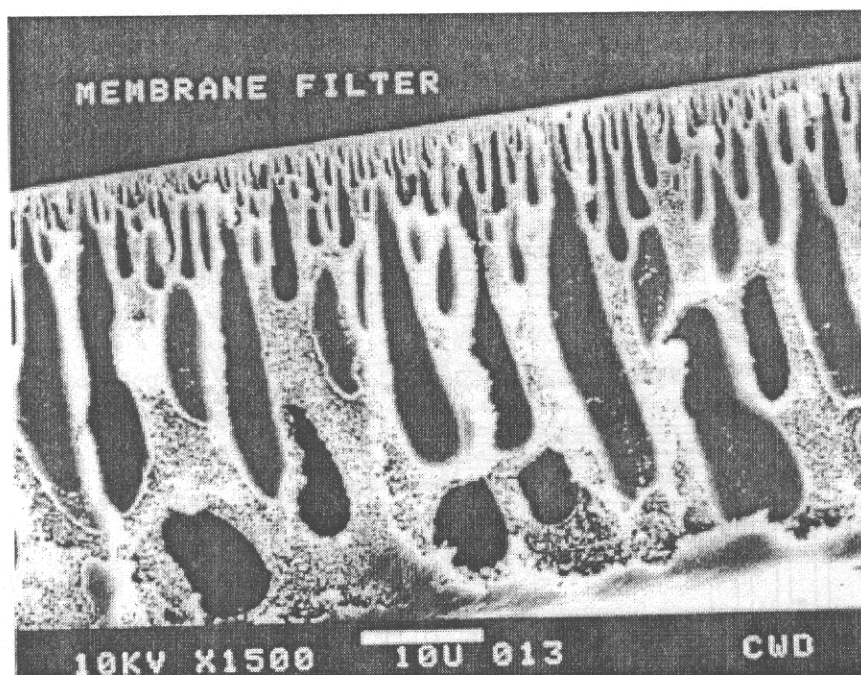
Polysulfone (PSf)



Polyethersulfone (PES)

**Πηγή :** “Basic Principles of Membrane Technology” – Marcel Mulder (1996)

γίνει σημαντικές πρόοδοι στις προσπάθειες για την κατασκευή μεμβράνης πολυσουλφόνης με ασθενέστερες υδρόφοβες ιδιότητες. π.χ. η σουλφομένη πολυσουλφόνη, η οποία όμως έχει μικρότερη χημική και θερμική σταθερότητα συγκρινόμενη με τους άλλους τύπους.



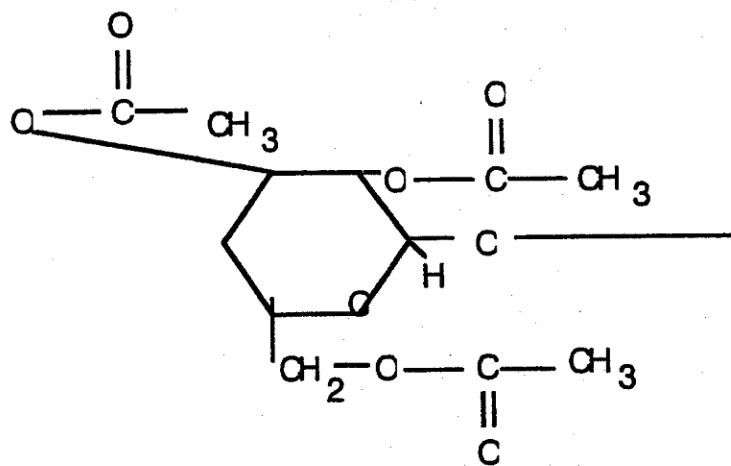
Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Τομή μιας ασύμμετρης μεμβράνης υπερδιήθησης (polysulfone)

**Πηγή :** “Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος” – Βσίλειος Χρ. Γκέκας, Σπυριδούλα Πρωιμάκη (2002)



## 2. Αναγεννημένη Κυτταρίνη (Regenerated Cellulose)

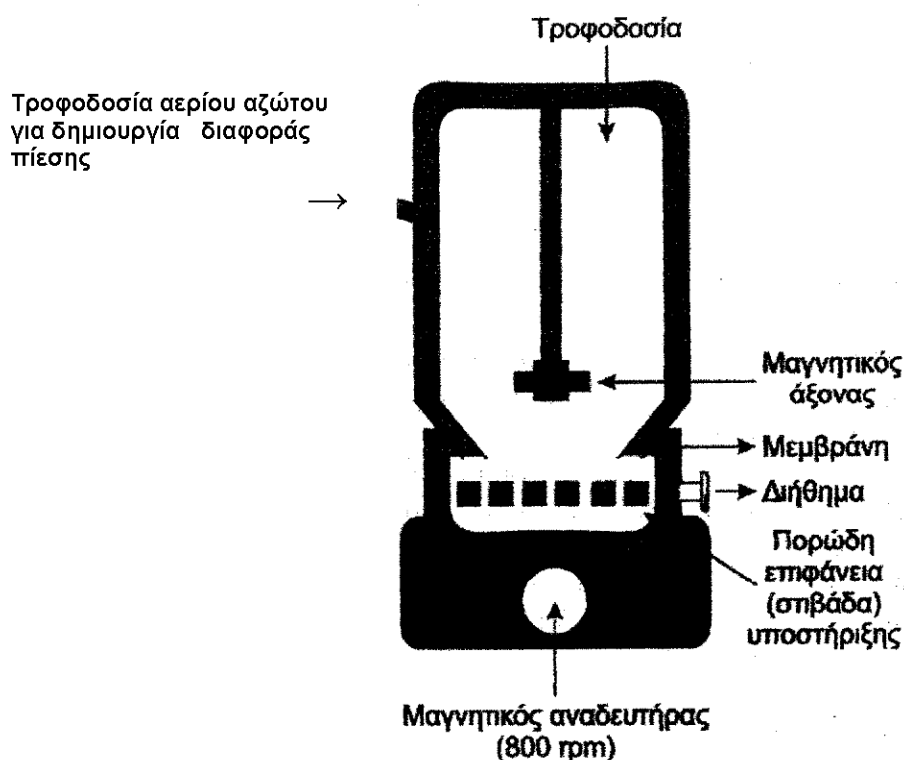
Η ακετυλιομένη κυτταρίνη παρασκευάζεται με ακετυλίωση της κυτταρίνης, με βαθμό αντικατάστασης 2,4-2,5 των διαθέσιμων ομάδων υδροξυλίου. Έχει ταυτόχρονα βασικό (acetyl) και όξινο (υδροξύλιο) χαρακτήρα. Η δομή του μορίου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Πηγή :** “Ultrafiltration Membrane Performance Fundamentals” – Vassilis Gekas, Gun Trägårdh and Bengt Hallström (Lund 1993)

Οι μεμβράνες από ακετυλιομένη κυτταρίνη έχουν πολύ περιορισμένη αντοχή στη θερμοκρασία (τυπικά έως και 30°C) και στο pH (τυπικά από 2 έως 8) αλλά έχουν σημαντική αντοχή σε οξειδωτικά ( 50 ppm Cl<sub>2</sub>) και πολύ καλές επιφανειακές ιδιότητες. Έχουν μικρό fouling και καλή αναπαραγωγή χάρη στους μικρούς τους πόρους. Η αναγεννημένη κυτταρίνη προσφέρει καλύτερη θερμοκρασιακή αντοχή ( 0-60°C) και pH ( 1-10) καθώς και βελτιωμένη αντοχή στα διαλυτικά μέσα συγκριτικά με τις μεμβράνες ακετυλιομένης κυτταρίνης.

### 3.1 Μηχανή Υπερδιήθησης



Συσκευή Stirred Ultrafiltration Cell (Model 8200)

Για την υπερδιήθηση των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Stirred Ultrafiltration Cell (Model 8200). Η συσκευή έχει σχεδιαστεί για τη διήθηση διαλυμάτων μακρομοριακών ενώσεων όγκου μέχρι 200ml. Η μέγιστη πίεση λειτουργίας του είναι 75psi ή  $5,3\text{kg/cm}^2$  και δημιουργείται από πεπιεσμένο ρεύμα αερίου αζώτου καθαρότητας 99,9% κ.ό.

**Τα χαρακτηριστικά του κελιού είναι :**

- Χωρητικότητα 200ml
- Ελάχιστος όγκος διεργασίας 5ml
- Διάμετρος μεμβράνης 63,5mm
- Ενεργή επιφάνεια μεμβράνης  $28,7\text{cm}^2$

- Όγκος κατακράτησης (hold up volume) 1,2ml

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι :

- Μembrάνη Amicon Polyethersulphone, PBGC , NMWL 10.000
- Μembrάνη Amicon Regenerated Cellulose, YM10, NMWL 10.000
- Μembrάνη Polyethersulfone UF-PES-4H, NMWL 4.000

Η συσκευή χρησιμοποιήθηκε στα 500rpm του μαγνητικού άξονα ανάδευσης και κάτω από διαφορά πίεσης 1,2,3,4 και 4,5 bar.

### 3.2 Περιγραφή πειράματος

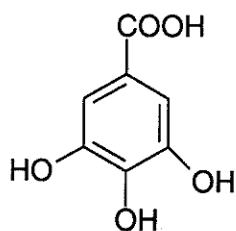
Στα πειράματα έγινε μια προσομοίωση κατσίγαρου και αστικών αποβλήτων με την παρασκευή διαλυμάτων γαλλικού οξέος και πρωτεΐνης γάλακτος αντίστοιχα. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάστηκαν με τη σκέψη ότι προσεγγίζουν τη σύσταση των εξεταζομένων λυμάτων και ότι τα αποτελέσματα είναι αντιπροσωπευτικά και για πραγματικές συνθήκες.

#### Πρότυπη Καμπύλη

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των διηθημάτων κατασκευάστηκαν δύο πρότυπες καμπύλες αναφοράς. Μετρήθηκε η απορρόφηση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης γαλλικού οξέος και σκόνης γάλακτος στα 280nm μέσα σε κυψελίδες χαλαζία. Οι συγκεντρώσεις και τα αποτελέσματα φαίνονται στους πίνακες και οι καμπύλες παρουσιάζονται στα διαγράμματα στο παράρτημα.

## Διάλυμα γαλλικού οξέος

Αρχικά κατασκευάστηκε διάλυμα 2500 ppm βάζοντας 2,5gr γαλλικού οξέος σε 1 λίτρο νερό. Για την πρώτη μέτρηση λαμβάνεται 1ml από το διάλυμα και αραιώνεται σε 250ml απιονισμένου νερού έτσι ώστε οι τιμές της απορρόφησης να μην ξεφεύγουν από τα όρια ακρίβειας του φασματοφωτόμετρου. Οπότε το καινούργιο διάλυμα περιέχει 2,5mg οξέος σε 250ml, άρα συγκέντρωση 10ppm. Το αρχικό διάλυμα φωτομετράται για την εύρεση της ακριβούς συγκέντρωσής του.



Γαλλικό οξύ  
Gallic acid  
(3,4,5-trihydroxybenzoic acid)

### Χημικός τύπος Γαλλικού οξέος

**Πηγή :** “Θερμοδυναμική και Περιβάλλον-Προσέγγιση Καραθεοδωρή-Φιλοσοφικές προεκτάσεις”- Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπύρος Χρ. Γκέκας – (2003)

Στη συνέχεια χρησιμοποιείται το Stirred Cell διηθώντας αρχικά νερό σε πιέσεις 1,2,3,4 και 4,5 bar ενώ λαμβάνονται τιμές της ροής για κάθε πίεση. Ακολουθώς διηθείται το διάλυμα λαμβάνοντας και πάλι τιμές για τη ροή και τέλος ξαναδιηθείται νερό για τον έλεγχο των φαινομένων fouling.

Λαμβάνονται διηθήματα του διαλύματος για όλες τις τιμές της πίεσης τα οποία φασματοφωτομετρούνται το καθένα χωριστά ενώ μετράται και ένα μείγμα και των πέντε σε ίδια αναλογία για την εξαγωγή μιας μέσης τιμής. Στα διηθήματα γίνεται η ίδια αραίωση με αυτή του αρχικού διαλύματος( 1ml σε 250ml νερό ) πριν από τη μέτρηση. Επομένως για την εύρεση των

συγκεντρώσεων των διηθημάτων, θα λαμβάνεται η συγκέντρωση των αραιωμένων διαλυμάτων από την πρότυπη καμπύλη και οι τιμές θα πολλαπλασιάζονται με το 250. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων γαλλικού οξέος εκφράζονται σε ppm.

## Διάλυμα σκόνης γάλακτος

Αρχικά κατασκευάζεται διάλυμα σκόνης γάλακτος Regilet με συγκέντρωση 0,5gr/l. Η σύσταση της σκόνης, όσον αφορά τις οργανικές ουσίες, δίνεται στη συσκευασία του προϊόντος και είναι ποσοστιαία σαν μάζα προς μάζα : 35,535% πρωτεΐνες, 51,706 υδατάνθρακες ή σάκχαρα και 0,8034% λίπη. Η συγκέντρωση των πρωτεϊνών στο παραπάνω διάλυμα, με βάση τη σύσταση που δίνεται στη συσκευασία του προϊόντος, είναι 0,17767 gr/l. Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος στα 280nm για την υπολογισμό της αρχικής συγκέντρωσης πρωτεϊνών. Επίσης μετράται η τιμή του COD του διαλύματος. Στη συνέχεια διηθείται στο Stirred Cell με την ίδια διαδικασία όπως στο γαλλικό οξύ. Η διαφορά εδώ είναι ότι δεν έγιναν αραιώσεις καθώς η απορρόφηση των πρωτεϊνών στις συγκεντρώσεις που προέκυψαν ήταν μέσα στα όρια ακρίβειας του φασματοφωτόμετρου. Μετράται επίσης η τιμή του COD των διηθημάτων για τον έλεγχο κατακράτησης συνολικού οργανικού φορτίου, αλλά μόνο στο μείγμα (μείγμα διηθημάτων από όλες τις πιέσεις). Σε ορισμένα πειράματα δε χρησιμοποιήθηκε διαφορά πίεσης 4,5 bar λόγω φόβου!!!????!!?!?!?!(το Stirred Cell «έτριζε» περίεργα σα να ήταν στα όριά του). Οι συγκεντρώσεις για το διάλυμα γάλακτος εκφράζονται σε gr/l.

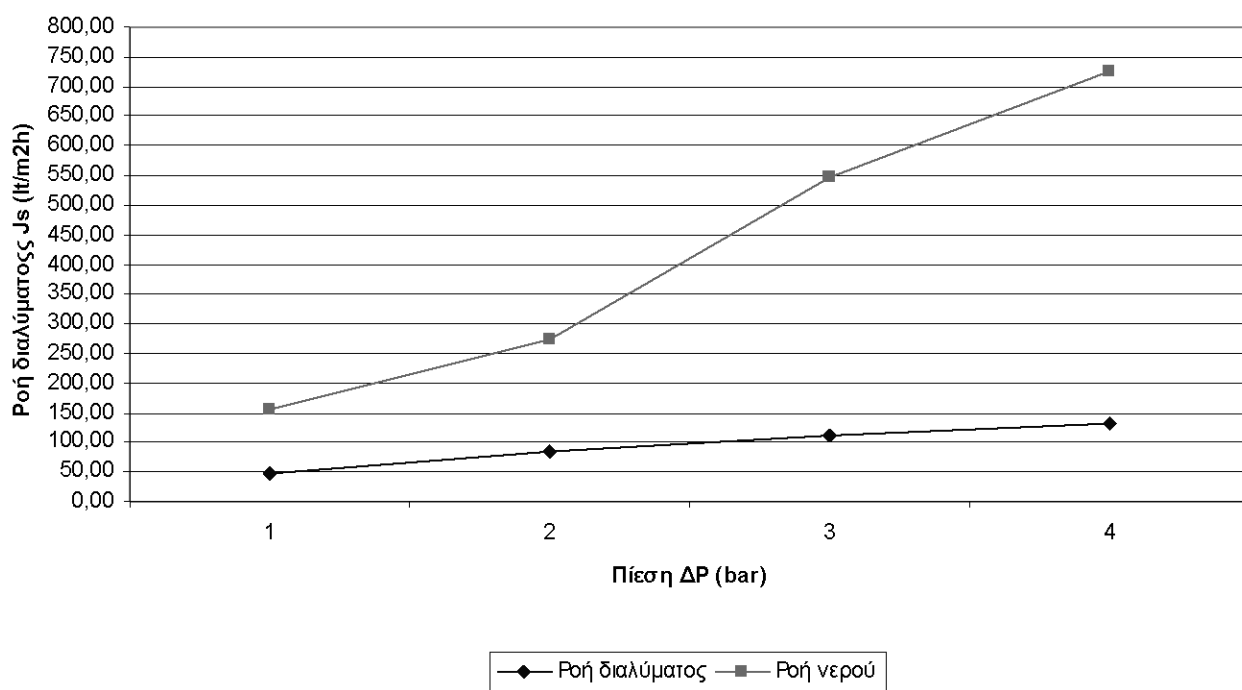
## 4. Αποτελέσματα

### 4.1 Αποτελέσματα διήθησης διαλύματος γαλλικού οξέος

#### Σχέση Ροής-Πίεσης

Στα περισσότερα διαγράμματα παρατηρείται μια «περίεργη» συμπεριφορά ως προς τη μεταβολή της ροής σε συνάρτηση της πίεσης. Το αναμενόμενο αποτέλεσμα ήταν μια αύξηση της ροής με την αύξηση της πίεσης κατά τρόπο ανάλογο και τελικά μια μείωση της αύξησης της ροής στις μεγάλες πιέσεις. Δηλαδή το διάγραμμα ροής-πίεσης αναμενόταν μια ευθεία γραμμή που στις μεγαλύτερες πιέσεις θα εξομαλύνονταν τείνοντας να γίνει πιο «οριζόντια». Η συμπεριφορά αυτή προσεγγίζεται ικανοποιητικά σε ορισμένα πειράματα (Κυτταρίνη 1) ενώ σε άλλα αποκλίνει με διάφορους τρόπους.

Αναγεννημένη κυτταρίνη Ροή-Πίεση  
(Μέσες τιμές)



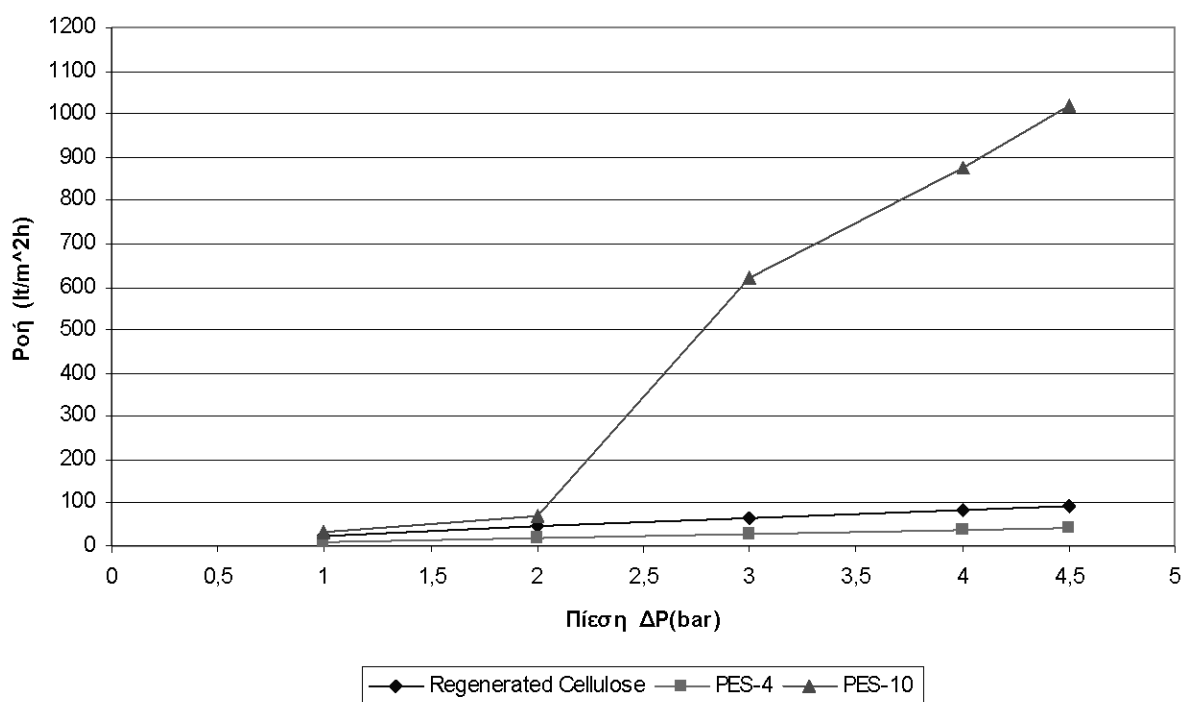
Σε ορισμένα πειράματα η ροή του νερού «ξεφεύγει» φανερά σε πολύ μεγάλες τιμές ( $1017 \text{ lt/m}^2\text{h}$ ) όσο αυξάνεται η πίεση. Επίσης η ροή του διαλύματος ταυτίζεται σχεδόν με τη ροή του καθαρού νερού ή την ξεπερνά !!!(στην PES-4). Αυτά τα φαινόμενα ερμηνεύονται από το γεγονός της μη σταθεροποίησης της ροής κατά το πείραμα. Για την επίτευξη μιας σταθερής τιμής της ροής σε συγκεκριμένη πίεση απαιτείται κάποιος χρόνος καθώς αρχικά, με τη μεταβολή της πίεσης η ροή είναι αρκετά μεγάλη και μειώνεται με το χρόνο μέχρι μια σχεδόν σταθερή τιμή για τη συγκεκριμένη τιμή της διαφοράς πίεσης. Προφανώς ο χρόνος για τη σταθεροποίηση αυτή δεν «πέρασε» τη στιγμή της μέτρησης γεγονός που οφείλεται στη μικρή κλίμακα εργασίας. Μικρή ποσότητα δείγματος (κοντά στα 180ml) που χώραγε στη συσκευή. Αποτέλεσμα είναι οι τιμές της ροής που λήφθηκαν από το πείραμα να μην είναι αντιπροσωπευτικές στις περισσότερες περιπτώσεις για τις αντίστοιχες πιέσεις. Επομένως δεν μπορούν να ληφθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη σχέση ροής-πίεσης παρόλο που η ροή αυξάνεται με την πίεση αλλά όχι ανάλογα.

Επιπρόσθετα πρέπει να αναφερθούν και άλλα περιοριστικά φαινόμενα όπως η επίδραση της διαφοράς πίεσης ως κρίσιμης ιδιότητας καθώς επιδρά στη μεμβράνη. Επιδρά στο σχήμα της -τη συμπιέζει- με αποτέλεσμα τη σμίκρυνση των πόρων της και τελικώς τη μείωση της ροής λόγω δυσκολίας στο πέρασμα του δείγματος. Η ροή επηρεάζεται επίσης από την πόλωση της συγκέντρωσης που αναπτύσσεται στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Παρατηρείται πως η μείωση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling) δεν είναι η ίδια σε κάθε πείραμα αλλά επηρεάζει σίγουρα τη σχέση ροής-πίεσης.

Συγκριτικά σε σχέση με το διάλυμα, είναι εμφανές ότι η ροή διαμέσου της μεμβράνης PES-4 είναι σαφώς μικρότερη – μέγιστη  $40 \text{ lt/m}^2\text{h}$  για πίεση 4,5 bar- απ' ότι στις άλλες δυο περιπτώσεις, γεγονός λογικό καθώς οι πόροι της είναι κατά πολύ μικρότεροι. Στην PES-10 παρατηρούνται πολύ μεγάλες τιμές τη ροής αλλά και της αύξησης αυτής ενώ θα μπορούσε να ειπωθεί πως η πιο ομαλή συμπεριφορά της ροής σε σχέση με την πίεση παρατηρείται στα πειράματα με την αναγεννημένη κυτταρίνη.

### Συγκριτικό Ροή-Πίεση



Όπως φαίνεται και στο συγκριτικό διάγραμμα, η ροή στην PES-10 φτάνει σε πολύ μεγαλύτερες τιμές απ' ότι στις άλλες μεμβράνες. Γι' αυτό βέβαια ευθύνεται κατά κύριο λόγο το cut-off της μεμβράνης (10.000) και κατά προέκταση το μέγεθος των πόρων της.

Γενικά συμπεραίνεται πως για την εξαγωγή πιο ασφαλών αποτελεσμάτων στη σχέση ροής-πίεσης θα ήταν αναγκαίο ένα μεγαλύτερης κλίμακας πειραματικό όργανο ώστε να αυξηθεί η ποσότητα του δείγματος καθώς και ο χρόνος του πειράματος για την εξομάλυνση των τιμών της ροής σε κάθε πείραμα.

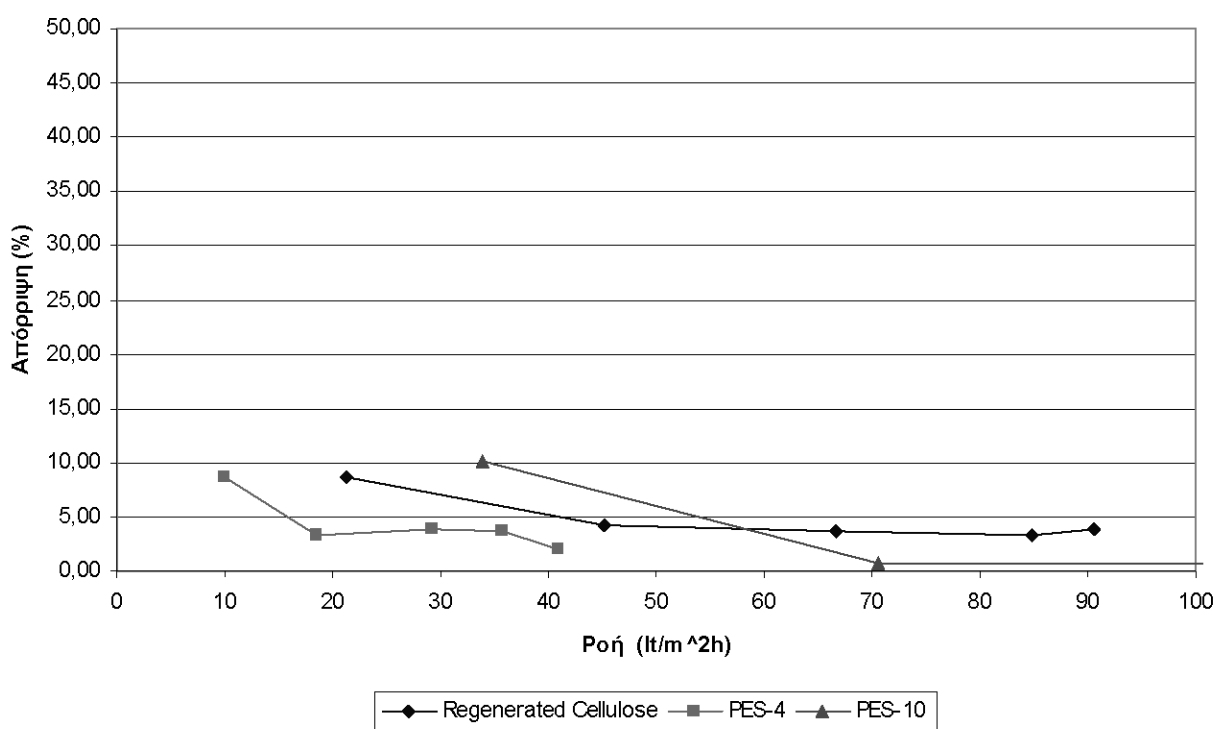
### Σχέση Απόρριψης-Ροής

Η απόρριψη μειώνεται με την αύξηση της ροής και στις τρεις μεμβράνες. Αρχικά αυτό που κάνει εντύπωση είναι ότι ενώ για πίεση 1



bar, η PES-10 παρουσιάζοντας μάλιστα τη μεγαλύτερη ροή, έχει τη μεγαλύτερη συγκράτηση, αργότερα και όσο η ροή ξεφεύγει σε μεγάλες τιμές, η απόρριψη της PES-10 τείνει προς το μηδέν. Για τις άλλες δυο μεμβράνες παρατηρείται μια απότομη μείωση του συντελεστή απόρριψης αρχικά από την πρώτη στη δεύτερη μέτρηση, ενώ στη συνέχεια η απόρριψη μειώνεται μεν με την αύξηση της ροής αλλά με πολύ μικρότερο ρυθμό.

#### Συγκριτικό Απόρριψη-Ροή

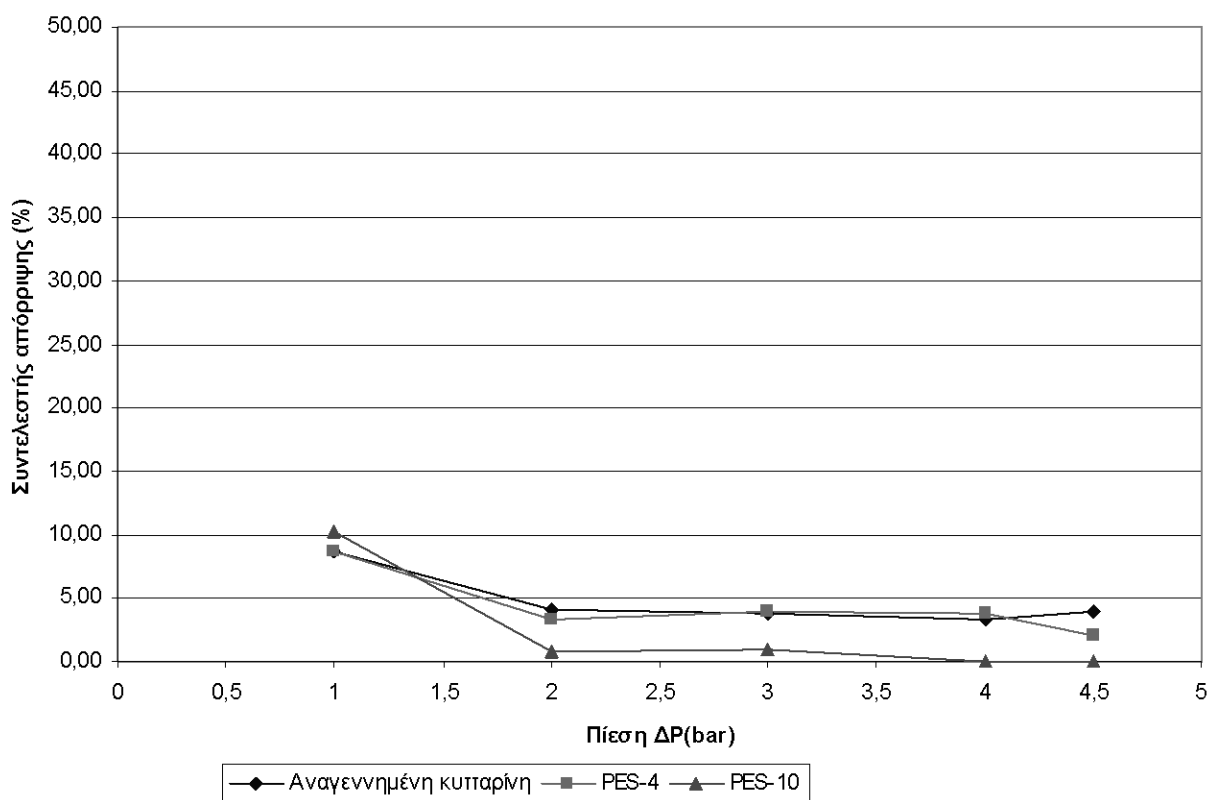


#### Σχέση Απόρριψης-Πίεσης

Η απόρριψη και των τριών μεμβρανών μειώνεται με την πίεση όπως ήταν αναμενόμενο. Στην PES-10 ενώ για πίεση 1 bar είναι 10% μειώνεται απότομα σε πολύ μικρές τιμές και φτάνει το 0 σε πίεση 4 bar και πάνω. Η απότομη αυτή μείωση σχετίζεται και με την γρήγορη αύξηση της ροής. Στην κυτταρίνη

έχουμε μια πιο ομαλή μεταβολή. Η απόρριψη για πίεση 1 bar είναι 8,7% ενώ μειώνεται με μικρό ρυθμό με την αύξηση της πίεσης φτάνοντας το 3,7% για 4,5 bar. Παρόμοια συμπεριφορά συναντάται και στην PES-4 όπου η απόρριψη κυμαίνεται από 8,6% (1 bar) μέχρι 2% (4,5 bar). Το συγκριτικό διάγραμμα και για τις τρεις μεμβράνες δείχνει πως για πίεση 1 bar η πιο αποδοτική είναι η PES-10 αλλά συνολικά οι Αναγεννημένη κυτταρίνη και η PES-4 είναι καλύτερες. Οι δύο αυτές μεμβράνες είχαν περίπου όμοιες τιμές απόρριψης για τις ίδιες πιέσεις με μικρές διακυμάνσεις. Άρα σ' αυτό τον τομέα κρίνονται ισοδύναμες και καλύτερες από την PES-10. Σ' αυτό προφανώς συντελούνε οι μικρότεροι πόροι της PES-4 και η χημεία της αναγεννημένης κυτταρίνης.

#### Συγκριτικό Απόρριψη-Πίεση

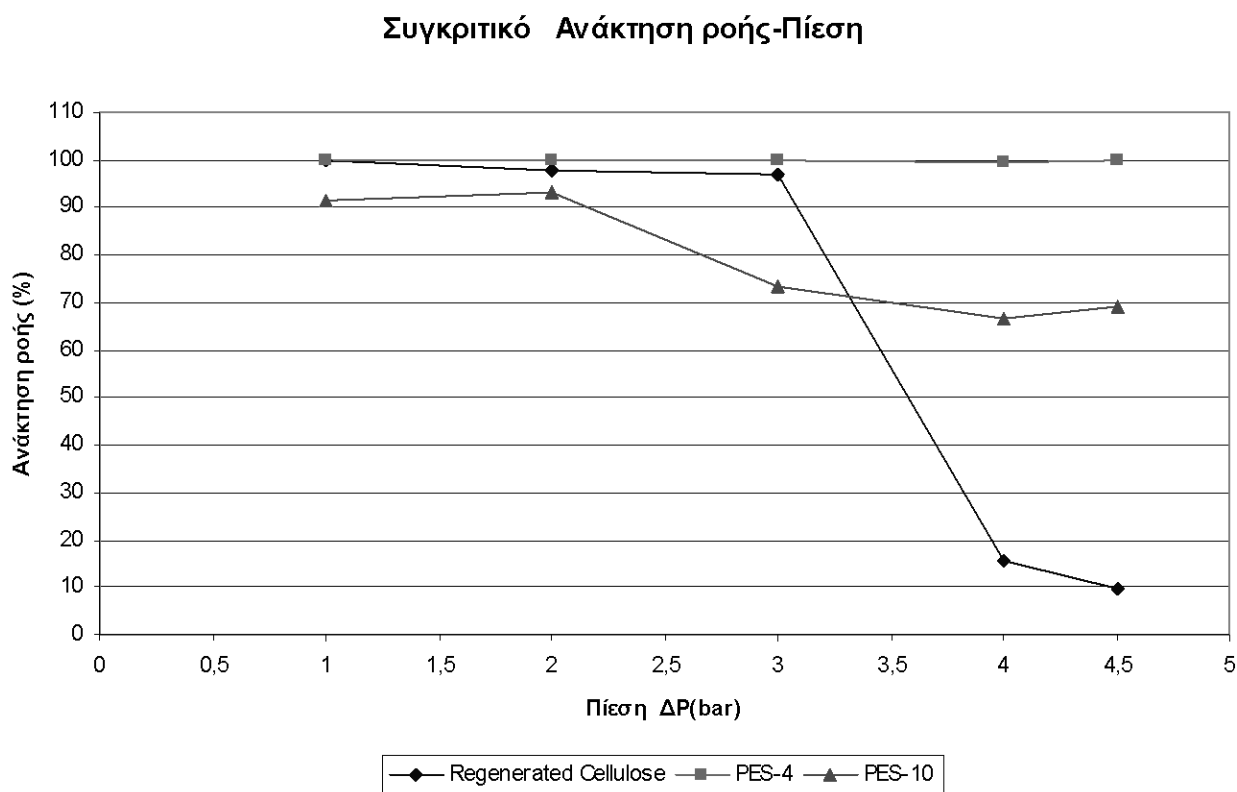


## Σχέση Ανάκτησης Ροής-Πίεσης

Στη σχέση Ανάκτησης ροής-Πίεσης οι μεμβράνες παρουσιάζουν εντελώς διαφορετικές συμπεριφορές μεταξύ τους. Κατ' αρχήν στην PES-4 η ροή του νερού ανακτάται κατά 100% σε όλες τις πιέσεις πράγμα που σημαίνει πως η μεμβράνη δεν έχει τελικά fouling. Στην αναγεννημένη κυτταρίνη η ανάκτηση ροής είναι στο 100% για πίεση 1 bar και μειώνεται αργά στην αρχή ως το 97% στα 3 bar. Στη συνέχεια μειώνεται απότομα με την αύξηση της πίεσης και φτάνει ως το 10% για πίεση 4,5 bar.

Στην PES-10 η ανάκτηση ροής κυμαίνεται από 93% (2 bar) μέχρι 66% (4 bar). Παρόλο που οι αυξομειώσεις είναι κάπως περίεργες (μικρότερη ανάκτηση στο 1 bar απ' ότι στα 2 bar και μεγαλύτερη στα 4,5 απ' ότι στα 4 bar) φαίνεται ότι και σ' αυτή τη μεμβράνη η ανάκτηση ροής μειώνεται με την αύξηση της πίεσης.

Συγκριτικά η PES-4 έχει την καλύτερη συμπεριφορά καθώς η ροή ανακτάται κατά 100% και δεύτερη καλύτερη κρίνεται η PES-10 αφού η ανάκτηση έχει ελάχιστο το 66%.



## Συνολικά

Στην τελική σύγκριση των μεμβρανών τα αποτελέσματα είναι αρκετά ξεκάθαρα. Η PES-10 σίγουρα δεν ενδείκνυται για την επεξεργασία των φαινολών με το μοριακό βάρος του γαλλικού οξέος καθώς και η απόρριψή της είναι σχεδόν μηδενική για μικρές πιέσεις και μηδενική για μεγάλες πιέσεις. Οι άλλες δύο μεμβράνες δεν έχουν μεγάλες διαφορές όσον αφορά την απόρριψη σε όλες τις πιέσεις. Στην PES-4 όμως η ανάκτηση ροής είναι στο 100% σε αντίθεση με την αναγεννημένη κυτταρίνη στην οποία υπάρχει μια σημαντική διακύμανση (10%-100%) και στις μεγάλες πιέσεις η ανάκτηση της ροής είναι πολύ μικρή. Επομένως η PES-4 διατηρεί τις ιδιότητές της και μετά το πείραμα, γεγονός που επιτρέπει τη χρήση της ίδιας μεμβράνης σε μεγαλύτερο αριθμό διηθήσεων. Όσον αφορά τη ροή, αυτή δεν μπορεί να είναι κριτήριο για καμία μεμβράνη καθώς τα αποτελέσματα των πειραμάτων πάνω δεν θεωρούνται ασφαλή πάνω στο συγκεκριμένο θέμα

## 4.2 Αποτελέσματα διήθησης διαλύματος σκόνης γάλακτος

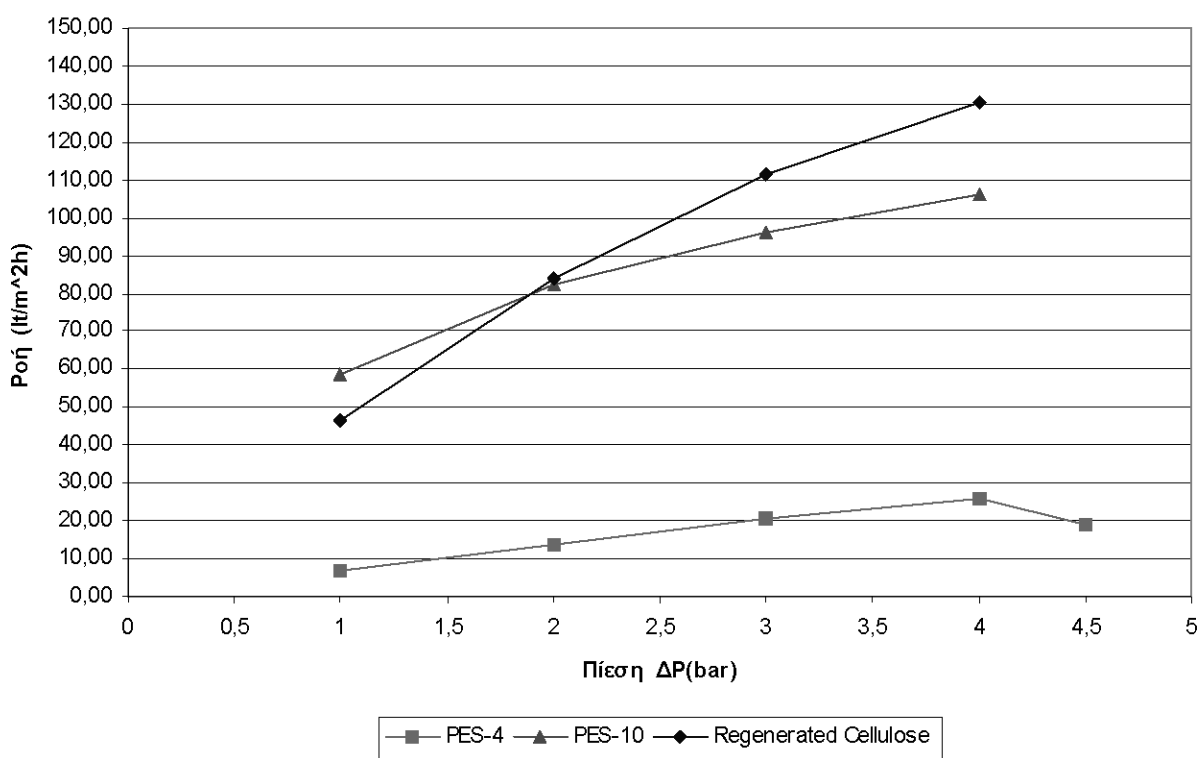
### 4.2.1 Κατακράτηση Πρωτεϊνών

#### *Σχέση Ροής-Πίεσης*

Η συμπεριφορά των μεμβρανών όσον αφορά τη ροή του διαλύματος σε σχέση με την πίεση, εδώ δεν απέχουν πολύ από την αναμενόμενη. Στις δύο μεμβράνες με cut-off 10.000, στην αναγεννημένη κυτταρίνη και την PES-10 η ροή είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ότι στην PES-4. Η διακύμανση της τιμής της ροής είναι 46-130 lt/m<sup>2</sup>h στην κυτταρίνη, 58-105 lt/m<sup>2</sup>h στην

PES-10 και 6-19 lt/m<sup>2</sup>h στην PES-4. Παρατηρείται επίσης ότι η αύξηση της ροής στην κυτταρίνη είναι πιο μεγάλη σε σχέση με την αύξηση της πίεσης και ενώ για πίεση 1bar είναι μικρότερη απ' ό,τι στην PES-10, για πίεση 2 bar και πάνω ξεπερνά τη ροή μέσω της PES-10. Όσον αφορά τώρα στα φαινόμενα fouling των μεμβρανών φαίνεται πως η PES-4 έχει μεγαλύτερο πρόβλημα καθώς ενώ στις άλλες δυο μεμβράνες με την αύξηση της πίεσης μειώνεται απλώς ο ρυθμός αύξησης της ροής, στην PES-4 παρατηρείται μια μείωση της ροής αυτής καθ' αυτής όταν η πίεση ξεπερνά τα 4 bar.

### Συγκριτικό Ροή-Πίεση

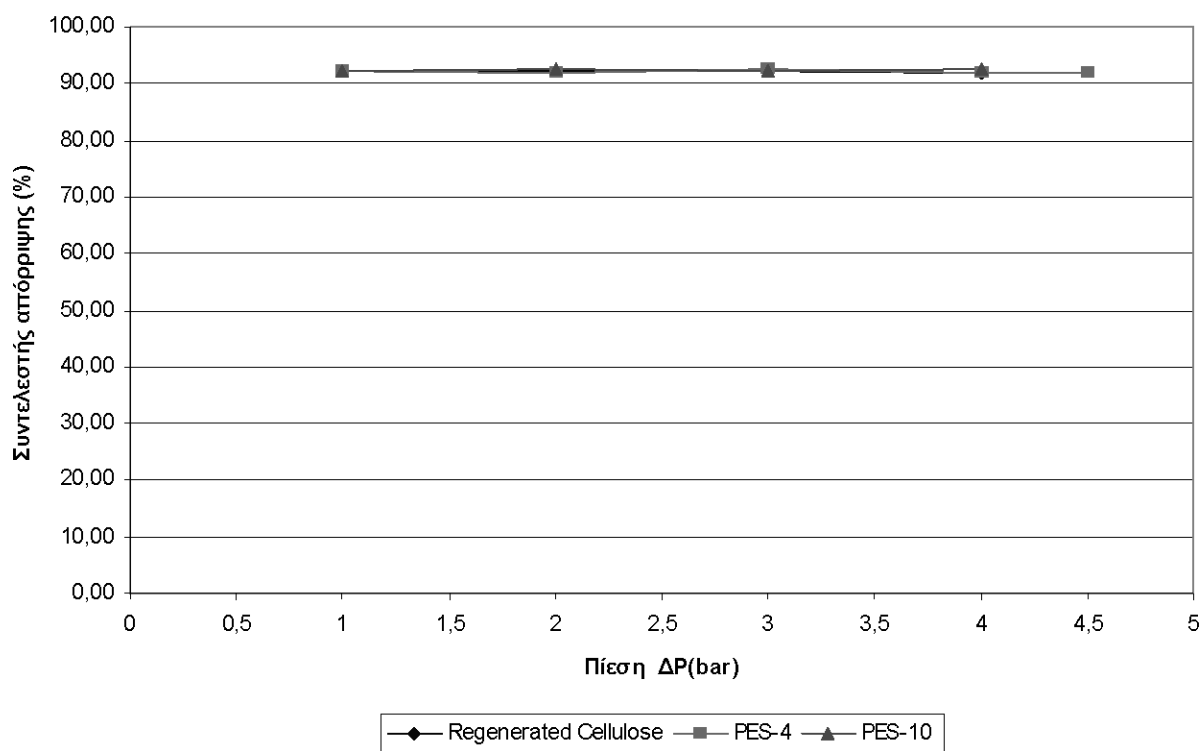


### *Σχέση Απόρριψης-Πίεσης*

Στη διήθηση διαλύματος πρωτεϊνών όσον αφορά την κατακράτηση οι τρεις μεμβράνες είχαν σχεδόν την ίδια απόδοση. Ο συντελεστής απόρριψης είναι και για τις τρεις πολύ υψηλός- γύρω στο 92%. Γι' αυτό και στη γραφική παράσταση οι καμπύλες για τις τρεις μεμβράνες σχεδόν δεν

ξεχωρίζουν. Στις PES-4 και κυτταρίνη παρατηρείται μια διακύμανση σε σχέση με την πίεση, στα 2 bar για την πρώτη και στα 4 bar στη δεύτερη. Εδώ μπορεί να λεχθεί πως στην περίπτωση της κυτταρίνης η απόδοσή της ίσως πέφτει στις μεγάλες πιέσεις. Αλλά όπως φαίνεται στους πίνακες τόσο για την κυτταρίνη όσο και για την PES-4, μονάχα ένα πείραμα για την κάθε μεμβράνη έδωσε αποτελέσματα που αποκλίνουν ( στα 2 bar 62% για την PES-4 και στα 4 bar 59% για την κυτταρίνη ) από τη συμπεριφορά που φαίνεται από το σύνολο των πειραμάτων. Επομένως οι τιμές αυτές μπορούν να ληφθούν ως πειραματικά σφάλματα και να μη ληφθούν υπόψη. Καταλήγοντας, η απόρριψη και των τριών μεμβρανών δεν επηρεάστηκε από τη μεταβολή της πίεσης και ήταν κοντά στο 92%.

#### Συγκριτικό Απόρριψη-Πίεση

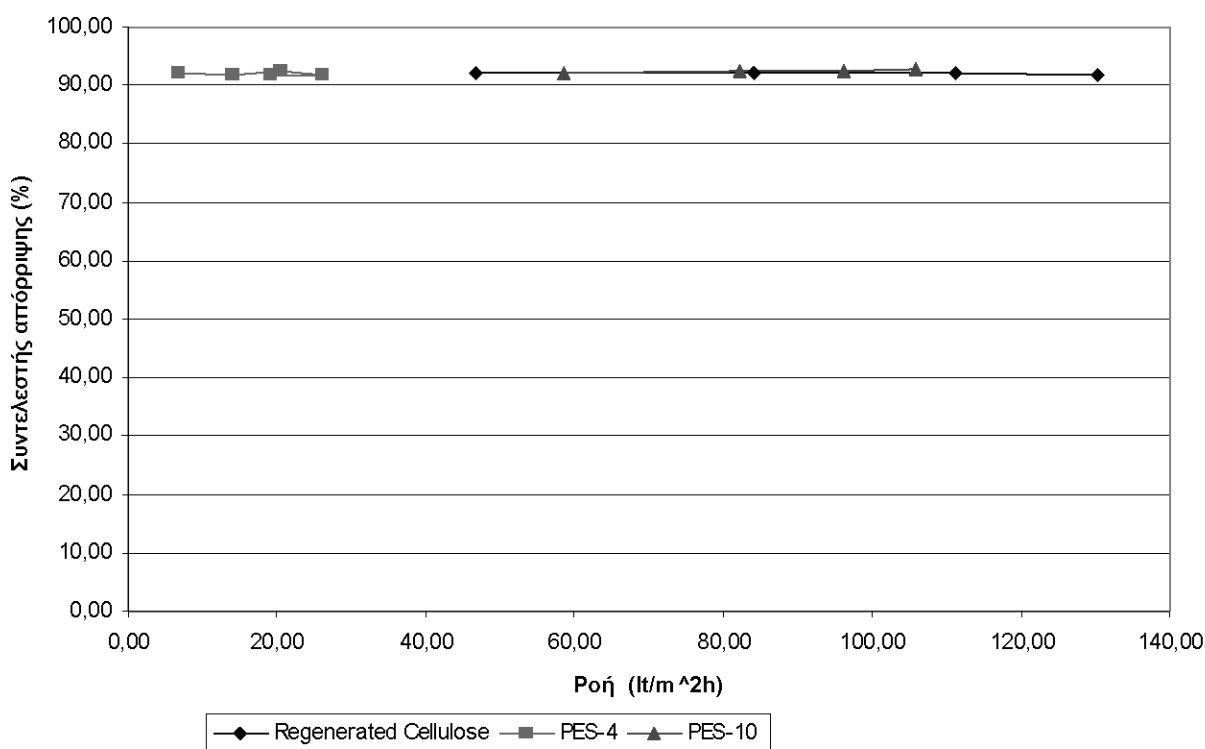


#### *Σχέση Απόρριψης-Ροής*

Και εδώ παρατηρείται πως η απόρριψη δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της ροής σε καμία από τις τρεις μεμβράνες. Σημειώνεται πάντως πως η PES-4 έχει την ίδια απόρριψη με τις άλλες δύο σε πολύ μικρότερες

ροές ενώ οι μεγαλύτερες ροές παρουσιάζονται στη διήθηση με μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης. Το γεγονός αυτό δίνει ένα πλεονέκτημα στην αναγεννημένη κυτταρίνη διότι οι μεγάλες ροές που επιτυγχάνονται διαμέσου αυτής, μειώνουν σημαντικά το χρόνο της διήθησης χωρίς να μειωθεί η αποδοτικότητα της διαδικασίας.

### Συγκριτικό Απόρριψη-Ροή

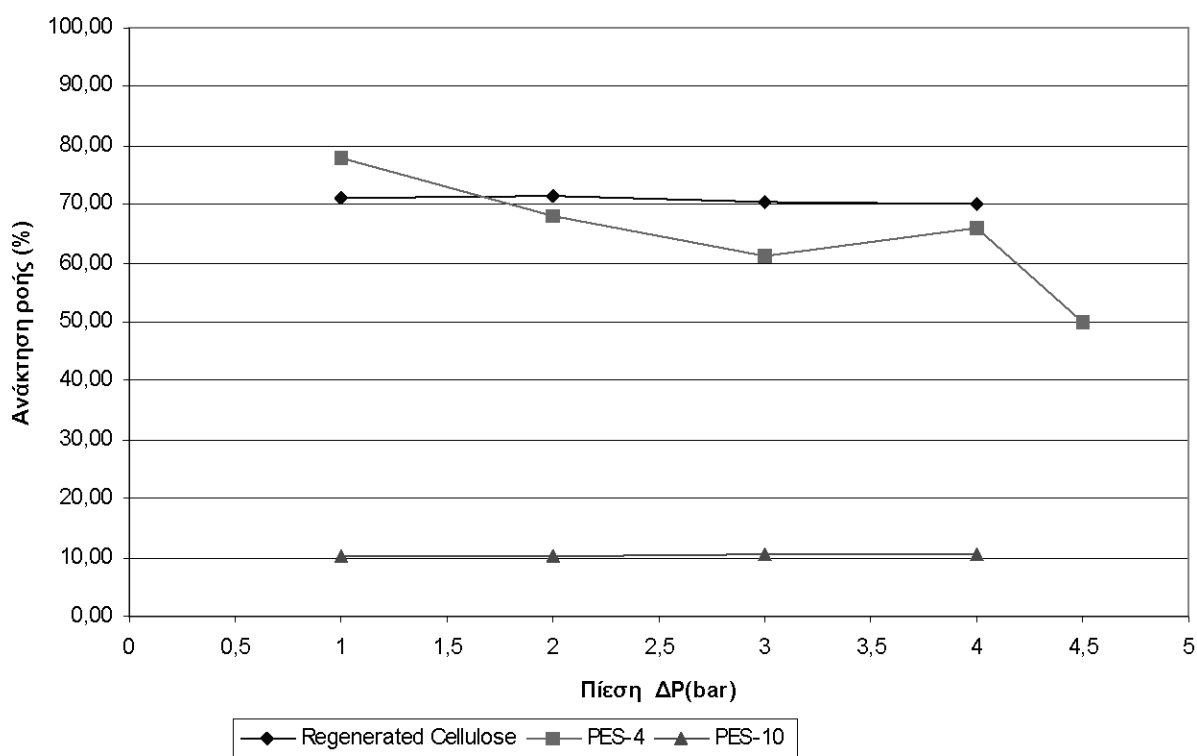


### *Σχέση Ανάκτησης ροής-Πίεσης*

Αυτό το σημείο παρουσιάζει ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς εδώ οι μεμβράνες έδειξαν να έχουν πολύ διαφορετικές συμπεριφορές όσον αφορά την ανάκτηση ροής και σε σχέση με την πίεση αλλά και ανεξάρτητα απ' αυτήν. Κατ' αρχήν αυτό που ξεχωρίζει είναι η πολύ χαμηλή τιμή του συντελεστή ανάκτησης ροής στην μεμβράνη PES-10. Είναι σχετικά σταθερή σε σχέση με την αύξηση της πίεσης αλλά πολύ χαμηλά – στο 10% περίπου. Στη μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης τώρα η ροή ανακτάται κατά σημαντικό βαθμό – κοντά στο 71% - και ανεξάρτητα από

τη μεταβολή της πίεσης. Υπάρχει μονάχα μια πολύ μικρή μείωση του μεγέθους 1% σε σχέση με την αύξηση της πίεσης από το 1 στα 4 bar που θεωρείται σχεδόν αμελητέα. Στην PES-4 ο συντελεστής ανάκτησης ροής παρουσιάζει μια διακύμανση από 50% ως 77% με σημαντικές μεταβολές σε σχέση με την πίεση. Για 1 bar η ροή ανακτάται κατά 77% αλλά στη συνέχεια ο συντελεστής μειώνεται με την αύξηση της πίεσης πέφτοντας στο 50% στα 4,5 bar με μια διακύμανση στα 4 bar όπου αυξάνεται λίγο (65%).

### Συγκριτικό Ανάκτηση ροής-Πίεση



Είναι μάλιστα αξιοσημείωτο πως για πίεση 1 bar η ροή ανακτάται σε μεγαλύτερο βαθμό στην PES-4 απ' ό τι στην αναγεννημένη κυτταρίνη, ενώ σε μεγαλύτερες πιέσεις, η μεμβράνη με την καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά την ανάκτηση ροής είναι η κυτταρίνη και μάλιστα η συμπεριφορά αυτή είναι ανεξάρτητη από την αύξηση της πίεσης.



## Συνολικά

Οι τρεις μεμβράνες παρουσιάστηκαν το ίδιο αποδοτικές στη κατακράτηση πρωτεϊνών από το διάλυμα καθώς είχαν όλες τον ίδιο περίπου συντελεστή απόρριψης, αρκετά υψηλό 92% και ανεξάρτητο από τη μεταβολή της πίεσης. Παρόλα αυτά η μεμβράνη PES-10 κρίνεται ως μη κατάλληλη για τη διεργασία της διήθησης διαλυμάτων που περιέχουν πρωτεΐνες καθώς η ροή διαμέσου αυτής ανακτάται μονάχα κατά 10% περίπου, γεγονός που την καθιστά «μιας χρήσεως» αφού λόγω του μεγάλου fouling που παρουσιάζει δεν μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί. Με το ίδιο ακριβώς κριτήριο της ανάκτησης της ροής η καταλληλότερη μεμβράνη φαίνεται να είναι η αναγεννημένη κυτταρίνη, η οποία παρουσιάζει μικρότερο fouling και από τις τρεις ( εκτός από πίεση 1 bar ) και η ροή διαμέσου της ανακτάται κατά 72% ανεξάρτητα από τη διαφορά πίεσης. Η κυτταρίνη υπερτερεί της PES-4 και για το λόγο ότι παρουσιάζει την ίδια κατακράτηση επιτρέποντας ταυτόχρονα υψηλή ροή διαμέσου της στο διηθούμενο διάλυμα. Αυτό σημαίνει πως έχοντας την ίδια απόδοση, η διήθηση με μεμβράνη κυτταρίνης μπορεί να γίνει πολύ πιο γρήγορα μειώνοντας το χρόνο της διεργασίας.

### 4.2.2 Κατακράτηση σακχάρων και συνολικών οργανικών

Κατά τα πειράματα με διάλυμα σκόνης γάλακτος, μετρήθηκε και το COD του αρχικού διαλύματος και του διηθήματος. Λόγο περιορισμένου εξοπλισμού έγιναν λίγες μετρήσεις. Τα αρχικά διαλύματα ήταν τα ίδια για όλες τις μεμβράνες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Αρχικό COD (mg/l)	Μεμβράνη		
	Regenerated		
	PES-10	PES-4	Cellulose
584	406	293	383
589	367	303	371
558	296	290	426
<b>Μέσες τιμές</b>			
577	356	295	393

Η πρώτη παρατήρηση είναι πως το ποσοστό μείωσης του COD και από τις τρεις μεμβράνες δεν είναι αντίστοιχο από την κατακράτησή τους σε πρωτεΐνες από το διάλυμα. Η μείωση του COD είναι περίπου 38% στην PES-10, 49% στην PES-4 και 32% στην αναγεννημένη κυτταρίνη. Αυτό συμβαίνει γιατί στα πειράματα ερευνήθηκε μονάχα η κατακράτηση πρωτεϊνών από τις μεμβράνες η οποία σημειωτέον είναι πολύ μεγάλη. Αλλά η τιμή του COD δεν εξαρτάται μόνο από τις πρωτεΐνες αλλά και από τα άλλα οργανικά συστατικά που περιέχει το διάλυμα. Δεδομένου ότι η σύσταση του διαλύματος είναι 35,5% πρωτεΐνες, 51,7% Υδατάνθρακες ή σάκχαρα και 0,80 λιπαρά, είναι σχεδόν σίγουρα πως δεν κατακρατήθηκαν μόνο πρωτεΐνες από τις μεμβράνες αλλά και άλλα οργανικά- στη συγκεκριμένη περίπτωση σάκχαρα. Για να εξεταστεί το κατά πόσο κατακρατήθηκαν σάκχαρα από τις μεμβράνες χρησιμοποιήθηκε η σύσταση της σκόνης γάλακτος και υπολογίστηκαν τα ισοζύγια μάζας για τις πρωτεΐνες, τα σάκχαρα και τα συνολικά οργανικά.

## Ισοζύγια

Γενικά η μορφή του ισοζυγίου θα είναι :

$$\begin{array}{lcl} \text{Τροφοδοσία} & = & \text{Πέρασμα} + \text{Υπόλειμμα} \quad (\text{μάζα}) \\ F & = & P \quad + \quad Y \quad (mg) \end{array}$$

Είναι γνωστή επίσης και η σύσταση της σκόνης γάλακτος όσον αφορά το οργανικό φορτίο :

Πρωτεΐνες : 35,535 %

Υδατάνθρακες ή Σάκχαρα : 51,706 %

Λίπη : 0,8034 %

### - Μεμβράνη PES-10

Η τιμή και οι διακυμάνσεις του COD σχετίζονται με την ποσότητα του συνολικού οργανικού φορτίου. Από την αρχική συγκέντρωση της πρωτεΐνης όπως μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του συνολικού αρχικού οργανικού φορτίου.

Για την PES-10 η αρχική συγκέντρωση πρωτεϊνών είναι

$f_y = 189,79 \text{ mg/l}$  . Τα λίπη δε λαμβάνονται υπόψη λόγω της πολύ μικρής ποσότητάς τους. Δεδομένης της σύστασης της σκόνης γάλακτος, η συγκέντρωση των σακχάρων στο διάλυμα θα είναι :

$$f_z = f_y * (0,51706 / 0,35535) = 276,16 \text{ mg/l}$$

Και κατά συνέπεια η συγκέντρωση συνολικού οργανικού φορτίου στο διάλυμα θα είναι  $f_x = 465,95 \text{ mg/l}$ . Τώρα για τη μείωση του οργανικού φορτίου, λαμβάνεται ως δεδομένο πως αυτή θα είναι η ίδια αναλογικά με τη μείωση του COD. Το COD στην PES-10 μειώθηκε κατά 38 %. Επομένως και η

συγκέντρωση του οργανικού φορτίου μειώθηκε κατά 38 % . Ο αρχικός όγκος του διαλύματος στο Stirred Cell ήταν 180ml ενώ στο τέλος της διήθησης απέμεναν 40ml διαλύματος μέσα στο υπόλειμμα, στη συσκευή. Άρα τα ισοζύγια θα είναι :

### **Συνολικό οργανικό φορτίο**

$$F_x = P_x + C_x$$

$$f_x \cdot V_0 = (0,38 \cdot f_x) \cdot V_1 + y_x \cdot C_2$$

$$f_x \cdot 0,180l = p_x \cdot 0,14l + c_x \cdot 0,4l \quad (\text{mg})$$

$$465,95 \cdot 0,180 = 287,48 \cdot 0,14 + C_x \quad (\text{mg})$$

$$83,871 = 40,2472 + 43,6238 \quad (\text{mg})$$

### **Πρωτεΐνη**

$$F_y = P_y + C_y$$

$$189,79 \cdot 0,180 = 14,04 \cdot 0,140 + C_y \quad (\text{mg})$$

$$34,1622 = 1,9656 + 32,1966 \quad (\text{mg})$$

### **Σάκχαρα**

$$F_z = P_z + C_z$$

$$(F_x - F_y) = (P_x - P_y) + (C_x - C_y)$$

$$49,7088 = 38,2816 + 11,4272 \quad (\text{mg})$$

Επομένως η ποσότητα σακχάρων που συγκρατείται είναι 11,4272 mg. Δηλαδή το ποσοστό συγκράτησης είναι περίπου **23 %** .

- Μεμβράνη PES-4

Για την PES-4 η αρχική συγκέντρωση πρωτεϊνών είναι

$f_y = 191,36 \text{ mg/l}$  . Τα λίπη δε λαμβάνονται υπόψη λόγω της πολύ μικρής ποσότητάς τους. Δεδομένης της σύστασης της σκόνης γάλακτος, η συγκέντρωση των σακχάρων στο διάλυμα θα είναι :

$$f_z = f_y * (0,51706 / 0,35535) = 278,44 \text{ mg/l}$$

Και κατά συνέπεια η συγκέντρωση συνολικού οργανικού φορτίου στο διάλυμα θα είναι  $f_x = 469,85 \text{ mg/l}$ . Τώρα για τη μείωση του οργανικού φορτίου, λαμβάνεται ως δεδομένο πως αυτή θα είναι η ίδια αναλογικά με τη μείωση του COD. Το COD στην PES-4 μειώθηκε κατά 49 %. Επομένως και η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου μειώθηκε κατά 49 % . Ο αρχικός όγκος του διαλύματος στο Stirred Cell ήταν 180ml ενώ στο τέλος της διήθησης απέμεναν 40ml διαλύματος μέσα στο υπόλειμμα, στη συσκευή. Άρα τα ισοζύγια θα είναι :

**Συνολικό οργανικό φορτίο**

$$F_x = P_x + C_x$$

$$f_x * V_0 = (0,49 * f_x) * V_1 + c_x * V_2$$

$$f_x * 0,180 \text{ l} = p_x * 0,14 \text{ l} + c_x * 0,4 \text{ l} \quad (\text{mg})$$

$$469,85 * 0,180 = 240,22 * 0,14 + C_x \quad (\text{mg})$$

$$84,573 = 33,6308 + 50,9422 \quad (\text{mg})$$

### Πρωτεΐνη

$$F_y = P_y + C_y$$

$$191,36 \cdot 0,180 = 15,13 \cdot 0,140 + C_y \quad (\text{mg})$$

$$34,4448 = 2,1182 + 32,3266 \quad (\text{mg})$$

### Σάκχαρα

$$F_z = P_z + C_z$$

$$(F_x - F_y) = (P_x - P_y) + (C_x - C_y)$$

$$50,1282 = 31,5126 + 18,6156 \quad (\text{mg})$$

Επομένως η ποσότητα σακχάρων που συγκρατείται είναι 18,6156 mg. Δηλαδή το ποσοστό συγκράτησης είναι περίπου **37 %**.

#### - Μεμβράνη Αναγεννημένης Κυτταρίνης

Για την αναγεννημένη κυτταρίνη η αρχική συγκέντρωση πρωτεϊνών είναι  $f_y = 189,2 \text{ mg/l}$ . Τα λίπη δε λαμβάνονται υπόψη λόγω της πολύ μικρής ποσότητάς τους. Δεδομένης της σύστασης της σκόνης γάλακτος, η συγκέντρωση των σακχάρων στο διάλυμα θα είναι :

$$f_z = f_y \cdot (0,51706 / 0,35535) = 275,3 \text{ mg/l}$$

Και κατά συνέπεια η συγκέντρωση συνολικού οργανικού φορτίου στο διάλυμα θα είναι  $f_x = 464,5 \text{ mg/l}$ . Τώρα για τη μείωση του οργανικού φορτίου, λαμβάνεται ως δεδομένο πως αυτή θα είναι η ίδια αναλογικά με τη μείωση του COD. Το COD στην αναγεννημένη κυτταρίνη μειώθηκε κατά 32 %. Επομένως

και η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου μειώθηκε κατά 32 % . Ο αρχικός όγκος του διαλύματος στο Stirred Cell ήταν 180ml ενώ στο τέλος της διήθησης απέμεναν 40ml διαλύματος μέσα στο υπόλειμμα, στη συσκευή. Άρα τα ισοζύγια θα είναι :

### **Συνολικό οργανικό φορτίο**

$$F_x = P_x + C_x$$

$$f_x \cdot V_0 = (0,32 \cdot f_x) \cdot V_1 + c_x \cdot V_2$$

$$f_x \cdot 0,180l = p_x \cdot 0,14l + c_x \cdot 0,4l \quad (\text{mg})$$

$$464,5 \cdot 0,180 = 316,37 \cdot 0,14 + C_x \quad (\text{mg})$$

$$84,573 = 44,29 + 40,283 \quad (\text{mg})$$

### **Πρωτεΐνη**

$$F_y = P_y + C_y$$

$$189,2 \cdot 0,180 = 14,07 \cdot 0,140 + C_y \quad (\text{mg})$$

$$34,056 = 1,9698 + 32,0862 \quad (\text{mg})$$

### **Σάκχαρα**

$$F_z = P_z + C_z$$

$$(F_x - F_y) = (P_x - P_y) + (C_x - C_y)$$

$$50,517 = 42,3202 + 8,1968 \quad (\text{mg})$$

Επομένως η ποσότητα σακχάρων που συγκρατείται είναι 8,1968 mg. Δηλαδή το ποσοστό συγκράτησης είναι περίπου **16%** .

### Συνολικά αποτελέσματα για οργανικό φορτίο

Μεμβράνη	Ποσοστό κατακράτησης		
	(%)		
	<u>COD</u>	<u>Πρωτεΐνες</u>	<u>Σάκχαρα</u>
<b>PES-10</b>	<b>38</b>	<b>93,5</b>	<b>23</b>
<b>PES-4</b>	<b>49</b>	<b>93</b>	<b>37</b>
<b>Regenerated Cellulose</b>	<b>32</b>	<b>92</b>	<b>16</b>

Όπως φαίνεται και στον πίνακα με τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα η μεμβράνη PES-4 κατακράτησε γενικότερα μεγαλύτερη ποσότητα οργανικού φορτίου, παρόλο που όλες κατακράτησαν περίπου το ίδιο ποσοστό πρωτεϊνών. Επειδή το cut-off των μεμβρανών δε δικαιολογεί κατακράτηση σακχάρων και λακτόζης, είναι λογικό η κατακράτηση σακχάρων και λακτόζης να οφείλεται στο φαινόμενο της παρεμπόδισης. Η πρωτεΐνες που δεν περνούν από τη μεμβράνη εμποδίζουν τα μόρια σακχάρων να περάσουν και κατακρατούνται και αυτά. Η έκταση του φαινομένου αυτού σίγουρα εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (cut-off), από το σχήμα (ασύμμετρη) και από το υλικό κατασκευής της. Η σημασία του cut-off φαίνεται στα αποτελέσματα όπου η μεμβράνη PES-4, με τους μικρότερους πόρους είχε την καλύτερη απόδοση στην κατακράτηση συνολικών οργανικών. Τώρα η διαφορά στην κατακράτησης ανάμεσα στις άλλες δύο μεμβράνες μπορεί να εξηγηθεί με τις ιδιότητες των υλικών κατασκευής τους.



## 5. Συμπεράσματα

### 5.1 Διάλυμα γαλλικού οξέος

Από τα πειράματα φάνηκε πως σίγουρα η μεμβράνη PES-10 δεν ενδείκνυται για την επεξεργασία κατσίγαρου καθώς είχε μηδενική συγκράτηση. Αντιθέτως ο συντελεστής απόρριψης των άλλων δύο μεμβρανών κρίνεται ικανοποιητικός. Η κατακράτηση της PES-4 κυμάνθηκε από 2% έως 8,6% και της αναγεννημένης κυτταρίνης από 3,7% μέχρι και 8,7%. Τα νούμερα αυτά ίσως φαντάζουν μικρά αλλά είναι δεδομένο ότι το γαλλικό οξύ έχει μικρότερο μοριακό βάρος από τις περισσότερες άλλες φαινολικές ενώσεις. Άρα υποθετικά η κατακράτηση φαινολών σε δείγμα κατσίγαρου θα ήταν σαφώς μεγαλύτερη. Συγκριτικά για τις δύο αυτές μεμβράνες, δεδομένου ότι δεν έχουν μεγάλες διαφορές στην κατακράτηση, λαμβάνονται υπόψη οι άλλες παράμετροι του πειράματος. Η αναγεννημένη κυτταρίνη παρουσίασε μεγαλύτερες ροές, κάτι που σημαίνει μικρότερο χρόνο επεξεργασίας ενώ στην ουσία η απόδοση δε μειώθηκε. Με βάση λοιπόν το χρόνο η κυτταρίνη θα ήταν προτιμότερη. Η PES-4 όμως έχει το πολύ μεγάλο πλεονέκτημα ότι η ροή διαμέσου της ανακτάται κατά 100% μετά το πείραμα και σε όλες τις πιέσεις. Την ίδια στιγμή που στην κυτταρίνη η ροή ανακτάται σημαντικά στις μικρές πιέσεις αλλά στη συνέχεια, για πίεση από 4 bar και πάνω πέφτει γρήγορα μέχρι το 10%. Αυτό σημαίνει πως η PES-4 μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί για περισσότερες από μια φορές και αυτό είναι σαφώς υπέρ του χαμηλού κόστους της διεργασίας. Επομένως από τις τρεις μεμβράνες η PES-4 φαίνεται να είναι η προτιμότερη για την επεξεργασία κατσίγαρου. Πάντως και η μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης παρουσίασε πολύ καλά αποτελέσματα δεδομένου ότι έχει και μικρότερους πόρους – cut-off 10.000 -. Πάντως θα πρέπει να γίνει περαιτέρω έρευνα πάνω στις μεμβράνες αυτές, καθώς μια απόδοση σε πραγματικές συνθήκες (επεξεργασία κατσίγαρου) ανάλογη με αυτή των πειραμάτων, δε θα δικαιολογούσε τη χρήση τους δεδομένου του μεγάλου τους κόστους.

## 5.2 Διάλυμα σκόνης γάλακτος

Τα πράγματα εδώ είναι πολύ διαφορετικά καθώς τα οργανικά του γάλακτος και των αστικών λυμάτων, και κυρίως οι πρωτεΐνες έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος και κατά συνέπεια συγκρατούνται σε μεγαλύτερο ποσοστό. Πράγματι και οι τρεις μεμβράνες έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά την κατακράτηση πρωτεϊνών. Ο συντελεστής απόρριψης πρωτεϊνών και για τις τρεις κυμαίνεται από 92% έως και 93,5%. Όσον αφορά το συνολικό οργανικό φορτίο, η PES-4 μείωσε περισσότερο το COD του διαλύματος – κατά 49% - ενώ η αναγεννημένη κυτταρίνη είχε τη μικρότερη απόδοση σ' αυτόν τον τομέα με μείωση 32%. Επομένως η PES-4 υπερτερεί καθώς συγκράτησε και μεγαλύτερη ποσότητα σακχάρων ( 37%). Σίγουρα και εδώ κυρίαρχο ρόλο παίζει το cut-off της συγκεκριμένης μεμβράνης που είναι 4.000 δεδομένου ότι τα σάκχαρα κατακρατώνται λόγω του φαινομένου της παρεμπόδισης.

Αν εξεταστούν όμως και οι άλλες ιδιότητες που εμφάνισαν οι μεμβράνες υπάρχει μια διαφορετική εικόνα. Η PES-4 επέτρεψε πολύ μικρές ροές στο διάλυμα κάτι που αυξάνει το χρόνο της διεργασίας ενώ οι άλλες δυο μεμβράνες είχαν ίδια συγκράτηση πρωτεϊνών με πολύ μεγαλύτερες ροές και κατά συνέπεια σε μικρότερο χρόνο. Επίσης η ανάκτηση ροής του καθαρού νερού έχει σημαντικό ρόλο όσον αφορά την επαναλαμβανόμενη χρήση της ίδιας μεμβράνης. Σ' αυτό τον τομέα η PES-10 σαφώς υστερεί από τις άλλες δύο καθώς η ροή ανακτάται μόνο κατά 10%. Η αναγεννημένη κυτταρίνη YM10 επιτρέπει ανάκτηση ροής κατά 72% περίπου σε όλες τις πιέσεις ενώ στην PES-4 η ανάκτηση κυμαίνεται από 50% έως 77%. Δηλαδή η PES-4 θα μπορούσε να ξαναχρησιμοποιηθεί σε μικρές πιέσεις μόνο ενώ η μεμβράνη της κυτταρίνης σε όλες τις πιέσεις.

Τελικά η επιλογή μιας από τις τρεις μεμβράνες εξαρτάται από το ζητούμενο της διήθησης. Αν το ζητούμενο είναι η μείωση του συνολικού οργανικού φορτίου, τότε η πιο ενδεδειγμένη είναι η PES-4. Αν πρωταρχικός στόχος είναι η ανάκτηση πρωτεϊνών και ίσως η μετέπειτα επαναχρησιμοποίησή τους για διάφορους σκοπούς, τότε η μεμβράνη YM10

της αναγεννημένης κυτταρίνης θα ήταν η καλύτερη επιλογή για γρήγορη επεξεργασία αλλά και δυνατότητα επαναλαμβανόμενης χρήσης της ίδιας μεμβράνης.

Γενικά η υπερδιήθηση με μεμβράνες πολυμερών, είναι μια πολύ καλή λύση για την επεξεργασία αστικών λυμάτων αφού μειώνουν σημαντικά το οργανικό φορτίο χωρίς να δημιουργούν δευτερογενή προβλήματα.

Μια γενική απεικόνιση των συμπερασμάτων των πειραμάτων φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

**Μεμβράνη****Πλεονεκτήματα****Μειονεκτήματα**

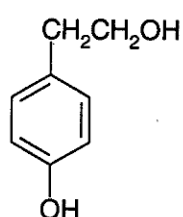
Polyethersulfone PBGC NMWL 10.000	<ul style="list-style-type: none"><li>- Μεγάλες ροές</li><li>- Μεγάλο ποσοστό συγκράτησης πρωτεϊνών</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Μηδενική συγκράτηση φαινολών</li><li>- Χαμηλή ανάκτηση ροής μετά από διάλυμα σκόνης γάλακτος</li></ul>
Polyethersulfone UF-PES-4H PP100 NMWL 4.000	<ul style="list-style-type: none"><li>- Ικανοποιητική συγκράτηση φαινολών</li><li>- 100% ανάκτηση ροής μετά από διάλυμα φαινολών</li><li>- Μεγάλη ποσοστό συγκράτησης πρωτεϊνών και συνολικού οργανικού φορτίου από διαλ. σκόνης γάλακτος</li><li>- Υψηλή ανάκτηση ροής σε μικρές πιέσεις μετά από διάλυμα σκόνης γάλακτος</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Χαμηλή ανάκτηση ροής σε μεγάλες πιέσεις μετά από διάλυμα σκόνης γάλακτος</li><li>- Χαμηλές τιμές ροής</li></ul>
Regenerated Cellulose YM10 NMWL 10.000	<ul style="list-style-type: none"><li>- Ικανοποιητική συγκράτηση φαινολών</li><li>- Μεγάλο ποσοστό συγκράτησης πρωτεϊνών</li><li>- Υψηλή τιμή ροής διαλύματος σκόνης γάλακτος</li><li>- Υψηλή ανάκτηση ροής σε όλες τις πιέσεις μετά από διάλυμα σκόνης γάλακτος</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Χαμηλή ανάκτηση ροής μετά από διάλυμα φαινολών</li><li>- Μικρό ποσοστό συγκράτησης συνολικού οργανικού φορτίου από διάλυμα σκόνης γάλακτος</li></ul>

## Βιβλιογραφία

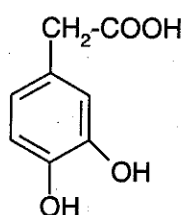
1. “Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος” – Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπυριδούλα Γ. Πρωϊμάκη (Θεσσαλονίκη 2002)
2. “Dairy processing handbook” – Gösta Bylund (Lund Universitet 1995)
3. “Θερμοδυναμική και Περιβάλλον – Προσέγγιση Καραθεοδωρή – Φιλοσοφικές Προεκτάσεις” – Βασίλειος Χρ. Γκέκας, Σπύρος Χρ. Γκέκας (2003)
4. “Βασικές αρχές και σχεδιασμός συστημάτων επεξεργασίας αποβλήτων” – Αναστάσιος Ι. Στάμου, Ζηνόβιος Σ. Βογιατζής (Αθήνα 1994)
5. “Handbook of Wastewater Reclamation and Reuse” – Donald R. Rowe, Isam Mohammed Abdel-Magid (1995)
6. “Διαχωρισμός και ανάκτηση φαινολικών ενώσεων στον κασίγαρο” – Ουρανία Τζοράκη (Χανιά 1998)
7. “Ultrafiltration and Microfiltration Handbook” – Cheryan M. – Technomic, Lancaster (1998)
8. “Basic Principles of Membrane Technology” – Marcel Mulder (1996)
9. “Ultrafiltration Membrane Performance Fundamentals” – Vassilis Gekas, Gun Trägårdh and Bengt Hallström (Lund 1993)
10. “Control of Organic Substances in Water and Wastewater” – Berger B.B. – NJ(1987)
11. “Metals, Ceramics and Polymers” – O.H. Wyatt, D. Dew-Hughes – London (1974)
12. “Transport phenomena” – Robert S. Brodkey, Harry C. Hersey – (1988)
13. “Υπερδιήθηση” – Γ. Στάμου, Θ. Λέκκας - Τεχνικά Χρονικά Επιστημονική Έκδοση Τ.Ε.Ε. (1986) τόμος 6. –τεύχος 2.
14. “ Chemical Process Equipment – Selection and Design” – S. Walas – Boston (1990)
15. “ Filters and Filtration Handbook” – Chr. Dickenson – Oxford (1992)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

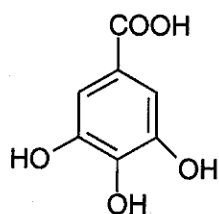
### ΧΗΜΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ



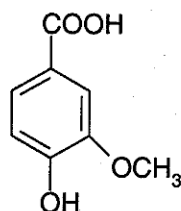
Τυροσόλη  
Tyrosol  
(4-hydroxy-phenethylalcohol)



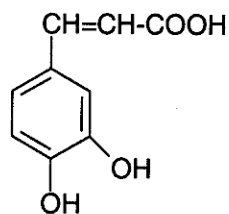
Υδροξυτυροσόλη  
Hydroxytyrosol  
(3,4-dihydroxy-phenethylalcohol)



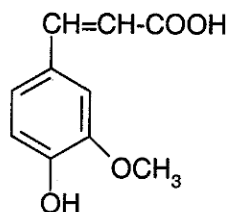
Γαλλικό οξύ  
Gallic acid  
(3,4,5-trihydroxybenzoic acid)



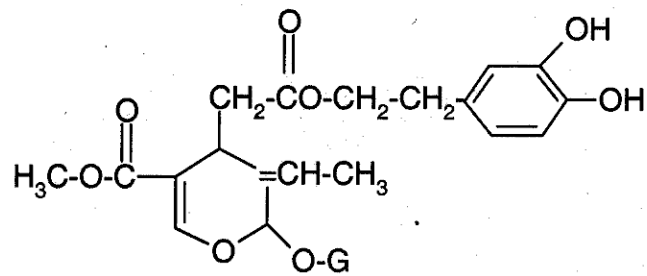
Βανίλλικό οξύ  
Vanillic acid  
(4-hydroxy, 3-methoxybenzoic acid)



Καφεϊκό οξύ  
Caffeic acid  
(3,4-dihydroxycinnamic acid)

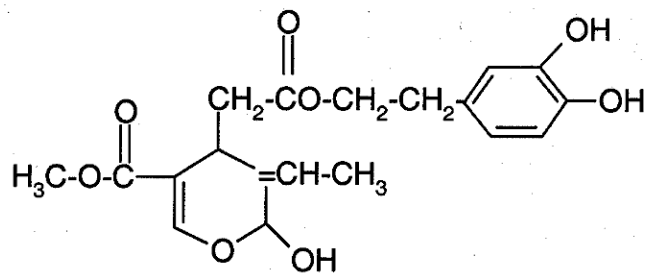


Φερουλικό οξύ  
Ferulic acid  
(4-hydroxy-3-methoxy-cinnamic acid)



G = glucose

Ελαιοευρωπαϊνή  
Oleouropein



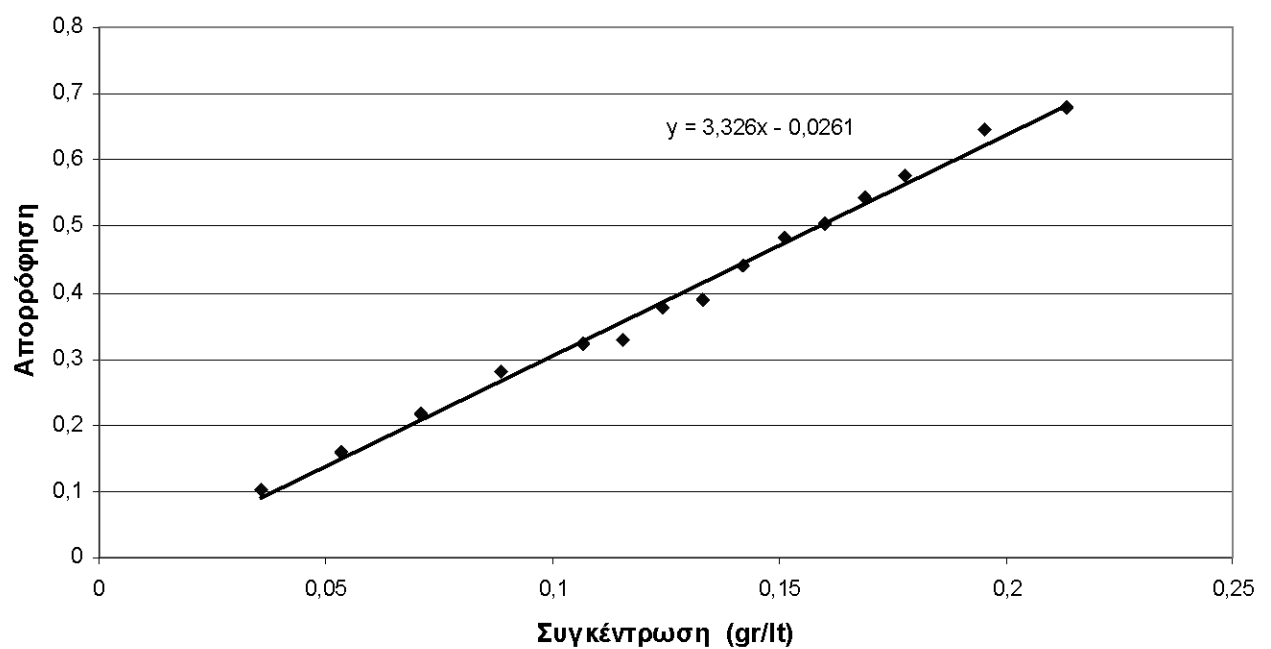
Άγλυκος Ελαιοευρωπαϊνή  
Oleouropein aglycone

## ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### Καμπύλη αναφοράς διαλύματος πρωτεΐνης

Συγκέντρωση γάλακτος (gr/l)	Συγκέντρωση πρωτεΐνης (gr/l)	Απορρόφηση
0,6	0,21321	0,6781
0,55	0,195443	0,6454
0,5	0,177675	0,5754
0,475	0,168791	0,5447
0,45	0,159908	0,5049
0,425	0,151024	0,4825
0,4	0,14214	0,4397
0,375	0,133256	0,3884
0,35	0,124373	0,3776
0,325	0,115489	0,3305
0,3	0,106605	0,324
0,25	0,088838	0,2799
0,2	0,07107	0,2184
0,15	0,053303	0,1586
0,1	0,035535	0,1013

### Πρότυπη καμπύλη αναφοράς για διάλυμα πρωτεΐνης

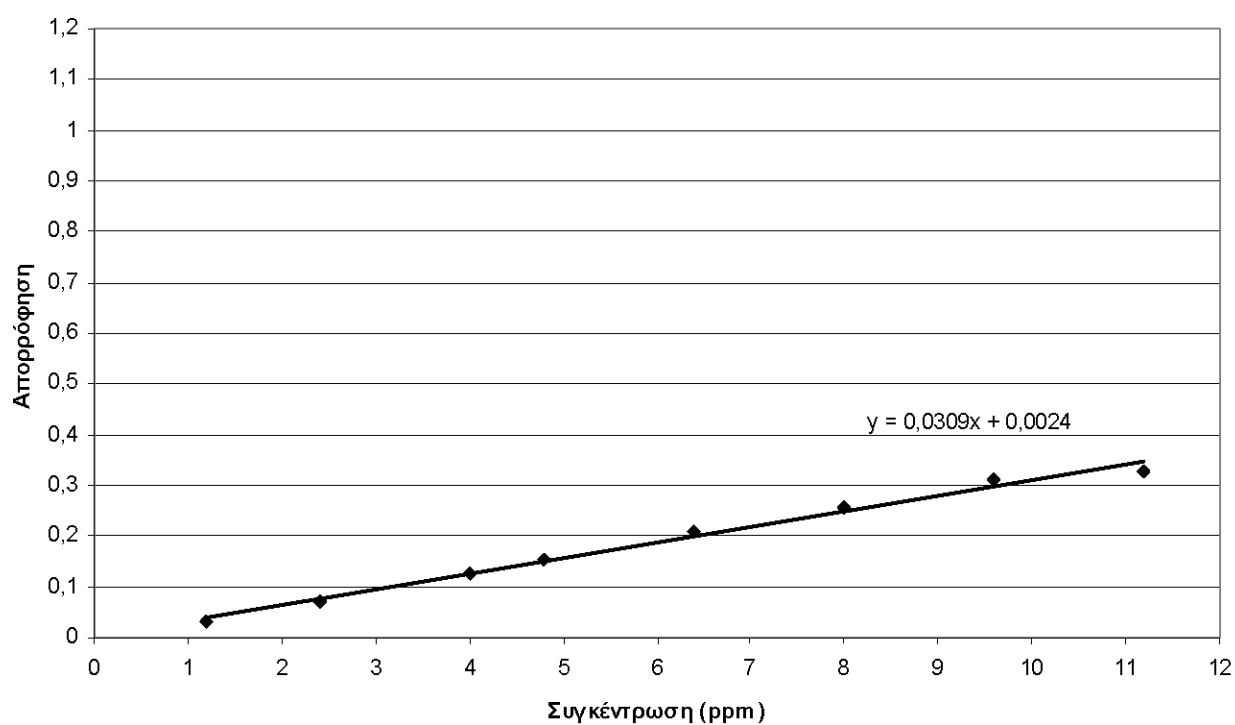




### Καμπύλη αναφοράς Γαλλικού οξέος

Συγκέντρωση C(μg/10ml)	Συγκέντρωση C(ppm)	Απορρόφηση
12	1,2	0,0326
24	2,4	0,0712
40	4	0,1259
48	4,8	0,1547
64	6,4	0,2108
80	8	0,2567
96	9,6	0,3099
112	11,2	0,3284

### Πρότυπη καμπύλη απορρόφησης διαλύματος γαλλικού οξέος



## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

### 1. ΔΙΑΛΥΜΑ ΓΑΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

#### α) Μεμβράνη Αναγεννημένης Κυτταρίνης

Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

Αρχική απορρόφηση 0,304

Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2440

Αναγεννημένη κυτταρίνη

Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{oξ}}$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση $C_p(\text{ppm})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	27,13	20,74	29,53	2022	17,14	100,00
2	57,70	43,22	54,39	2311	5,27	94,26
3	84,83	64,96	78,94	2322	4,84	93,06
4	1623,89	84,83	100,59	2313	5,20	6,19
4,5	2841,81	90,94	107,24	2303	5,63	3,77
					<b>Μέσο</b> 2294	<b>Μέσο</b> 5,96

Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

Αρχική απορρόφηση 0,3038

Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2438

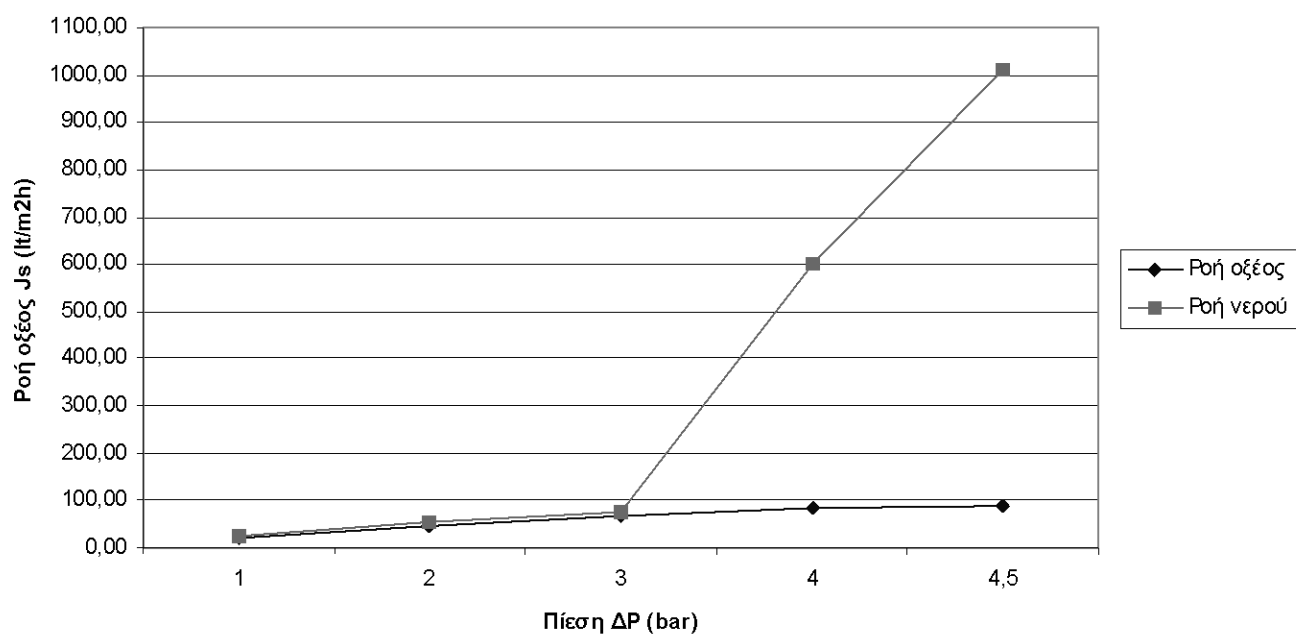
Αναγεννημένη Κυτταρίνη

Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{oξ}}$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση $C_p(\text{ppm})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	24,34	23,98	24,19	2298	5,79	99,36
2	51,67	52,38	50,75	2345	3,87	98,21
3	73,81	75,28	74,30	2352	3,57	100,00
4	91,67	93,94	93,94	2388	2,11	100,00
4,5	98,85	98,85	97,99	2365	3,04	99,14
					<b>Μέσο</b> 2342	<b>Μέσο</b> 3,97

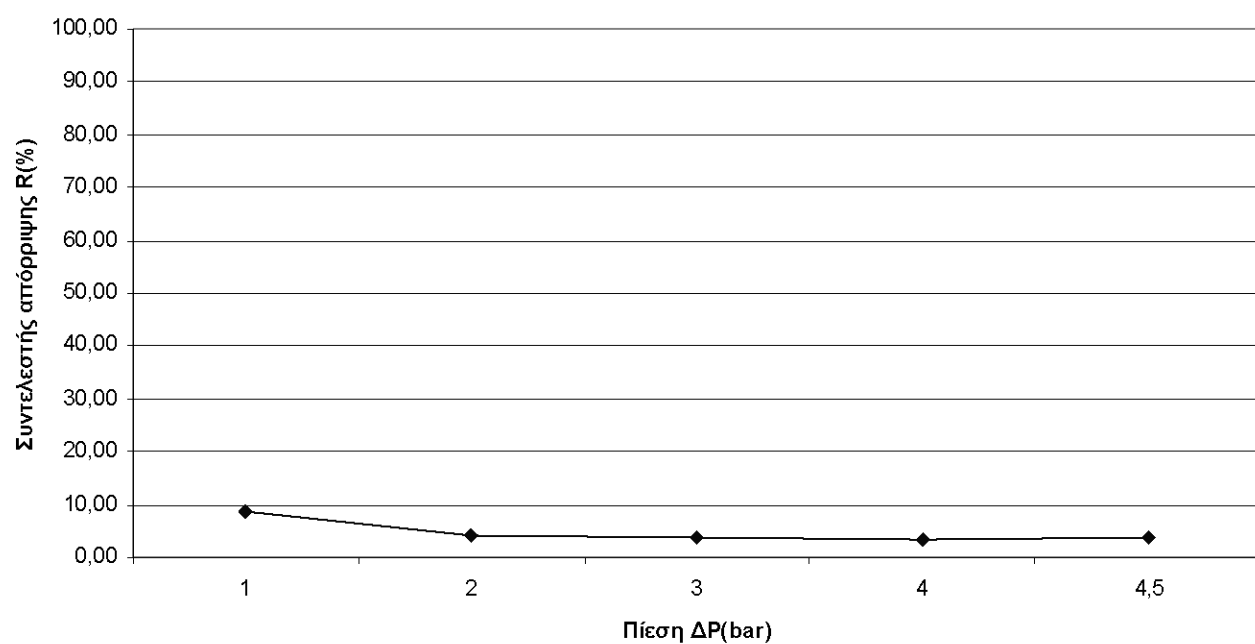
Αρχική απορρόφηση		0,3049		Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2447		
Αναγεννημένη κυτταρίνη						
Πίεση	Ροή νερό	Ροή οξύ	Ροή νερό	Συγκέντρωση	Συντελεστής απόρριψης	Ανάκτηση
$\Delta P(bar)$	$J(H_2O)_0$	$J_{oξυ}$	$J(H_2O)_f$	Cp(ppm)	$R= (C_0-C_p)/C_0$	ροής
	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)		(%)	$J_f/J_0(\%)$
1	22,96	19,30	21,99	2370	3,16	95,74
2	49,42	40,17	50,08	2364	3,39	100,00
3	70,60	59,83	68,89	2379	2,76	97,58
4	88,12	75,78	87,44	2383	2,60	99,23
4,5	94,73	81,78	93,17	2375	2,93	98,36
				Μέσο	Μέσο	
				2388	2,40	

Μέση τιμή των παραπάνω						
Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-						
Αρχική απορρόφηση		0,3042		Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2442		
Αναγεννημένη κυτταρίνη						
Πίεση	Ροή νερό	Ροή οξύ	Ροή νερό	Συγκέντρωση	Συντελεστής απόρριψης	Ανάκτηση
$\Delta P(bar)$	$J(H_2O)_0$	$J_{oξ\acute{u}}$	$J(H_2O)_f$	Cp(ppm)	$R= (C_0-C_p)/C_0$	ροής
	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)		(%)	$J_f/J_0(\%)$
1	24,81	21,34	25,23	2230	8,69	100
2	52,93	45,26	51,74	2340	4,17	97,74
3	76,42	66,69	74,04	2351	3,72	96,89
4	601,23	84,85	93,99	2361	3,30	15,63
4,5	1011,79	90,52	99,47	2348	3,86	9,83
				Μέσο	Μέσο	
				2341	4,14	

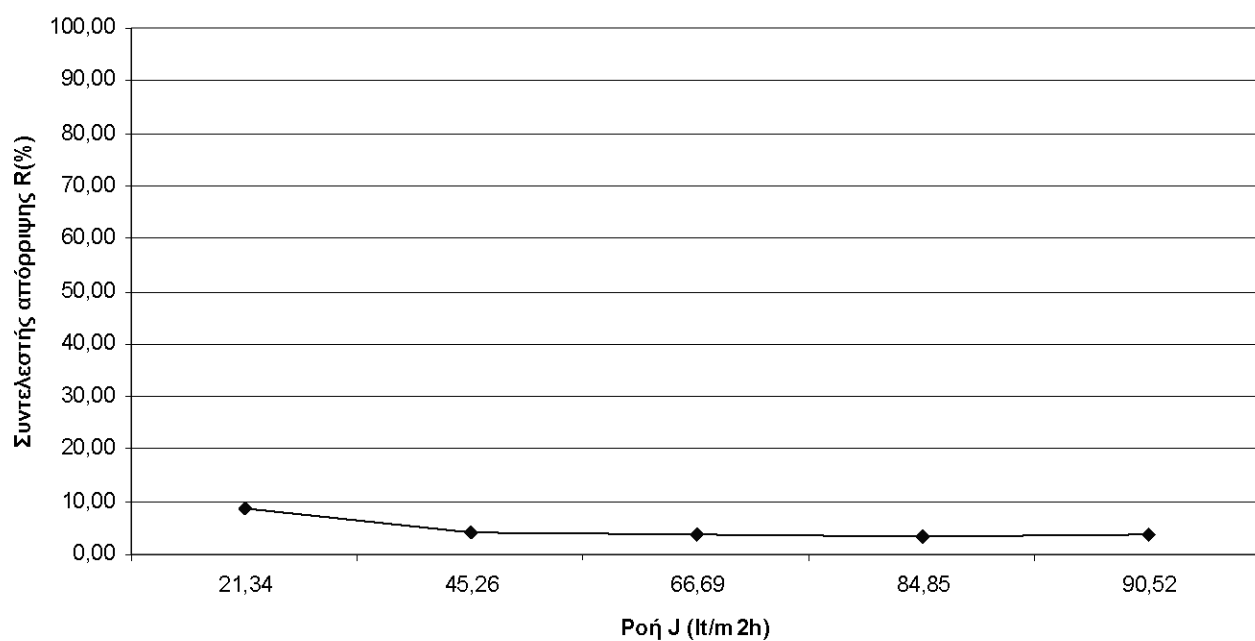
**Αναγεννημένη κυτταρίνη Ροή-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



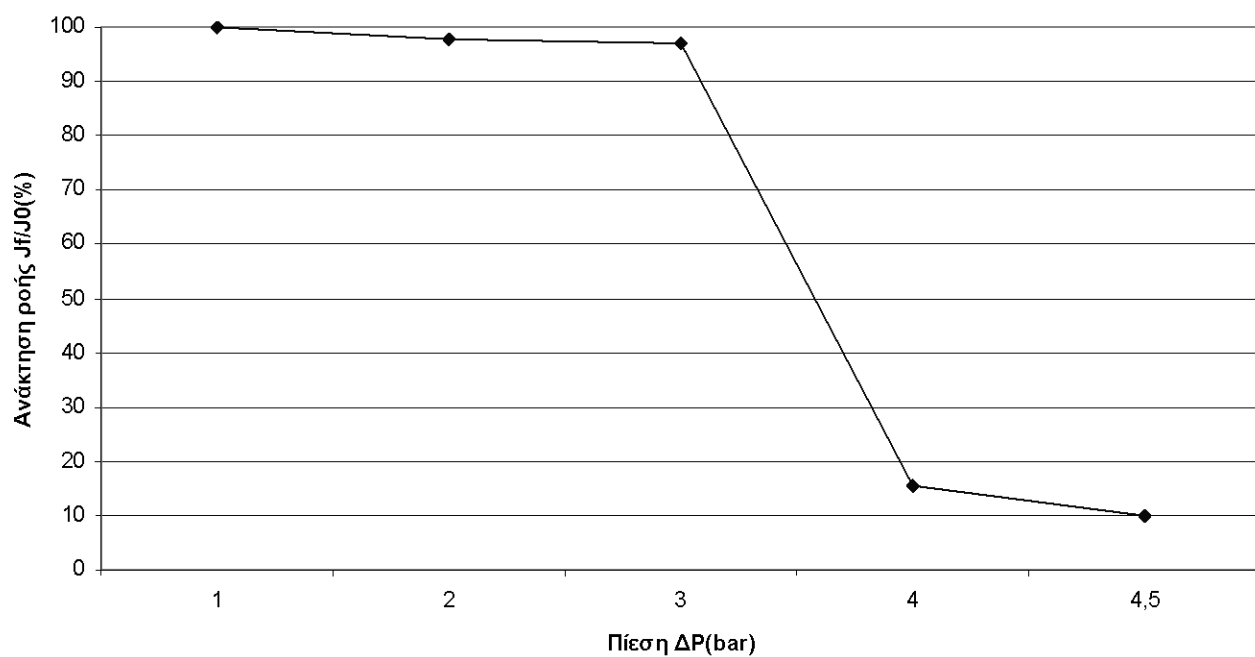
**Αναγεννημένη κυτταρίνη Απόρριψη-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



Αναγεννημένη κυτταρίνη Απόρριψη-Ροή  
(Μέσες τιμές)



Αναγεννημένη κυτταρίνη Ανάκτηση ροής-Πίεση  
(Μέσες τιμές)



## β) Μεμβράνη PES-4

Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

Αρχική απορρόφηση  
PES-4 0,3021

Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2425

Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{ox}}(\text{lt}/\text{m}^2\text{h})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση $C_p(\text{ppm})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	7,75	9,06	8,26	2222	8,35	100,00
2	17,12	20,15	17,54	2353	2,98	100,00
3	26,44	29,45	27,19	2408	0,71	100,00
4	35,75	39,47	36,20	2277	6,12	100,00
4,5	37,64	44,06	40,03	2384	1,68	100,00
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				2342	3,41	

Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

Αρχική απορρόφηση  
PES-4 0,3044

Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2443

Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{ox}}(\text{lt}/\text{m}^2\text{h})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση $C_p(\text{ppm})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	8,61	11,46	8,92	2101	13,99	100,00
2	18,45	19,40	19,01	2304	5,68	100,00
3	26,44	35,75	28,42	2328	4,69	100,00
4	35,52	38,93	37,39	2358	3,50	100,00
4,5	38,93	46,97	42,10	2342	4,12	100,00
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				2316	5,18	

Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

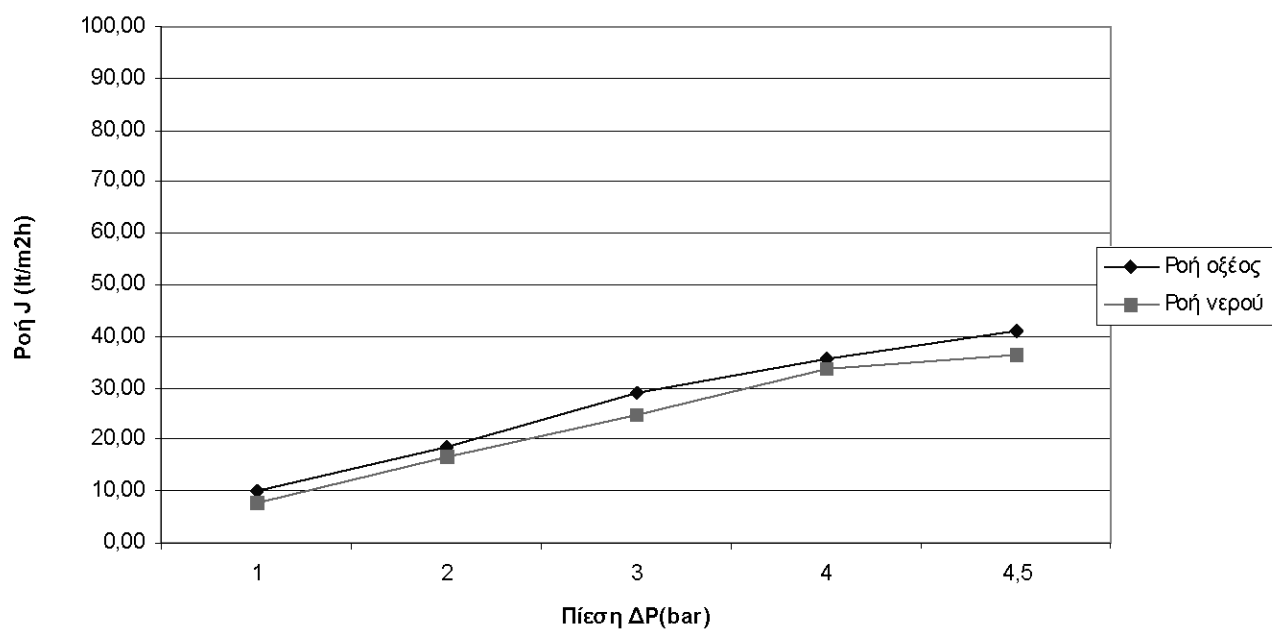
Αρχική απορρόφηση PES-4		0,301		Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2416		
Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{ox}}$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση $C_p(\text{ppm})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	6,66	9,43	6,01	2334	3,39	90,27
2	14,39	16,24	13,80	2387	1,21	95,87
3	21,86	22,46	21,05	2262	6,37	96,30
4	29,60	28,85	26,56	2379	1,51	89,72
4,5	33,24	31,75	30,89	2406	0,41	92,93
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				2388	1,14	

### Μέση τιμή των παραπάνω

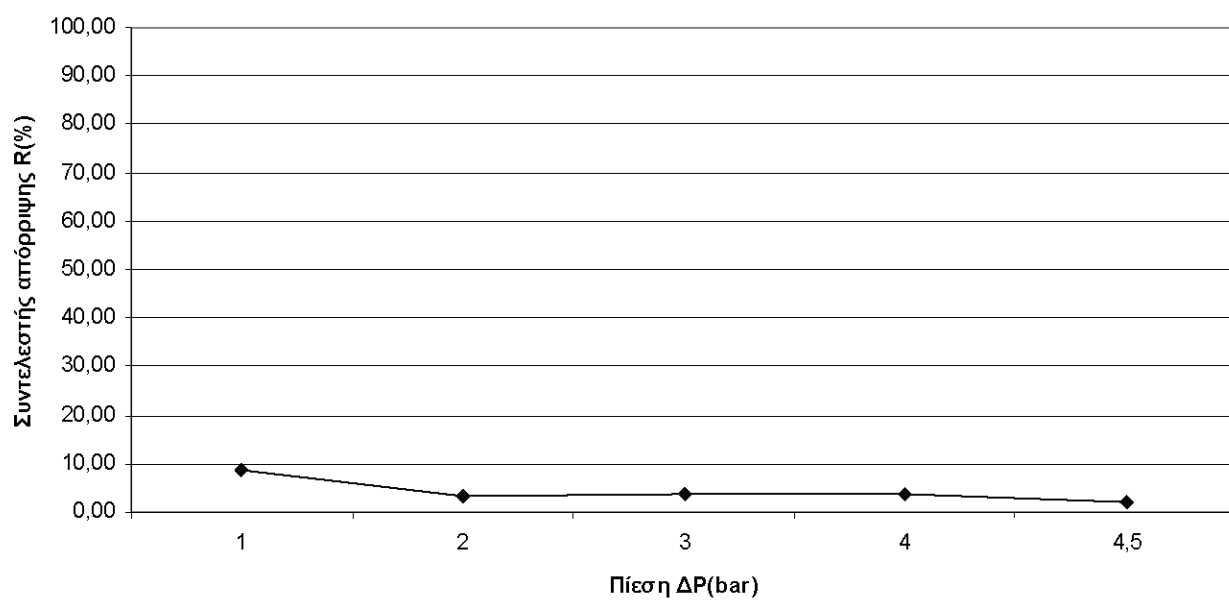
Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

Αρχική απορρόφηση PES-4		0,3025		Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2428		
Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{ox}}$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση $C_p(\text{ppm})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	7,67	9,98	7,73	2219	8,60	100
2	16,65	18,60	16,78	2348	3,30	100
3	24,91	29,22	25,55	2333	3,92	100
4	33,62	35,75	33,38	2338	3,71	99,29
4,5	36,60	40,93	37,67	2378	2,08	100
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				2349	3,25	

**PES-4 Ροή-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)

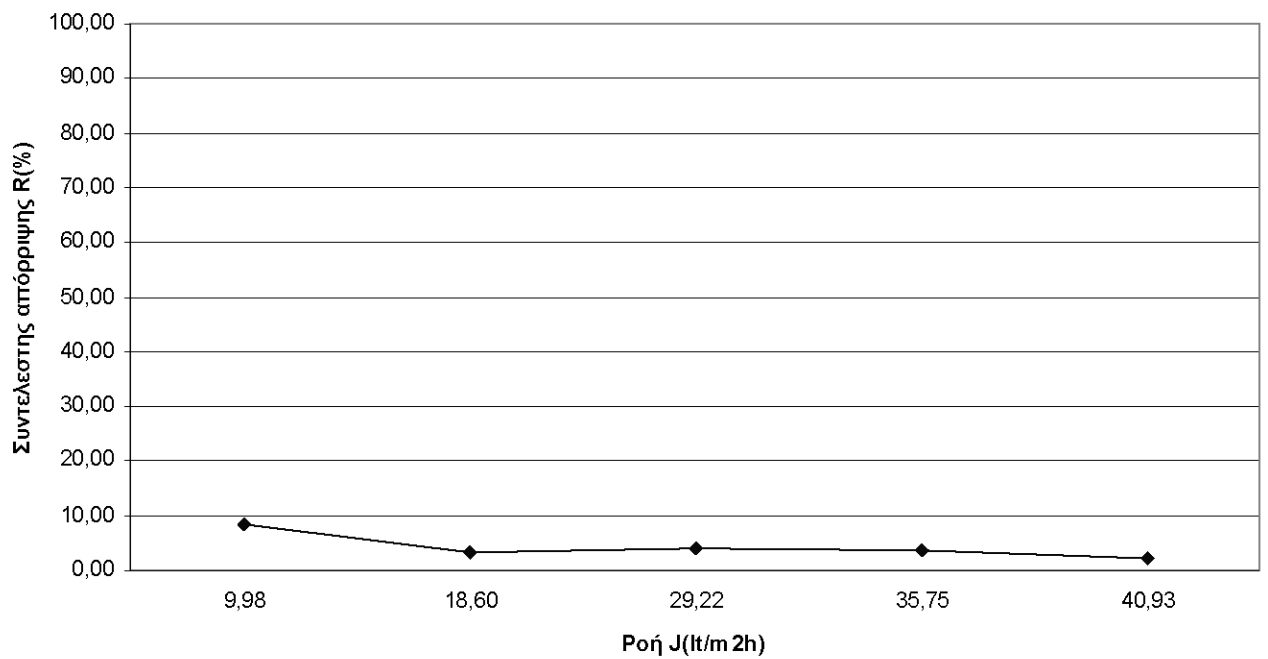


**PES-4 Απόρριψη-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)

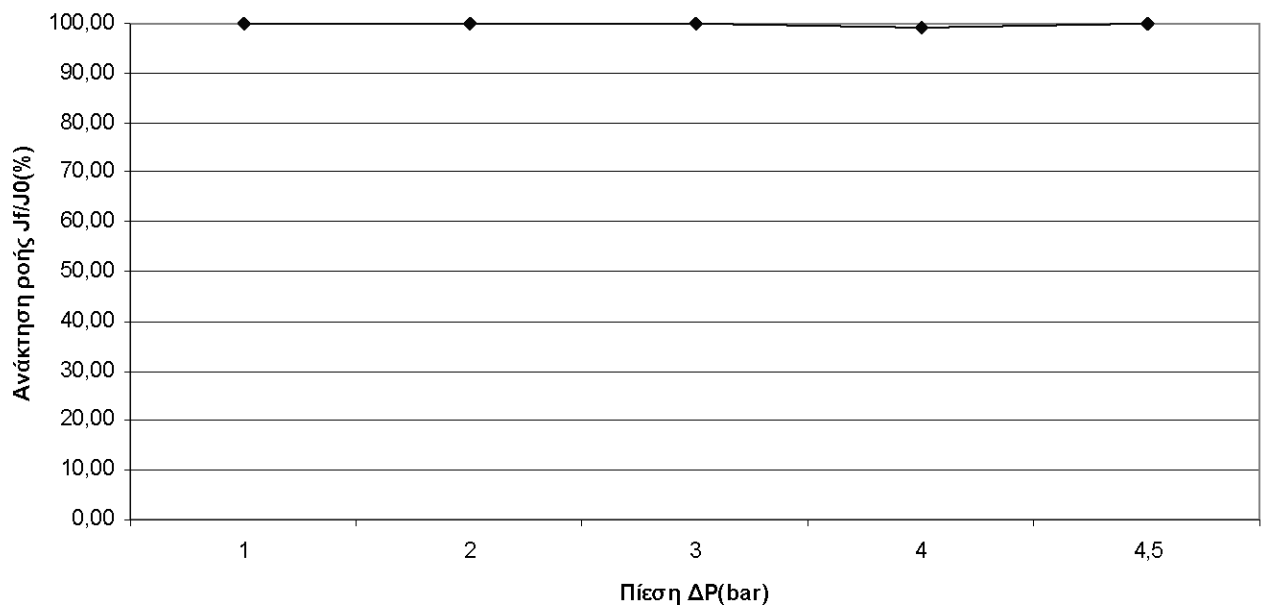




**PES-4 Απόρριψη-Ροή**  
(Μέσες τιμές)



**PES-4 Ανάκτηση ροής-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



### γ) Μεμβράνη PES-10

Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

Αρχική απορρόφηση  
PES-10 0,3145

Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2525

Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{oxi}}$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση Cp(ppm)	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	33,63	33,43	31,23	2235	11,50	92,86
2	74,30	70,16	71,05	2521	0,16	95,63
3	1136,72	1136,61	811,94	2482	1,70	71,43
4	1623,89	1623,74	1033,38	2595	0,00	63,64
4,5	1894,54	1894,36	1263,02	2564	0,00	66,67
				<b>Μέσο</b> 2525	<b>Μέσο</b> 0,00	

Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

Αρχική απορρόφηση  
PES-10 0,3058

Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2455

Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{oxi}}$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση Cp(ppm)	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	35,75	34,45	32,29	2236	8,91	90,34
2	75,28	71,05	68,48	2419	1,46	90,96
3	105,25	103,34	100,59	2451	0,18	95,58
4	130,66	130,66	132,18	2414	1,66	100,00
4,5	142,09	140,34	143,89	2496	0,00	100,00
				<b>Μέσο</b> 2443	<b>Μέσο</b> 0,51	

### Μέση τιμή των παραπάνω

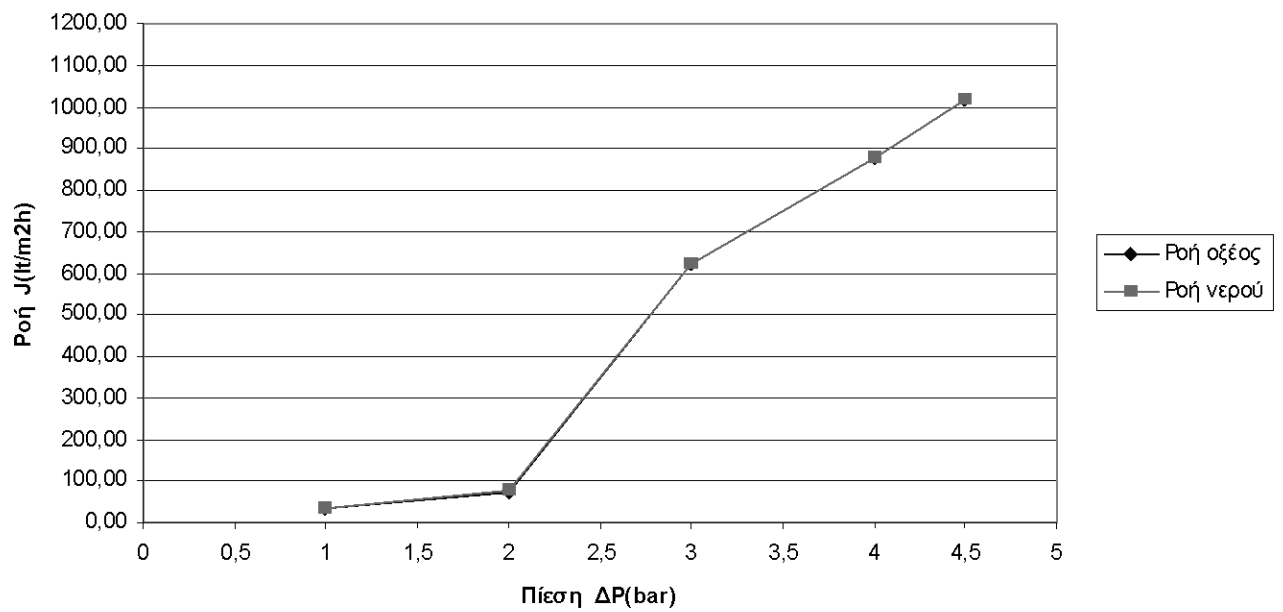
Διάλυμα γαλλικού οξέος- 2500ppm - 500rpm-

Αρχική απορρόφηση  
PES-10 0,3106

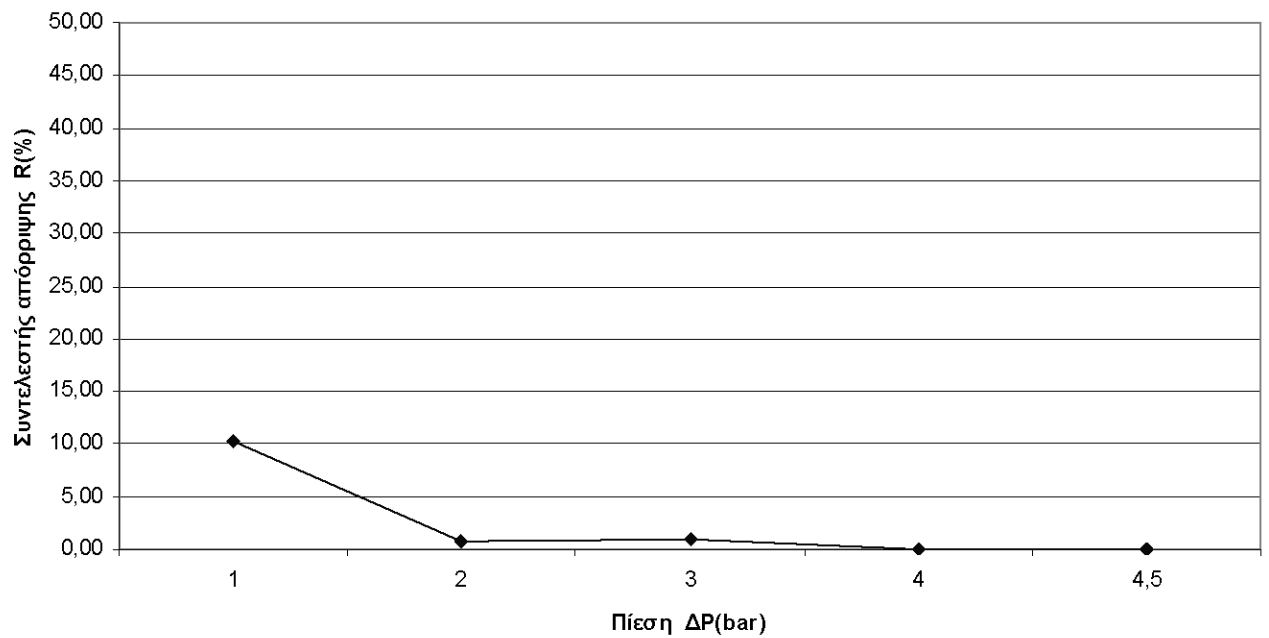
Αρχική συγκέντρωση (ppm) 2490

Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή οξύ $J_{\text{oxi}}$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ ( $\text{lt}/\text{m}^2\text{h}$ )	Συγκέντρωση Cp(ppm)	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	34,69	33,94	31,76	2235	10,22	91,56
2	74,79	70,60	69,76	2470	0,80	93,28
3	620,99	619,98	456,27	2466	0,95	73,47
4	877,27	877,20	582,78	2504	0	66,43
4,5	1018,31	1017,35	703,46	2530	0	69,08
				<b>Μέσο</b> 2484	<b>Μέσο</b> 0,25	

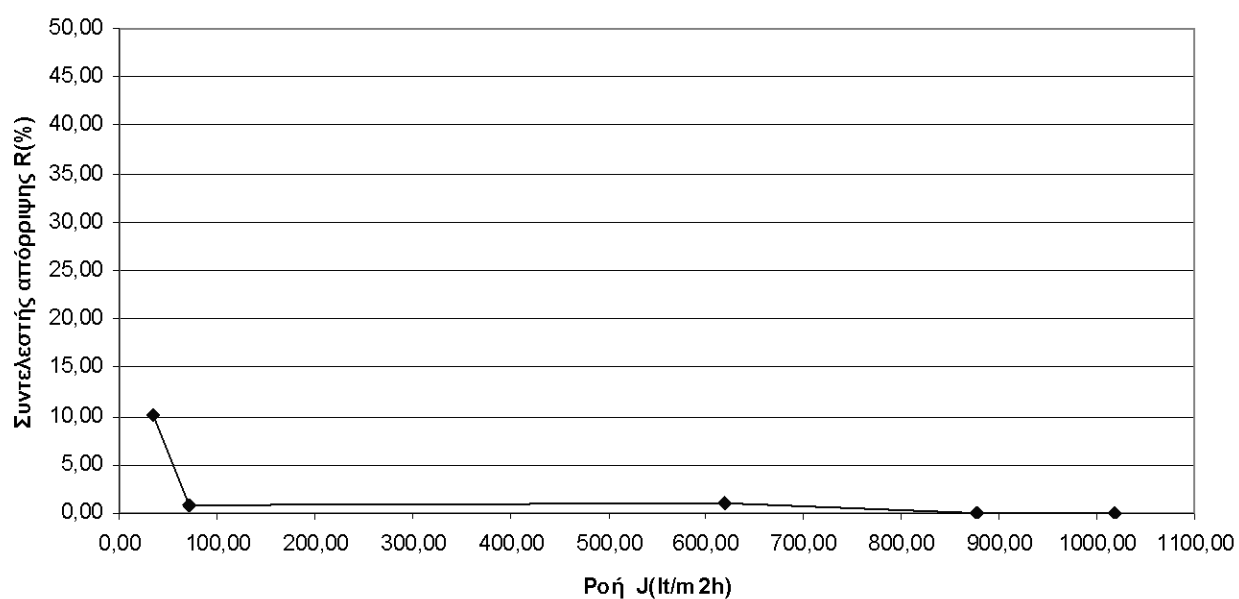
**PES-10 Ροή-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



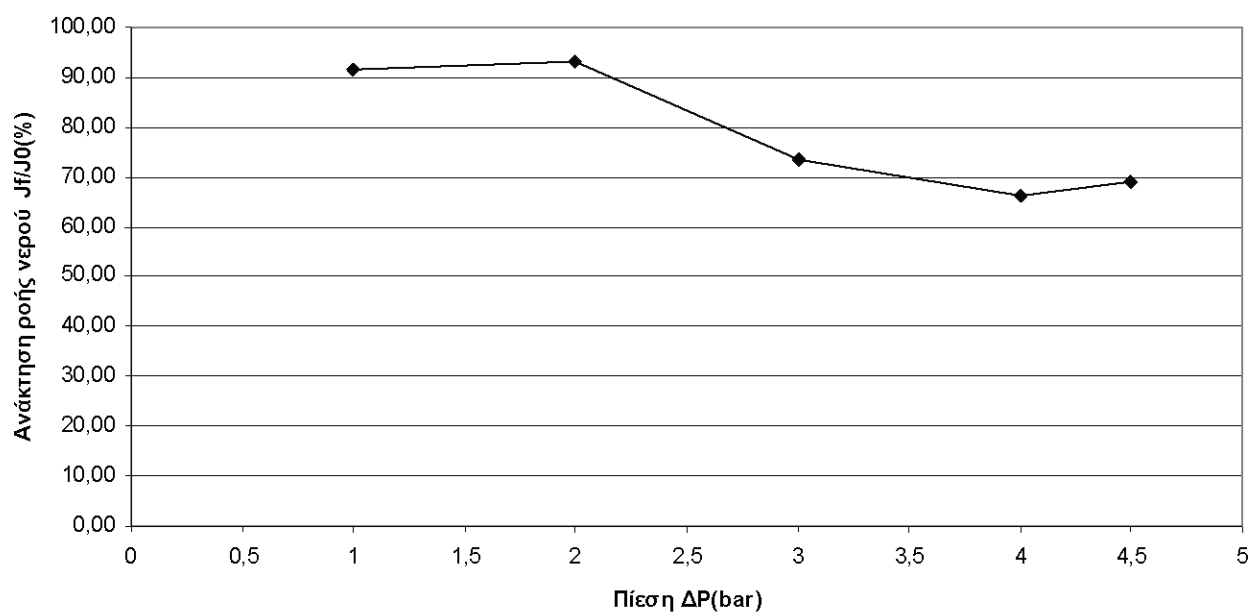
**PES-10 Απόρριψη-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



**PES-10 Απόρριψη-Ροή**  
(Μέσες τιμές)



**PES-10 Ανάκτηση ροής-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



## 2. ΔΙΑΛΥΜΑ ΣΚΟΝΗΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

### α) Μembrάνη Αναγεννημένης Κυτταρίνης

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lit				COD (mg/lit)		
				Αρχικό	Τελικό	
Αρχική απορρόφηση :				584	383	
Αρχική συγκέντρωση (gr/lit) :						
Μembrάνη Αναγεννημένη κυτταρίνη						
Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(H_2O)_0$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή γάλα $J_{\text{γάλα}}$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή νερό $J(H_2O)_f$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Συγκέντρωση $C_p(\text{gr/lit})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	391,97	65,33	35,08	0,01551	91,78	8,95
2	668,66	99,71	87,44	0,01479	92,16	13,08
3	1420,90	118,41	142,09	0,01449	92,32	10,00
4	1894,54	126,30	167,17	0,07760	58,86	8,82
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				0,01407	92,54	

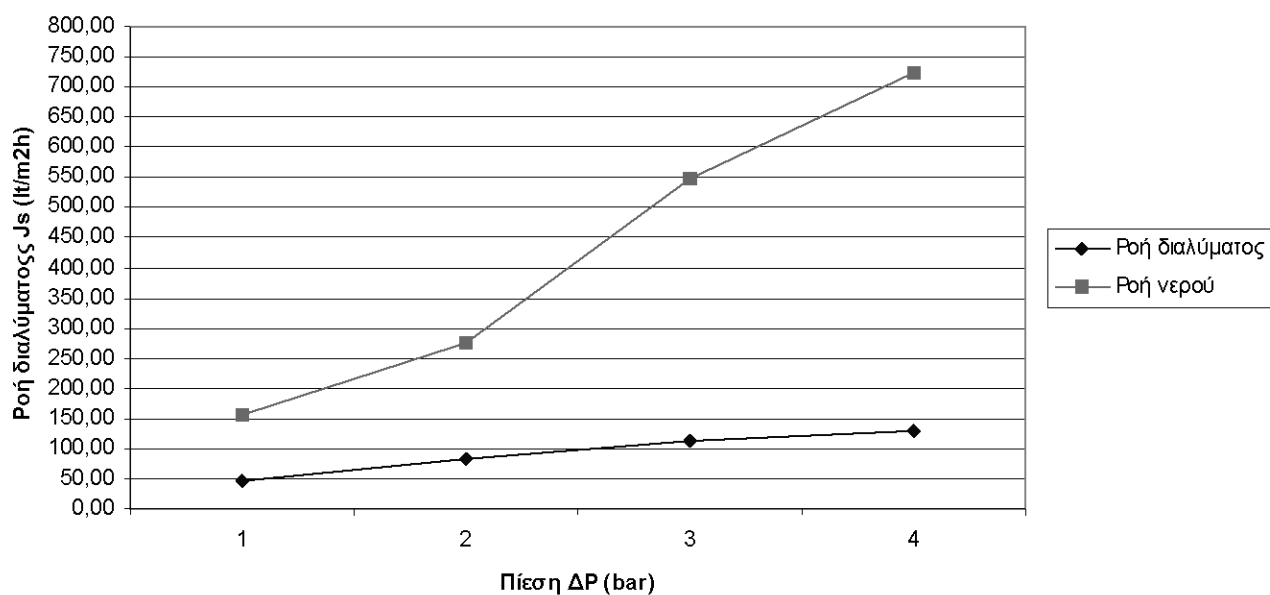
Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lit				COD (mg/lit)		
				Αρχικό	Τελικό	
Αρχική απορρόφηση :				589	371	
Αρχική συγκέντρωση (gr/lit) :						
Μembrάνη Αναγεννημένη κυτταρίνη						
Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(H_2O)_0$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή γάλα $J_{\text{γάλα}}$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή νερό $J(H_2O)_f$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Συγκέντρωση $C_p(\text{gr/lit})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	41,19	42,26	43,72	0,01368	94,05	106,15
2	86,77	85,47	88,81	0,01479	93,57	102,34
3	123,56	120,93	127,72	0,01431	93,78	103,37
4	153,61	147,63	157,88	0,01506	93,45	102,78
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				0,01392	93,95	

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lit				COD (mg/lit)		
Αρχική απορρόφηση :				Αρχικό	Τελικό	
Αρχική συγκέντρωση (gr/lit) :				558	426	
Μεμβράνη				Αναγεννημένη κυτταρίνη		
<i>Πίεση</i>	<i>Ροή νερό</i>	<i>Ροή γάλα</i>	<i>Ροή νερό</i>	<i>Συγκέντρωση</i>	<i>Συντελεστής</i>	<i>Ανάκτηση</i>
<i><math>\Delta P(\text{bar})</math></i>	<i><math>J(\text{H}_2\text{O})_0</math></i>	<i><math>J_{\text{γάλα}}</math></i>	<i><math>J(\text{H}_2\text{O})_f</math></i>	<i><math>C_p(\text{gr/lit})</math></i>	<i>απόρριψης</i>	<i>ροής</i>
	<i><math>(\text{lt/m}^2\text{h})</math></i>	<i><math>(\text{lt/m}^2\text{h})</math></i>	<i><math>(\text{lt/m}^2\text{h})</math></i>		<i><math>R = (C_0 - C_p)/C_0</math></i>	<i><math>J_f/J_0(\%)</math></i>
					<i>(%)</i>	
1	31,93	32,29	31,49	0,01368	90,82	98,61
2	69,31	67,26	68,48	0,01413	90,52	98,80
3	100,59	94,73	97,99	0,01416	90,50	97,41
4	126,30	117,19	124,91	0,01431	90,40	98,90
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				0,01422	90,46	

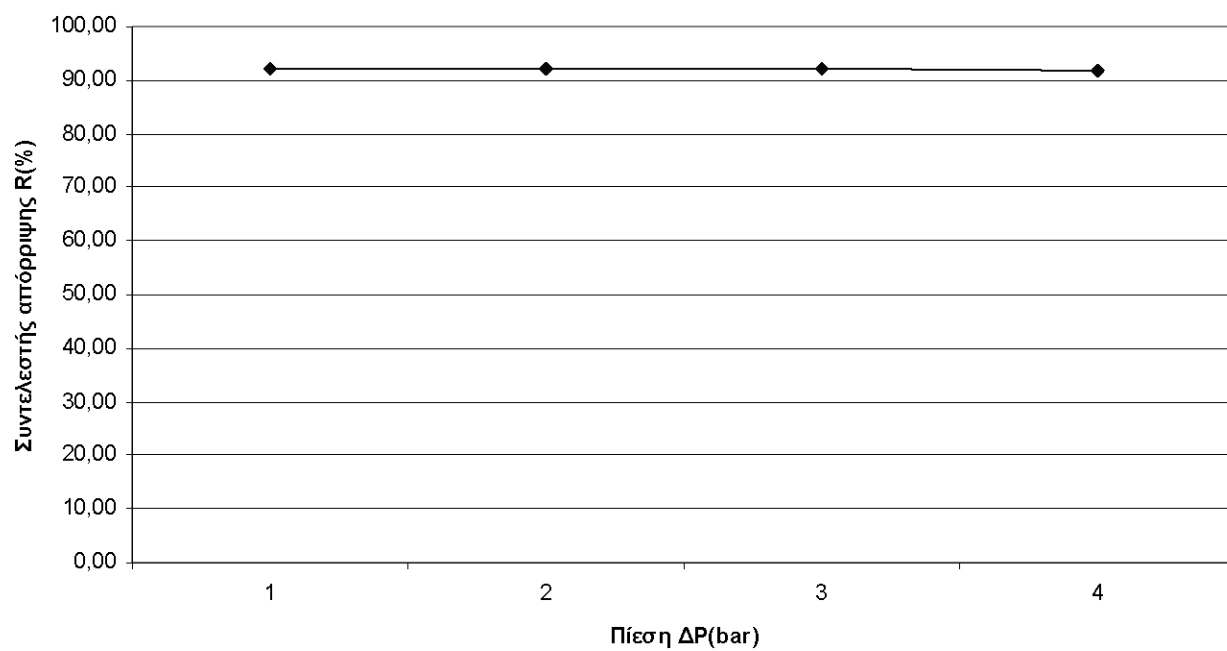
### Μέση τιμή των παραπάνω

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lit				COD (mg/lit)		
Αρχική απορρόφηση :				Αρχικό	Τελικό	
Αρχική συγκέντρωση (gr/lit) :				577	393	
Μεμβράνη				Αναγεννημένη κυτταρίνη		
<i>Πίεση</i>	<i>Ροή νερό</i>	<i>Ροή γάλα</i>	<i>Ροή νερό</i>	<i>Συγκέντρωση</i>	<i>Συντελεστής</i>	<i>Ανάκτηση</i>
<i><math>\Delta P(\text{bar})</math></i>	<i><math>J(\text{H}_2\text{O})_0</math></i>	<i><math>J_{\text{γάλα}}</math></i>	<i><math>J(\text{H}_2\text{O})_f</math></i>	<i><math>C_p(\text{gr/lit})</math></i>	<i>απόρριψης</i>	<i>ροής</i>
	<i><math>(\text{lt/m}^2\text{h})</math></i>	<i><math>(\text{lt/m}^2\text{h})</math></i>	<i><math>(\text{lt/m}^2\text{h})</math></i>		<i><math>R = (C_0 - C_p)/C_0</math></i>	<i><math>J_f/J_0(\%)</math></i>
					<i>(%)</i>	
1	155,03	46,63	36,76	0,01429	92,22	71,24
2	274,92	84,15	81,57	0,01457	92,08	71,41
3	548,35	111,35	122,60	0,01432	92,20	70,26
4	724,82	130,37	149,99	0,03566	91,92	70,17
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				0,01407	92,32	

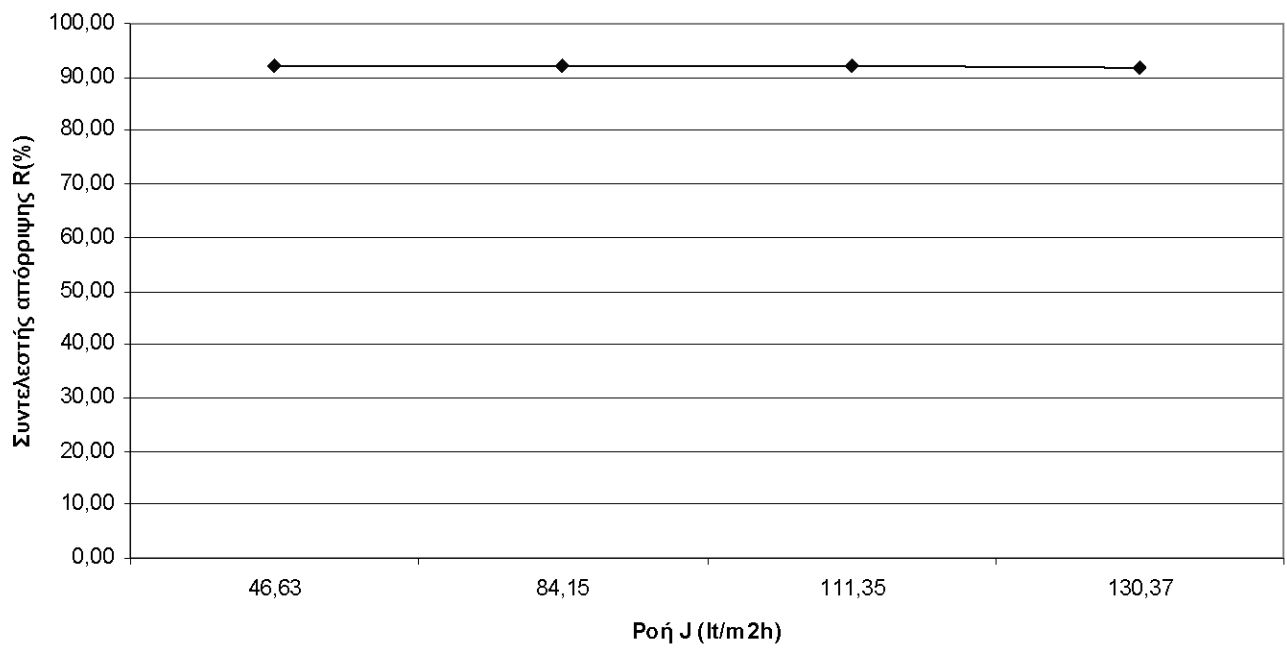
**Αναγεννημένη κυτταρίνη Ροή-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



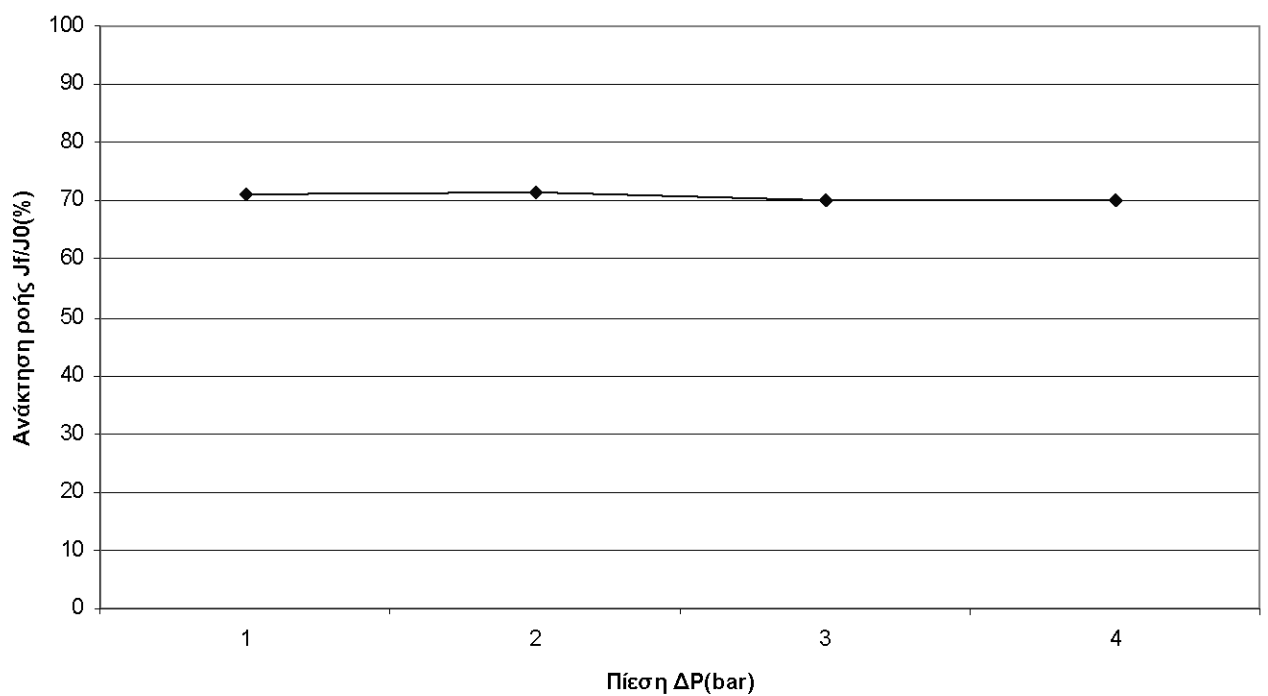
**Αναγεννημένη κυτταρίνη Απόρριψη-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



**Αναγεννημένη κυτταρίνη Απόρριψη-Ροή**  
(Μέσες τιμές)



**Αναγεννημένη κυτταρίνη Ανάκτηση ροής-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)





## β) Μεμβράνη PES-4

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lt					COD (mg/lt)	
Αρχική απορρόφηση :					Αρχικό	Τελικό
Αρχική συγκέντρωση (gr/lt) :					584	293
Μεμβράνη PES-4						
Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή γάλα $J_{\text{γάλα}}$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Συγκέντρωση $C_p(\text{gr/lt})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	7,87	6,53	5,77	0,01395	92,71	73,30
2	18,10	13,01	12,22	0,07279	61,95	67,53
3	27,19	19,10	18,76	0,01323	93,08	68,98
4	36,20	25,78	25,83	0,01521	92,05	71,36
4,5	40,31	28,21	29,15	0,01338	93,01	72,31
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				0,01512	92,10	

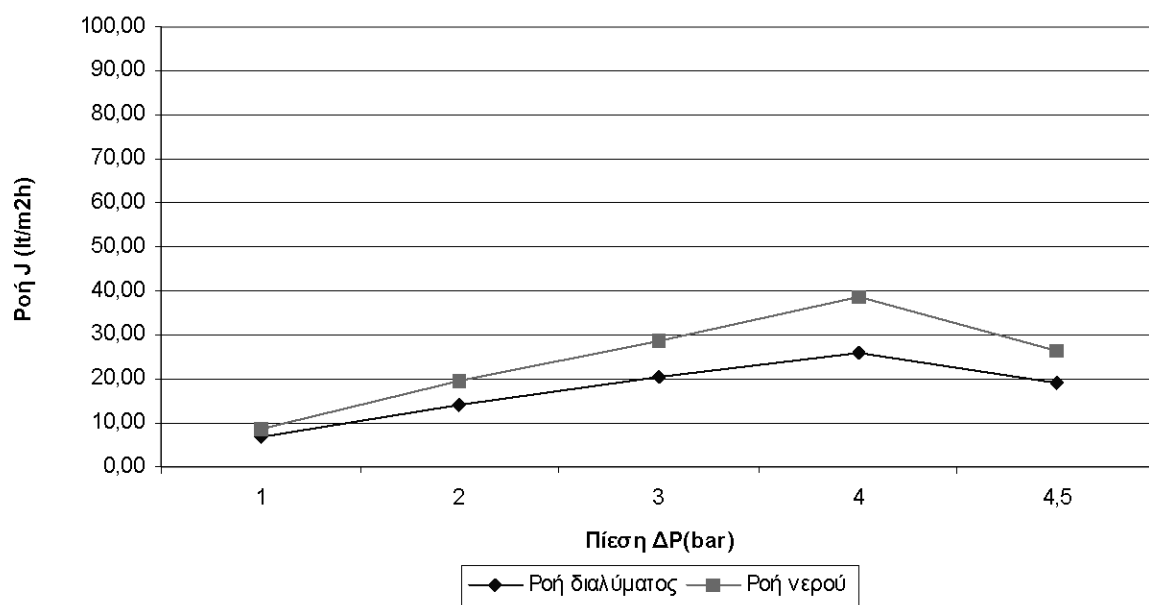
Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lt					COD (mg/lt)	
Αρχική συγκέντρωση (gr/lt) :					Αρχικό	Τελικό
Αρχική απορρόφηση :					589	303
Μεμβράνη PES-4						
Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή γάλα $J_{\text{γάλα}}$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Συγκέντρωση $C_p(\text{gr/lt})$	Συντελεστής απόρριψης $R = (C_0 - C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	10,32	6,99	8,32	0,01521	93,41	80,60
2	22,03	14,37	15,28	0,01606	93,04	69,35
3	32,11	21,33	18,91	0,01512	93,45	58,90
4	44,40	27,79	26,37	0,01539	93,33	59,40
4,5						
				<b>Μέσο</b>	<b>Μέσο</b>	
				0,01541	93,32	

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lt					COD (mg/lt)	
Αρχική απορρόφηση :					Αρχικό	Τελικό
Αρχική συγκέντρωση (gr/lt) :					558	290
Μεμβράνη						
Πίεση	Ροή νερό	Ροή γάλα	Ροή νερό	Συγκέντρωση	Συντελεστής απόρριψης	Ανάκτηση
$\Delta P(bar)$	$J(H_2O)_0$	$J_{\gamma\alpha\lambda\alpha}$	$J(H_2O)_f$	Cp(gr/lt)	$R= (C_0-C_p)/C_0$	ροής
	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)		(%)	$J_f/J_0(\%)$
1	8,38	6,42	6,71	0,01509	90,07	80,05
2	19,04	14,35	12,76	0,01431	90,59	67,00
3	26,94	20,78	15,06	0,01413	90,71	55,89
4	35,30	24,66	23,58	0,01494	90,17	66,80
4,5	39,33	28,85	30,56	0,01461	90,39	77,69
				Μέσο	Μέσο	
				0.01487	90,22	

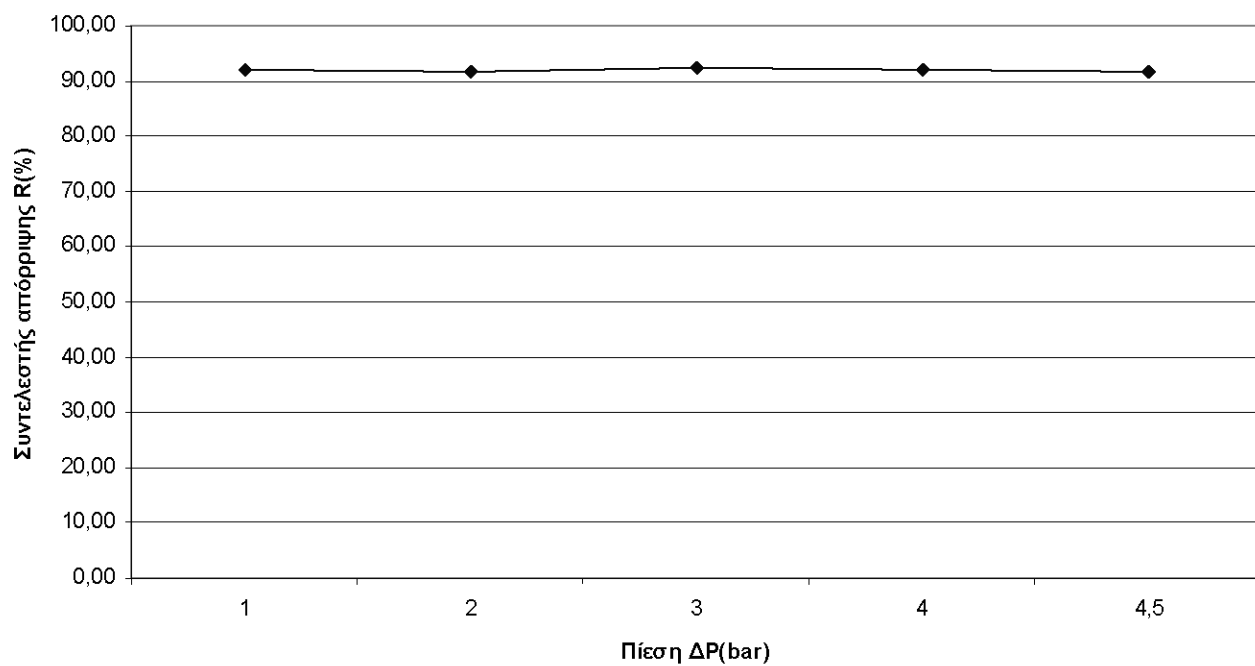
#### Μέση τιμή των παραπάνω

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lit					COD (mg/lit)	
					Αρχικό	Τελικό
Αρχική απορρόφηση :					577	297
Αρχική συγκέντρωση (gr/lit) :						
Μεμβράνη PES-4						
Πίεση	Ροή νερό	Ροή γάλα	Ροή νερό	Συγκέντρωση	Συντελεστής απόρριψης	Ανάκτηση
$\Delta P(bar)$	$J(H_2O)_0$	$J_{\gamma\alpha\lambda\alpha}$	$J(H_2O)_f$	Cp(gr/lit)	$R = (C_0 - C_p)/C_0$	ροής
	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)		(%)	$J_f/J_0(\%)$
1	8,86	6,65	6,93	0,01475	92,06	77,98
2	19,72	13,91	13,42	0,03439	91,82	67,96
3	28,75	20,40	17,58	0,01416	92,41	61,26
4	38,64	26,08	25,26	0,01518	91,85	65,86
4,5	26,55	19,02	19,90	0,00933	91,70	50,00
Μέσο					Μέσο	
0,01513					91,88	

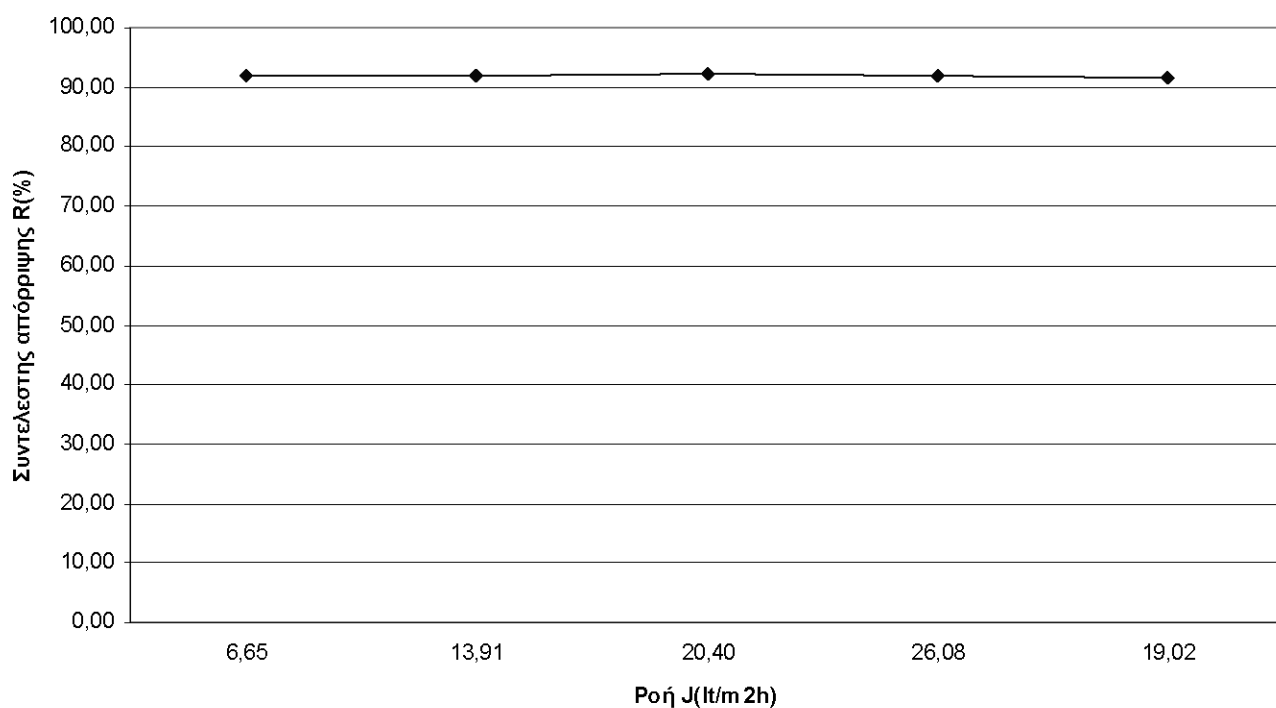
**PES-4 Ροή-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



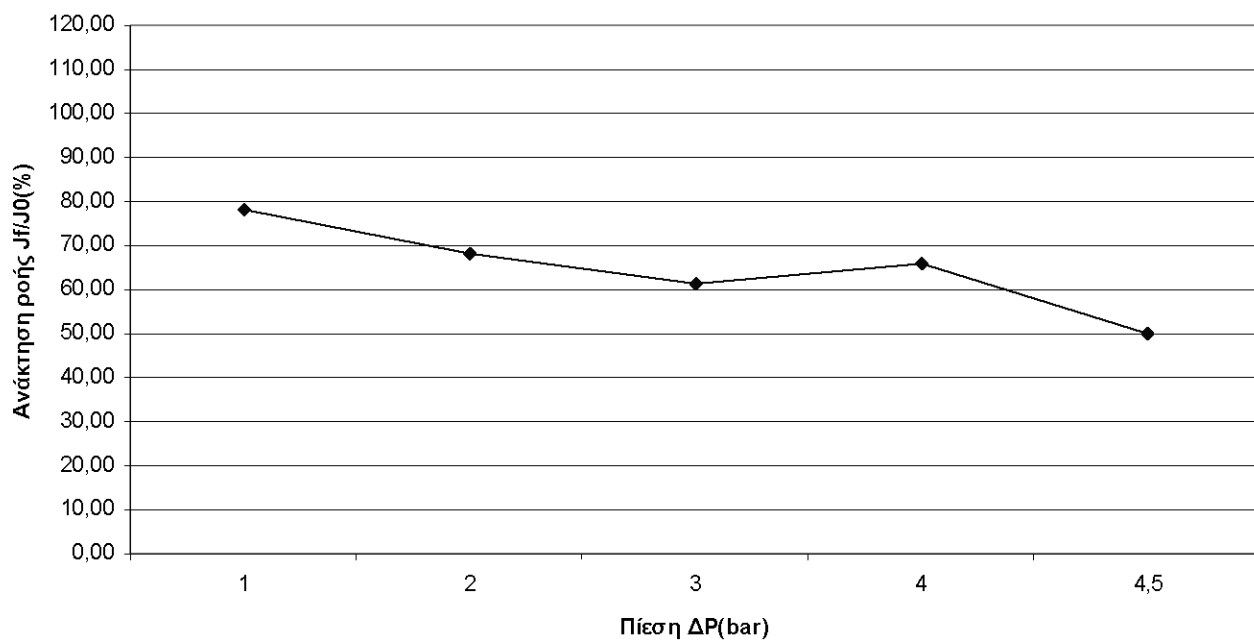
**PES-4 Απόρριψη-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



**PES-4 Απόρριψη-Ροή**  
(Μέσες τιμές)



**PES-4 Ανάκτηση ροής-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



### γ) Μεμβράνη PES-10

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lt					COD (mg/lt)	
					Αρχικό	Τελικό
Αρχική απορρόφηση :					584	406
Αρχική συγκέντρωση (gr/lt) :						
Μεμβράνη PES-10						
Πίεση $\Delta P(\text{bar})$	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_0$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή γάλα $J_{\text{γάλα}}$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή νερό $J(\text{H}_2\text{O})_f$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Συγκέντρωση $C_p(\text{gr/lt})$	Συντελεστής απόρριψης $R= (C_0-C_p)/C_0$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_0(\%)$
1	270,65	54,39	23,93	0,01215	93,57	8,84
2	757,81	80,62	66,09	0,01248	93,39	8,72
3	1033,38	96,33	97,99	0,01230	93,49	9,48
4	1136,72	106,24	129,17	0,01191	93,70	11,36
4,5						
				Μέσο 0,01267	Μέσο 93,29	

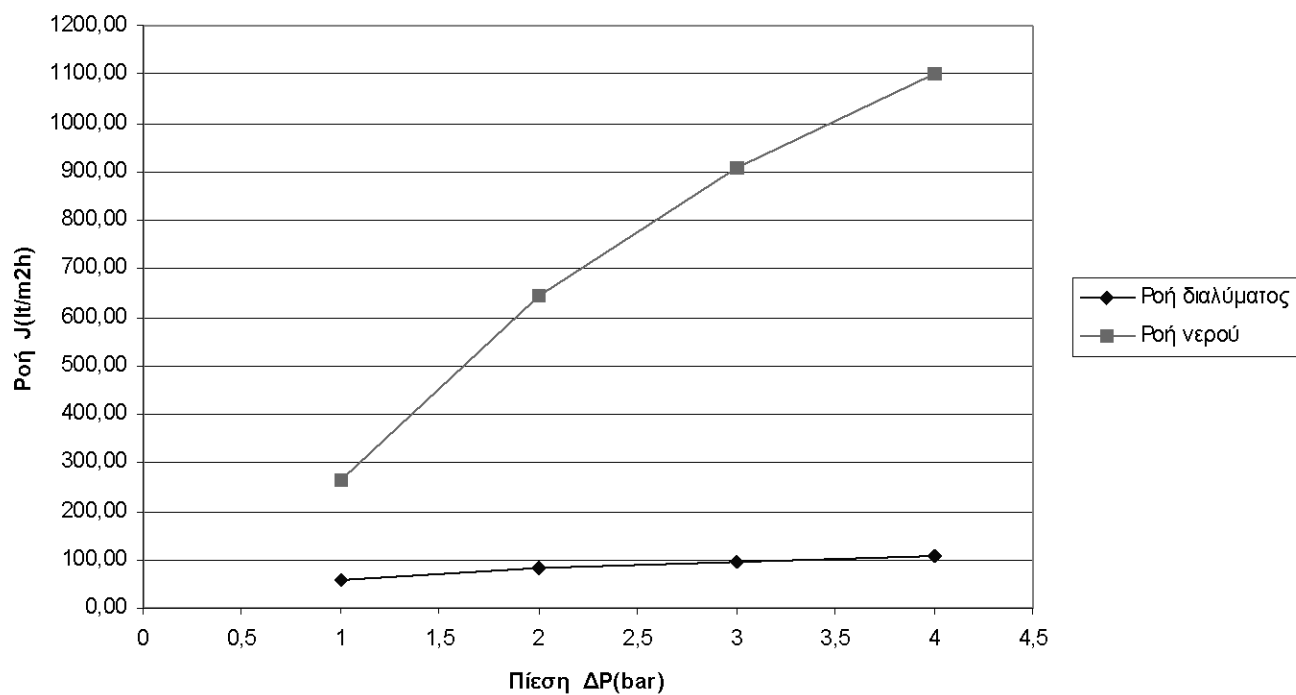
Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lt					COD (mg/lt)	
					Αρχικό	Τελικό
Αρχική απορρόφηση :					589	367
Αρχική συγκέντρωση (gr/lt) :						
Μεμβράνη PES-10						
Πίεση $\Delta P(bar)$	Ροή νερό $J(H_2O)_\theta$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή γάλα $J_{γάλα}$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Ροή νερό $J(H_2O)_f$ (lt/m <sup>2</sup> h)	Συγκέντρωση Cp(gr/lt)	Συντελεστής απόρριψης $R= (C_\theta-C_p)/C_\theta$ (%)	Ανάκτηση ροής $J_f/J_\theta(\%)$
1	277,25	63,15	23,53	0,01648	92,80	8,49
2	598,27	86,77	58,59	0,01401	93,88	9,79
3	874,40	98,85	80,62	0,01461	93,62	9,22
4	1136,72	109,30	96,33	0,01386	93,94	8,47
4,5						
				Μέσο 0,01450	Μέσο 93,67	

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lt					COD (mg/lt)	
Αρχική απορρόφηση :					Αρχικό	Τελικό
Αρχική συγκέντρωση (gr/lt) :					558	296
Μεμβράνη PES-10						
Πίεση	Ροή νερό	Ροή γάλα	Ροή νερό	Συγκέντρωση	Συντελεστής απόρριψης	Ανάκτηση
$\Delta P(bar)$	$J(H_2O)_0$	$J_{γάλα}$	$J(H_2O)_f$	$C_p(gr/lt)$	$R= (C_0-C_p)/C_0$	ροής
	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)		(%)	$J_f/J_0(%)$
1	241,86	58,59	31,06	0,01482	90,22	12,84
2	568,36	79,49	69,31	0,01521	89,97	12,20
3	811,94	93,17	103,34	0,01539	89,85	12,73
4	1033,38	102,41	124,91	0,01473	90,28	12,09
4,5						
				Μέσο	Μέσο	
				0.01495	90,14	

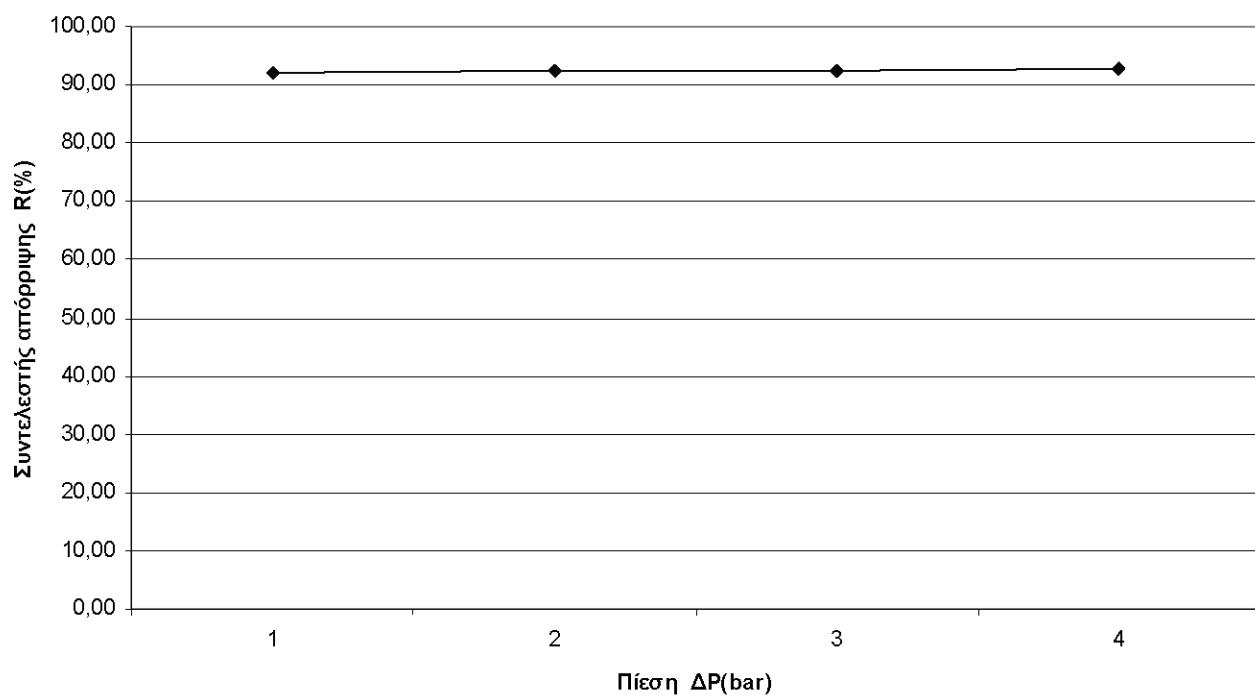
### Μέση τιμή των παραπάνω

Διάλυμα σκόνης γάλακτος- (Regillet)- 0,5gr/lt					COD (mg/lt)	
					Αρχικό	Τελικό
Αρχική απορρόφηση :					577	354
Αρχική συγκέντρωση (gr/lt) :						
Μεμβράνη PES-10						
Πίεση	Ροή νερό	Ροή γάλα	Ροή νερό	Συγκέντρωση	Συντελεστής απόρριψης	Ανάκτηση
$\Delta P(bar)$	$J(H_2O)_0$	$J_{\gamma\acute{\alpha}\lambda\alpha}$	$J(H_2O)_f$	Cp(gr/lt)	$R = (C_0 - C_p)/C_0$	ροής
	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)	(lt/m <sup>2</sup> h)		(%)	$J_f/J_0(\%)$
1	263,25	58,71	26,17	0,01448	92,20	10,06
2	641,48	82,29	64,66	0,01390	92,41	10,24
3	906,58	96,12	93,98	0,01410	92,32	10,48
4	1102,28	105,98	116,81	0,01350	92,64	10,64
4,5						
Μέσο					Μέσο	
0,01404					92,37	

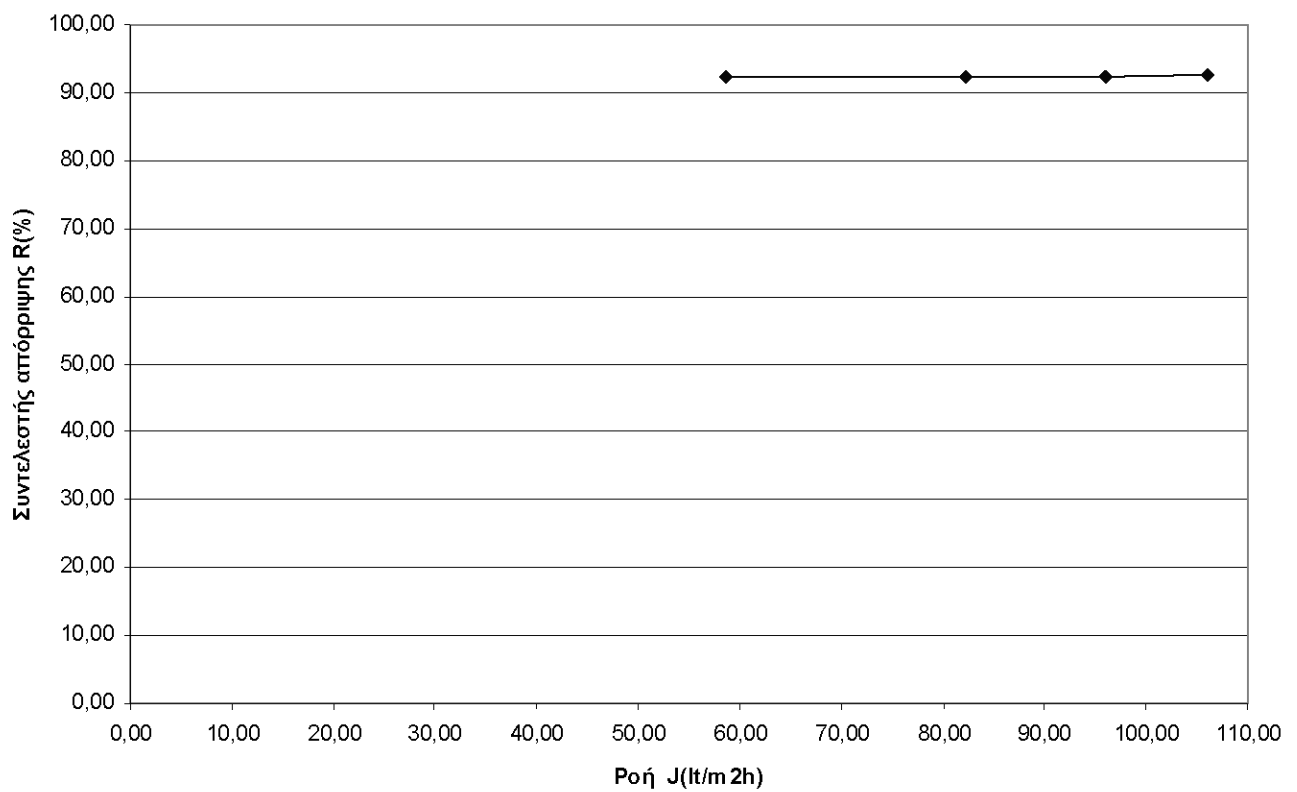
**PES-10 Ροή-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



**PES-10 Απόρριψη-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)



**PES-10 Απόρριψη-Ροή**  
(Μέσες τιμές)



**PES-10 Ανάκτηση ροής-Πίεση**  
(Μέσες τιμές)

