

Πρόλογος

Αφορμή για την έρευνα αυτή, πάνω στη τεχνολογία των μεμβρανών, ήταν η πρακτική μου άσκηση στην εταιρία κατασκευής μεμβρανών Alfa Laval στο Nakskon της Δανίας. Βλέποντας τις δυνατότητες και το εύρος χρήσης αυτής της τεχνολογίας πάνω σε περιβαλλοντικά θέματα θεώρησα ότι θα ήταν χρήσιμο να γίνει μια περαιτέρω και επισταμένη έρευνα πάνω στην κατασκευή των μεμβρανών.

Με τη γνώση της τεχνολογίας αυτής, μπορούμε εύκολα να εντοπίσουμε τις περιβαλλοντικές εφαρμογές εκείνες, στις οποίες θα ήταν μια καλύτερη λύση, η χρήση της μεθόδου διαχωρισμού μέσω μεμβρανών.

Σίγουρα βέβαια για την ολοκλήρωση της μελέτης αυτής χρειάζεται πολύ δουλειά ακόμα. Αυτή η εργασία αποτελεί μόνο ένα αρχικό βασικό κομμάτι και μία εισαγωγή, στον τρόπο κατασκευής μεμβρανών νανοδιήθησης και βασικών μεμβρανών υπερδιήθησης. Περιλαμβάνει ναι μεν ολοκληρωμένα βήματα των διαδικασιών, αλλά δεν καλύπτει όλο το εύρος των τύπων μεμβρανών νανοδιήθησης. Κατανοώντας όμως κάποιος τις διαδικασίες που περιγράφονται σε αυτή την εργασία, είναι εύκολο και εφικτό να πειραματιστεί πάνω στη κατασκευή μεμβρανών νανοδιήθησης οποιουδήποτε τύπου, καθώς αναφέρονται και επεξηγούνται οι περισσότερες, αν όχι όλες, οι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν το τελικό αποτέλεσμα της μεμβράνης.

Τέλος θεωρώ αναγκαίο, και καθόλου τυπικό, να αναφερθώ και να ευχαριστήσω αυτούς που συνέβαλαν στην εκπόνηση και ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Β. Γκέκα για την διαμεσολάβηση του με την εταιρία στη Δανία και την όλη του βοήθεια στην εκπόνηση της μελέτης αυτής, επίσης τους εργαζόμενους στο ερευνητικό τμήμα της Alfa Laval Nakskon στη Δανία για την πολύτιμη βοήθεια τους και την παροχή των εγκαταστάσεων και υλικών για το πειραματικό κομμάτι της εργασίας και τέλος την αδερφή μου τη Μαρία, για τη πολύτιμη βοήθεια της στις μεταφράσεις των κειμένων που χρειάστηκα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Θεωρητικό μέρος.....	5
1.1. Η Ιστορία των Μεμβρανών.....	6
1.2. Η έννοια της μεμβράνης- τύποι μεμβρανών.....	9
1.2.1 Μεμβράνες Αντίστροφης Όσμωσης (Reverse Osmosis).....	11
1.2.2. Μεμβράνες νανοδιήθησης (Nanofiltration).....	13
1.2.3. Μεμβράνες Υπερδιήθησης (Ultrafiltration).....	14
1.2.4. Μεμβράνες Μικροδιήθησης (Microfiltration).....	15
1.3. Μεταφορά διαμέσου της μεμβράνης.....	16
1.4. Συστήματα μεμβρανών.....	18
1.4.1. Επίπεδες μεμβράνες (flat membranes).....	20
1.4.2. Σπειροειδείς Μεμβράνες (spiral-wound).....	21
1.4.3 Διάταξη λεπτών πορωδών ινών (hollow-fiber).....	22
1.4.4. Σωληνοειδούς διάταξης (tubular module).....	23
1.5. Χαρακτηρισμός των μεμβρανών.....	24
1.5.1. Μέθοδος bubble point.....	25
1.5.2. Μέθοδος μέτρησης του cut-off MB.....	26
1.6. Το πρόβλημα της πόλωσης-επικάθισης.....	27
1.6.1. Διήθηση με εφαπτομενική ροή.....	28
1.6.2. Πόλωση της συγκέντρωσης.....	28
1.6.3. Στρωτή και τυρβώδης ροή.....	30
1.6.4. Δημιουργία ζελατίνης.....	32
1.7. Καθαρισμός συστημάτων μεμβρανών.....	33
1.8. Τεχνολογία λεπτού φιλμ σε σύνθετες μεμβράνες (thin film).....	35
1.9. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των μεμβρανών.....	36
1.9.1. Θερμοκρασία.....	36
1.9.2. Πίεση.....	37
1.9.3. pH.....	37
1.9.4. Οργανικοί διαλύτες.....	38

2. Πειραματικό μέρος.....	39
2.1. Εισαγωγή.....	40
2.2. Κατασκευή και χαρακτηρισμός της βασικής μεμβράνης.....	41
2.2.1 Υλικά και πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.....	41
2.2.2. Στάδιο 1 ^ο (Παρασκευή της μεμβράνης).....	42
2.2.3. Στάδιο 2 ^ο (Χαρακτηρισμός).....	47
2.2.3.1 Τιμές των μεταβλητών που καθορίστηκαν και η διαδικασία χαρακτηρισμού.....	49
2.3. Κατασκευή και χαρακτηρισμός λεπτού φιλμ(Thin film) σε βάση UF μεμβράνης.....	51
2.3.1 Υλικά και πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.....	51
2.3.2. Στάδιο 1 ^ο (Επικάλυψη με λεπτό φιλμ).....	52
2.3.3. Στάδιο 2 ^ο (Χαρακτηρισμός).....	58
2.4. Σχόλια.....	60
3. Επεξεργασία αποτελεσμάτων-σχολιασμός.....	61
3.1 Εισαγωγή.....	62
3.1.1 Πυκνότητα ροής (Flux).....	62
3.1.2. Απομάκρυνση (R).....	63
3.1.3 Περιεκτικότητα.....	63
3.2 Αποτελέσματα μεμβρανών υπερδιήθησης.....	64
3.3. Αποτελέσματα μεμβρανών νανοδιήθησης.....	69
3.3.1 Μεταβολή του χρόνου βύθισης-παραμονής.....	70
3.3.2. Μεταβολή της συγκεντρώσεως Πιπερζίνης.....	74
3.3.3 Μεταβολή της συγκέντρωσης του TMC.....	79
3.4. Γενικά Συμπεράσματα Σχόλια.....	84
4. Βιβλιογραφία.....	88
5. Παράρτημα.....	89

Συντομογραφίες

BOD	biological oxygen demand (Βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο)
COD	Chemical oxygen demand (Χημικός απαιτούμενο οξυγόνο)
DMF	Dimethylmethanamide
EDTA	Ethlenediaminetetra
MF	Microfiltration (Μικροδιήθηση)
MB	Μοριακό Βάρος
NF	Nanofiltration (Νανοδιήθηση)
PET	Polyester
ppm	Parts per million
PSU	Polysulfone
PVP	Polyvinylpyrrolidone
RO	Reverse osmosis (Αντίστροφης όσμωσης)
TFC	Thin film composite (Σύνθετες μεμβράνες λεπτού φιλμ)
TMC	Benzenetricarbonyl trichloride
UCLA	University of California, Los Angeles
UF	Ultrafiltration (Υπερδιήθηση)
WHO	World Health Organization

1. Θεωρητικό μέρος

1.1. Η Ιστορία των Μεμβρανών

Για πολλά χρόνια, η διήθηση με τη χρήση μεμβρανών, για το διαχωρισμό μορίων και ιόντων, θεωρούνταν διαδικασίες με εργαστηριακό ενδιαφέρον μόνο, γιατί το προϊόν της μεμβράνης ήταν πολύ μικρό, για να έχει βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές από το 1863 όπου μεμβράνες διάλυσης, χρησιμοποιούνταν στη βιομηχανία ζάχαρης για αφαίρεση των αλάτων από τη μελάσα. Οι μεμβράνες τότε φτιαχνόντουσαν από κύστη χοίρων, περγαμηνή ή σίδηρο-κυανίδιο του χαλκού, τοποθετημένο σε πόρους πορσελάνης.

Το 1865 δημιουργήθηκε η πρώτη συνθετική μεμβράνη βασισμένη σε νιτροκυτταρίνη (nitrocellulose). Οι πρώτες ποσοτικές μετρήσεις των φαινομένων διασποράς και οσμωτικής πίεσης έγιναν σε αυτές τις μεμβράνες. Τότε οι μεμβράνες από collodion (πολυμερή με βάση την κυτταρίνη) έγιναν γνωστές και έτσι δημιουργήθηκε η ευκαιρία να κατασκευαστούν τεχνητά νεφρά. Η διαδικασία ήταν να διαλυθεί νιτροκυτταρίνη σε κατάλληλο διαλύτη, όπως αιθυλική αλκοόλη ή οξικό οξύ, και το διάλυμα να απλωθεί σε επίπεδη επιφάνεια, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης. Γύρω στα 1907, αναπτύχθηκε μια μέθοδος ελέγχου του μεγέθους των πόρων στις μεμβράνες από collodion, ελέγχοντας το ρυθμό εξάτμισης των διαλυμάτων και ξέπλυμα του φιλμ με νερό.

Τα φίλτρα μεμβρανών εμφανίστηκαν στο εμπόριο το 1927 από την εταιρία Sartorius στη Γερμανία. Μέχρι το 1945 τα φίλτρα μεμβρανών χρησιμοποιούνταν κυρίως για την απομάκρυνση μικροοργανισμών και σωματιδίων από υγρά και αέρια, για μελέτη της διασποράς και για τη ρύθμιση του μεγέθους των μακρομορίων. Το 1957 η US Public Health Service, υιοθέτησε επίσημα τη διαδικασία διήθησης με μεμβράνες για την ανάλυση του πόσιμου νερού.

Παράλληλα με την ανάπτυξη των μεμβρανών μικροδιήθησης, υπήρχε μεγάλο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη των μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης, ιδιαίτερα για την αφαλάτωση θαλασσινού και γλυφού νερού. Ωστόσο οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε ήταν πολύ ευαίσθητες για να αντέξουν τις πιέσεις της τάξης 30-80 bar, απαραίτητες για την αφαλάτωση του νερού, και την αντιστροφή της ροής μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης που προκαλείται με την οσμωτική πίεση.

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης ήταν ακατάλληλες πάνω σε αυτό το ζήτημα, λόγω του μεγάλου μεγέθους των πόρων και την ανικανότητα να κατακρατήσουν τα άλατα.

Στις αρχές του 1950 ο Yuster, που δούλευε στο UCLA είχε προβλέψει βάση θεωρητικών υπολογισμών, ότι γίνεται να παραχθεί πόσιμο νερό από άλμη. Ο Surirajan, του UCLA επίσης προχώρησε πάνω σε αυτό το σκεπτικό, χρησιμοποιώντας ομογενής μεμβράνες που υπήρχαν στο εμπόριο. Αναφέρεται ότι χρησιμοποιούσε χειροκίνητη αντλία και έτσι χρειαζόταν μερικές μέρες για να παράγει μερικά ml καθαρού νερού. Η προσπάθεια των περισσότερων ερευνητών τότε ήταν να μειωθεί το πάχος της μεμβράνης για να επιτευχθεί μια ικανοποιητική ταχύτητα ροής. Ο Surirajan μαζί με τον Loeb προσπάθησαν να διαφοροποιήσουν τις μεμβράνες που υπήρχαν στο εμπόριο θερμαίνοντας τις κάτω από νερό ώστε να ανοίξει η δομή των πόρων και να αυξηθεί η ταχύτητα ροής.

Δυστυχώς παρατήρησαν ότι συνέβαινε το ακριβώς αντίθετο, η δομή της μεμβράνης συμπυκνώθηκε και έγινε ακόμα πυκνότερη. Το επόμενο βήμα ήταν να κάνουν το ίδιο με τις ανοιχτές μεμβράνες υπερδιήθησης από οξική κυτταρίνη. Έτσι συρρικνώθηκαν οι πόροι και βελτιώθηκε η αποβολή αλάτων και συγχρόνως η ροή αυξήθηκε σε υψηλότερα επίπεδα από ποτέ.

Η δομή των μεμβρανών των Loeb-Surirajan χαρακτηρίζεται από ένα πολύ λεπτό στρώμα στην επιφάνεια συνήθως όχι πάνω από 0,1-0,2 μm , ενώ το κύριο στρώμα της μεμβράνης είναι σπογγώδες με εξαιρετικά πορώδη κενά. Μιας και το ολικό πάχος της μεμβράνης κυμαίνεται στα 100-200 μm το στρώμα της μεμβράνης αποτελεί το 0,1% του ολικού πάχους. Το στρώμα της επιφάνειας καθορίζει την αποβολή αλάτων και το ρυθμό ροής και η υποδομή παρέχει μηχανική στήριξη στη μεμβράνη.

Παράλληλα με την ανάπτυξη των μεμβρανών αναπτύχθηκε και ο τομέας των συστημάτων και τότε μπήκαν και οι βάσεις για τις πορώδεις ίνες (Hollow fibers), τις λεπτές πορώδεις ίνες (Hollow fine fibers), την ελικοειδής περιτύλιξη (spiral wound), επίπεδη (plate and frame), τους σωλήνες (tubes) και τέλος τα φύλλα (leaf). Η Δανέζικη βιομηχανία ζάχαρης ανέλαβε την Παρασκευή επιπέδων συστημάτων στα τέλη της δεκαετίας του 1960.

Γενικά, από το 1960-1975 ήταν μια λαμπρή περίοδος στην ιστορία της διήθησης με μεμβράνες όπου ακολούθησαν πολλές εξελίξεις, και όλα έμοιαζαν εφικτά. Την ανάπτυξη των μεμβρανών και των συστημάτων τους, ακολούθησε μια πολύ ενδιαφέρουσα ανάπτυξη των εφαρμογών τους.

Η επεξεργασία νερού, η ηλεκτροδιαπίδηση ανάκτησης χρωμάτων, η επεξεργασία ορού γάλακτος και η ανάκτηση ενζύμων, ήταν η ποιο ενδιαφέρουσες και πολλά υποσχόμενες εφαρμογές.

Το επόμενο ορόσημο ήταν η προώθηση των μεμβρανών λεπτού φιλμ (TFC) που έκανε δυνατή την κατασκευή μεμβρανών αφαλάτωσης από μη-κυτταρικό υλικό, και ταυτόχρονα, δημιουργήθηκε η βασική δομή των μεμβρανών και η ενεργή λεπτή στρώση φιλμ. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα, μεμβράνες με μεγάλη βελτίωση στη λειτουργία, όσο αφορά την ταχύτητα ροής και την αφαίρεση αλάτων, ενώ την ίδια στιγμή η αντοχή στη θερμοκρασία και στα χημικά βελτιώθηκε θεαματικά. Έτσι έγινε δυνατός και ασφαλέστερος ο καθαρισμός των συστημάτων.

Η film Tec Corporation που αρχικά ξεκίνησε με βάση μια ομάδα ερευνών από το North Star ινστιτούτο ερευνών της Μηνεάπολης προώθησε τις FT μεμβράνες το 1981. Εδώ η βασική μεμβράνη κατασκευαζόταν από πολυεστερικό χαρτί με επίστρωση πολυσουλφονης. Το στρώμα του λεπτού φιλμ κατασκευάζονταν απευθείας πάνω στο πολυμερές που δημιουργούσαν μια στρώση πολυαμιδίου με εξαιρετικές ιδιότητες στην αφαλάτωση.

Οι ανόργανες μεμβράνες (μεταλλικές ή κεραμικές) έγιναν γνωστές στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Οι μεμβράνες αρχικά κατασκευάζονταν από πορώδης καρμπονικούς σωλήνες καλυμμένους με ένα ενεργό στρώμα οξειδίου του ζιργονίου (zirconium oxide). Αργότερα, ο Ceraver (Γαλλία) προώθησε τις κεραμικές μεμβράνες βασισμένες στο οξείδιο του αλουμινίου (aluminium oxide). Οι κεραμικές μεμβράνες είχαν εξαιρετική αντοχή στη θερμοκρασία και στα χημικά και υπολόγιζαν ότι θα διατηρούταν για πάντα, αλλά η αρχική απόδοση ήταν πολύ περιορισμένη. Ωστόσο αυτό βελτιώθηκε και οι κεραμικές μεμβράνες είναι η βάση στα περισσότερα MF συστήματα παράλληλης ροής.

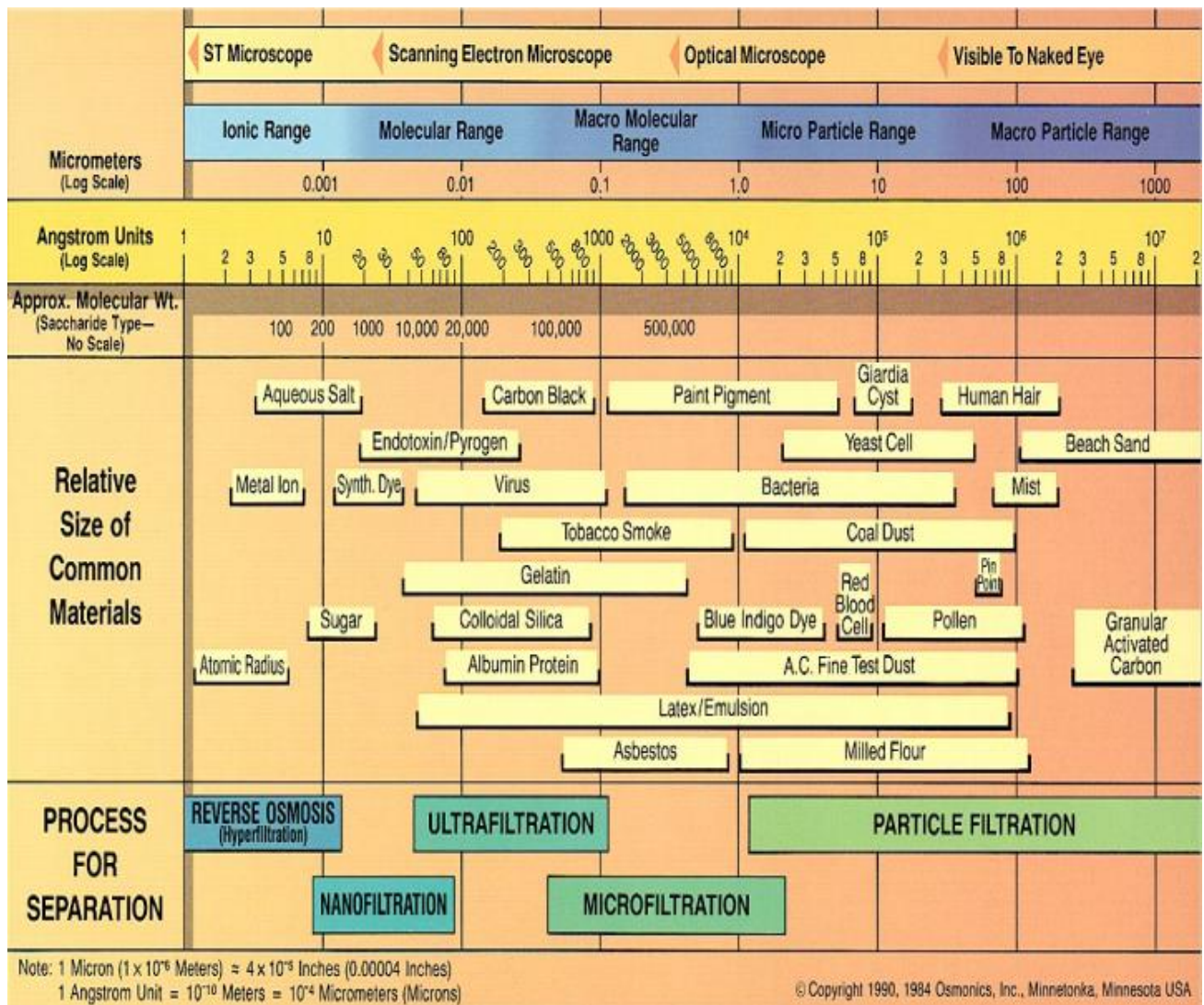
1.2. Η έννοια της μεμβράνης- τύποι μεμβρανών

Με τον όρο μεμβράνη εννοούμε μια ημιπερατή διεπιφάνεια παρασκευασμένη από πολυμερή, η οποία επιτρέπει την διέλευση μόνο ορισμένων ουσιών ενώ συγχρόνως παρεμποδίζει την διέλευση άλλων ουσιών. Έτσι έχουμε την δυνατότητα διαχωρισμού ουσιών από μείγματα και διαλύματα λόγω της διαφοράς μεγέθους των μορίων αλλά και λόγω άλλων φαινομένων (ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις van der Waals, αλληλεπίδραση φορτίων κολλοειδών σωματιδίων κλπ). Οι ουσίες που μπορούν να διαχωριστούν με τις διεργασίες μεμβρανών περιλαμβάνουν διαλυτά ιόντα και μόρια, μόρια του διαλύτη, μακρομόρια (πολυμερή, βιολογικά υλικά) και κολλοειδή.

Οι παραπάνω διεργασίες εξαρτώνται από το είδος της μεμβράνης και την δρώσα δύναμη η οποία εφαρμόζεται και δίνει την ώθηση για την πραγματοποίηση των διεργασιών. Έτσι χωρίζουμε τις μεμβράνες σύμφωνα με τη δρώσα δύναμη, η οποία μπορεί να είναι η διαφορά συγκέντρωσης ο διαχωρισμός λόγω ηλεκτρικών ιδιοτήτων και τέλος ο διαχωρισμός λόγω διαφοράς πίεσης το οποίο και θα μας απασχολήσει σε αυτή την εργασία. Με δρώσα δύναμη την διαφορά πίεσης έχουμε τέσσερα διαφορετικά είδη μεμβρανών:

1. Μεμβράνες Αντίστροφης Όσμωσης (RO membranes)
2. Μεμβράνες Νανοδιήθησης (NF membranes)
3. Μεμβράνες Υπερδιήθησης (UF membranes)
4. Μεμβράνες Μικροδιήθησης (MF membranes)

Η κύρια διαφορά, μεταξύ των τεσσάρων αυτών τύπων μεμβρανών, πέραν του διαφορετικού τρόπου κατασκευής τους, είναι η διαφορά του μεγέθους των πόρων (Πίνακας 1.1) όπου και μας δίνει πολύ μεγάλη ποικιλία διαφορετικών διαχωρισμών.



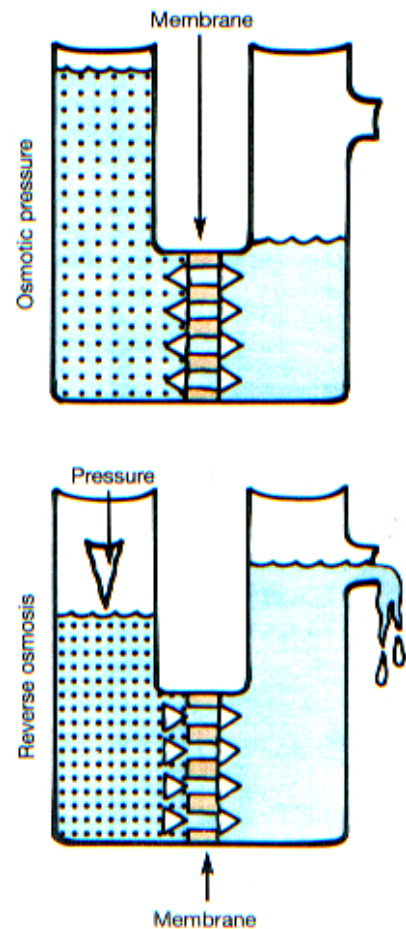
Πίνακας 1.1

Κατανομή τύπων μεμβρανών, ως προς το μέγεθος των πόρων και τη χρήση.

1.2.1 Μεμβράνες Αντίστροφης Όσμωσης (Reverse Osmosis)

Όσμωση, είναι το φαινόμενο της αυθόρμητης μεταφοράς ενός διαλύτη από ένα αραιό διάλυμα διαμέσου μίας ιδανικής ημηπερατής μεμβράνης, η οποία επιτρέπει την διέλευση του διαλύτη αλλά όχι της διαλυμένης ουσίας.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης στο πυκνό διάλυμα, σε μία συγκεκριμένη πίεση, την οσμωτική πίεση, επιτυγχάνεται ισορροπία και η συνολική ποσότητα του διαλύτη που περνά διαμέσου της μεμβράνης και προς τις δύο κατευθύνσεις ισούται με μηδέν. Εάν τώρα ασκήσουμε πίεση στο πυκνό διάλυμα μεγαλύτερη από την οσμωτική πίεση, η ροή του διαλύτη λαμβάνει χώρα από το πυκνό προς το αραιό διάλυμα, το φαινόμενο αυτό είναι η αντίστροφη όσμωση (εικόνα 1.1) . Η ενεργειακή απαίτηση αυτής της διαδικασίας οφείλεται στην ασκηθείσα πίεση που πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την οσμωτική πίεση ισορροπίας.



Εικόνα 1.1

Η οσμωτική πίεση υπολογίζεται σχετικά εύκολα από την εξίσωση Van't Hoff με μια αντιστοιχία με την εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$\pi = n^* R^* T$$
$$\text{ή}$$
$$\pi = C^* R^* T / M$$

Όπου:

n: αριθμός γραμμομορίων της διαλυμένης ουσίας mol/l

C: συγκέντρωση του διαλύτη g/l

M: μοριακό βάρος

T: απόλυτη θερμοκρασία σε °K

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

Ακολουθούν στο πίνακα 1.2 κάποιες τιμές οσμωτικής πίεσης σε διάφορα προϊόντα.

Πίνακας 1.2

Προϊόντα	Ολικά στερεά %	Οσμωτική πίεση bar
Καζεΐνη	3,5	0,03
Λακτόζη	5,0	4,1
Γάλα	11	7
Ορός γάλακτος	6	7
Χυμός πορτοκαλιού	11	16,2
Χυμός μήλου	14	21,1
Χυμός σταφυλιού	16	21,1
Θαλασσινό νερό	3,5	24,6
Απόσταγμα καφέ	28	35,2

Οι μεμβράνες Αντίστροφης όσμωσης (RO) είναι ημιπερατές μεμβράνες με το μέγεθος των πόρων να είναι μικρότερο από 2 μm και δεν είναι δυνατό να ανιχνευτούν από τις σημερινές μεθόδους μετρήσεις των πόρων. Επίσης δεν έχει νόημα να μιλάμε για μέγεθος πόρων καθώς είναι πιο σωστό να λέμε για ισοδύναμη διάμετρο πόρων καθώς η διασπορά του μεγέθους είναι πολύ μεγάλη σε αυτές της μεμβράνες υψηλού διαχωρισμού.

Καμία μεμβράνη, δεν μπορεί να διαχωρίσει 100 % τα άλατα από το νερό, αλλά σήμερα με τις μεμβράνες RO επιτυγχάνονται απομακρύνσεις αλάτων της τάξης του 99% και πάνω.

Το οποίο κάνει εφικτή την αφαλάτωση του νερού ώστε να πετυχαίνονται στο διήθημα συγκεντρώσεις κάτω από 500 ppm, που είναι και η μέγιστη ποσότητα αλάτων την οποία επιτρέπει η WHO να περιέχει το πόσιμο νερό.

Τα στοιχεία χαμηλού MB όπως το γαλακτικό οξύ, η ουρία και άλλες οργανικές ενώσεις έχουν χαμηλότερο ρυθμό αποβολής το οποίο μπορεί να επιφέρει υψηλές τιμές BOD στο διήθημα, ανάλογα με το pH, τη συγκέντρωση κ.α. Αυτό είναι πρόβλημα στη συμπύκνωση οργανικών προϊόντων όπως χυμοί, γάλα, ορό γάλακτος και μπύρα.

Οι μεμβράνη αντίστροφης όσμωσης χρησιμοποιείται για να συμπυκνωθούν υγρά με χαμηλές τιμές στερεών και μπορεί να αντικαταστήσει την μέθοδο της εξατμίσεως μέχρι το σημείο που μας περιορίζει η οσμωτική πίεση. Έτσι, οι απαιτήσεις σε ενέργεια, είναι πολύ μικρότερες καθώς δεν χρειάζεται θέρμανση του υγρού για την εξάτμιση και συμπύκνωση του. Με την διαδικασία αυτή των μεμβρανών πετυχαίνουμε πιο φιλικές προς το προϊόν μεθόδους που μας βελτιώνουν την ποιότητα του κατά πολύ.

1.2.2. Μεμβράνες νανοδιήθησης (Nanofiltration)

Οι μεμβράνες νανοδιήθησης (NF) ακολουθούν την ίδια διαδικασία με αυτή των RO μεμβρανών με μία σχετικά ανοιχτότερη δομή πόρων, η οποία επιτρέπει στα ιδιαίτερα μικρά μονοσθενή ιόντα όπως το νάτριο και το χλώριο να διαπερνούν τη μεμβράνη.

Η διαδικασία χρησιμοποιεί, σαν δρώσα δύναμη την διαφορά πίεσης, αλλά αντίθετα με την RO η πίεση διατηρείται σε σχετικά χαμηλές τιμές, 15-30 bar έτσι ώστε να μειωθεί η αποβολή αλάτων όσο περισσότερο γίνεται και να απομακρυνθούν μόρια με MB 200 και πάνω. Μίας και το χαμηλού MB αλάτι περνάει μέσα από τη μεμβράνη, η διαφορά οσμωτικής πίεσης διαμέσου της μεμβράνης, μειώνεται, το οποίο συμβάλει και στη μείωση της λειτουργικής πίεσης.

Οι NF μεμβράνες συνήθως είναι κατασκευασμένες με τη χρήση της τεχνολογίας λεπτού φιλμ, όπου και διαφοροποιεί τη δομή του επιφανειακού στρώματος, ώστε να επιτευχθούν τα ειδικά τους χαρακτηριστικά. Η διαδικασία της νανοδιήθησης έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στη βιομηχανία τροφίμων, στη φαρμακευτική και σε περιβαλλοντικές χρήσεις.

Η αφαλάτωση του ορού γάλακτος, του γάλακτος και του διηθήματος από την υπερδιήθηση είναι οι κύριες εφαρμογές όπως και η συμπύκνωση της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και η ανάκτηση των ενζύμων.

Η δυνατότητα της αφαίρεσης των μετάλλων και ιδιαίτερα του ClNa_2 χωρίς αποβολή των κύριων οργανικών συστατικών και ταυτόχρονη αφαίρεση του νερού και συμπύκνωση, κάνει σχεδόν μοναδική τη διαδικασία της νανοδιήθησης, ανοίγοντας ένα ευρύ φάσμα νέων εφαρμογών. Στο τομέα του περιβάλλοντος η διαδικασία χρησιμοποιείται στον εξευγενισμό και στην ανακύκλωση καυστικών καθαριστικών διαλυμάτων, καθώς γίνονται και προσπάθειες τα τελευταία χρόνια και για άλλες εφαρμογές σε περιβαλλοντικά προβλήματα. Αυτό μπορεί να γίνει και με τις μεμβράνες υπερδιήθησης αλλά οι NF μας δίνουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα και καλύτερα επίπεδα BOD και COD, και διατηρεί περισσότερο χρώμα αυξάνοντας τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης.

1.2.3. Μεμβράνες Υπερδιήθησης (Ultrafiltration)

Οι μεμβράνες υπερδιήθησης (UF) βασίζονται σε μία πιο ανοιχτή δομή απ' ότι η NF. Οι μεμβράνες UF ουσιαστικά επιτρέπουν στα άλατα, τα οργανικά οξέα, στη γλυκόζη και σε μικρότερα πεπτίδια να τη διαπερνούν μαζί με το νερό, ενώ μεγάλα μόρια όπως οι πρωτεΐνες, τα λίπη, οι υδατάνθρακες κλπ, απομακρύνονται πλήρως ή μερικώς ανάλογα με το ακριβές μέγεθος των πόρων. Η οσμωτική πίεση τέτοιων συστατικών υψηλού MB είναι αρκετά χαμηλή και γι αυτό η διαδικασία εκτελείται σε χαμηλές πιέσεις της τάξης των 1-10 bar. Ο παράγοντας που περιορίζει την επίτευξη υψηλών ρυθμών ροής και τη μεγάλη απομάκρυνση έχει κυρίως να κάνει με τη δημιουργία ζελατίνης.

Η υπερδιήθηση, είναι μια διαδικασία συμπύκνωσης και τμηματοποίησης παρόμοια με αυτή των NF μεμβρανών. Στην υπερδιήθηση ωστόσο, οι μοριακές τιμές είναι διαφορετικές, ένα παράδειγμα είναι η συγκέντρωση των ενζύμων. Η πτυϊά αποσπάτε από το στομάχι των μοσχαριών με ένα ισχυρό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, με τη χρήση των UF μεμβρανών το νερό, το αλάτι και άλλα ανεπιθύμητα οργανικά συστατικά απομακρύνονται και δίνουν ένα προϊόν με αυξημένο ποσοστό καθαρότητας και υψηλότερης δραστηριότητας.

Η εναλλακτική διαδικασία θα περιλάμβανε κάποιο είδος εξάτμισης για τη συμπύκνωση του προϊόντος, και μίας και τα ένζυμα έχουν μεγάλη ευαισθησία στη θερμοκρασία, η UF έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη απώλεια ενζύμων.

Σήμερα η υπερδιήθηση εφαρμόζεται ευρέως στη γαλακτοβιομηχανία. Η επεξεργασία του ορού γάλακτος κατά την οποία οι πρωτεΐνες διαχωρίζονται από τη λακτόζη και τα άλατα, συμπυκνώνονται σε υψηλής αξίας συμπυκνωμένη πρωτινή ορού, είναι μια από της πιο επιτυχείς εφαρμογές της υπερδιήθησης. Η Παρασκευή τυριού, η σταθεροποίηση της πρωτεΐνης του γάλακτος και η παραγωγή συμπυκνωμένης πρωτεΐνης είναι μερικά από τα άλλα παραδείγματα της επιρροής των μεμβρανών στη γαλακτοβιομηχανία τα τελευταία 25 χρόνια.

1.2.4. Μεμβράνες Μικροδιήθησης (Microfiltration)

Η μεμβράνη μικροδιήθησης (MF) χρησιμοποιεί τον ποίο ανοιχτό τύπο μεμβράνης που είναι διαθέσιμος. Σε αυτή τη περίπτωση είναι δυνατόν να χαρακτηριστούν οι μεμβράνες σύμφωνα με το μέγεθος των πόρων τους, το οποίο κυμαίνεται τυπικά από 0,1-10 μm , η πίεση στη συγκεκριμένη μεμβράνη πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα της τάξης του 1 bar και χαμηλότερα, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία ζελατίνης. Το κλειδί στον έλεγχο της διαδικασίας είναι η διατήρηση της πίεσης σε χαμηλά επίπεδα και όσο πιο ομοιόμορφα γίνεται.

Για πολλά χρόνια χρησιμοποιούνταν σε ένα σύστημα όπου 'κατά βάθος' τα μικροφίλτρα τοποθετούνταν σαν την κλασική διήθηση κάθετα με τη ροή της εισόδου. Η αρχή της παράλληλης ροής για την MF αναπτύχθηκε πρόσφατα, η τεχνική είναι παρόμοια με αυτή της UF και το σύστημα MF μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνεχή βάση χωρίς να είναι αναγκαίος ο καθαρισμός της μεμβράνης.

Μεταξύ άλλων τα μικροφίλτρα χρησιμοποιούνται και για την αφαίρεση της θολότητας που απομένει στα υγρά σε πολλές διαφορετικές διαδικασίες στη βιομηχανία τροφίμων, ποτών και φαρμάκων. Στη παραγωγή της μπύρας, το φιλτράρισμα χρησιμοποιείται για την αφαίρεση όλων των μικροοργανισμών και κολλοειδών σωματιδίων τα οποία περιέχονται στη μπύρα, διασφαλίζοντας έτσι την ποιότητα του προϊόντος.

Το μέγεθος των σωματιδίων που απομακρύνονται είναι ανάμεσα 0,1-10 μm . Οι MF μεμβράνες χρησιμοποιούνται επίσης για την απομάκρυνση των βακτηριδίων από των αέρα. Οι εφαρμογές εφαπτομενικής ροής στην MF ποικίλουν: διαχωρισμός πρωτεϊνών, απομάκρυνση λίπους, βακτηριδίων και την απομάκρυνση στερεών.

Η μικροδιήθηση στις διεργασίες του γάλακτος παίζει όλο και σημαντικότερο ρόλο στη γαλακτοβιομηχανία, όπου χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ποιότητας του γάλακτος, στη παρασκευή τυριού και στην επιμήκυνση της διάρκειας ζωής του γάλακτος.

Στη βιομηχανία της μπύρας γίνονται έλεγχοι για να διαπιστωθεί αν η MF μπορεί να αντικαταστήσει τη συμβατική διήθηση με τη χρήση Kiesilyahr (είδος συλικονούχου ορυκτού φίλτρου) για βοηθητικό φίλτρο.

1.3. Μεταφορά διαμέσου της μεμβράνης

Μέχρι στιγμής, η μεμβράνη έχει θεωρηθεί σαν ένα 'μαύρο κουτί' με συγκεκριμένα χαρακτηρίστηκα. Αλλά τι συμβαίνει μέσα στην ίδια τη μεμβράνη όταν εκτίθεται στις διάφορες συνθήκες που περιγράφηκαν για κάθε ξεχωριστή διαδικασία;

Η μεταφορά μέσω της μεμβράνης ήταν, και θα είναι ακόμα, θέμα εντατικών ερευνών σε πολλούς οργανισμούς στο κόσμο. Μεγάλη ποικιλία μοντέλων έχουν προταθεί για κάθε διαδικασία διαχωρισμού και γίνονται συνεχώς προσπάθειες να βρεθούν πρότυπα που ακολουθούν αρκετές από τις διαδικασίες.

Ακολουθεί μια σύντομη ανασκόπηση με τις βασικές ιδέες που έχουν σχέση με τη μεταφορά μέσω των μεμβρανών.

Οι μεμβράνες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τις πορώδεις και τις μη πορώδεις.

Για να περιγράψουμε τη μεταφορά μέσω αυτών των δύο μεμβρανών πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν δύο παράγοντες, την ροή διάχυσης (v) και τη ροή διασποράς(u). Η ροή (J_i) ενός συγκεκριμένου συστατικού (i) μέσω μίας μεμβράνης μπορεί να περιγραφεί ως το προϊόν της ταχύτητας και της συγκέντρωσης(C_i) με τη παρακάτω εξίσωση:

$$J_i = C_i \cdot (v_i + u)$$

Η συμβολή της ροής διασποράς είναι ο βασικός όρος για οποιαδήποτε περιγραφή μεταφοράς μέσω πορώδους μεμβράνης. Στις μη πορώδεις μεμβράνες ωστόσο όρος ροή διασποράς μπορεί να παραληφθεί και μόνο η ροή διάχυσης μπορεί να συνεισφέρει στη μεταφορά διαλυμάτων μέσω της μεμβράνης.

Όσο, για τις ακραίες καταστάσεις μπορούμε να πούμε ότι η μεταφορά συμβαίνει με διασπορά στις πορώδεις μεμβράνες και με διάχυση στις μη πορώδεις. Ωστόσο από τις πορώδεις στις μη πορώδεις μεμβράνες υπάρχει μια ενδιάμεση περιοχή που και οι δύο ροές πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν.

Η μεταφορά στις πορώδεις μεμβράνες γίνεται μέσω των πόρων και όχι μέσω του συμπαγούς υλικού και σημαντικοί παράμετροι είναι το μέγεθος των πόρων το πλήθος και οι διαστάσεις τους. Η επιλεκτικότητα τέτοιων μεμβρανών εξαρτάται κατά πολύ από τη διαφορά ανάμεσα στο μέγεθος των πόρων και των σωματιδίων.

Στις συμπαγείς μεμβράνες τώρα το μόριο μπορεί να περάσει μόνο αν διαλυθεί μέσα στη μεμβράνη. Η έκταση της διαλυτότητας καθορίζεται κατά πολύ από την έλξη του πολυμερούς και του συστατικού που διαπερνάει τη μεμβράνη. Λόγω κινητήριας δύναμης το διάλυμα μεταφέρεται έτσι από τη μία μεριά της μεμβράνης στην άλλη με διάχυση. Η επιλογή τέτοιων μεμβρανών καθορίζεται κυρίως από τις διαφορές στη διαλυτότητα και τη δυνατότητα διάχυσης.

Απ' αυτή την άποψη υπάρχουν μεγάλες διαφορές ανάμεσα στα αέρια και τα υγρά, που διεισδύουν μιας και η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα πολυμερή και τα αέρια είναι μικρή, ενώ είναι μεγάλη ανάμεσα στα πολυμερή και τα υγρά. Αυτή η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο πολυμερές και το υγρό που διεισδύει μπορεί τελικά να προκαλέσει τη διόγκωση του δικτύου του πολυμερούς, που πάλι θα επηρεάσει σημαντικά τη δυνατότητα μεταφοράς μέσω της μεμβράνης.

1.4. Συστήματα μεμβρανών

Μέχρι τώρα ασχοληθήκαμε με τη μεμβράνη τα χαρακτηριστικά και τη λειτουργία της. Για να λειτουργήσει όμως μια μεμβράνη και να δημιουργηθούν εγκαταστάσεις με εκατοντάδες και χιλιάδες μέτρα μεμβράνης, είναι απαραίτητο να μπει η μεμβράνη σε ένα σύστημα με τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Ικανοποιητική υποστήριξη της μεμβράνης στις απαιτούμενες πιέσεις.
- Κανάλι ροής που φέρνει το τροφοδοτούμενο προϊόν σε άμεση επαφή με τη μεμβράνη.
- Κανάλι ροής που διευκολύνει το ρυθμό με τον οποίο ρέει το υγρό μέσα από τη μεμβράνη.
- Ανεμπόδιστη ροή του διηθήματος.
- Εύκολη εναλλαγή μεμβρανών
- Εύκολος εντοπισμός και αλλαγή προβληματικών μεμβρανών.
- Παράλληλη-διαδοχική τοποθέτηση μεμβρανών με ομοιόμορφη ροή.
- Διαχείριση μεγάλου εύρους ιξώδους.
- Σύστημα συμβατό με την απαιτούμενη χρήση.
- Σύστημα που ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις για υγειονομικό σχεδιασμό, για κατάλληλο καθαρισμό και εξασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος.

Το μικρότερο τμήμα της μεμβράνης που μπορεί να αλλαχθεί συνήθως αποκαλείται υποομάδα ή στοιχείο. Για να φτιαχτούν μεγάλα συστήματα, αυτές οι υποομάδες τοποθετούνται (ανά δυο) παράλληλα ή διαδοχικά ώστε να παρέχουν την επιφάνεια μεμβράνης που απαιτείται για τη συγκεκριμένη δουλειά.

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι που μια υποομάδα μεμβράνης μπορεί να σχεδιαστεί ώστε να πληρεί τις απαιτήσεις που περιγράφονται παραπάνω, ακολουθούν κάποιοι από τους βασικούς σχεδιασμούς που χρησιμοποιούνται:

- Σωληνοειδείς
 - Κοίλες ινώδεις μεμβράνες (hollow fiber)
 - Διατάξεις λεπτών πορωδών ινών (hollow fine fiber)
 - Σωληνοειδείς (tubular)

- Επίπεδου φύλλου
 - Σπειροειδείς μεμβράνες (spiral-wound)
 - Επίπεδες μεμβράνες (plate and frame)

- Άλλες
 - Παράλληλα φύλλα (parallel leaf)
 - Δυναμικές (dynamic)
 - Κυματοειδείς (oscillating)
 - Κεραμικές (ceramic)

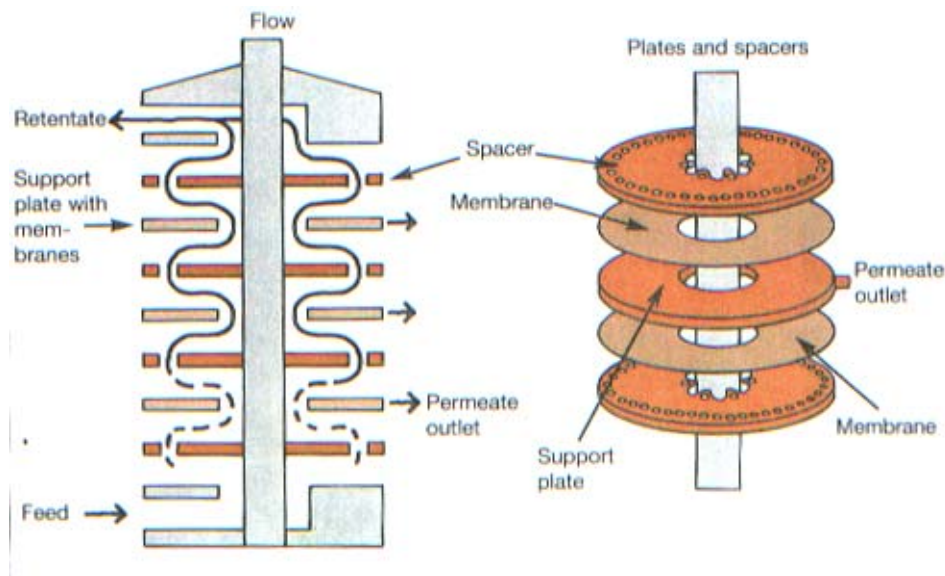
Ο σχεδιασμός των στοιχείων των μεμβρανών έχει πολλά κοινά με το σχεδιασμό των heat exchangers (μηχανή αλλαγής θερμότητας μεταξύ υλικών χωρίς να αναμειχθούν) όπου οι απαιτήσεις είναι η μεταφορά θερμότητας και η τοποθέτηση επιφανιών για μεταφορά θερμότητας σε συμπαγή μορφή, σε άμεση επαφή με την τροφοδοσία όταν υπάρχει ροή και να προσφέρει ικανοποιητικό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας.

Αρχικά η ανάπτυξη των συστημάτων μεμβρανών είχε να κάνει με τα μελλοντικά, υψηλών δυνατοτήτων εργοστάσια αφαλάτωσης θαλασσινού νερού, και γι αυτό άρχισε ο σχεδιασμός συστημάτων λεπτών πορωδών ινών (hollow fine fiber), με πολύ εντυπωσιακή ανάπτυξη. Άλλη μια μοναδική εξέλιξη είναι το σύστημα σπειροειδούς περιτύλιξης (spiral-wound), το οποίο και είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο στον κόσμο.

Ακολουθεί η ανάλυση και επεξήγηση των σημαντικότερων συστημάτων που χρησιμοποιούνται σήμερα.

1.4.1. Επίπεδες μεμβράνες (flat membranes)

Οι επίπεδες μεμβράνες, έχουν κυρίως πειραματική χρήση για το χαρακτηρισμό της διαπερατότητας μιας μεμβράνης. Οι μεμβρανοθήκες είναι εύκολο να κατασκευαστούν και να χρησιμοποιηθούν, επίσης η επιφάνεια της μεμβράνης είναι καλά ορισμένη. Σε μερικές περιπτώσεις οι μεμβρανοθήκες είναι ενσωματωμένες σαν ένα πολυστρωματικό σάντουιτς ή πεπιεσμένο φίλτρο, διάταξη πλακών και πλαισίων (plate and frame). Το κυριότερο μειονέκτημα αυτού του τύπου συστήματος είναι η πολύ μικρή εναργή επιφάνεια μεμβράνης ανά όγκο διαχωριστή.

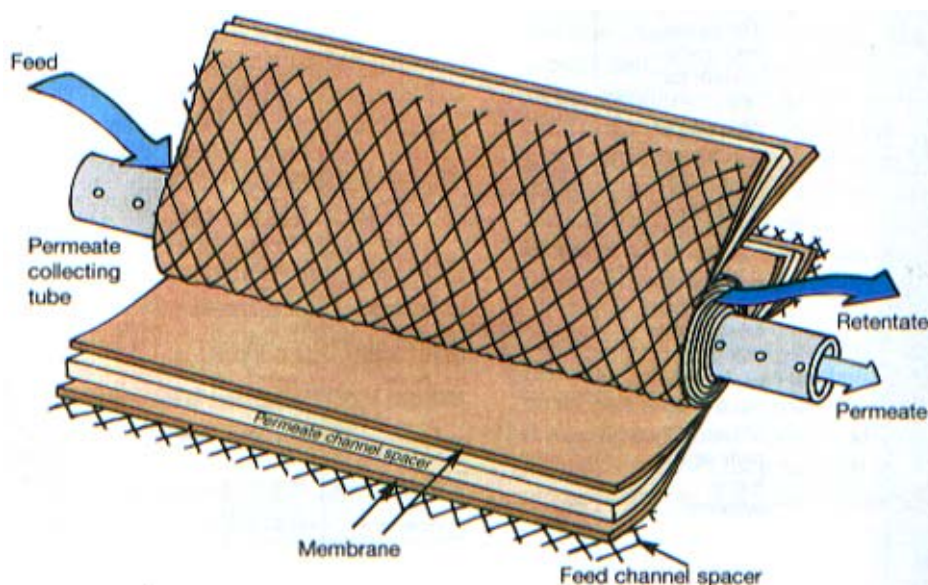


Εικόνα 1.2 : σύστημα μεμβρανών plate and frame

1.4.2. Σπειροειδείς Μεμβράνες ή Σπειροειδούς Τυλίξεως (spiral-wound)

Αυτή η διαμόρφωση υποστηρίζει την απλότητα κατασκευής της επίπεδης μεμβράνης, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει εμφανώς την ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης ανά μονάδα όγκου διαχωριστή έως και $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ και μειώνει τις πτώσεις πίεσης. Η διάταξη αποτελείται από ένα σάντουιτς 4 φύλλων τυλιγμένο γύρω από ένα κεντρικό πυρήνα ενός διάτρητου συλλεκτικού σωλήνα (εικόνα 1.3). Το τελευταίο φύλλο είναι ένα ανοιχτό πλέγμα διαχωριστή για την τροφοδοσία του καναλιού, ακολουθεί μια μεμβράνη, μια πορώδης τσόχινη υποστήριξη και μια άλλη μεμβράνη. Το σπειροειδές στοιχείο έχει διάμετρο από 100-200 mm και μήκος 1-1,5 m κατά την αξονική διεύθυνση. Το διάστημα μεταξύ των μεμβρανών (ανοιχτό πλέγμα τροφοδοσίας) είναι περίπου 1 mm και το πάχος της πορώδους υποστήριξης (για την εξασφάλιση της περατότητας) είναι περίπου 0,2 mm.

Το ολικό σπειροειδές στοιχείο είναι τοποθετημένο εσωτερικά σε ένα μεταλλικό κέλυφος. Το υγρό τροφοδοσίας μπαίνει από την αριστερή άκρη του κελύφους, ακολουθεί το κανάλι τροφοδοσίας και ρέει σε αυτό το κανάλι στην αξονική διεύθυνση της σπείρας προς την δεξιά άκρη της διάταξης. Από το σημείο αυτό του κελύφους φεύγει το υπόλειμμα. Το ρεύμα τροφοδοσίας, το οποίο είναι μέσα στο κανάλι τροφοδοσίας, περνά κάθετα από τη μεμβράνη. Αυτό το διήθημα (permeate) μετά ακολουθεί το κανάλι διηθήματος κατά την κάθετη διεύθυνση προς το διάτρητο συλλεκτικό σωλήνα, όπου και εγκαταλείπει τη συσκευή από το ένα άκρο.

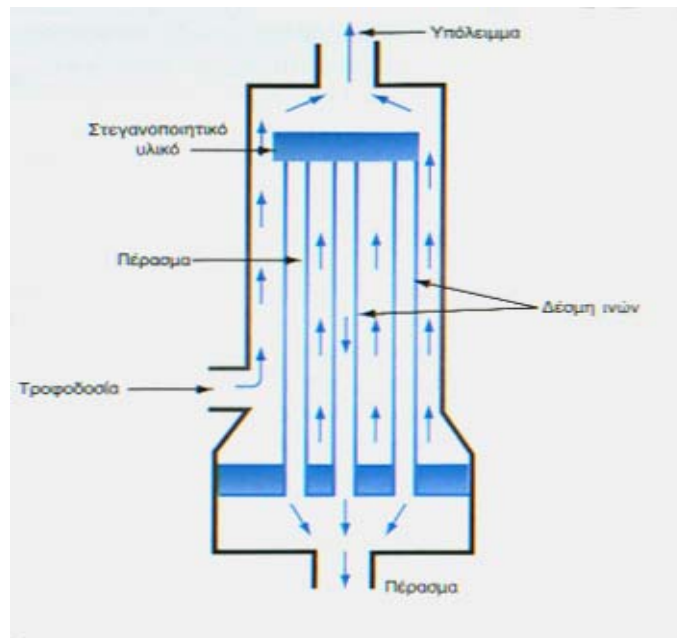


Εικόνα 1.3 : σύστημα σπειροειδούς περιτυλίξεως

1.4.3 Διάταξη λεπτών πορωδών ινών (hollow-fiber)

Αυτές οι μεμβράνες έχουν το σχήμα λεπτών κοίλων ινών πολύ μικρής διαμέτρου. Η εσωτερική διάμετρος των ινών κυμαίνεται σε ένα εύρος από 100 έως 200 μm και το πάχος των τοιχωμάτων είναι περίπου 25 μm , με ένα μήκος έως 3-5 m. η μεμβρανοθήκη μοιάζει με ένα εναλλάκτη θερμότητας σωληνοειδούς τύπου. Χιλιάδες λεπτοί σωλήνες είναι τοποθετημένοι εντός ενός σωληνοειδούς φύλλου σε δέσμη, το οποίο περιβάλλεται από ένα μεταλλικό κέλυφος διαμέτρου 0,1-0,2 m, έτσι ώστε η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης να είναι έως 10000 m^2/m^3 .

Γενικά η τροφοδοσία υψηλής πίεσης μπαίνει στο κέλυφος πλευρικά από το ένα άκρο και βγαίνει από το άλλο. Οι κοίλες ίνες είναι κλειστές στο ένα άκρο της δέσμης των σωλήνων. Το διήθημα εντός των ινών ρέει αντίθετα από την πλευρική ροή του κελύφους και συλλέγεται σε ένα θάλαμο, όπου καταλήγουν οι ανοιχτές άκρες των ινών. Και τελικά το διήθημα εξέρχεται από την εγκατάσταση.



Εικόνα 1.4 : σύστημα πορωδών ινών

1.4.4. Σωληνοειδούς διάταξης (tubular module)

Η ημιπερατή μεμβράνη εισάγεται στο εσωτερικό ή επικαλύπτει την επιφάνεια ενός σωλήνα, ο οποίος έχει τέτοια κατασκευή που να αντιστέκεται στην εφαρμοζόμενη πίεση λειτουργίας. Έχει αξονική τροφοδοσία και έξοδο του διηθήματος από τα πλάγια, οπότε το διήθημα συλλέγεται στον εξωτερικό σωλήνα.

Έχει εσωτερική διάμετρο 12,5 mm ή 25mm και μήκος 150-610 cm. Τα κύρια πλεονεκτήματα του σωληνοειδούς σχεδιασμού είναι η ικανότητα για υψηλό βαθμό συμπύκνωσης και υψηλό ιξώδες χωρίς να φράσσει το στοιχείο και η ευκολία καθαρισμού του. Τα κυριότερα μειονεκτήματα του είναι η σχετικά μικρή επιφάνεια μεμβράνης ανά όγκο στοιχείου και το ακριβό κόστος στήριξης της μεμβράνης, λόγω των υψηλών πιέσεων λειτουργίας.

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

1.5. Χαρακτηρισμός των μεμβρανών

Η διήθηση, με μεμβράνες λύνει ένα ευρύ φάσμα προβλημάτων για το διαχωρισμό, δίνοντας μια διαφορετική δομή μεμβράνης για κάθε εφαρμογή. Έτσι οι μεμβράνες μπορεί να διαφέρουν κατά πολύ στη δομή και συνεπώς στη λειτουργικότητα τους. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να συσχετισθεί η μεμβράνη με τα φαινόμενα μεταφοράς, σε μία προσπάθεια να κατανοήσουμε τα προβλήματα διαχωρισμού και ίσως να προβλέψουμε το είδος της δομής που χρειάζεται για ένα δεδομένο διαχωρισμό. Οι μεμβράνες χρειάζονται να χαρακτηριστούν για να διαπιστωθεί πια χρειάζεται για κάποιο συγκεκριμένο διαχωρισμό ή για κάποια κατηγορία διαχωρισμών. Μια μικρή αλλαγή στις παραμέτρους διαμόρφωσης της μεμβράνης μπορεί να αλλάξει το ανώτερο στρώμα της δομής και συνεπώς να έχει δραστικά αποτελέσματα στη λειτουργία της μεμβράνης. Ο χαρακτηρισμός της μεμβράνης είναι απαραίτητος για να συσχετιστούν οι ιδιότητες της δομής των μεμβρανών όπως το μέγεθος των πόρων, η διανομή του μεγέθους των πόρων, ελεύθερος όγκος και η κρυσταλλικότητα με τις ιδιότητες διαχωρισμού της μεμβράνης.

Παρόλο που οι κατασκευαστές δίνουν πολύ συγκεκριμένες και σαφείς πληροφορίες για παράδειγμα για το cut-off της μεμβράνης των μεγεθών των πόρων και της διανομής του μεγέθους των πόρων, καμία προσπάθεια δεν έχει γίνει να μπουν τα αποτελέσματα σε μια συγκρίσιμη βάση. Το ερώτημα όμως που προκύπτει είναι τη πληροφορίες μπορούν να αποκομιστούν από μετρήσεις χαρακτηρισμού των μεμβρανών, που μπορούν να μας βοηθήσουν στην πρόβλεψη της απόδοσης των μεμβρανών σε κάθε εφαρμογή.

Μια χρήσιμη πληροφορία είναι ο διαχωρισμός ανάμεσα στις ουσιαστικές ιδιότητες και στις πραγματικές εφαρμογές των μεμβρανών. Για παράδειγμα, η ροή της μεμβράνης στις UF στις εφαρμογές τροφίμων και γαλακτοκομικών είναι συνήθως μικρότερη από 10% της ροής του καθαρού νερού, με την εφαρμογή της MF να δίνει ακόμα μεγαλύτερες διαφορές. Η μεγάλη αυτή ασυμφωνία δημιουργείται κυρίως λόγω του φαινομένου της συγκέντρωσης πόλωσης και της επικάθισης, και είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη στο χαρακτηρισμό των μεμβρανών.

Ο χαρακτηρισμός της μεμβράνης οδηγεί στο καθορισμό των δομικών και μορφολογικών ιδιοτήτων της μεμβράνης. Λόγω του μεγάλου εύρους από πορώδεις σε μη πορώδεις ανάλογα με το είδος του διαχωρισμού που χρειάζεται, απαιτούνται εντελώς διαφορετικές τεχνικές διαχωρισμού σε κάθε περίπτωση.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι και τεχνολογίες χαρακτηρισμού των μεμβρανών. Ανάλογα με το τύπο της μεμβράνης και την ιδιότητα που θέλουμε να προσδιορίσουμε, χρησιμοποιούμε την κατάλληλη διαδικασία. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού περιλαμβάνουν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια (για τις πολύ ανοιχτές μεμβράνες, MF), μέθοδο bubble-point, μέτρηση πόρων με τη χρήση υδράργυρου, μέτρηση του διηθήματος, θερμική μέτρηση των πόρων, μέτρηση των σωματιδίων που διαπερνούν και την μέτρηση των αποκοπτόμενων (cut-off) MB.

Παρακάτω αναλύονται οι δύο συνηθέστεροι τρόποι χαρακτηρισμού των μεμβρανών.

1.5.1. Μέθοδος bubble point

Η μέθοδος bubble point είναι μια πολύ απλή μέθοδος για τον χαρακτηρισμό των μεγάλων πόρων στις μεμβράνες MF. Η μέθοδος ουσιαστικά μετράει την πίεση που χρειάζεται για να διέλθει ο αέρας μέσα από τη μεμβράνη διαποτισμένη με υγρό. Η μεμβράνη είναι τοποθετημένη σε ένα σύστημα διήθησης όπου το πάνω μέρος της μεμβράνης είναι γεμάτο με ένα υγρό, συνήθως νερό ή αλκοόλη, το οποίο γεμίζει τους πόρους της μεμβράνης στο κάτω μέρος της μεμβράνης έρχεται σε επαφή με τον αέρα και η πίεση του αέρα αυξάνεται σταδιακά. Σε μία συγκεκριμένη πίεση, φυσαλίδες αέρα θα διαπεράσουν τη μεμβράνη. Η σχέση ανάμεσα στην πίεση και στην διάμετρο των πόρων δίνεται από την εξίσωση Laplace:

$$r_p = 2 \cdot \gamma / \Delta P \cdot \cos \theta$$

Όπου:

r_p : ακτίνα τριχοειδούς πόρου

γ : επιφανειακή τάση του υγρού αέρα

θ : η επαπτόμενη γωνία ανάμεσα στο υλικό της μεμβράνης και το υγρό

Με βάση αυτή την εξίσωση η μέγιστη διάμετρος των πόρων μπορεί να υπολογιστεί αν μετρηθεί το ΔP .

Το αποτέλεσμα επηρεάζεται από, το είδος του υγρού, το ρυθμό αύξησης της πίεσης και το μήκος των πόρων. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τη μέτρηση των μεγαλύτερων ενεργών πόρων σε μια δεδομένη μεμβράνη και έχει γίνει η πιο συνηθισμένη τεχνική από τους προμηθευτές για τον χαρακτηρισμό των μεμβρανών MF.

1.5.2. Μέθοδος μέτρησης του cut-off MB.

Οι περισσότεροι κατασκευαστές χρησιμοποιούν την μέθοδο 'cut-off' για τον χαρακτηρισμό των UF και NF μεμβρανών. Το cut-off ορίζεται ως το MB εκείνο που απομακρύνεται κατά 90% από τη μεμβράνη. Συνεπώς, μια τιμή cut-off 40000 δείχνει ότι όλα τα διαλύματα με MB μεγαλύτερο των 40000 απομακρύνονται κατά ποσοστό μεγαλύτερο του 90%.

Η μέθοδος cut-off είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στο καθορισμό της κατάλληλης μεμβράνης για την επίλυση συγκεκριμένου προβλήματος διαχωρισμού. Ωστόσο πρέπει να καταλάβουμε ότι υπάρχουν και άλλοι παράμετροι που επηρεάζουν τη λειτουργία όπως το σχήμα και την ελαστικότητα των μακρό-μοριακών διαλυμάτων, η αλληλεπίδραση του με το υλικό της μεμβράνης και τελευταίο και εξίσου σημαντικό τα φαινόμενα επικαθίσεις και συγκέντρωσης πόλωσης.

1.6. Το πρόβλημα της πόλωσης-επικάθισης

Ένας βασικός αρνητικός παράγοντας στη διαδικασία της διήθησης με μεμβράνες αυτό που ονομάζουμε επικάθιση στις μεμβράνες. Οι επικάθισεις έχουν σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ροής μετά από κάποιο χρόνο λειτουργίας. Μπορεί να καθοριστεί ως μείωση της ροής που συμβαίνει όταν όλες οι παράμετροι, όπως η πίεση, η ταχύτητα της ροής, η θερμοκρασία και η πυκνότητα της τροφοδοσίας παραμένουν σταθερές.

Το φαινόμενο της επικάθισης θεωρείται ως ο μοναδικός σημαντικός λόγος για την σχετικά αργή αποδοχή της μεθόδου διήθησης με μεμβράνες σε κάποιες βιομηχανίες, λόγω και της μη τήρησης των αρχικών υποσχέσεων όσον αφορά τη λειτουργία.

Το ποσοστό κατά το οποίο συμβαίνει η επικάθιση εξαρτάται κατά πολύ από το είδος του διαχωρισμού που ζητάτε. Ειδικά για της UF και MF μεμβράνες έχουμε μεγάλη πτώση ροής, η οποία συχνά πέφτει κάτω από το 5% του καθαρού νερού που περνάει από τη μεμβράνη.

Η μείωση της ροής εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες μεταξύ των οποίων οι πιο σημαντικοί είναι:

- Πόλωση της συγκέντρωσης
- Δημιουργία ζελατίνης
- Απορρόφηση
- Χημικές αλλαγές στη μεμβράνη
- Φυσικές αλλαγές στη μεμβράνη
- Ανάπτυξη βακτηριδίων

Η μείωση της ροής έχει αρνητική επιρροή στην οικονομία οποιαδήποτε διαδικασίας, και συνεπώς πρέπει να απαλειφθεί όσο το δυνατόν περισσότερο. Για να γίνει όμως αυτό θα πρέπει πρώτα να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς των διαφορετικών φαινομένων επικάθισης.

1.6.1. Διήθηση με εφαπτομενική ροή

Στην εφαπτομενική διήθηση, η ροή κινείται παράλληλα με την επιφάνεια της μεμβράνης με υψηλή ταχύτητα και το υπόλειμμα ρέει μακριά από τη μεμβράνη έχοντας χάσει ένα τμήμα από το διήθημα το οποίο συγκεντρώνεται στη χαμηλής πίεσης μεριά της μεμβράνης. Το υπόλειμμα συνήθως ξανάεπιστρέφει ανακυκλούμενο ώστε να επιτευχθεί ο τελικός διαχωρισμός. Η ταχύτητα με την οποία περνάει από τη μεμβράνη το υγρό διατηρείται αρκετά υψηλή για να αποφευχθεί η επικάθηση στην επιφάνεια της μεμβράνης. Σε αντίθεση με αυτό τον τρόπο διήθησης στο συμβατικό η μόνη έξοδος του υγρού είναι μέσω του φίλτρου το οποίο προκαλεί μεγάλο ποσοστό επικάθισης.

1.6.2. Πόλωση της συγκέντρωσης

Τα διαλύματα που επεξεργάζονται σε συστήματα μεμβρανών ρέουν με μεγάλη ταχύτητα μέσα από την επιφάνεια της μεμβράνης σε ένα σύστημα καναλιών. Η κατεύθυνση της ροής εξαρτάται από την γεωμετρική διάταξη αυτών των καναλιών. Η μεταφορά του τροφοδοτούμενου διαλύματος διαμέσου της επιφάνειας της μεμβράνης προκαλεί την συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας από την επιφάνεια στα κανάλια της μεμβράνης.

Λόγω της δημιουργίας τοιχωμάτων, η γραμμική ταχύτητα διαμέσου της επιφάνειας της μεμβράνης θα είναι πάντα χαμηλότερη στην επιφάνεια απ' ότι στο εσωτερικό τμήμα της μεμβράνης.

Αυτό σημαίνει ότι θα υπάρχει ένα διαχωριστικό στρώμα εκεί που η ανταλλαγή διαλυμάτων θα είναι μικρότερη απ' ότι στο εσωτερικό της μεμβράνης. Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια θα συνεχιστεί μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο συγκέντρωσης στο οποίο η αντίστροφη διάχυση της διαλυμένης ουσίας θα ισούται με τη διαλυμένη ουσία που μεταφέρεται στη μεμβράνη από τη ροή.

Αυτό μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά με την ακόλουθη σχέση:

$$C_w - C_p / C_b - C_p = \exp(J_w / k)$$

Όπου:

C_w : συγκέντρωση στην επιφάνεια

C_p : συγκέντρωση στην έξοδο

C_b : συγκέντρωση στο εσωτερικό της μεμβράνης

J_w : η ροή του διαλύματος

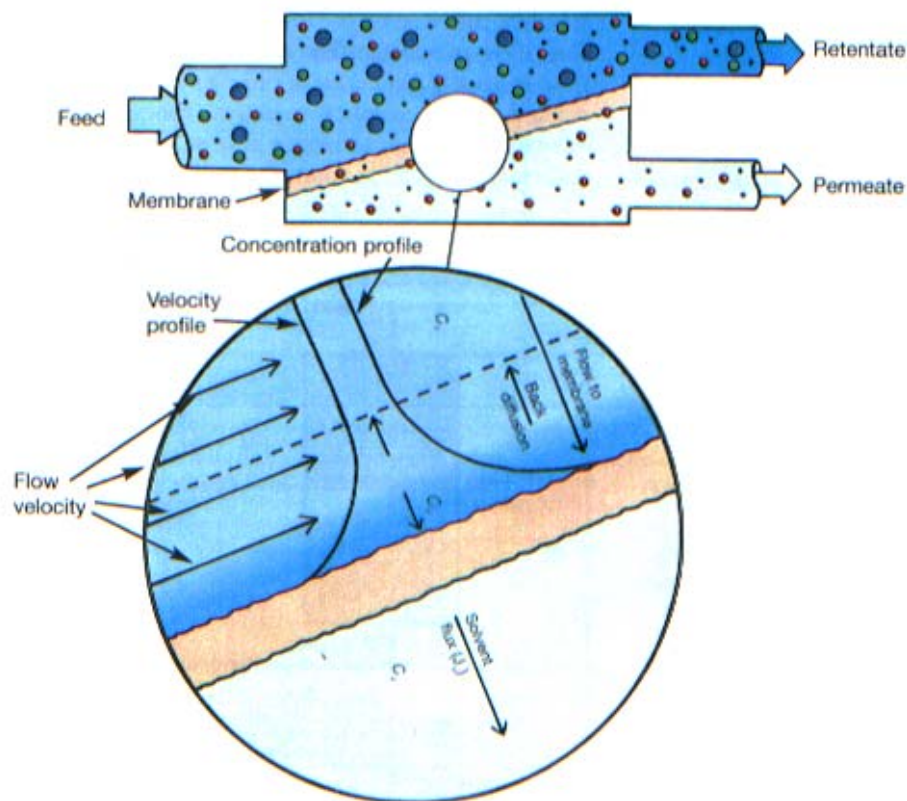
k : συντελεστής μεταφοράς μάζας

Το k εξαρτάται από τη γεωμετρική διάταξη του συστήματος και των τοιχωμάτων του υγρού στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το φαινόμενο αυτό είναι η συγκέντρωση πόλωσης και εξηγείται μαθηματικά ως εξής:

$$CP = C_w / C_b$$

Όπου:

CP : συγκέντρωση πόλωσης



Εικόνα 1.5 : σχηματική απεικόνιση της συγκέντρωσης πόλωσης

Οι συνέπειες της συγκέντρωσης πόλωσης είναι πολύ σημαντικές για τη λειτουργία οποιουδήποτε συστήματος μεμβρανών, σε κάθε προϊόν, σε όλα τα επίπεδα συγκέντρωσης και έχει ως εξής:

- **Μειωμένη επίσχεση.** Λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης του διαλύματος στην επιφάνεια της μεμβράνης, η πραγματική επίσχεση θα είναι μικρότερη από την εσωτερική επίσχεση. Αυτό συμβαίνει γενικά στα διαλύματα με μικρό MB όπως τα άλατα.
- **Αυξημένη επίσχεση.** Η επίσχεση, ωστόσο μπορεί να είναι και αυξημένη. Αυτό συμβαίνει συνήθως σε μίγματα μακρό-μοριακών διαλυμάτων, όπου η συγκέντρωση πόλωσης μπορεί να επηρεάσει κατά πολύ την επιλεκτικότητα. Τα διαλύματα υψηλότερου MB που κατακρατούνται εντελώς δημιουργούν ένα είδος δευτερεύουσας ή δυναμικής μεμβράνης, που θα προκαλέσουν αύξηση της αποβολής διαλυμάτων χαμηλότερου MB.
- **Μειωμένης ροής.** Η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης στην επιφάνεια της μεμβράνης αυξάνει την οσμωτική πίεση πολύ περισσότερο από το επίπεδο στην ακάθαρτη μάζα, και αυτό μαζί με τη δημιουργία δευτερεύουσας μεμβράνης με το χρόνο προκαλεί μείωση του ρυθμού ροής. Αυτό το φαινόμενο είναι πολύ έντονο στις MF και UF μεμβράνες, αλλά λιγότερο σημαντικό στο διαχωρισμό αερίων, όπου η συγκέντρωση πόλωσης είναι σχεδόν ανύπαρκτη.

1.6.3. Στρωτή και τυρβώδης ροή

Η επίδραση της συγκέντρωσης πόλωσης είναι μεγάλη στις MF και UF. Άρα είναι σημαντικό να βρεθούν τρόποι να μειωθεί όσο γίνεται περισσότερο να αυξηθεί ο ρυθμός ροής και να ελέγχεται η αποβολή των διαλυμάτων.

Σύμφωνα με τις προηγούμενες εξισώσεις αυτό μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας τον συντελεστή μεταφοράς k . Το k καθορίζεται κυρίως από τον συντελεστή διάχυσης, την ταχύτητα ροής και τη θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι η ταχύτητα ροής διαμέσου της μεμβράνης είναι ο βασικός παράγοντας στο καθορισμό ρυθμού ροής σε δεδομένο σύστημα μεμβρανών.

Βασικά μπορούμε να διαχωρίσουμε δύο διαφορετικά πρότυπα ροής η στρωτή και η τυρβώδη ροή. Η στρωτή ροή χαρακτηρίζεται από ένα παραβολικό σχήμα ταχύτητας σε όλο το τμήμα, ενώ στη τυρβώδη ροή η ταχύτητα στο τμήμα είναι συνεχής και σταθερή και μόνο στο στρώμα κοντά στο τοίχωμα μειώνεται.

Καθορίζουμε το είδος της ροής με το αριθμό Reynolds 'Re':

$$Re = \rho \cdot V \cdot d_h / \eta$$

Όπου:

ρ : πυκνότητα

V : ταχύτητα ροής

d_h : υδραυλική διάμετρος

η : συντελεστής ιξώδους

Για μια ανεμπόδιστη ροή μέσα σε ευθύ σωλήνα, η αλλαγή από στρωτή σε τυρβώδης ροή συμβαίνει στους 1500-2000 βαθμούς Re.

Υπάρχουν ωστόσο και άλλες μέθοδοι για την αύξηση της ταχύτητας ροής για παράδειγμα με τη χρήση αναδευτήρων (turbulence promoters), τη διάλυση των στρωμάτων με τη χρήση αυλακωτών καναλιών, παλλόμενης ροής και συχνές αλλαγές στη πίεση (κάτω από την οσμωτική πίεση. Η αύξηση της θερμοκρασίας επίσης, γενικά μειώνει τη συγκέντρωση πόλωσης λόγω της αύξησης του συντελεστή μεταφοράς όγκου. Όπως είπαμε η επιρροή είναι μεγάλη στις UF και MF λόγω των συντελεστών υψηλής ροής και χαμηλής μεταφοράς όγκου που είναι αποτέλεσμα των χαμηλών συντελεστών διάχυσης των μακρομοριακών διαλυμάτων, μικρών σωματιδίων, κolloειδών και γαλακτωμάτων. Η επίδραση είναι λιγότερο έντονη στις RO λόγω των χαμηλότερων ροών και των υψηλότερων δεικτών μεταφοράς όγκου. Χοντρικά ο δείκτης μεταφοράς όγκου στις RO μικρού μοριακού βάρους μείγματα είναι 10 φορές υψηλότερες από τα μακρό-μοριακά μείγματα στις UF και MF μεμβράνες.

Στο διαχωρισμό και τη διάχυση των αερίων η επίδραση της συγκέντρωσης πόλωσης είναι πολύ χαμηλή και σχεδόν αμελητέα λόγω των χαμηλών ροών και των υψηλών δεικτών μεταφοράς όγκου.

Μια επίπτωση της συγκέντρωσης πόλωσης φαίνεται ξεκάθαρα στην ανάλυση της συμπεριφοράς της ροής ως λειτουργία της πίεσης στις UF. Γενικά η ροή καθαρού νερού είναι άμεσα ανάλογη με τη πίεση που εφαρμόζεται. Όταν προστίθενται διαλύματα, η συμπεριφορά αλλάζει κατά πολύ. Η ροή αυξάνεται με την πίεση αλλά μόνο μέχρι ένα συγκεκριμένο σημείο. Η ροή που επιτυγχάνεται σε αυτό το σημείο ονομάζεται οριακή ροή (J_{∞}) και εκφράζεται με την ακολουθεί εξίσωση, με δεδομένη την 100% προστιθέμενου διαλύματος:

$$J_{\infty} = K \cdot \ln(C_w/C_b)$$

Αν ο δείκτης μεταφοράς όγκου αυξηθεί, με αύξηση της ταχύτητας ροής ενώ η συγκέντρωση του διαλύματος διατηρείται σε σταθερό επίπεδο, η οριακή ροή θα αυξηθεί επίσης. Εάν ο δείκτης μεταφοράς όγκου διατηρηθεί σταθερός και η συγκέντρωση του διαλύματος αυξηθεί, η οριακή ροή θα μειωθεί.

1.6.4. Δημιουργία ζελατίνης

Όταν η συγκέντρωση πόλωσης των μακρό-μορίων αυξηθεί, επιτυγχάνεται ένα σημείο όπου η συγκέντρωση στην επιφάνεια της μεμβράνης φτάνει τη λεγόμενη συγκέντρωση δημιουργίας ζελέ, και έτσι έχουμε ένα στρώμα ζελέ στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό το στρώμα ζελέ μπορεί να απεικονιστεί ως ένα πολύ διογκωμένο στρώμα επικάλυψης με τρισδιάστατη δομή. Σε αυτό το σημείο η ροή θα πέσει στο μηδέν, το οποίο βασικά σημαίνει ότι η διαδικασία διήθησης έχει σταματήσει. Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι η δυνατότητα μίας UF μεμβράνης δεν μπορεί να πάει πέρα από ένα συγκεκριμένο επίπεδο όσον αφορά τα μακρό-μοριακά διαλύματα. Ωστόσο, ένας αριθμός παραγόντων θα επηρεάσει την ευκολία και την ταχύτητα που θα δημιουργηθεί το στρώμα ζελατίνης, όπως οι ιδιότητες της επιφάνειας της μεμβράνης, οι συνθήκες ροής μέσα στο κανάλι ροής, θερμοκρασία και η πυκνότητα του διαλύματος.

1.7. Καθαρισμός συστημάτων μεμβρανών

Υπάρχουν, βασικά τρεις διαφορετικοί τύποι μεθόδων καθαρισμού για τα συστήματα μεμβρανών:

- Υδραυλικός καθαρισμός
- Μηχανικός καθαρισμός
- Χημικός καθαρισμός

Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από τις μονάδες ρύθμισης, την αντοχή σε χημικά της μεμβράνης, τη δομή του υλικού της μονάδας και το είδος των ακαθαρσιών που συναντώνται.

- Ο υδραυλικός καθαρισμός συντελείται από αντίστροφη έντονη ροή νερού, εναλλαγή πιέσεων και αποσυμπίεσεων, και αλλάζοντας την φορά της ροής σε τακτά χρονικά διαστήματα. Αυτός ο τύπος υδραυλικού καθαρισμού χρησιμοποιείται κυρίως για συγκεκριμένα συστήματα UF και MF. Για να εφαρμοστεί αυτή η διαδικασία, τα συστήματα μεμβρανών πρέπει να αντέχουν την δυνατή πίεση. Αυτό είναι δυνατόν με τα κεραμικά συστήματα όπου τα ενεργά στρώματα είναι γερά καλυμμένα στους σταθερούς σωλήνες.

- Ο μηχανικός καθαρισμός εφαρμόζεται στα σωληνοειδή συστήματα, όπου υπερμεγέθη σφαίρες σπόγγων περνάνε μέσα από το σύστημα για να σπρώξουν και να αποβάλουν τις ακαθαρσίες. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις τα φύλλα των μεμβρανών, αφαιρούνται και καθαρίζονται με βούρτσα. Αυτή η διαδικασία μπορεί εύκολα να καταστρέψει τα λεπτά στρώματα των μεμβρανών, ωστόσο εφαρμόζεται στις μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης που είναι συμμετρικές στη δομή και αντέχουν αυτή τη έντονη διαδικασία.

- Ο χημικός καθαρισμός είναι μακράν ο συνηθέστερος. Συνήθως γίνεται με CIP, όπου διαλύματα χημικών ανακυκλώνονται μέσα στο σύστημα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Ο καθαρισμός συνήθως ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

- Αφαίρεση του προϊόντος
- Ξέπλυμα με νερό
- Καθαρισμός σε ένα ή περισσότερα βήματα
- Ξέπλυμα με νερό σε κάθε βήμα
- Απολύμανση του όλου συστήματος

Τα συνηθέστερα προϊόντα καθαρισμού είναι καυστικά, οξέα, καθαριστικά, ένζυμα και σύνθετα προϊόντα όπως EDTA. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ειδικά καθαριστικά που φτιάχνονται από τους προμηθευτές.

Για να διασφαλιστεί η μέγιστη καθαριότητα υπάρχουν βασικά σημεία που πρέπει να ληφθούν υπόψη και να εξασφαλιστούν τα εξής:

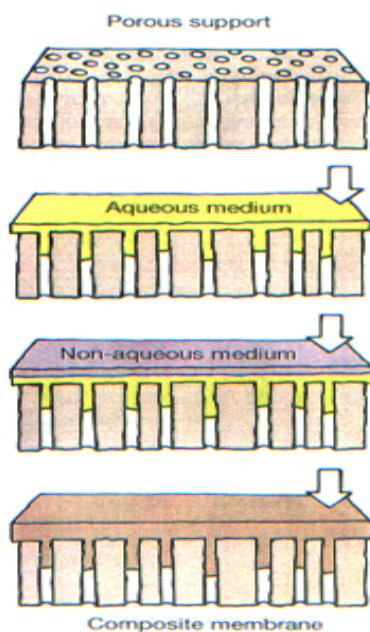
- Η ποιότητα του νερού
- Η ποιότητα των χημικών
- Η θερμοκρασία καθαρισμού
- Η πίεση
- Η ροή

Συνηθίζεται να ελέγχεται και να επαναπροσδιορίζεται η ροή του νερού του μηχανήματος, αφού έχει καθαριστεί μιας και ο έλεγχος αυτής της παραμέτρου είναι ένας πρακτικός τρόπος να επιβεβαιωθεί ο σωστός καθαρισμός της μεμβράνης, η ροή του νερού πρέπει να καταγράφεται καθημερινά.

Οι μεμβράνες συνήθως συνοδεύονται από μια εγγύηση με οδηγίες για την σωστή χρήση και καθαρισμό των μηχανημάτων.

1.8. Τεχνολογία λεπτού φιλμ σε σύνθετες μεμβράνες (thin film)

Η πιο επιτυχημένη τεχνική λεπτού φιλμ είναι η αλληλεπίδραση πολυμερισμού. Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα μια αντίδραση πολυμερισμού ανάμεσα σε δύο πολύ αντιδρώντα μονομερή στην επιφάνεια δύο αμιγών διαλυμάτων. Η διαδικασία απεικονίζεται σχηματικά στην εικόνα (1.6). Η βασική μεμβράνη, η οποία είναι UF ή MF, βυθίζεται σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει ένα υδατοδιαλυτό αντιδρών μονομερές, συνήθως τύπου αμύνης. Στη συνέχεια βυθίζεται σε ένα δεύτερο διάλυμα ελαίου μέσα στο οποίο έχουμε διαλύσει ένα άλλο αντιδρών μονομερές, συνήθως χλωρικό οξύ. Αυτά τα δυο μονομερή αντιδρούν ώστε να δημιουργηθεί ένα συμπαγές πολυμερικό στρώμα. Με κατάλληλη θερμοκρασία μπορούμε να επισπεύσουμε και να ολοκληρώσουμε αυτή την αντίδραση και έτσι να διασταυρώσουμε τις αλυσίδες των πολυμερών. Μέσα από αυτή τη διαδικασία μπορούμε να κατασκευάσουμε πολύ λεπτά στρώματα πολυμερών στην επιφάνεια της βασικής μεμβράνης, με πάχος της τάξης των 0,25 μm .



Εικόνα 1.6 : επίστρωση λεπτού φιλμ

Με τη χρήση της τεχνολογίας αυτής πετυχαίνουμε την κατασκευή μεμβρανών με πολύ μικρούς πόρους και έτσι διευρύνουμε πολύ τις εφαρμογές τους. Η κατασκευή των NF και RO μεμβρανών βασίζονται σε αυτή την τεχνολογία και κατασκευάζονται σε δύο φάσεις : την κατασκευή της βασικής μεμβράνης και την κατασκευή και επικόλληση του λεπτού φιλμ. Η βασική μεμβράνη είναι συνήθως UF μεμβράνη κατασκευασμένη από πολυσουλφόνη με αρκετά ανοιχτή δομή πόρων.

1.9. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των μεμβρανών

1.9.1 Θερμοκρασία

Η επιρροή της θερμοκρασίας στις μεμβράνες πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπ' όψη όσον αφορά τη λειτουργία των μεμβρανών και τα συστήματα των μεμβρανών. Πρέπει να ληφθούν υπ' όψη οι παρακάτω επιδράσεις της θερμοκρασίας.

- Η αύξηση στη θερμοκρασία μειώνει το ιξώδες κατά περίπου 2.5% ανά βαθμό °C, κάτι το οποίο αυξάνει την απόδοση της μεμβράνης για υδατικά διαλύματα καθώς και στα περισσότερα από τα υπόλοιπα διαλύματα, κατά το ίδιο ποσοστό.
- Η μείωση του ιξώδους στα κολλώδη προϊόντα, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, μειώνει τη πτώση της πίεσης, κάτι το οποίο διευκολύνει τη λειτουργία.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον ρυθμό των χημικών αντιδράσεων. Αυτό σημαίνει ότι η χημική 'επίθεση' στο πολυμερές της μεμβράνης και στη βασική μεμβράνη κατά την διάρκεια π.χ. της υδρόλυσης αυξάνεται με τη θερμοκρασία.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το βαθμό κινητικότητας της αλυσίδας του πολυμερούς και μειώνει την αντοχή σε εφελκυσμό της πολυμερικής μεμβράνης. Όταν η μεμβράνη εκτίθεται σε πίεση, το πολυμερές έχει τη τάση να παραμορφωθεί. Αυτή η τάση αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια μη αντιστρέψιμη συμπίεση της μεμβράνης, το οποίο σημαίνει αλλαγή των ιδιοτήτων της μεμβράνης.
- Η αύξηση στη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του καθαρισμού βελτιώνει την απόδοση των καθαριστικών διαλυμάτων, λόγω της μείωσης της τάσης της επιφάνειας και την αύξηση του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων.

- Η αύξηση στη θερμοκρασία αυξάνει το ρυθμό με τον οποίο καταστρέφονται οι μικροοργανισμοί. Το οποίο είναι απαραίτητο για την απόδοση του καθαρισμού και την υγιεινή του συστήματος.

Όλη αυτοί οι παράγοντες πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη στην επιλογή της καταλληλότερης λειτουργικής θερμοκρασίας και του πιο αποτελεσματικού καθαριστικού προγράμματος. Στο πίνακα (1.3) φαίνονται κάποια όρια θερμοκρασιών, ανάλογα με τον τύπο της μεμβράνης, μέσα στα οποία είναι εφικτή η λειτουργία των κάθε συστημάτων.

1.9.2 Πίεση

Η διήθηση μέσω μεμβρανών έχει ως δρώσα δύναμη την πίεση, συνεπώς πρέπει να αναγνωριστεί η επίδραση της στη λειτουργία της μεμβράνης, και συνοψίζεται στα παρακάτω:

- Η αύξηση στη πίεση αυξάνει το ρυθμό ροής μέχρι ένα συγκεκριμένο σημείο, ανάλογα με τις συνθήκες ροής και τις ιδιότητες του προϊόντος που διηθείται.
- Η αύξηση στη πίεση είναι απαραίτητη για να υπερκεραστεί η οσμωτική πίεση.
- Η αύξηση στη πίεση μειώνει την διαπερατότητα των διαλυμάτων.
- Η αύξηση στη πίεση αυξάνει, την μη αντιστρέψιμη παραμόρφωση των πολυμερών και επιφέρει ανάλογες αλλαγές στις ιδιότητες.

1.9.3 Το PH

Η υδρόλυση των πολυμερών ελέγχεται από το PH και την θερμοκρασία. Το PH μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το προϊόν και είναι ένας βασικός παράγοντας στο σχεδιασμό της διαδικασίας καθαρισμού. Συνεπώς είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τα όρια του PH μέσα στα οποία δεν θα επιφέρουμε μη αναστρέψιμες αλλαγές στην μεμβράνη. Ο πίνακας (1.3) δείχνει της προτεινόμενες τιμές του PH για την λειτουργία, και τις μέγιστες τιμές του PH για τον καθαρισμό. Το PH επηρεάζει επίσης τη δομή των μακρό-μορίων, τη σύσταση των οργανικών και ανόργανων αλάτων τη δημιουργία ενώσεων ασβεστίου και άλλες πολλές ιδιότητες του διαλύτη σε ένα διάλυμα. Επηρεάζει έτσι , πιθανώς, το ρυθμό ροής τη συγκέντρωση πόλωσης και την επικάθηση.

1.9.4 Οργανικοί διαλύτες

Σχεδόν όλα τα πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβρανών προσβάλλονται από κάποιους διαλύτες. Ο πιο κοινός τρόπος για την κατασκευή μεμβρανών είναι να διαλυθεί το πολυμερές σε ένα οργανικό διαλύτη.

Συνεπώς, πρέπει να δοθεί προσοχή όταν έχουμε να κάνουμε με οργανικούς διαλύτες η με προϊόντα που περιέχουν οργανικούς διαλύτες ακόμα και σε μικρές ποσότητες.

Παρόλο που οι προμηθευτές δίνουν και κατάλογο με τους οργανικούς διαλύτες που μπορούν να επηρεάσουν τη μεμβράνη, πρέπει να μεταχειρίζονται με προσοχή αφού τα πολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί μπορεί να έχουν διαφορετική συμπεριφορά ότι στη συμπαγή τους μορφή. Οι κεραμικές μεμβράνες δεν επηρεάζονται από τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες.

Ένα άλλο κομμάτι που θα πρέπει να προσεχθεί πολύ είναι η επίδραση των χημικών καθαρισμού στα συστήματα των μεμβρανών. Υπάρχουν πλέον από διάφορες εταιρίες ειδικά καθαριστικά που διασφαλίζουν την μη καταστροφή της μεμβράνης. Κάτι που όμως πρέπει επίσης να προσεχθεί είναι και η τυχόν μακροχρόνια επίδραση που μπορούν να έχουν τα καθαριστικά αυτά. Ακολουθεί ο πίνακας 1.3 με κάποια όρια ανάλογα με τους διαφορετικούς τύπους μεμβράνης.

Πίνακας 1.3

		Membrane type					
		CA ¹	NF ¹	HR ¹	GR ¹	FS ¹	RC ¹
Cleaning and short-term disinfection							
Temperature	°C	0-35	0-50	0-60	0-75	0-65	0-60
Pressure	bar	10	1-5	10	5	5	5
pH	%	2-8	2-11	1-12.5	1-13	1-11.5	1-11.5
NaOH ²	%	-	0.05-0.1	0.2-0.3	0.5-1.0	0.1-0.2	-
EDTA ³	%	0.5-1.0	0.2-0.3	0.5-1.0	0.5-1.0	0.3-0.5	0.2-0.3
Strong mineral acid ²	%	-	0.1-0.2	0.3-0.5	0.3-0.5	0.3-0.5	0.3-0.5
Citric acid ²	%	0.5-1.0	0.5-1.0	0.5-1.0	0.5-1.0	0.5-1.0	0.5-1.0
Chlorine	ppm	20 ⁴	0	0	200 ⁵	1,000 ¹	20 ³
Hydrogen peroxide	ppm	1,000 ⁴	1,000 ⁴	500 ⁵	1,000 ⁵	1,000 ³	1,000 ¹
Hot water/80	°C	-	-	+	+	+	+
Storage at room temperature							
Formaldehyde	ppm	5,000	5,000	5,000 ⁶	5,000	5,000	5,000
Sodium hydrogen sulphite	ppm	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500

¹NF/HR: thin film composite. GR: polysulphone. FS: flourpolymer.
²RC: regenerated cellulose acetate. CA: cellulose acetate.
³pH limits dominate, so these concentrations should be adjusted to the right pH
⁴Maximum temperature 35°C (Plate and frame only)
⁵Maximum temperature 25°C
⁶Not to be used during first 24 hours of operation
 Antifoam agents should be avoided

2. Πειραματικό μέρος

2.1. Εισαγωγή:

Η εκπόνηση όλων των πειραμάτων καθώς και όλες οι διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις των εργαστηρίων της Alfa Laval Naskon A/S στη Δανία, στο τμήμα ερευνών της εταιρείας και με τη πολύτιμη βοήθεια των επιστημών που εργάζονταν στο ίδιο τμήμα. Οι πρώτες ύλες καθώς και οι έτοιμες μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν επίσης προσφορά της συγκεκριμένης εταιρείας. Μετά από αίτημα της εταιρείας και συγκατάβασης μου, κάποια στοιχεία που αφορούν τις έτοιμες βασικές μεμβράνες δεν θα αποκαλυφθούν λόγω απορρήτου.

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε δυο βασικά κομμάτια: Την κατασκευή και χαρακτηρισμό της βασικής UF μεμβράνης (Ultrafiltration membrane), και Την κατασκευή και χαρακτηρισμό του λεπτού φιλμ (Thin Film) πάνω σε βασική UF μεμβράνη (μετατροπή σε Nanofiltration membrane), όπου και δόθηκε το μεγαλύτερο βάρος αυτής της εργασίας και έγιναν τα περισσότερα πειράματα. Στα δύο αυτά κομμάτια ακολούθησαν αρκετά διαφορετικά στάδια τα οποία θα επεξηγηθούν αναλυτικά στις επόμενες σελίδες.

Οποσδήποτε τα πειράματα και όλες οι διαδικασίες που θα περιγραφούν παρακάτω θα μπορούσαν να υποστούν αρκετές τροποποιήσεις και βελτιώσεις. Πριν την έναρξη των βασικών πειραμάτων έγιναν αρκετές δοκιμές ώστε να βρεθεί η καλύτερη δυνατή διαδικασία καθώς και να αποκτηθεί η αναγκαία πείρα που εξασφάλισε την μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία στα αποτελέσματα των βασικών πειραμάτων που ακολούθησαν.

Τα δύο μέρη της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και όλες οι ενέργειες που έγιναν για την εκπόνηση των πειραματικών διαδικασιών, παρατίθενται αναλυτικά στις επόμενες σελίδες.

2.2. Κατασκευή και χαρακτηρισμός της βασικής μεμβράνης (UF support membrane).

Όπως αναφέρθηκε και στην θεωρία για την κατασκευή NF (nanofiltration) μεμβράνης πρώτα είναι αναγκαία η κατασκευής μιας βασικής μεμβράνης στην οποία μετέπειτα θα γίνει η επικάλυψη του λεπτού φιλμ. Πιο σύνηθες για βασική μεμβράνη είναι η χρησιμοποίηση UF (ultrafiltration) μεμβράνης με αρκετά ανοιχτούς-μεγάλους πόρους με τη χρήση polysulfone για πολυμερές και διαλύτη DMF (Dimethylmethanamide). Έτσι σε αυτό το πειραματικό στάδιο έχουμε τη διαδικασία κατασκευής μιας τέτοιας μεμβράνης.

2.2.1 Υλικά και πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν:

Υλικά-Μηχανήματα:

- 2 γυάλινα μπουκάλια Pyrex 250 ml.
- Βαθμονομημένοι βοηθητικοί σωλήνες 100 και 500 ml
- 2 μαγνητικοί ηλεκτρικοί αναδευτήρες Kika Labortechnik με τη δυνατότητα και ταυτόχρονης θέρμανσης του μείγματος.
- 2 ραβδοειδείς μαγνήτες ανάμιξης.
- 1 γυάλινη επιφάνεια 25*25 cm.
- 1 μεταλλική ράβδος-κύλινδρος με κενό 0,25mm από τη κάτω επιφάνεια .
- Ζυγός Acculab, d = 0.01g max= 610g.
- Διάταξη M10 Alfa Laval, για έλεγχο και χαρακτηρισμό Μεμβρανών.
- Ψηφιακό Χρονόμετρο
- Φωτόμετρο Sucromat

Πρώτες ύλες και χημικά :

- DMF, N,N-dimethylmethanamide C_3H_7NO (Πλήρης πίνακας χαρακτηριστικών Παράρτημα 5.4)
- PSU, Polysulfone P-3500(Πλήρης πίνακας χαρακτηριστικών Παράρτημα 5.3)
- PVP, polyvinylpyrrolidone K 90000 (Παράρτημα 5.5)
- PET χαρτί, Polyester paper.
- Dextraner T70 και T150

Η πειραματική διαδικασία ακολούθησε δυο στάδια: 1) Τη δημιουργία του μείγματος και επίστρωση στο ειδικό χάρτη, και 2) Τον έλεγχο και χαρακτηρισμό της μεμβράνης.

2.2.2. Στάδιο 1^ο (Παρασκευή της μεμβράνης):

Σε αυτό το στάδιο έχουμε την παρασκευή των διαλυμάτων και κατόπιν την επίστρωση τους σε χαρτί PET (Polyester).

Παρασκευάστηκαν τέσσερα διαφορετικά διαλύματα με τη χρήση PSU P-3500 (Polysulfone) για πολυμερές και με διαλύτη DMF. Στο ένα διάλειμμα χρησιμοποιήθηκε και PVP (Polyvinylpyrrolidone) ένα πολυμερές με κύριο χαρακτηριστικό και διαφορά, ότι έχει ως διαλύτη το νερό.

Διάλυμα 1: 75% DMF , 20% PSU, 5% PVP w/w

Διάλυμα 2: 82% DMF , 18% PSU w/w

Διάλυμα 3: 80% DMF , 20% PSU w/w

Διάλυμα 4: 78% DMF , 22% PSU w/w

Αρχικά βάζουμε την επιθυμητή ποσότητα του DMF, με τη βοήθεια του ζυγού, στα μπουκάλια των 250 ml (στη περίπτωση μας τα τελικά διαλύματα ήταν 200ml, εικόνα 2.1) μαζί με μια μαγνητική ράβδο και τα τοποθετούμε απάνω στους μαγνητικούς αναδευτήρες βάζοντας τους σε λειτουργία 300 στροφές λεπτό και σε 100° C. Μετά ζυγίζουμε την ανάλογη ποσότητα του πολυμερούς και την προσθέτουμε στα αναδύόμενα μπουκάλια. Το μείγμα αναδεύεται για περίπου 24 ώρες μέχρι να διαλυθεί τελείως και να 'εξαφανιστεί' το πολυμερές.



Εικόνα 2.1: Παρασκευή διαλυμάτων πολυμερών

Επειδή το πολυμερές συσσωματώνεται δημιουργώντας μια συμπαγή μάζα η ανάδευση γίνεται με δυσκολία στην αρχή και πρέπει να παρακολουθείται διαρκώς και να χρησιμοποιείται βοήθεια χειροκίνητης ανάδευσης αν αυτό καταστεί αναγκαίο. Η θέρμανση του μείγματος γίνεται για να διευκολύνουμε τη διάλυση του πολυμερούς και ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς που το ιξώδες είναι πολύ μεγάλο.

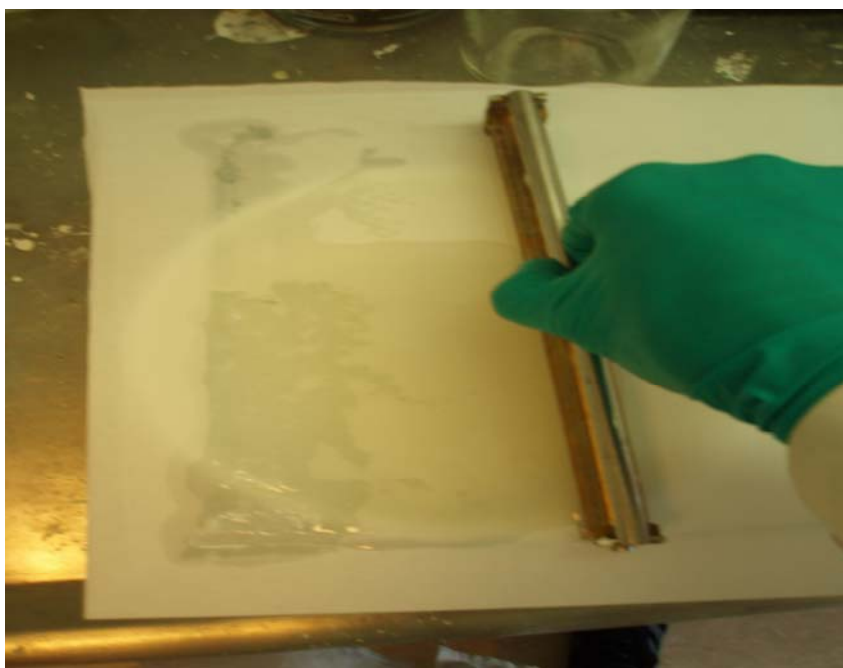
Αφού διαπιστώσουμε ότι τα μείγματα έχουν ομογενοποιηθεί τα απομακρύνουμε από τους μηχανισμούς ανάδευσης και τα αφήνουμε σε ηρεμία ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες που έχουν δημιουργηθεί στο εσωτερικό λόγω της ανάδευσης. Το έτοιμο μείγμα έχει τη μορφή ρευστού τζέλ με το ιξώδες του να εξαρτάται από την περιεκτικότητα του μείγματος σε πολυμερές καθώς και από το είδος του πολυμερούς, στα δικά μας πειράματα παραμένει το ίδιο, εκτός από το διάλυμα 1 όπου χρησιμοποιείται και το πολυμερές PVP. Η Χρήση του PVP γίνεται γιατί το συγκεκριμένο πολυμερές είναι διαλυτό στο νερό και έτσι μετά την επίστρωση της μεμβράνης και την εισαγωγή στο νερό, όπως θα περιγραφεί και παρακάτω, απομακρύνεται αφήνοντας κάποιους ανοιχτούς πόρους, το K 90000 συμβολίζει το MB του πολυμερούς ($MB = 90.000 \text{ g/mol}$) και αντίστοιχα το μέγεθος των πόρων που θα μείνουν ανοιχτοί μετά την διάλυση του από το νερό .

Στην επόμενη φάση αφού έχει κοπεί το PET χαρτί στο κατάλληλο μέγεθος (το μέγεθος εξαρτάται από το τεστ που θα ακολουθήσει, εδώ είναι περίπου $25 \times 25 \text{ cm}$), τοποθετείται σε γυάλινη επιφάνεια του ίδιου περίπου μεγέθους, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2.



Εικόνα 2.2 : κατασκευή μεμβράνης UF

Με τη χρήση της μεταλλικής ράβδου, που λόγω της κατασκευής της αφήνει κενό από το χαρτί κατά τη τοποθέτησή της, 0,25 mm, απλώνουμε κατά μήκος της μια ποσότητα του ρευστού μείγματος.



Εικόνα 2.3 : επικάλυψη πολυεστερικού χαρτιού με μείγμα πολυμερούς

Στη συνέχεια με γρήγορη κίνηση, κινούμε τη ράβδο κατά μήκος του χαρτιού (εικόνα 2.3), παρασύροντας το ρευστό μείγμα και δημιουργώντας μια στρώση πάνω στο χαρτί ίση και μικρότερη των 0,25 mm όπου είναι και το κενό, μεταλλικής ράβδου-χαρτιού. Η κίνηση πρέπει να είναι γρήγορη, ανάλογα και με το ιξώδες του μείγματος πάντα και συνεχόμενη μέχρι το τέλος τις επιφάνειας του χαρτιού.

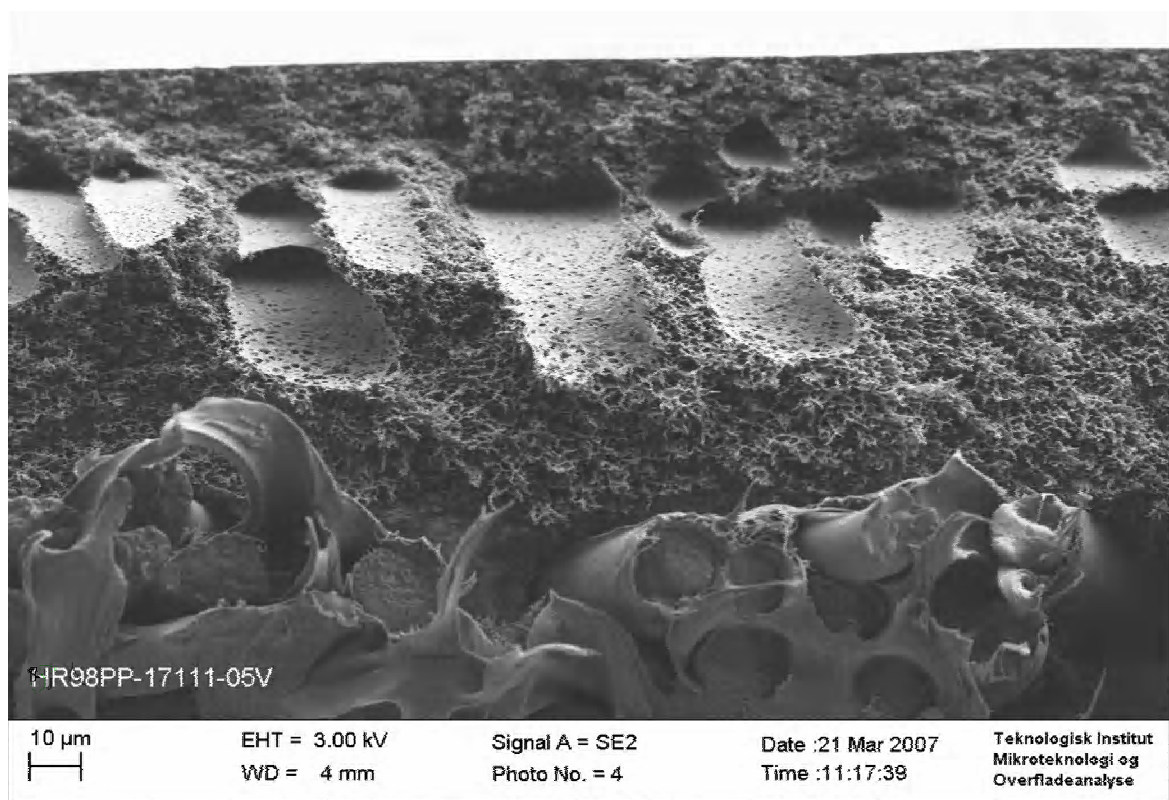
Κατόπιν παίρνουμε το χαρτί με την επικάλυψη και με επίσης ταχείς κινήσεις το βυθίζουμε σε δοχείο με νερό (εικόνα 2.4) .



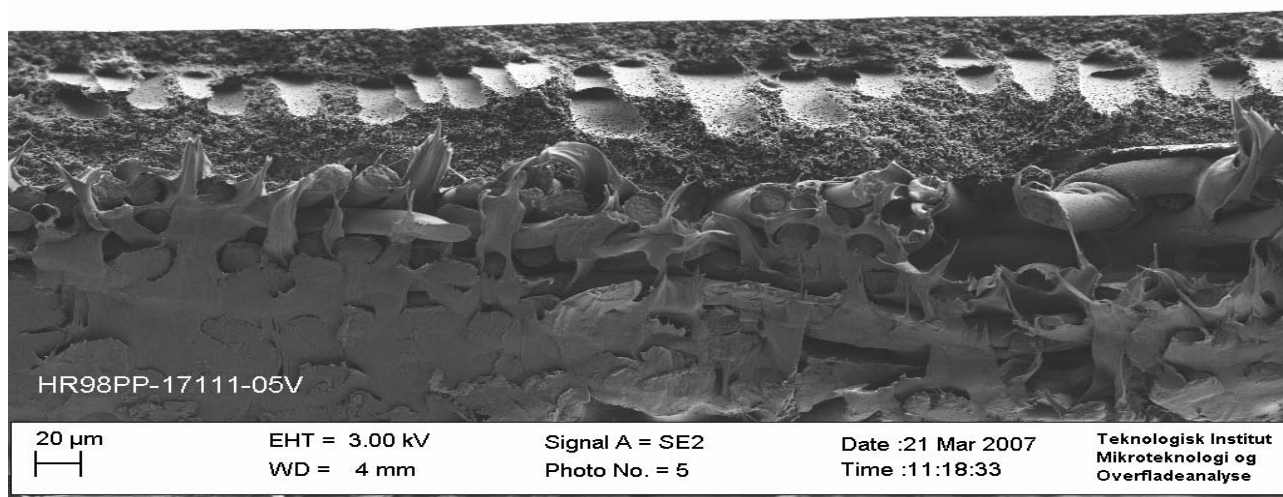
Εικόνα 2.4: βύθιση πολυεστερικού επικαλυμμένου διαλύματος στο νερό

Λόγο του ότι το μείγμα είναι υδρόφοβο με την βύθιση στο νερό έχουμε άμεση, απευθείας στερεοποίηση της επιφάνειας και προσκόλληση, μιας και έχει εισχωρήσει στους αρκετά μεγάλους πόρους, του χαρτιού. Έτσι η μεμβράνη μας είναι έτοιμη, αφήνεται 24 ώρες μέσα στο νερό για τη πλήρη σταθεροποίηση της, αλλά και στη περίπτωση χρήσης PVP διάλυσης τού στο νερό.

Η δομή και το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης εξαρτώνται από τον τύπο του πολυμερούς, τη περιεκτικότητα του καθώς και το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Οι τομή μιας τυπικής Polysulfone μεμβράνης φαίνεται στις εικόνες 2.5, 2.6.



Εικόνα 2.5 : τομή μιας τυπικής UF μεμβράνης polysulfone



Εικόνα 2.6 : τομή μιας τυπικής UF μεμβράνης polysulfone

2.2.3. Στάδιο 2^ο (Χαρακτηρισμός) :

Στο στάδιο αυτό έχουμε τον έλεγχο και τον χαρακτηρισμό των μεμβρανών με τη χρήση της διάταξης ελέγχου M10 της Alfa Laval (εικόνα 2.7). Η διάταξη μπορεί να τρέξει με τρεις διαφορετικές μεμβράνες ταυτόχρονα και είναι δυνατή η ρύθμιση της θερμοκρασίας του υγρού, η ρύθμιση της πίεσης εισόδου-εξόδου καθώς και ο έλεγχος και καθορισμός της παροχής αλληλοεξαρτώμενη από την πίεση πάντα. Για τον έλεγχο κάθε διαφορετικού τύπου μεμβράνης απαιτούνται 4 διαφορετικά κομμάτια μεμβράνης κομμένα στο κατάλληλο μέγεθος. Το εμβαδόν των 4 κομματιών συνολικά ισούται με $0,0336 \text{ m}^2$.

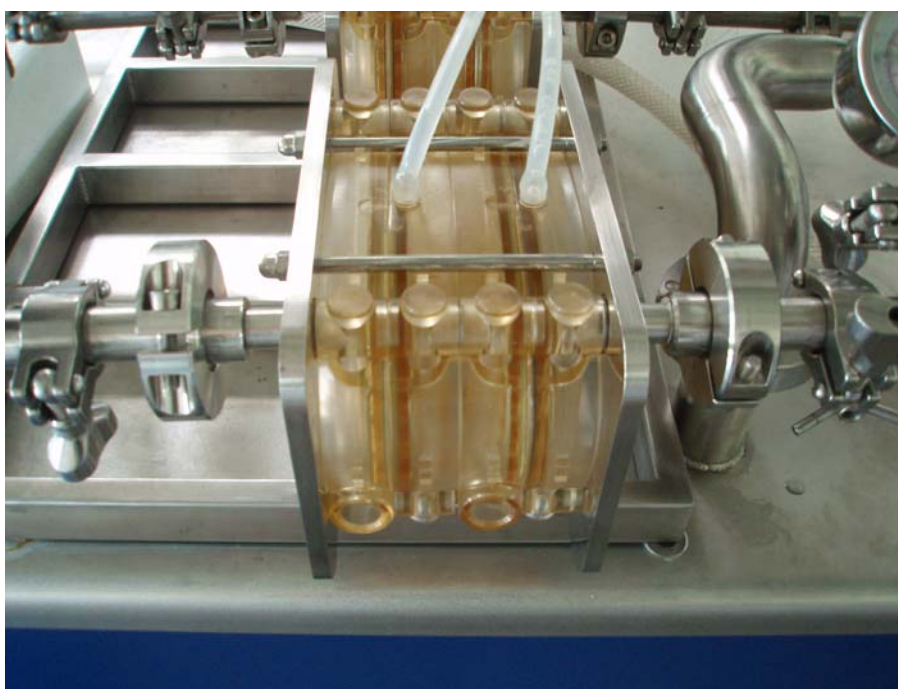


Εικόνα 2.7 : εργαστηριακή διάταξη M10

Μετά τη κοπή των μεμβρανών έχουμε την τοποθέτηση τους στις ειδικές ελλειψοειδείς πλαστικές φόρμες (εικόνα 2.8). Οι πλαστικές αυτές φόρμες είναι κατασκευασμένες με τέτοιο τρόπο ώστε να οδηγείται το υγρό σε σπειροειδή κίνηση διαμέσου των τεσσάρων μεμβρανών. Η διάταξη έχει πλαστικά σωληνάκια όπου γίνεται η εξαγωγή του 'καθαρού' δείγματος, καθώς και σύστημα επανακυκλοφορίας. Ο χρόνος λειτουργίας καθορίζεται από το τύπο των ελέγχων που είναι αναγκαίοι να πραγματοποιηθούν.



Εικόνα 2.8 : πλαστικές φόρμες στήριξης διάταξη M10



Εικόνα 2.9 : τοποθέτηση διαδοχικά των τεσσάρων φορμών-μεμβρανών στην διάταξη M10

2.2.3.1 Τιμές των μεταβλητών που καθορίστηκαν και η διαδικασία χαρακτηρισμού :

Στην διάταξη που περιγράφηκε μπορούμε όπως αναφέραμε να καθορίσουμε τις μεταβλητές: Πίεση, παροχή, θερμοκρασία. Στη δική μας περίπτωση και για των έλεγχο των UF μεμβρανών που κατασκευάσθηκαν καθορίσθηκαν οι εξής τιμές:

- Πίεση εισόδου: 2,5 bar
- Πίεση εξόδου: 1,5 bar
- Θερμοκρασία: 50°C στο πρώτο στάδιο και 20°C για τις μετρήσεις.
- Παροχή : περίπου 1.2 m³/h

Η παροχή και η πίεση διατηρούνται, στα όρια του εφικτού, σταθερές μετά την αρχική τους ρύθμιση, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 50 βαθμούς Κελσίου κατά το πρώτο στάδιο και μετά μειώνεται στους 20 °C.

Αναλυτικά τώρα, αφού έχουν τοποθετηθεί οι μεμβράνες στη διάταξη ανοίγουμε τη παροχή του νερού, που όπως και σε όλες τις διαδικασίες προέρχεται από διάταξη καθαρισμού RO (Reverse Osmosis) μεμβρανών, ρυθμίζουμε την παροχή σε συνάρτηση με την πίεση, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 50°C και αφήνεται να τρέξει η διάταξη για 30 λεπτά ώστε να καθαριστούν οι μεμβράνες και μετά κατεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 20 °C, περιμένουμε 15 λεπτά να ισορροπήσει το σύστημα.

Μετά τα 15 λεπτά μπορούμε να πάρουμε τη μέτρηση για τη παροχή στην έξοδο από τις μεμβράνες (permeate). Με τη χρήση βαθμονομημένου βοηθητικού σωλήνα παίρνουμε μέτρηση για 1 λεπτό σε ml , για κάθε μια από τους τρεις διαφορετικούς τύπους μεμβράνης που έχουμε τοποθετήσει.

Στη συνέχεια για να μετρήσουμε το μέγεθος των πόρων, τρέχουμε τη διάταξη με διαλυμένη μέσα στο νερό, ουσία (Dextraner ένα είδος γλυκόζης) με γνωστό μοριακό βάρος ανάλογα με το μέγεθος των πόρων που υπολογίζουμε ότι θα έχει η μεμβράνη. Στη δική μας περίπτωση χρησιμοποιήθηκε γλυκόζη με μοριακό βάρος 70.000 και 150.000 g/mol (Dextraner T70, Dextraner T150).

Τα διαλύματα με τη γλυκόζη έχουν περιεκτικότητα και στις δύο περιπτώσεις 2,5% και χρειάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 5 λίτρων σε κάθε έναν από τους ελέγχους. Για τη δημιουργία των μειγμάτων και ιδιαίτερα εκείνου με το μεγαλύτερο MB χρειάστηκε δυνατή ανάδευση για αρκετή ώρα ώστε να έχουμε πλήρη ομογενοποίηση των μειγμάτων.

Τρέχουμε την διάταξη πρώτα με το μικρότερο MB και αφού αφήσουμε να ισορροπήσει το σύστημα για 30 λεπτά σε κάθε περίπτωση, παίρνουμε δείγματα από την έξοδο της κάθε μεμβράνης, καθώς και από την είσοδο του συστήματος. Στα δείγματα αυτά, με τη χρήση φωτόμετρου, μετράμε την απορρόφηση. Έτσι με τιμές απορρόφησης στη έξοδο και στην είσοδο, εύκολα μπορούμε να υπολογίσουμε την % απομάκρυνση της κάθε ουσίας, λόγω της μεσολάβησης των μεμβρανών. Έτσι αφού τα μοριακά βάρη είναι γνωστά, ανάλογα με τις τιμές των απορροφήσεων, μπορούμε να έχουμε μια ιδέα του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών που ελέχθησαν.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τον έλεγχο και χαρακτηρισμό των δυο διαφορετικού τύπου έτοιμων μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν στο επόμενο μέρος ως βάση για την επικάλυψη με λεπτό φιλμ. Την περιεκτικότητα αυτών το δύο μεμβρανών σε πολυμερή δεν τη ξέρουμε αλλά είναι μεμβράνες πολυσουλφονης σαν και αυτές που εμείς κατασκευάσαμε.

2.3. Κατασκευή και χαρακτηρισμός λεπτού φιλμ (Thin film) σε βάση UF μεμβράνης.

Το πειραματικό κομμάτι αυτό, είναι το βασικό τμήμα της εργασίας και έγιναν όλα τα δυνατά πειράματα ώστε να έχουμε μια σχεδόν πλήρη εικόνα της δημιουργίας λεπτού φιλμ με τη χρήση πιπερζίνης και TMC (Benzenetricarbonyl trichloride). Όλες οι μεταβλητές διαφοροποιήθηκαν σύμφωνα με τις μετρήσεις και τα αποτελέσματα των προηγούμενων βημάτων και σύμφωνα με τα αναμενόμενα αποτελέσματα που θα προέκυπταν, για να μπορέσουμε να έχουμε μια πιο αξιόπιστη και ολοκληρωμένη εικόνα.

2.3.1 Υλικά και πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν:

Υλικά-Μηχανήματα:

- 2 γυάλινα ορθογώνια δοχεία 5 L
- 1 μικροπιπέτα 2-20 ml
- Ζυγός Acculab, d = 0.01g max= 610g.
- 2 μαγνητικοί ηλεκτρικοί αναδευτήρες Kika Labortechnik
- 2 ραβδοειδείς μαγνήτες ανάμιξης.
- 2 κωνικά δοχεία ανάμιξης 5L
- 20 τετράγωνα μεταλλικά ανοξείδωτα πλαίσια 23*23 cm
- 40 πλαστικοί συνδετήρες συγκράτησης
- 2 μεταλλικές ανοξείδωτες βάσεις
- Ψηφιακό χρονόμετρο
- Αγωγημόμετρο Mettler Toledo
- Ημιαυτόματη διάταξη ελέγχου μεμβρανών M20 Alfa Laval.

Πρώτες ύλες και χημικά :

- Piperazine, $C_4H_{10}N_2$ (πλήρης πίνακας χαρακτηριστικών στο Παράρτημα 5.1)
- TMC, 1.3.5- Benzenetricarbonyl trichloride $C_6H_3(COCl)_3$ (πλήρης πίνακας χαρακτηριστικών στο Παράρτημα 5.2)
- Rhodamine B, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ MB= 479.02 (Παράρτημα 5.6)
- Έλαιο με C_9-C_{13}
- Θειικό μαγνήσιο, Magnesium sulfate $MgSO_4$ (MB= 120,37 g/mol)
- UF μεμβράνες DSS- GR61PP και UVFORSØG 23*47 cm

Η πειραματική διαδικασία και σε αυτό το μέρος ακολούθησε δυο στάδια: 1) Τη δημιουργία των μειγμάτων και της επίστρωσης του λεπτού φιλμ, και 2) Τον έλεγχο και χαρακτηρισμό των μεμβρανών μετά τη προσθήκη του λεπτού φιλμ.

Σαν βασικές μεμβράνες DSS- GR61PP και UVFORSØG, όπου είναι Polysulfone μεμβράνες με διαφορετική περιεκτικότητα σε πολυμερές και κατά συνέπεια διαφορετικό μέγεθος πόρων. Δοκιμάστηκε αρχικά και ένας άλλος τύπος μεμβράνης που για λόγους που θα εξηγήσουμε παρακάτω δεν συνεχίστηκε η χρήση. Και οι δυο τύποι μεμβρανών έχουν ως βάση χαρτί PET (Polyester) και αυτή είναι και η βασική διαφορά με τον τρίτο τύπο μεμβράνης που έχει χαρτί από polypropylene.

2.3.2. Στάδιο 1^ο (Επικάλυψη με λεπτό φιλμ):

Στο στάδιο αυτό έχουμε τη κατασκευή του λεπτού φιλμ και ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν.

Η διαδικασία σύμφωνα με τη θεωρία του λεπτού φιλμ προϋποθέτει την κατασκευή δυο διαφορετικών διαλυμάτων (A,B), το ένα είναι μείγμα αμύνης (πιπερζίνης) και νερού και το άλλο μείγμα TMC και ελαίου. Έτσι έγιναν κάποιες παραλλαγές στα διαλύματα αυτά καθώς και στο συνδυασμό τους. Κρατήσαμε σταθερές κάποιες παραμέτρους μεταβάλλοντας μόνο μια κάθε φορά ώστε να έχουμε μια εικόνα για το πως επηρεάζεται η τελική μορφή της μεμβράνης από την επίδραση κάθε μεταβλητής.

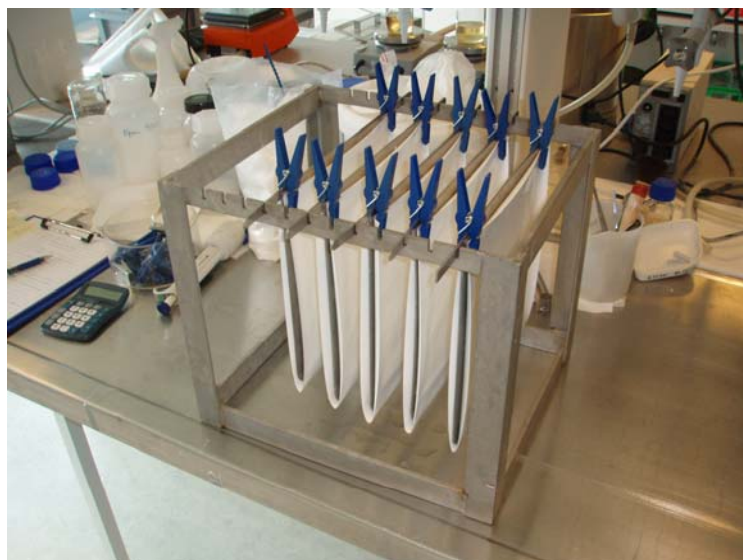
Η διαδικασία ακολουθεί τα εξής βήματα: παρασκευάζουμε αρχικά τα δυο διαλύματα σε 11 διαφορετικούς συνδυασμούς και περιεκτικότητες. Και μετά από καλή ομογενοποίηση των μειγμάτων με τη χρήση των μαγνητικών αναδευτήρων, τα τοποθετούμε διαδοχικά στα δύο γυάλινα δοχεία.

Οι διαφορετικοί συνδυασμοί των δυο διαλυμάτων Α,Β παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα με τη σειρά στην οποία και παρασκευάστηκαν :

Α/Α	Διάλυμα Α		Διάλυμα Β	
	%Περιεκτικότητα σε Piperazine	%Περιεκτικότητα σε νερό	%Περιεκτικότητα σε TMC	%Περιεκτικότητα σε Έλαιο
1	4%	96%	0.2%	99,8%
2	2%	98%	0.2%	99,8%
3	0.5%	99.5%	0.2%	99,8%
4	6%	94%	0.2%	99,8%
5	4%	96%	0.1%	99,9%
6	4%	96%	0.3%	99,7%
7	6%	94%	0.3%	99,7%
8	0.5%	99.5%	0.1%	99,9%
9	0.25%	99.75%	0.05%	99,95%
10	7%	93%	0.2%	98%
11	3%	97%	0.2%	98%

Τα διαλύματα δεν είχαν επιλεχτεί από την αρχή και δεν κατασκευάστηκαν όλα μαζί, η επιλογή τους έγινε βάσει των επιμέρους αποτελεσμάτων.

Σε επόμενο βήμα τοποθετούμε τις έτοιμες μεμβράνες σε μεταλλικά πλαίσια (εικόνα 2.10) με τη βοήθεια των συνδετήρων, αριθμημένες έτσι ώστε να μπορούμε να τις ξεχωρίσουμε.



Εικόνα 2.10 : μεταλλικά πλαίσια στήριξης

Στη συνέχεια βυθίζουμε τις μεμβράνες με το πλαίσιο μέσα στα διαλύματα. (εικόνα 2.11). Πρώτα βυθίζονται στο διάλυμα του νερού με την πιπερζίνη, κατόπιν ακολουθεί πολύ καλό στέγνωμα της μεμβράνης με τη βοήθεια απορροφητικού χαρτιού και βυθίζονται στο διάλυμα του TMC με το έλαιο. Η τελευταία βύθιση πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά και με όσο το δυνατόν γίνεται σταθερή ταχύτητα βύθισης.



Εικόνα 2.11 : βύθιση μεμβρανών

Μετά και την τελευταία βύθιση η μεμβράνη τοποθετείται πολύ προσεκτικά σε μεταλλική βάση όπου και παραμένει 24 ώρες για να στεγνώσει πλήρως.

Οι μεταβλητές που διαφοροποιήθηκαν σε όλη τη διαδικασία είναι αρχικά ο χρόνος βύθισης όπου κρατώντας σταθερές τις περιεκτικότητες και των δύο διαλυμάτων πήρε τιμές και στις δύο φάσεις 10, 30, 60, 90 sec με το χρόνο να μετράει από την βύθιση ολόκληρης της επιφάνειας της μεμβράνης μέχρι την αρχή της εξόδου της από το διάλυμα. Άλλες μεταβλητές που διαφοροποιήθηκαν είναι οι περιεκτικότητες σε πιπερζίνη και TMC κρατώντας σταθερό το χρόνο βύθισης , 30 sec.

Η ίδια διαδικασία και μεταβολές έγιναν και για τους δυο τύπους βασικών μεμβρανών.

Μετά τη πραγματοποίηση των βημάτων αυτών έχουμε τις έτοιμες και πλέον NF μεμβράνες.

Πριν την αρχή των βασικών πειραμάτων έγιναν αρκετές διαφοροποιήσεις για να βρεθεί η καλύτερη δυνατή διαδικασία. Οι κύριες διαφοροποιήσεις ήταν πάνω στο στέγνωμα μετά τη βύθιση στο διάλυμα A, η πλύση η όχι μετά το πέρας των βυθίσεων και άλλες πιο λεπτομερής επιμέρους αλλαγές. ένα πρώτο τεστ που πραγματοποιείται για να διαπιστωθεί η ύπαρξη του λεπτού φιλμ, καθώς και για να διαπιστώσουμε αν είναι ‘καλή’ η μεμβράνη μας, γίνεται με τη χρήση διαλύματος Rhodamine B με νερό που έχει έντονο κόκκινο χρώμα.

Ψεκάσουμε την έτοιμη μεμβράνη με το διάλυμα , η Rhodamine αντιδρά μόνο με την βάση από πολυμερές και δεν μπορεί να εισχωρήσει διάμεσου του λεπτού φιλμ λόγω του μεγάλου MB της. Έτσι μετά την έκπλυση της ψεκασμένης επιφάνειας με νερό, βλέπουμε το κατά πόσο το λεπτό φιλμ καλύπτει την επιφάνεια και αν υπάρχουν κάποιες ‘τρύπες ‘, οι οποίες διακρίνονται εύκολα από το έντονο κόκκινο χρώμα λόγω της αντίδρασης με τη Rhodamine . Στις εικόνες 2.12, 2.13 φαίνονται κάποιες προβληματικές μεμβράνες.



Εικόνα 2.12 : έλεγχος με Rhodamine



Εικόνα 2.13 : έλεγχος με Rhodamine

Όπως διακρίνεται και στην εικόνα 2.13 το λεπτό φιλμ είναι πολύ ευαίσθητο σε περίπτωση επαφής της επιφάνειας του με αλλά αντικείμενα, ακόμα και της επαφής με τα χέρια κάτι που πρέπει να αποφεύγετε με τη χρήση πλαστικών γαντιών κατά τη μεταχείριση τους.

Με αυτή τη μέθοδο αρχικού ελέγχου, και την παρατήρηση των αποτελεσμάτων έγινε δυνατή η βελτίωση των μεθόδων κατασκευής σε όλα τα στάδια .


Ένα πρόβλημα που εντοπίστηκε και δημιουργεί τις ‘τρύπες ‘ λεπτού φιλμ στην επιφάνεια , είναι όταν μετά τη βύθιση στο διάλυμα Α, δεν έγινε προσεκτικά η στέγνωση της επιφάνειας της μεμβράνης και είχαμε σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη σταγόνων που κατά την επόμενη βύθιση στο διάλυμα Β δημιουργήθηκε στη επιφάνεια τους λεπτό φιλμ. Οι συγκεκριμένες σταγόνες μετά τη τελική στέγνωση αποκολλούνται από την επιφάνεια αφήνοντας έτσι κενά στο λεπτό φιλμ.



Εικόνα 2.14 : έλεγχος με Rhodamine

2.3.3. Στάδιο 2^ο (Χαρακτηρισμός) :

Στο στάδιο αυτό έχουμε τον έλεγχο και χαρακτηρισμό των μεμβρανών μετά τη προσθήκη του λεπτού φιλμ.

Για τον χαρακτηρισμό των NF μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε η ημιαυτόματη διάταξη M20 στην οποία είναι δυνατή η αύξηση της πίεσης στα επίπεδα που είναι αναγκαία για αυτές τις μεμβράνες. Το σχήμα της μεμβράνης που απαιτείται για αυτή την εγκατάσταση είναι κυκλικό όπως φαίνεται και στη φωτογραφία  και έχει περίπου το διπλάσιο εμβαδόν από αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την διάταξη M10.

Αναλυτικά τώρα, στο πρώτο στάδιο αφού έχουν κατασκευαστεί οι μεμβράνες με την επίστρωση του λεπτού φιλμ κόβονται στο κατάλληλο μέγεθος με τη βοήθεια πρέσας και του ειδικού καλουπιού και τοποθετούνται στη διάταξη. Η διάταξη μπορεί να δεχτεί 18 διαφορετικές μεμβράνες ταυτόχρονα και για κάθε μια χρειάζονται 2 ίδια κομμάτια. Ο έλεγχος γίνεται με θειικό μαγνήσιο (MgSO_4 , $\text{MB}=120,37 \text{ g/mol}$), οι παράμετροι που καθορίστηκαν είναι:

- παροχή $\sim 320 \text{ l/h}$
- πίεση $\sim 9 \text{ bar}$
- MgSO_4 είσοδο $\sim 2500 \text{ mS}$

Μετά την τοποθέτηση των μεμβρανών στη διάταξη οι παράμετροι καθορίζονται αυτόματα με τη βοήθεια υπολογιστή. Η διαδικασία που ακολουθεί το σύστημα περιλαμβάνει 10 λεπτά πλύση με νερό, 30 λεπτά εξισορρόπηση των παραμέτρων και μετά αυτόματη δειγματοληψία σε 18 διαφορετικούς βαθμονομημένους βοηθητικούς σωλήνες που ο καθένας αντιστοιχεί και σε μια μεμβράνη. Από κάθε τύπο μεμβράνης τοποθετούμε δυο δείγματα και παίρνουμε το μέσο όρο των αποτελεσμάτων, σε περίπτωση που δεν παρουσιάζονται ακραίες τιμές.

Από τους βαθμονομημένους σωλήνες μετράμε εύκολα την παροχή κάθε μεμβράνης ξέροντας τον χρόνο δειγματοληψίας. Η απομάκρυνση του MgSO_4 μετράτε με τη βοήθεια αγωγιμόμετρου σε κάθε σωλήνα ξεχωριστά και υπολογίζεται σε σχέση με την τιμή στην είσοδο.

Μετά το πέρας της διαδικασίας το σύστημα εκτυπώνει αυτόματα τις ακριβείς τιμές των παραμέτρων κατά την ώρα δειγματοληψίας .

Αφού έχει τελειώσει η διαδικασία απομακρύνουμε τις μεμβράνες προσεκτικά από την διάταξη για να γίνει ο τελικός έλεγχος που θα μας δείξει το κατά πόσο είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα μας. Δίνεται περισσότερη προσοχή στις περιπτώσεις των μεμβρανών που παρατηρούνται ακραίες τιμές.

Ο τελευταίος αυτός έλεγχος γίνεται με τη χρήση Rhodamine όπως περιγράφηκε και παραπάνω, αφού ψεκάσουμε τις μεμβράνες με το διάλειμμα της Rhodamine ξεπλένονται με νερό και βλέπουμε αν οι μεμβράνες που δοκιμάστηκαν είχαν κάποια αστοχία πάνω στο λεπτό φιλμ που θα καθιστά τα αποτελέσματα μας αναξιόπιστα. Σε τέτοιες περιπτώσεις σφαλμάτων δεν λαμβάνουμε υπ' όψη μας τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων μεμβρανών.

Τα αποτελέσματα καταγράφονται και αποθηκεύονται για την περαιτέρω επεξεργασία τους.

2.4. Σχόλια

Πρέπει να τονιστεί ότι οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν θα μπορούσαν να παραλαχθούν σε διάφορα στάδια τους και ίσως να μας διαφοροποιούσαν τα αποτελέσματα, έγινε όμως προσπάθεια για την εύρεση της καλύτερης δυνατής μεθόδου και σίγουρα αυτή που επιλέχτηκε και περιγράφεται παραπάνω είναι σε μεγάλο βαθμό αποτελεσματική.

Κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων σίγουρα θα έγιναν κάποια σφάλματα τα οποία οφείλονται είτε σε ανθρώπινα λάθη είτε σε λάθη και ανακρίβειες των μηχανικών μερών μέτρησης και χαρακτηρισμού των μεμβρανών. Κάποια σημεία που ίσως θα ήταν εύκολο να γίνουν σφάλματα είναι, στη μέτρηση του χρόνου, στις μετρήσεις πίεσης και παροχής, στον υπολογισμό της περιεκτικότητας των διαλυμάτων, στην βύθιση λόγω του ότι ήταν χειροκίνητη και σίγουρα θα είχαμε κάποιες διαφοροποιήσεις και τέλος στις έτοιμες μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν ίσως είχαμε κάποια σφάλματα, καθώς θεωρήθηκαν ομοιογενείς και χωρίς κάποιες διαφοροποιήσεις στους ίδιους τύπους μεμβράνης.

Για την αποφυγή όλων αυτών των σφαλμάτων τα πειράματα έγιναν με τη μεγαλύτερη δυνατή προσοχή ώστε να απαλείφουν τουλάχιστον, στο βαθμό του δυνατού, τα ανθρώπινα λάθη. Επίσης με την επανάληψη των διαδικασιών και τους ελέγχους που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα σημεία της διαδικασίας προσπαθήσαμε να ελαχιστοποιήσουμε όλα τα σφάλματα.

Για καλύτερα και πιο αξιόπιστα αποτελέσματα σε μια μελλοντική συνέχιση της μελέτης αυτής, πάνω στην τεχνολογία των μεμβρανών, θα ήταν καλό να κατασκευαστούν κάποιες μικρές εργαστηριακές μηχανές για τις βασικές διαδικασίες κατασκευής, που σίγουρα θα ελαχιστοποιούσαν τα σφάλματα και θα μας έδιναν αξιόπιστα και ομοιογενή αποτελέσματα.

3. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων- Σχολιασμός

3.1 Εισαγωγή

Μετά την εκπόνηση των πειραμάτων και την καταγραφή των αποτελεσμάτων, σε αυτό το σημείο θα γίνει προσπάθεια για την επεξήγηση και κατανόηση των αποτελεσμάτων αυτών, μέσω της επεξεργασίας και του σχολιασμού τους.

Πρώτο σημείο που θα σταθούμε είναι ο χαρακτηρισμός των βασικών μεμβρανών όπου χρησιμοποιούνται και επηρεάζουν καθοριστικά τα τελικά χαρακτηριστικά των NF μεμβρανών.

Για την καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας που ακολουθεί σε αυτό το σημείο θα κάνουμε μια λεπτομερή περιγραφή των όρων και των μαθηματικών διαδικασιών που ακολουθήσαμε για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

3.1.1 Πυκνότητα ροής (Flux)

Με τον όρο Πυκνότητα ροής εννοούμε την διηθούμενη ροή του υγρού διαμέσου των μεμβρανών συναρτήσει του εμβαδού της μεμβράνης, ή πιο συγκεκριμένα τα λίτρα του υγρού που διηθούνται ανά ώρα ανά τετραγωνικό μέτρο μεμβράνης (l/h/m^2). Ο υπολογισμός της έγινε με τη μέτρηση της παροχής του υγρού, με τη βοήθεια βαθμονομημένου βοηθητικού σωλήνα, που συγκρατήθηκε μετά το πέρας 1 λεπτού και κατόπιν διαίρεση με το εμβαδόν της μεμβράνης. Ακολούθησαν οι αναγκαίες μετατροπές του λεπτού σε ώρες και των ml σε λίτρα.

$$F = Q / A$$

Όπου:

F: Flux (l/h/m^2)

Q: Παροχή (l/h)

A: Εμβαδόν (m^2)

3.1.2. Απομάκρυνση (R)

Ως απομάκρυνση χρησιμοποιούμε την % συγκράτηση των επιθυμητών κάθε φορά ουσιών (γλυκόζης, MgSO_4) από τις μεμβράνες σύμφωνα με την συγκέντρωση στην είσοδο και στην έξοδο.

$$R = C_{\text{εισ}} * C_{\text{εξοδ}} / C_{\text{εισ}} * 100$$

R: Απομάκρυνση

$C_{\text{εισ}}$: Συγκέντρωση εισόδου

$C_{\text{εξοδ}}$: Συγκέντρωση εξόδου

Οι συγκεντρώσεις αντικαταστήθηκαν σύμφωνα με την αναλογία απορρόφησης-συγκέντρωσης με τις τιμές απορρόφησης εξόδου και εισόδου που μετρήθηκαν με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου για τις μεμβράνες υπερδιήθησης, ως αναφορά τώρα τις μεμβράνες νανοδιήθησης αντικαταστήσαμε τις συγκεντρώσεις στον παραπάνω τύπο με τιμές αγωγιμότητας που μετρήθηκαν στην είσοδο και την έξοδο όπου και έρχονται σε ευθεία αναλογία με τις τιμές συγκέντρωσης.

3.1.3. Περιεκτικότητα

Περιεκτικότητα είναι η % συγκέντρωση των διαλειμμάτων σε χημικά (TMC, πιπερζίνης) και είναι σύμφωνα με τις ποσότητες που τοποθετούταν στα κάθε φορά διαφορετικά διαλύματα, ως προς τον όγκο του συνολικού διαλύματος άλλα και ως προς τις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η περιεκτικότητα του TMC είναι υπολογισμένη όγκο κατ' όγκο ενώ της πιπερζίνης όγκο κατά βάρος.

3.2 Αποτελέσματα μεμβρανών υπερδιήθησης :

Τα βασικά στοιχεία τα οποία ελέγχθηκαν για το χαρακτηρισμό των βασικών μεμβρανών είναι η πυκνότητα ροής στην έξοδο και το cut off, που έγινε με τη χρήση ουσιών (dextraner, γλυκόζης) συγκεκριμένου- γνωστού μοριακού βάρους.

Η μέτρηση της παροχής έγινε με τη χρήση μόνο καθαρού νερού, χωρίς να λάβουμε υπ' όψη μας την δημιουργία ζελατίνης που θα λάβαινε χώρα σε μείγματα με ουσίες υψηλού MB και που σίγουρα θα είχε σαν συνέπεια τη μείωση της παροχής με το χρόνο.

Για την εύρεση του ακριβούς μεγέθους των πόρων θα έπρεπε να γίνουν πολλές μετρήσεις με ουσίες διαφόρων MB ώστε να πλησιάσουμε περισσότερο στην πραγματική τιμή. Εμείς, καθώς αυτό που μας ενδιέφερε περισσότερο είναι η σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών μεμβρανών που κατασκευάστηκαν, κάναμε δοκιμή μόνο με δύο μείγματα από γλυκόζη με μοριακά βάρη 40.000 κ 70.000 g/mol. Με την διήθηση των δυο αυτών μειγμάτων μπορούμε, από τη μέτρηση της απομάκρυνσης σε σχέση με την είσοδο και την έξοδο, να προσεγγίσουμε το μέγεθος των πόρων και να διαπιστώσουμε τη διαφοροποίηση τους σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε πολυμερή. Κατασκευάστηκαν τρεις μεμβράνες (poly 18, poly 20, poly 22, Πίνακας 1) με διαφορετικές συγκεντρώσεις polysulfone και μια δοκιμαστική μεμβράνη (PVP-2) με τη χρήση πολυμερούς διαλυτού στο νερό. Εκτός από αυτούς τους τέσσερις τύπους έγινε και ο χαρακτηρισμός των έτοιμων (πίνακας 2) μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν για την μετέπειτα κατασκευή των NF μεμβρανών. Οι βασικές μεμβράνες που αρχικά επιλέχτηκαν για την επίστρωση με λεπτό φιλμ ήταν τρεις polysulfone μεμβράνες με διαφορετικά χαρακτηριστικά, για λόγους όμως που θα εξηγήσουμε στο επόμενο βήμα η μια (UF-17241) από τις τρεις απορρίφθηκε και έτσι τα πειράματα έγιναν με τη χρήση μόνο των άλλων δύο (DSS- GR61PE, UVFORSØG)

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στους πίνακες στην επόμενη σελίδα.

Πίνακας 3.1.

Τύπος μεμβράνης	Flux l/m ² /h	Μέτρηση απορρόφησης 70	Μέτρηση απορρόφησης 150	% Απομάκρυνση (%R) 70000 MB	%Απομάκρυνση (%R) 150000 MB
PSO-2	348,21	1,17	1,11	12,03	22,37
POLY 18	500,00	1,28	1,14	3,76	20,27
Είσοδος (PVP-2,POLY18)		1,33	1,43		
POLY 20	357,14	1,56	1,22	13,33	35,11
POLY 22	126,79	0,50	0,37	72,22	80,32
Είσοδος (POLY20,POL 22)			1,80	1,88	

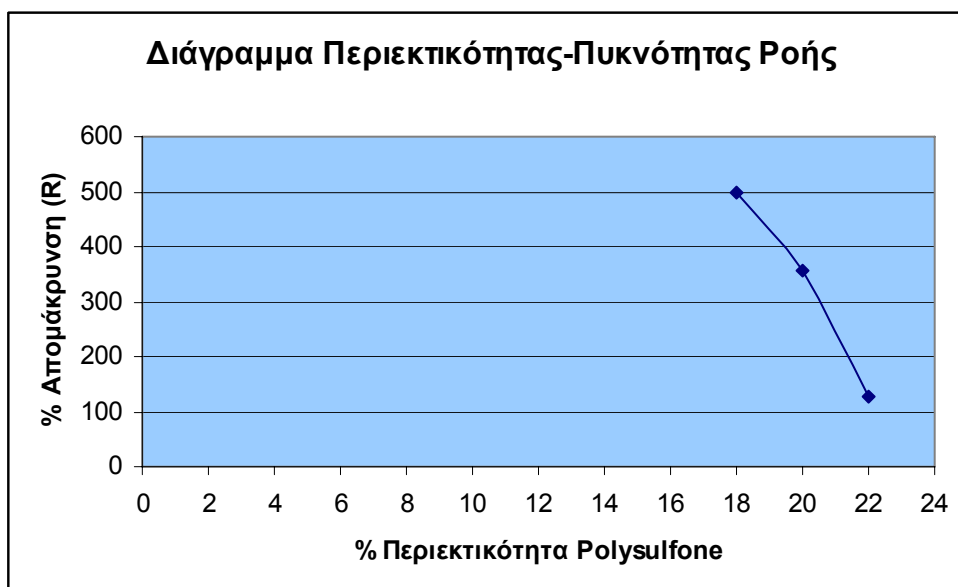
Πίνακας 3.2.

Τύπος μεμβράνης	Flux l/m ² /h	Μέτρηση απορρόφησης 70	Μέτρηση απορρόφησης 150	% Απομάκρυνση (%R) 70.000 MB	% Απομάκρυνση (%R) 150.000 MB
DSS-GR61PE	241,07	1,08	0,05	26,03	97,06
UVFOSØG	482,14	0,93	0,56	36,30	67,06
UF17241	151,79	1,36	0,45	6,85	73,53
Είσοδος		1,46	1,70		

Όπως εύκολα μπορούμε να διαπιστώσουμε από τα αποτελέσματα καθώς και από το διάγραμμα περιεκτικότητας- πυκνότητας ροής (Διάγραμμα 3.1), η πυκνότητα ροής είναι αντιστρόφως ανάλογη της περιεκτικότητας σε polysulfone. Όσο αυξάνουμε την περιεκτικότητα του πολυμερούς μικραίνουν οι πόροι τις μεμβράνης και έτσι μειώνετε η πυκνότητα ροής του υγρού που μπορεί να διεισδύσει διαμέσου τις μεμβράνης με σταθερή, ίδια πίεση. Η μεταβολή της πυκνότητας ροής είναι συνάρτηση όχι μόνο του μεγέθους των πόρων αλλά και του είδους της δομής τους, καθώς και του αριθμού τους. Έτσι με διαφοροποίηση του πολυμερούς και με ίδιες περιεκτικότητες μπορούμε να έχουμε πολύ διαφορετικά αποτελέσματα. Όπως παρατηρούμε με μικρές αλλαγές στη περιεκτικότητα έχουμε πολύ μεγάλες διαφορές στην παροχή.

Βέλτιστη λύση (μέγιστη πυκνότητα ροής) κοιτώντας μόνο την πυκνότητα ροής σίγουρα θα πετυχαίναμε με μικρές περιεκτικότητες, κάτι βέβαια που δεν μπορεί να απομονωθεί καθώς αυτό που πάντα μας ενδιαφέρει σε μια μεμβράνη είναι και το cut off, δηλαδή το μέγεθος των σωματιδίων που δεν καταφέρνουν να διαπεράσουν την μεμβράνη.

Διάγραμμα 3.1



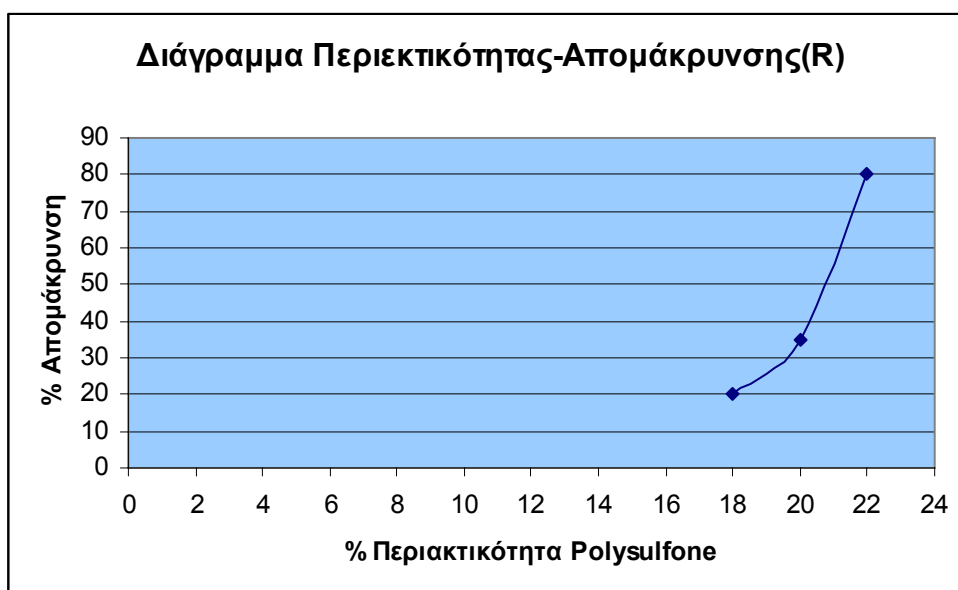
Η Απομάκρυνση είναι συνυφασμένη με το μέγεθος των πόρων και όπως διαπιστώνουμε (Διάγραμμα 3.2) ανάλογη της περιεκτικότητας σε πολυμερές.

Η σύγκριση που φαίνεται στο διάγραμμα είναι πάνω στην απομάκρυνση γλυκόζης MB 150.000 g/mol, μιας και οι μεμβράνες μας έχουν αρκετά ανοιχτούς πόρους και η Απομάκρυνση μικρότερων μορίων είναι ελάχιστη, όπως φαίνεται και στους πίνακες.

Συνολικά τώρα, για τη βέλτιστη λύση, για συγκεκριμένη χρήση της μεμβράνης, θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψη μας τόσο την τιμή τις παροχής ώστε να είναι η μέγιστη δυνατή, όσο και να επιτύχουμε την επιθυμητή απομάκρυνση.

Αυτά τα δύο μπορούν να διαφοροποιηθούν αρκετά με τη χρήση διαφορετικών πολυμερών, κάτι που αλλάζει τη δομή των πόρων στη μεμβράνη και επηρεάζει δραστικά τα αποτελέσματα.

Διάγραμμα 3. 2



Μπορούμε να επιτύχουμε εξίσου μεγάλες τιμές πυκνότητας ροής, συγκριτικά πάντα, και απομάκρυνσης, για παράδειγμα με την κατασκευή μιας μεμβράνης, με ναι μεν μικρούς πόρους αλλά αυξημένους σε αριθμό. Η δομή των πόρων έχει πολύ μεγάλη σημασία στη τελική μορφή της μεμβράνης, μεγάλος αριθμός πόρων οι οποίοι δημιουργούν 'κλειστά' κανάλια εμποδίζουν τη διείσδυση των υγρών μειώνοντας τη πυκνότητα ροής. Κάποια λύση που θα μπορούσε να δοθεί σε τέτοιες δομές πόρων είναι η χρήση πολυμερών διαλυτών στο νερό, Όπως έγινε στη PSO-2 με τη χρήση PVP (polyvinylpyrrolidone).

Το πολυμερές αυτό έχει την ιδιότητα να διαλύεται στο νερό, έτσι μετά την κατασκευή της μεμβράνης και της διήθησης της στο νερό τα μόρια του διαλύονται, αφήνοντας πίσω τους κενούς πόρους στο μέγεθος των μορίων του πολυμερούς. Στη δικιά μας περίπτωση χρησιμοποιήθηκε PVP K90000, δηλαδή με MB 90.000 g/mol.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα από τις τρεις έτοιμες μεμβράνες που δοκιμάσθηκαν, βλέπουμε ότι η DSS-GR61PE έχει τους μικρότερους πόρους και το cut off της πλησιάζει πολύ στα 150.000 g/mol.

Η τρίτη μεμβράνη που από τη τιμή της πυκνότητας ροής θα μπορούσε να θεωρήσει κανείς ότι οι πόροι της είναι μικρότεροι, διαψεύδει αυτόν τον ισχυρισμό η τιμή στην απομάκρυνση που υποδηλώνει ανοιχτούς πόρους. Αυτό όπως αναφέρθηκε εξηγείτε με την ύπαρξη ναι μεν μεγάλων σε μέγεθος πόρων, αλλά μειωμένων σε αριθμό, όπου και δικαιολογούν τις τιμές των αποτελεσμάτων. Αυτό μπορούμε να το επιβεβαιώσουμε και από την τομή τους στο μικροσκόπιο που φαίνετε αυτή η διαφορά τους. Λόγω του ότι δεν ξέρουμε την περιεκτικότητα αυτών των μεμβρανών σε πολυμερή, είναι δύσκολό να εντοπίσουμε την αιτία τις διαφοροποίησης αυτής. Η μόνη διαφορά που είναι γνωστή, είναι πάνω στο χαρτί επίστρωσης των δυο μεμβρανών, αυτό σίγουρα επηρεάζει την μορφή των πόρων και θα μπορούσε να είναι μια εξήγηση για τα αποτελέσματα μας. Η δεύτερη τώρα μεμβράνη (UVFOSØG) έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα ροής και την μικρότερη απομάκρυνση, άρα μπορούμε να συμπεράνουμε μια μεμβράνη με ανοιχτούς μεγαλύτερους πόρους .

Στη κατασκευή των βασικών μεμβρανών υπάρχει μεγάλος αριθμός πολυμερών που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και χρησιμοποιείται στο εμπόριο, για την μετέπειτα όμως χρήση τους ως βάση επίστρωσης του λεπτού φιλμ, το κύριο πολυμερές που χρησιμοποιείται είναι η πολυσουλφόνη. Έτσι η διαφοροποίηση των τελικών αποτελεσμάτων μπορεί να γίνει εύκολα αλλάζοντας απλά την συγκέντρωση του πολυμερούς και κατά συνέπεια και των χαρακτηριστικών της μεμβράνης. Αυτό πρέπει πάντα να ελεγχθεί, αν σκοπός μας είναι η κατασκευή μεμβρανών νανοδιήθησης, συμφώνα με την επιθυμητή κάθε φορά τελική μεμβράνη και τα χαρακτηριστικά που προκύπτουν μετά την επίστρωση με λεπτό φιλμ.

3.3. Αποτελέσματα μεμβρανών νανοδιήθησης

Στο βασικό κομμάτι της εργασίας αυτής, όπως περιγράφηκε και στο πειραματικό μέρος, έγινε η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός των μεμβρανών μετά την επίστρωση λεπτού φιλμ, μεμβράνες νανοδιήθησης.

Η πυκνότητα ροής και σε αυτό το σημείο μετρήθηκε με τη χρήση καθαρού νερού, δηλαδή χωρίς να ληφθεί υπ' όψη η δημιουργία ζελατίνης στην επιφάνεια της μεμβράνης που θα είχε ως συνέπεια τη μείωση της πυκνότητας ροής με το χρόνο.

Για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων (cut off μεμβράνης) έγιναν πειράματα με τη χρήση MgSO_4 (MB= 120,37 g/mol) και η σύγκριση των μεμβρανών βασίστηκε στην % απομάκρυνση του MgSO_4 μετά την διήθηση των μεμβρανών με την χρήση της διάταξης M20. Πραγματοποιήθηκαν πολλές μετρήσεις και για κάθε διαφορετικό τύπο μεμβράνης χρησιμοποιήθηκαν δυο δείγματα παίρνοντας το μέσο όρο των αποτελεσμάτων για μεγαλύτερη αξιοπιστία. Στη περίπτωση βέβαια που μετά τον τελευταίο έλεγχο με Rhodamine διαπιστωνόταν αστοχία κάποιας μεμβράνης, λαμβάναμε υπ' όψη μας μόνο την μια από τις δύο. Οι επιλογές που έγιναν πάνω στις μεταβλητές και στη διαφοροποίησή τους, βασίσθηκαν σε πειράματα που προηγήθηκαν για το σκοπό αυτό.

Για την επίστρωση του λεπτού φιλμ χρησιμοποιήθηκαν στην αρχή Όπως αναφέραμε και παραπάνω τρεις διαφορετικοί τύποι μεμβρανών, στην πορεία όμως διαπιστώθηκε ότι στον ένα τύπο μετά την επίστρωση με λεπτό φιλμ είχαμε μηδενική πυκνότητα ροής κάτι που δεν μπορούσε να εξηγηθεί βλέποντας και τα αποτελέσματα των άλλων. Αυτό που διαπιστώσαμε κάνοντας κάποια πειράματα ήταν ότι η αιτία αυτού του αποτελέσματος ήταν το χαρτί επίστρωσης αυτού του τύπου τις μεμβράνης, που είναι και η βασική διαφορά με τους άλλους δύο τύπους. Καθότι στη χειροποίητη κατασκευή του λεπτού φιλμ τα δείγματα βυθίζονται ολόκληρα μέσα στα διαλύματα έχουμε την επαφή των διαλυμάτων και με την πίσω πλευρά της μεμβράνης, κάτι που με τη χρήση πολυεστερικού χαρτιού δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα, αλλά με τη χρήση χαρτιού από πολυπροπυλένιο Όπως και διαπιστώθηκε έχουμε πλήρη αποκλεισμό των πόρων και μηδενική πυκνότητα ροής. Αυτό διαπιστώθηκε με μια διαδικασία στεγανοποίησης των πλαϊνών μερών ώστε να μην έχουμε εισχώρηση διαλύματος στην πίσω πλευρά. Μετά την διαπίστωση αυτή αποκλείσθηκε αυτός ο τύπος μεμβράνης για τα επόμενα διαλύματα.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα και ο χαρακτηρισμός των μεμβρανών, από τα πειράματα που έγιναν, βάση της μεταβλητής που σε κάθε περίπτωση διαφοροποιήθηκε.

3.3.1 Μεταβολή του χρόνου βύθισης-παραμονής

Σε πρώτο στάδιο των πειραμάτων κρατήσαμε σταθερά τα διαλύματα πιπερζίνης και TMC μεταβάλλοντας μόνο το χρόνο παραμονής των μεμβρανών μέσα στα δοχεία. Τα διαλύματα ήταν σταθερά σε συγκεντρώσεις , 4% πιπερζίνης και 0,2% TMC.

Ο χρόνος βύθισης μετρήθηκε από τη στιγμή που όλη η μεμβράνη βρισκόταν μέσα στο διάλυμα, μέχρι την έξοδο του πρώτου τμήματος της από αυτό. Αρχίσαμε από χρόνο 10 sec μέχρι 90 sec, το μέγιστο χρόνο παραμονής τους στα διαλύματα. Οι χρόνοι παραμονής μεταβάλλονταν το ίδιο και για τα δυο διαλύματα.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε και με τους δύο τύπους μεμβράνης και τα αποτελέσματα φαίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 3.3.
DSS- GR61 PE

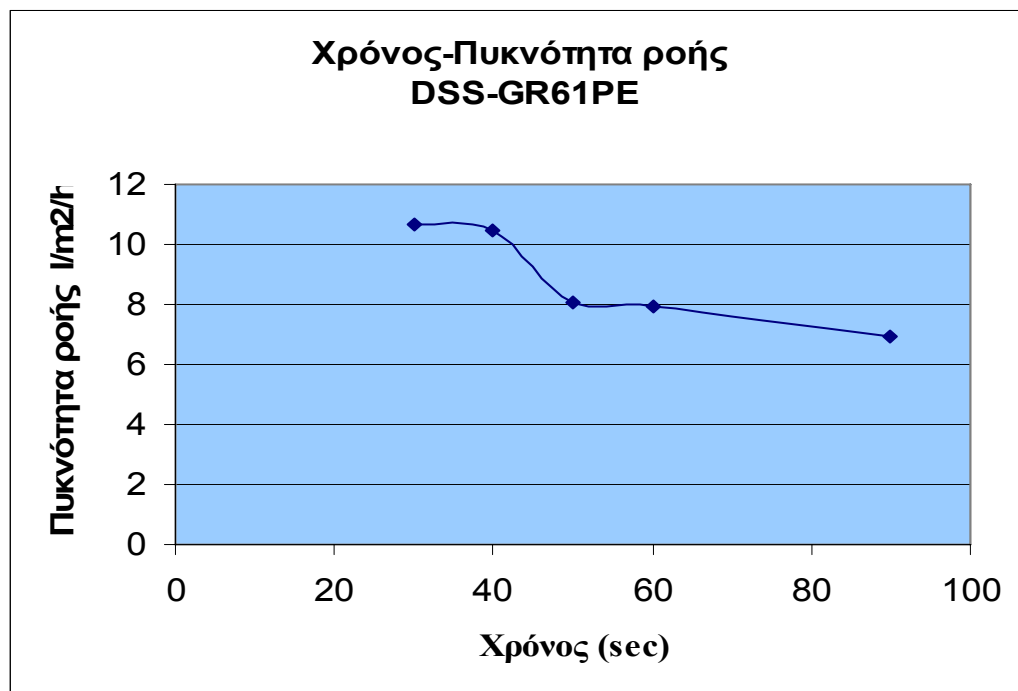
Χρόνος (sec)	Πυκνότητα ροής (l/m²/h)	Perm %	Απομάκρυνση%
30	10,69	0,57	99,43
40	10,5	0,6	99,4
50	8,035	0,67	99,33
60	7,95	0,94	99,06
90	6,95	0,805	99,195

Πίνακας 3.4.
UVFORSØG

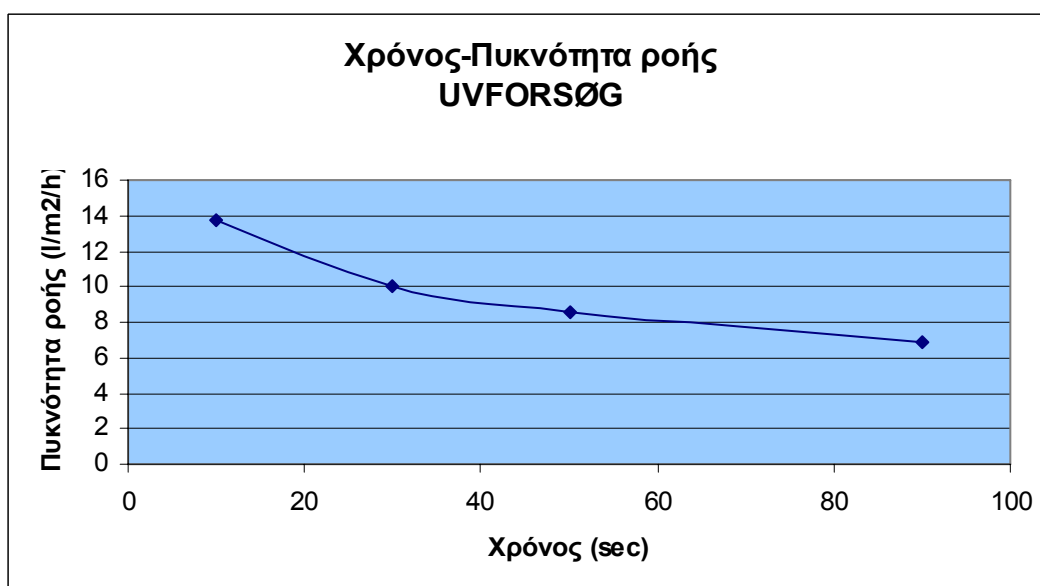
Χρόνος (sec)	Πυκνότητα ροής (l/m²/h)	Perm %	Απομάκρυνση%
10	13,75	1,28	98,72
30	9,99	1,07	98,93
50	8,585	0,81	99,19
90	6,92	0,45	99,55

Από τα στοιχεία των δυο παραπάνω πινάκων και τη χρήση κατάλληλου προγράμματος προκύπτουν τα διαγράμματα των επόμενων σελίδων, Πυκνότητα ροής - Χρόνου και Χρόνου-Απομάκρυνσης και για τους δυο τύπους μεμβρανών :

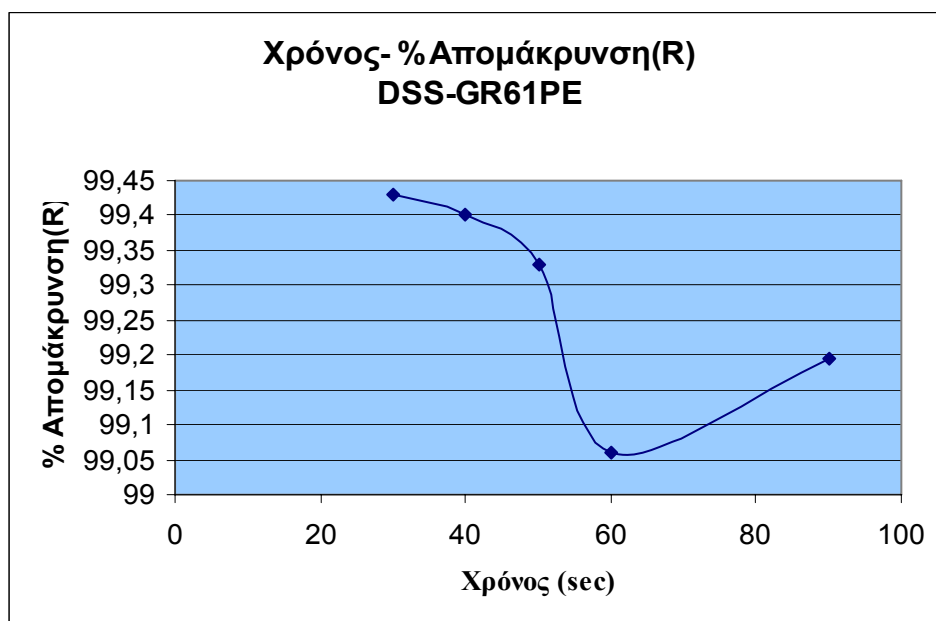
Διάγραμμα 3.3.



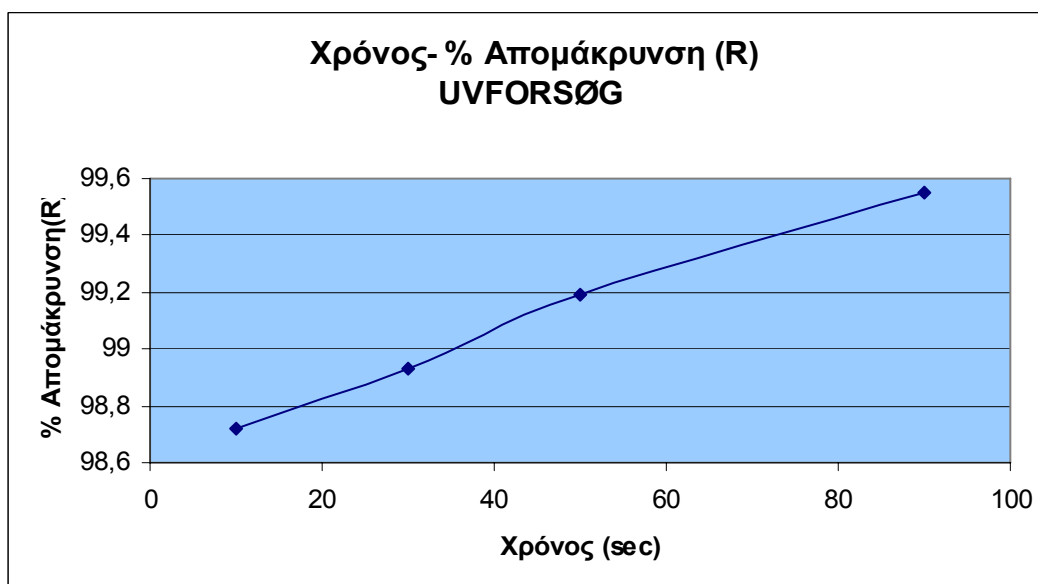
Διάγραμμα 3.4.



Διάγραμμα 3.5.



Διάγραμμα 3.6.



Όπως μπορούμε να δούμε και στα δυο διαγράμματα, πυκνότητας ροής -χρόνου (Διαγράμματα 3.3, 3.4) με την αύξηση του χρόνου παραμονής των μεμβρανών, στα διαλύματα πιπερζίνης και TMC, έχουμε μείωση της πυκνότητας ροής με γραμμική μείωση αυτή της UVFORSØG βασικής μεμβράνης. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς με την αύξηση του χρόνου παραμονής στα διαλύματα, επικάθονται μεγαλύτερες ποσότητες πιπερζίνης και TMC άρα δημιουργείται μεγαλύτερο πάχος λεπτού φιλμ που κλίνει τους πόρους και μειώνει την πυκνότητα ροής .

Στα διαγράμματα τώρα απομάκρυνσης-χρόνου (Διαγράμματα 3.5, 3.6) παρατηρούμε μια διαφοροποίηση στη μεταβολή μεταξύ των δυο τύπων. Στη πρώτη περίπτωση (Διάγραμμα 3.5) έχουμε μια μη γραμμική συσχέτιση που οφείλεται στις πολύ υψηλές τιμές απομάκρυνσης που οι διαφοροποιήσεις είναι μικρές και σε πολύ υψηλές τιμές (άνω του 99%) και μάλλον δεν μπορούμε να βγάλουμε σημαντικά συμπεράσματα, αυτό μάλλον οφείλεται στο μικρό μέγεθος των πόρων της βασικής μεμβράνης.

Αντίθετα τώρα στη δεύτερη περίπτωση έχουμε μια γραμμική αύξηση της απομάκρυνσης με την αύξηση του χρόνου, κάτι που είναι πολύ λογικό καθώς μικραίνουν οι πόροι και έτσι η μεμβράνη δεν επιτρέπει την διαρροή των σωματιδίων.

Οι διαφορές αυτές μεταξύ των δυο τύπων οφείλονται στην διαφοροποίηση στο μέγεθος και τη δομή των πόρων στις βασικές μεμβράνες.

Συνολικά τώρα μπορούμε να πούμε ότι αυξάνοντας το χρόνο βύθισης και παραμονής των μεμβρανών στα διαλύματα της πιπερζίνης και του TMC έχουμε αύξηση του πάχους του λεπτού φιλμ, ελάττωση του αριθμού αλλά και του μεγέθους των πόρων, με αποτέλεσμα την μείωση της πυκνότητας ροής και την αύξηση της απομάκρυνσης του $MgSO_4$.

Βασικό όμως στοιχείο που επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τα αποτελέσματα είναι ο τύπος τις αρχικής μεμβράνης που όπως θα διαπιστώσουμε και παρακάτω μας περιορίζει και αλλάζει δραστικά την τελική NF μεμβράνη.

3.3.2. Μεταβολή της συγκέντρωσης Πιπερζίνης

Σε αυτό το στάδιο θέλαμε να διαπιστώσουμε το κατά πόσο και πώς, η μεταβολή της συγκέντρωσης πιπερζίνης στο διάλυμα νερού-πιπερζίνης επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των τελικών μεμβρανών.

Για να δούμε αυτή τη μεταβολή κρατήσαμε σταθερούς τους υπόλοιπους παράγοντες, μεταβάλλοντας μόνο τη συγκέντρωση της πιπερζίνης. Οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονταν σύμφωνα με τα κάθε φορά προηγούμενα αποτελέσματα για να έχουμε πιο ολοκληρωμένα αποτελέσματα.

Σταθερά κρατήθηκαν, ο χρόνος στα 30 sec και η συγκέντρωση TMC στο 0,2 %. Οι μετρήσεις και ο χαρακτηρισμός έγιναν πάλι με τη διάταξη M20 και με τη χρήση $MgSO_4$.

Ακολουθούν οι πίνακες με τα αποτελέσματα του ελέγχου και των δυο τύπων βασικών μεμβρανών μετά την επίστρωση, με χρήση διαφόρων διαλυμάτων πιπερζίνης.

Πίνακας 3.5.

DSS- GR61PE

% Περιεκτικότητα	Πυκνότητα ροής $l/m^2/h$	% Ααπομάκρυνση
0,50%	7,47	99,10
2,00%	11,13	99,70
3,00%	8,30	99,11
4,00%	10,69	99,43
6,00%	11,94	97,77
7,00%	8,26	97,66

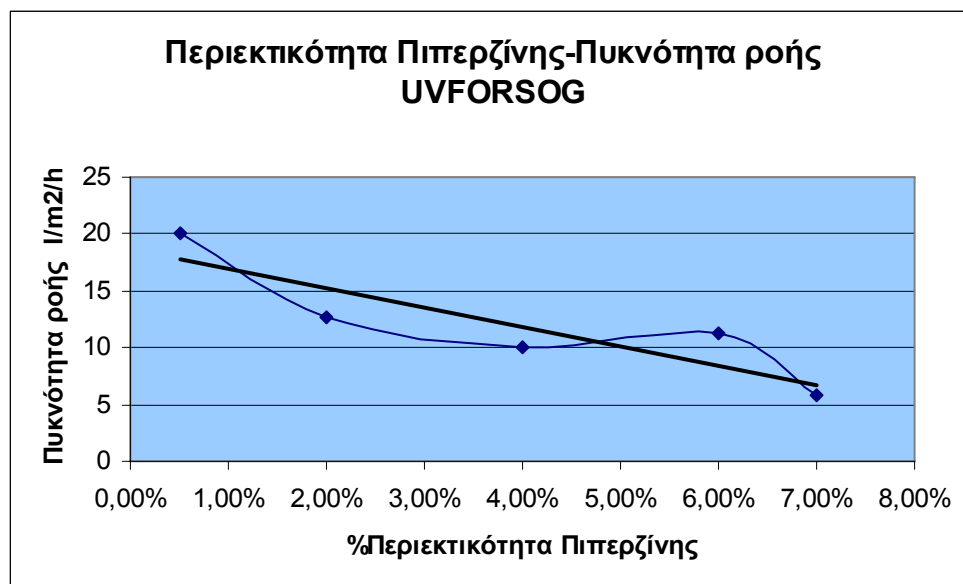
Πίνακας 3.6.

UVFORSØG

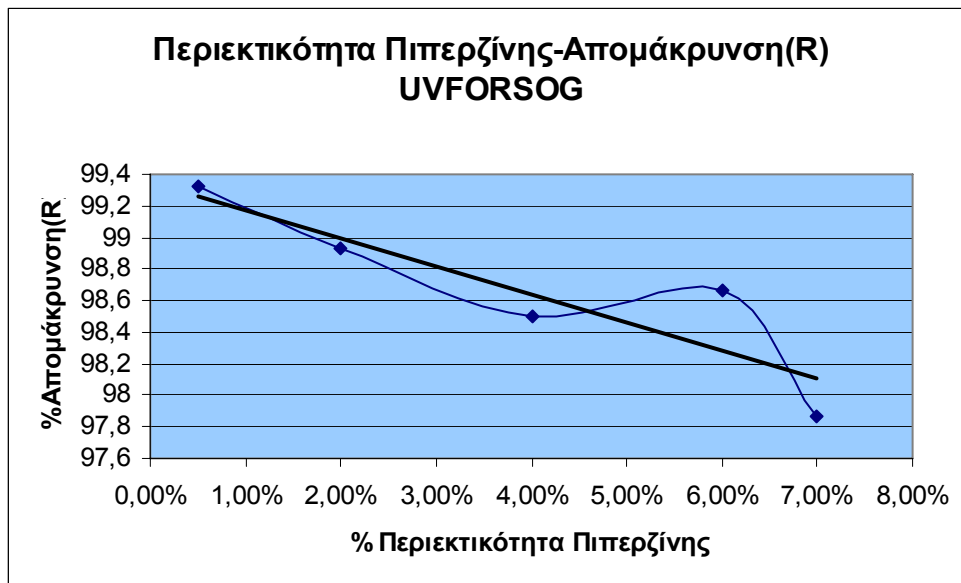
%Περιεκτικότητα	Πυκνότητα ροής (l/m ² /h)	%Απομάκρυνση
0,50%	20,01	99,32
2,00%	12,72	98,93
4,00%	9,99	98,51
6,00%	11,20	98,66
7,00%	5,80	97,87

Από τα δεδομένα του πίνακα 6 προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα Περιεκτικότητας Πιπερζίνης – Πυκνότητας ροής και Περιεκτικότητας Πιπερζίνης –Απομάκρυνσης, για την UVFORSØG μεμβράνη.

Διάγραμμα 3.7



Διάγραμμα 3.8.



Στο πρώτο διάγραμμα (Διάγραμμα 3.7) παρατηρούμε μια αναμενόμενη μείωση της πυκνότητας ροής με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πιπερζίνη καθώς το πάχος του λεπτού φιλμ αυξάνεται και καλύπτεται μεγαλύτερο μέρος των πόρων αφήνοντας λιγότερους πόρους ελεύθερους για να εισχωρήσει το υγρό. Βλέπουμε μια αρκετά μεγάλη πυκνότητα ροής σε περιεκτικότητα 0,5% πιπερζίνης, της τάξης 20 l/h/m^2 μεμβράνης και σε συνδυασμό με την πολύ καλή απομάκρυνση, όπως φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 3.8) μας δίνει μια πολύ καλή μεμβράνη. Αντιθέτως σε περιεκτικότητα 7% η πυκνότητα ροής πέφτει σε πολύ χαμηλές τιμές, στο $\frac{1}{4}$ πλησιάζοντας τα 5 l/h/m^2 μεμβράνης.

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 3.8) όπως αναφέραμε στο σημείο 0,5% πιπερζίνης έχουμε μια πολύ μεγάλη απομάκρυνση της τάξης του 99%, δηλαδή μικρούς πόρους με μεγάλη πυκνότητα ροής. Κοιτάζοντας τώρα συνολικά το διάγραμμα περιεκτικότητας πιπερζίνης συναρτήσει της απομάκρυνσης, βλέπουμε με μια μικρή παρέκκλιση στο 6%, μια γενική μείωση της απομάκρυνσης με την αύξηση της πιπερζίνης, κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Η εξήγηση που μπορούμε να υποθέσουμε για το φαινόμενο αυτό είναι η πιθανή έλλειψη αρκετών μορίων TMC ώστε να αντιδράσουν με την αυξανόμενη ποσότητα πιπερζίνης με αποτέλεσμα τη συγκέντρωσης τους σημειακά στα μόρια του TMC και τη δημιουργία μεγαλύτερων αλλά και λιγότερων ελεύθερων πόρων, άρα μικρές παροχές και σχετικά μικρή Απομάκρυνση MgSO_4 .

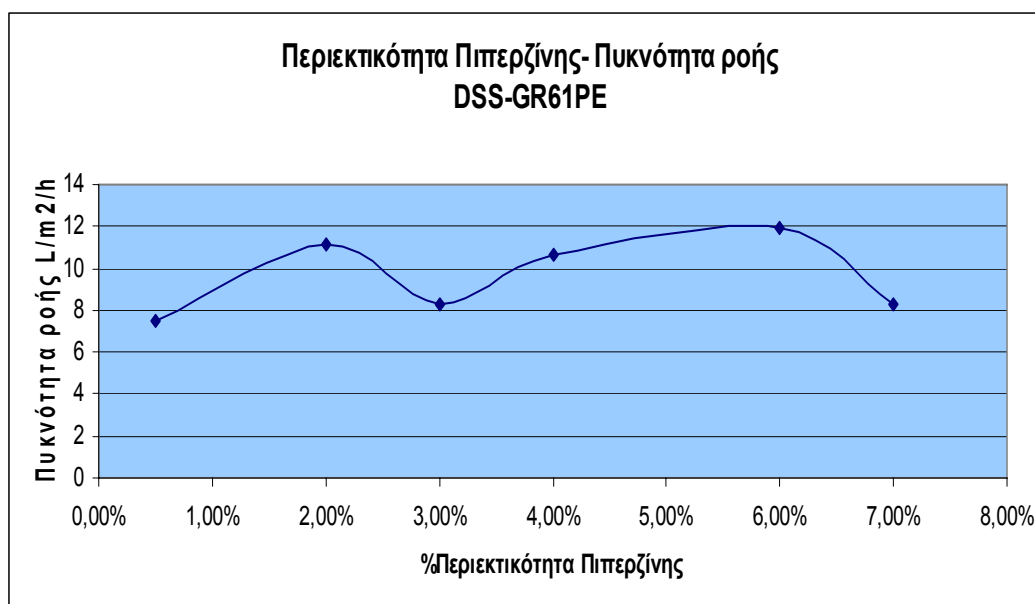
Με την απομάκρυνση βέβαια να μην πέφτει κάτω από το 97,5%, δεν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι πρόκειται για μεμβράνες με πολύ ανοιχτούς πόρους. Όπως διαπιστώνουμε από το γεγονός αυτό, για να μπορέσουμε να κατασκευάσουμε μεμβράνες με ανοιχτότερους πόρους, θα πρέπει να αλλάξουμε την βασική μεμβράνη που χρησιμοποιούμε με μια πιο ανοιχτή μεμβράνη.

Έτσι ναι μεν μπορούμε να διαφοροποιήσουμε το μέγεθος των πόρων αλλάζοντας απλά την συγκέντρωση της πιπερζίνης, αλλά πάντα σε κάποια αρκετά στενά όρια που μας περιορίζει η βασική μεμβράνη που χρησιμοποιούμε. Αυτό περιπλέκει την εύρεση της κατάλληλης μεμβράνης που θέλουμε, καθώς θα πρέπει να διαφοροποιούμε και την βασική μεμβράνη και όχι μόνο τις διαδικασίες κατασκευής του λεπτού φιλμ.

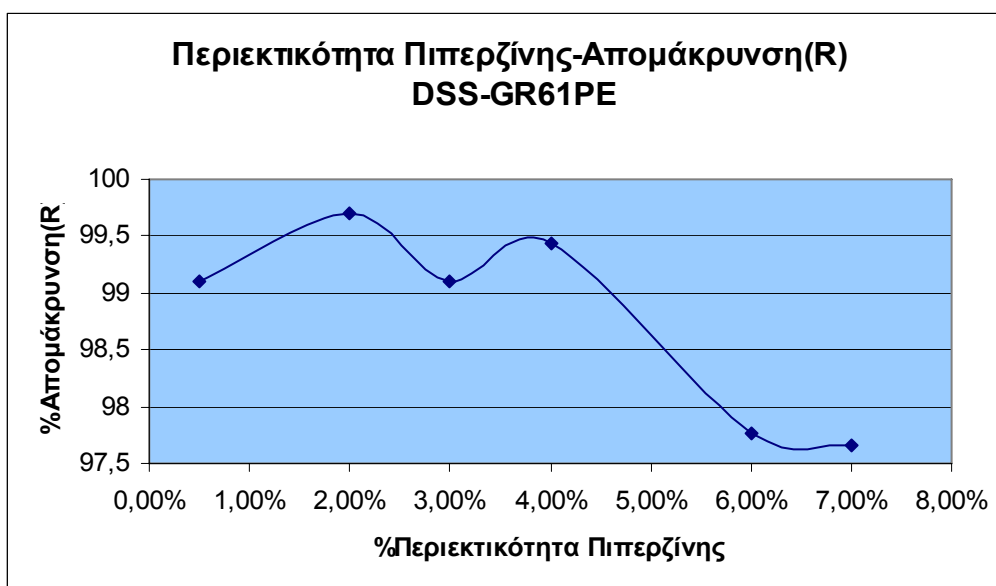
Όπως θα δούμε και στα διαγράμματα που ακολουθούν στην επόμενη σελίδα από τα δεδομένα του πίνακα 5 για τη βασική μεμβράνη DSS- GR61PE η διαφοροποίηση είναι εμφανής.

Αυτός ο δεύτερος τύπος μεμβράνης πριν την επίστρωση του λεπτού φιλμ γνωρίζουμε ότι έχει μικρότερους πόρους και αναμένουμε μικρότερες max παροχές και μεγαλύτερες απομάκρυνσης.

Διάγραμμα 3.9.



Διάγραμμα 3.10.



Στο διάγραμμα μεταβολής της πυκνότητας ροής περιεκτικότητας βλέπουμε μια πολύ μικρή διαφοροποίηση της, με την αύξηση της πιπερζίνης που κυμαίνεται από τα 7 έως τα 12 l/h/m². Αυτή η μικρή διαφοροποίηση πιστεύουμε ότι οφείλετε στην δομή της βασικής μεμβράνης που λόγω των μικρών πόρων της, οι μεγάλες και οι μικρές συγκεντρώσεις πιπερζίνης δημιουργούν τον ίδιο περίπου αποκλεισμό των πόρων που ίσως μετά το 7% να τείνει σε ακόμα χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ροής, στο όριο πάντα που περιορίζει η σταθερή συγκέντρωση του TMC.

Στο διάγραμμα μεταβολής της απομάκρυνσης (Διάγραμμα 3.9) παρατηρούμε μέχρι το 4% πιπερζίνης, την απομάκρυνση να είναι σε πολύ ψηλά επίπεδα, άνω του 99% με μεγαλύτερη απομάκρυνση αυτή στο 2% (99,6%). Τα αποτελέσματα αυτά μας δείχνουν μεμβράνες με πολύ μικρούς πόρους, μικρές ροές και μεγάλες απομάκρυνσης. Μετά το 4% παρατηρούμε μια κατακόρυφη πτώση της απομάκρυνσης στα 97.5%, κάτι που φαίνεται αρκετά περίεργο. Μια εξήγηση που θα μπορούσαμε να δώσουμε είναι η μη ύπαρξη σε αυτά τα επίπεδα αρκετού TMC για να αντιδράσει η πιπερζίνη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μένουν σημεία μετά την βύθιση στο τελικό διάλυμα που δεν καλύπτονται με TMC και έτσι η πιπερζίνη σε αυτά τα σημεία αποκολλάται, παρασύροντας ίσως και κάποια μικρά μέρη λεπτού φιλμ, αφήνοντας κενούς πόρους.

Και εδώ βέβαια δεν παρατηρούμε πολύ χαμηλές τιμές απομάκρυνσης ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις κάτι που μας δείχνει ότι στη περίπτωση που θέλουμε πιο ανοιχτές μεμβράνες για την απομάκρυνση μεγαλύτερων μορίων θα πρέπει να διαφοροποιήσουμε την βασική μεμβράνη.

Συνολικά, παρατηρώντας τις μεταβολές πυκνότητας ροής και απομάκρυνσης συναρτήσει της μεταβολής της συγκέντρωσης της πιπερζίνης, βλέπουμε ότι μπορούμε να διαφοροποιήσουμε τις μεμβράνες μας σε μεγάλο βαθμό, βρίσκοντας την κατάλληλη μεμβράνη που χρειαζόμαστε κάθε φορά. Μπορούμε να τετραπλασιάσουμε την παροχή αλλάζοντας απλά την συγκέντρωση της πιπερζίνης. Η παροχή βέβαια έρχεται σε άμεση εξάρτηση και με την απομάκρυνση, όπου και για να επιτύχουμε τη βέλτιστη λύση θα πρέπει να συνδυάσουμε αυτές τις δύο παραμέτρους. Αυτό που πάντα είναι επιθυμητό, είναι η επίτευξη της μεγαλύτερης δυνατής πυκνότητας ροής στο κάθε φορά μεταβαλλόμενο επιθυμητό βαθμό απομάκρυνσης. Κάτι τέτοιο βέβαια μπορεί να δώσει πάντα ένα max που πέρα από αυτό δεν μπορούμε να επιτύχουμε μεγαλύτερες τιμές και εξαρτάτε από το μέγεθος και τον αριθμό των ανοιχτών πόρων.

3.3.3 Μεταβολή της συγκέντρωσης του TMC

Μετά την μεταβολή της συγκέντρωσης της πιπερζίνης, έγινε δοκιμή να μεταβάλουμε τη συγκέντρωση του TMC ώστε να δούμε την μεταβολή των αποτελεσμάτων στις τελικές μεμβράνες.

Κατασκευάστηκαν τρία διαφορετικά διαλύματα κρατώντας σταθερό το χρόνο (30 sec) και την συγκέντρωση πιπερζίνης (4%), στα Α διαλύματα.

Οι υπόλοιπες διαδικασίες έγιναν όμοια με τα προηγούμενα πειράματα και προσέχθηκε πολύ να μη γίνουν περαιτέρω μεταβολές για να έχουμε αξιόπιστα και συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Τα αποτελέσματα, μετά τον έλεγχο των κατασκευασμένων μεμβρανών, με τη διάταξη M20 φαίνονται στους παρακάτω πίνακες ξεχωριστά για τους δυο τύπους των βασικών μεμβρανών.

Πίνακας 3.7.

DSS- GR61PE

Συγκέντρωση TMC	Παροχή l/h/m²	Απομάκρυνση %
0,10%	10,29	98,89
0,20%	10,69	99,43
0,30%	8,41	98,30

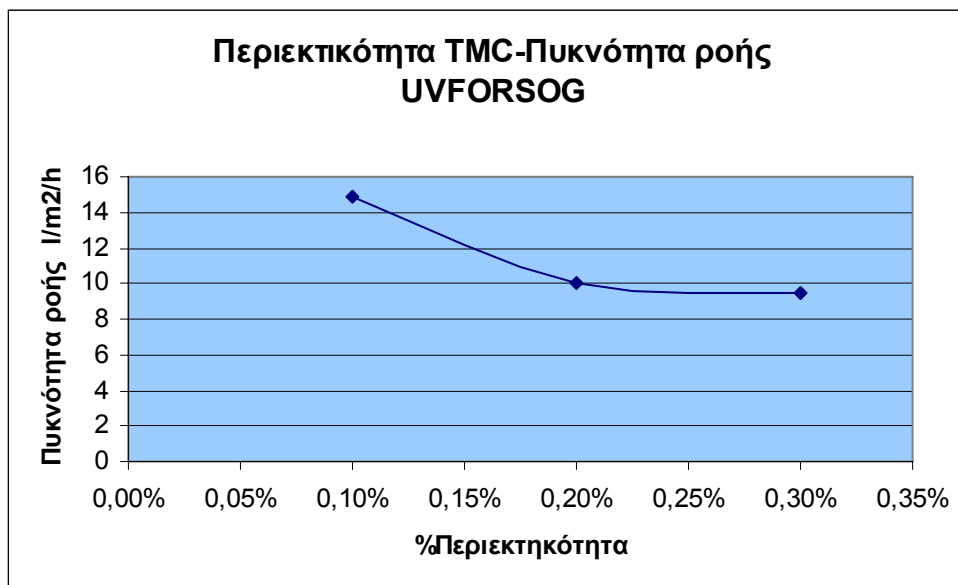
Πίνακας 3.8.

UVFORSØG

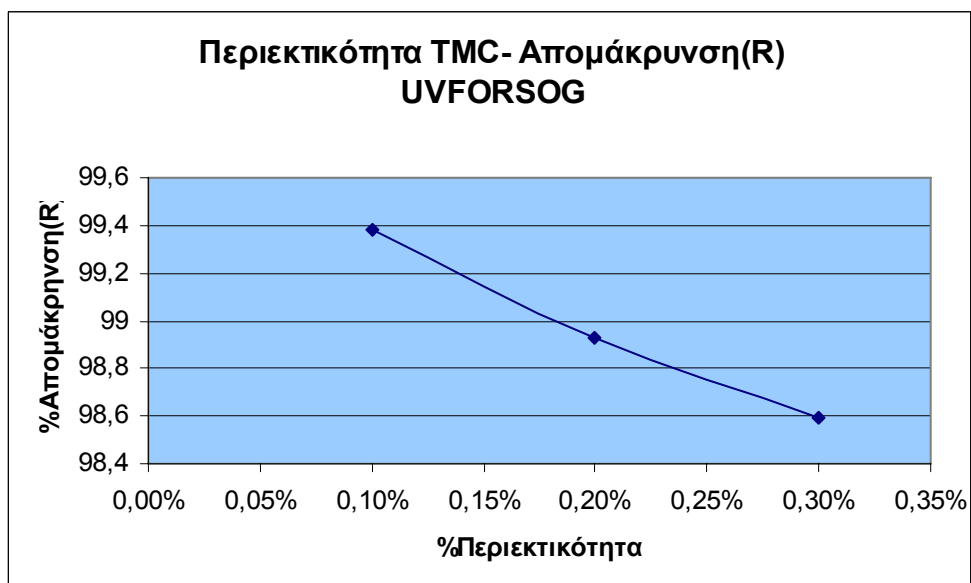
Συγκέντρωση TMC	Παροχή l/h/m²	Απομάκρυνση %
0,10%	14,85	99,38
0,20%	9,99	98,93
0,30%	9,48	98,59

Με τα δεδομένα του πίνακα 3.8 κατασκευάζουμε τα παρακάτω δύο διαγράμματα της περιεκτικότητας TMC ως προς την πυκνότητα ροής και την απομάκρυνση αντίστοιχα.

Διάγραμμα 3.11.



Διάγραμμα 3.12.

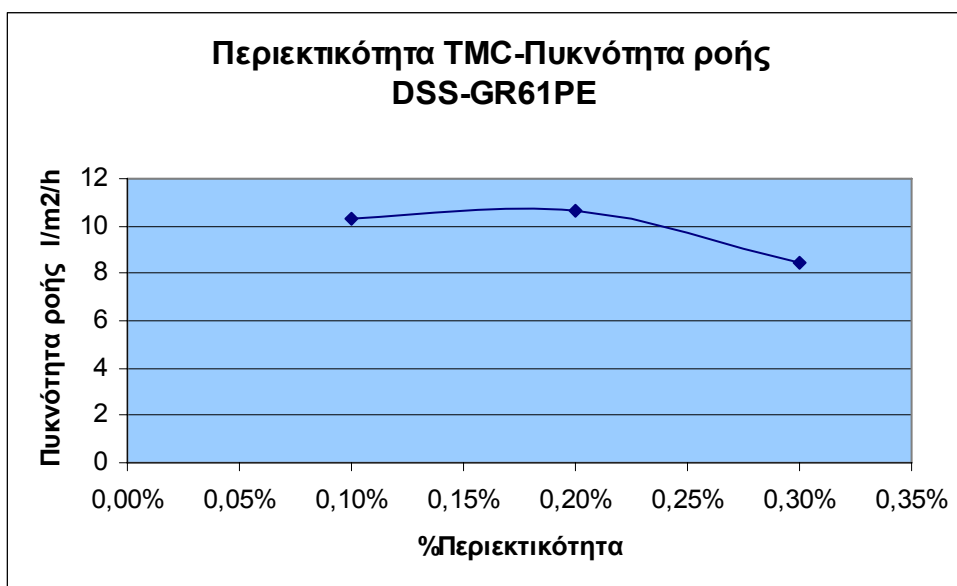


Στο διάγραμμα πυκνότητας ροής συναρτήσει της περιεκτικότητας του διαλύματος σε TMC (Διάγραμμα 3.11) βλέπουμε μια πτώση της πυκνότητας ροής σε συγκεντρώσεις από 0,1% έως 0,2% και μετά το 2% σχεδόν σταθεροποίηση της. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην αύξηση του λεπτού φιλμ και κατά συνέπεια στη μείωση της πυκνότητας ροής μέχρι την ισορροπία πιπερζίνης και TMC, που μετά από αυτή δεν έχουμε ιδιαίτερες μεταβολές στην δημιουργία λεπτού φιλμ.

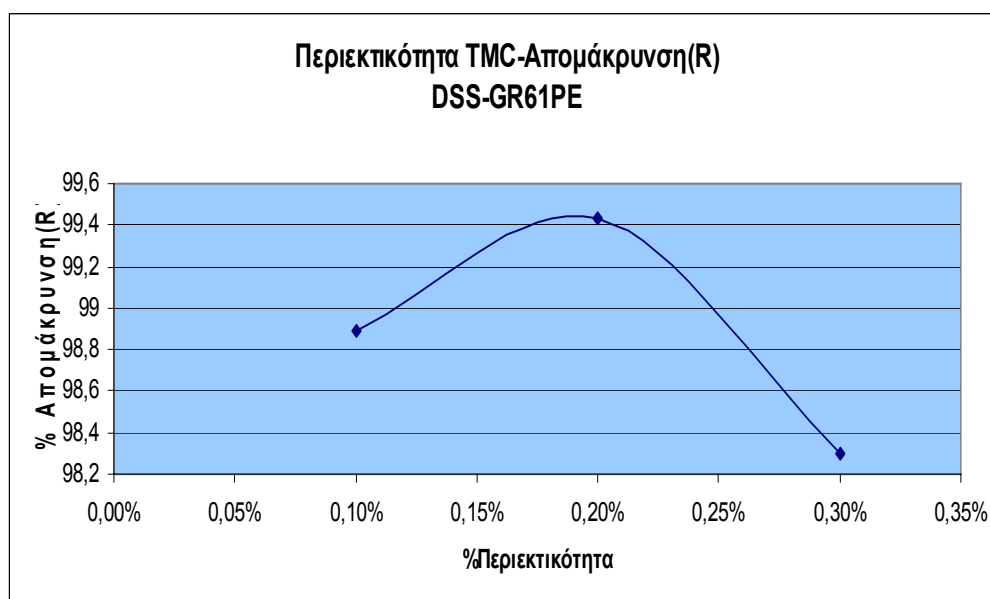
Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 3.12) της απομάκρυνσης παρατηρούμε μια συμπεριφορά στη μεταβολή της απομάκρυνσης που είναι τελείως αντίθετη με την αναμενόμενη. Έχουμε μια σχεδόν γραμμική μείωση της απομάκρυνσης με την αύξηση της περιεκτικότητας, που μας δείχνει ότι η αύξηση αυτή δεν αντανάκλα αύξηση συνολικά του λεπτού φιλμ, αλλά μάλλον μια σημειακή, θα μπορούσαμε να πούμε, αύξηση που κλείνει κάποιους πόρους μειώνοντας την πυκνότητα ροής, αλλά ταυτόχρονα αφήνει ακάλυπτους κάποιους άλλους πόρους ώστε να διαπεράσουν περισσότερα μόρια $MgSO_4$. Βέβαια η πτώση της απομάκρυνσης δεν πέφτει κάτω από το 98,5% ώστε να έχουμε μεμβράνες νανοδιήθησης με πολύ ανοιχτούς πόρους.

Στη δοκιμή του άλλου τύπου βασικής μεμβράνης (DSS-GR61PE) , από τον πίνακα 3.7 προκύπτουν τα δυο επόμενα διαγράμματα.

Διάγραμμα 3.13.



Διάγραμμα 3.14.



Η επίδραση της αλλαγής σε περιεκτικότητα TMC του δεύτερου διαλύματος μας δίνει τελείως διαφορετικά αποτελέσματα σε αυτό τον τύπο μεμβράνης.

Στο Διάγραμμα 3.13 μεταβολής της πυκνότητας ροής, βλέπουμε μια αντίστροφη καμπύλη σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα πυκνότητας ροής. Η πυκνότητα ροής γενικά μεταβάλλεται σε πολύ μικρά σχετικά όρια όπως συνέβαινε και όταν μεταβάλαμε την περιεκτικότητα της πιπερζίνης, που οφείλεται στους μικρούς πόρους της βασικής αυτής UF μεμβράνης και κυμαίνεται από 11 έως 9 περίπου ($l/h/m^2$) λίτρα ανά ώρα ανά τετραγωνικό μέτρο μεμβράνης. Έτσι δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στη παροχή μεταβάλλοντας μόνο την συγκέντρωση του TMC. Αντιθέτως όσον αφορά την απομάκρυνση έχουμε αρκετά μεγάλη διαφοροποίηση (Διάγραμμα 3.14), ένα μέγιστο στη μεσαία τιμή και στα δυο άκρα η απομάκρυνση πέφτει κάτω από το 99% και ιδιαίτερα σε τιμές μεγαλύτερες από 0,2% φτάνει κοντά στο 98%.

3.4. Γενικά Συμπεράσματα Σχόλια

Όσον αφορά τις βασικές UF μεμβράνες αν και δεν έγινε στη συγκεκριμένη εργασία πολύ εμπειριστατωμένη δουλειά, μπορούμε να βγάλουμε κάποια συμπεράσματα πιο εύκολα καθώς χρησιμοποιήθηκε μόνο ένας τύπος πολυμερούς και η μόνη διαφοροποίηση που μπορούσε να γίνει είναι πάνω στη συγκέντρωση του. Έτσι σίγουρα θα ήταν αρκετά εύκολο, παρατηρώντας και τα αποτελέσματα μας να κατασκευαστούν διάφοροι τύποι βασικών μεμβρανών, ως βάση για την επικάλυψη με λεπτό φιλμ. Κάτι τέτοιο θα μας έδινε περισσότερες δυνατότητες και μεγαλύτερο εύρος επιλογών στην κατασκευή των NF μεμβρανών.

Για την περίπτωση των μεμβρανών νανοδιήθησης, τώρα τα πράγματα όπως είδαμε δυσκολεύουν λίγο και υπάρχουν αρκετές μεταβλητές, που διαφοροποιούν τα τελικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών.

Για να έχουμε μια πιο γενική εικόνα των αποτελεσμάτων έγιναν και κάποια ακόμα πειράματα, πάνω στην αλλαγή περισσότερων μεταβλητών ταυτόχρονα .

Δημιουργήσαμε τρία διαλύματα αυξάνοντας ταυτόχρονα τις συγκεντρώσεις TMC και πιπερζίνης, έχοντας σαν στόχο να πάρουμε μια ιδέα της αλληλεξάρτησης των δύο μεταβλητών και της ανάγκης ισορροπίας τους στη μεταβολή των τελικών αποτελεσμάτων. Ο χρόνος βύθισης κρατήθηκε σταθερός, και τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στο πίνακα 9 και για τους δυο τύπους βασικής μεμβράνης. Για τη πυκνότητα ροής βλέποντας τα δύο διαγράμματα που ακολουθούν (διαγράμματα 3.15, 3.16) μπορούμε να πούμε, σαν γενική παρατήρηση, ότι υπάρχει μια μείωση της με την αύξηση των συγκεντρώσεων των δυο χημικών στα διαλύματα. Δεν έχουμε όμως κάποια γραμμική συσχέτιση στην μείωση αυτή και η μορφή της εξαρτάται από τον τύπο της βασικής μεμβράνης που χρησιμοποιείται. Μια άλλη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι ότι με ανοιχτότερες βασικές μεμβράνες έχουμε και μεγαλύτερα εύροι τιμών παροχής.

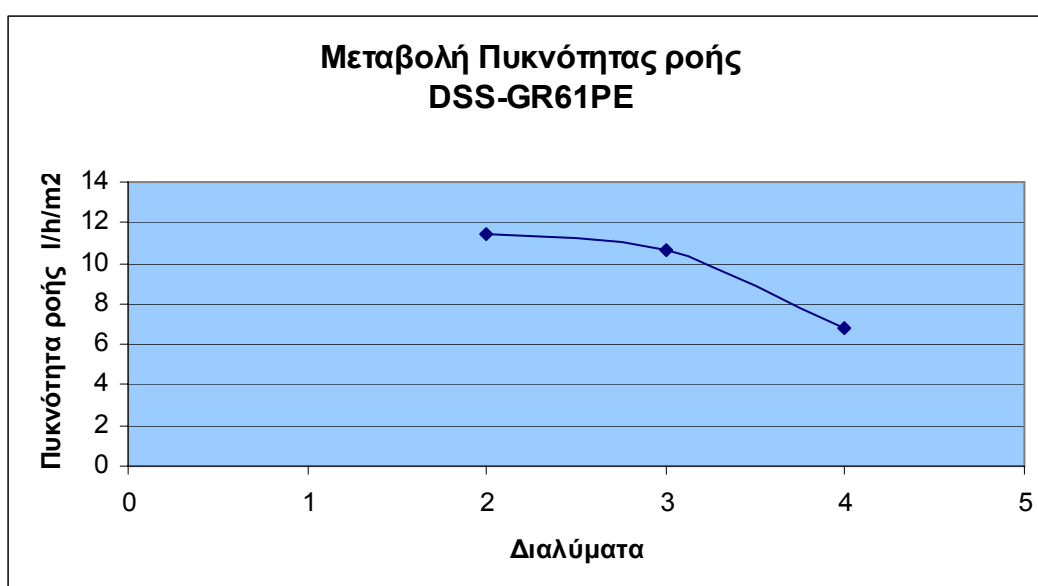
Βλέποντας τώρα τα δυο επόμενα διαγράμματα απομάκρυνσης, παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση εξαρτάται όχι τόσο από την αύξηση ή τη μείωση της συγκέντρωσης των δύο χημικών αλλά από την εύρεση των συγκεντρώσεων εκείνων που τα δυο διαλύματα ισορροπούν και μας δίνουν τον καλύτερο κάθε φορά συνδυασμό.

Θα ήταν υπερβολικό να πούμε ότι μετά το πέρας των πειραμάτων, την επεξεργασία και την παρατήρηση που έγινε στα αποτελέσματα, μπορούμε να βγάλουμε κάποια τελικά, σίγουρα συμπεράσματα, είδαμε όμως μια γενική εικόνα πάνω στον τρόπο κατασκευής των μεμβρανών και τους τρόπους διαφοροποίησής τους, καθώς και μια ιδέα της δουλειάς που θα μπορούσε να γίνει για την εύρεση μιας συγκεκριμένης μεμβράνης.

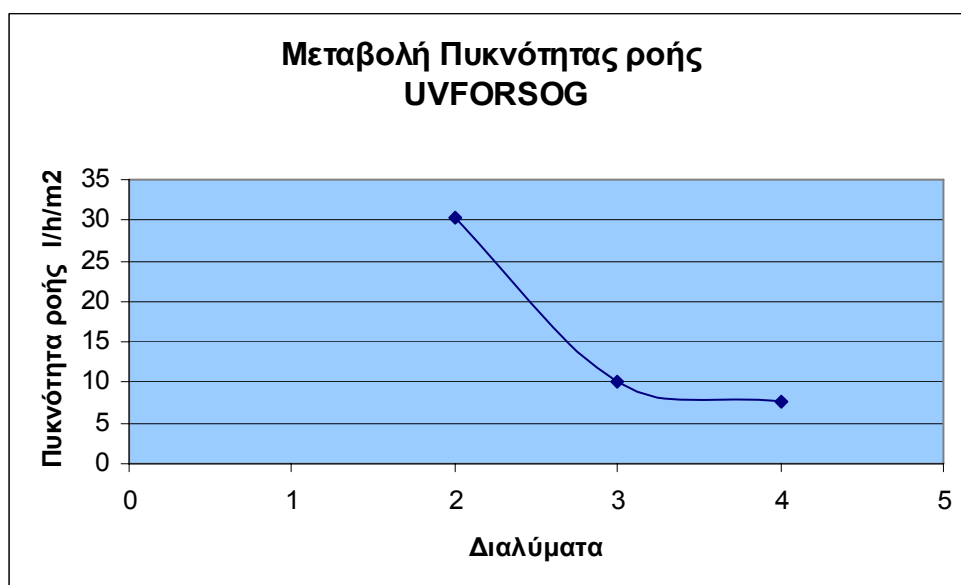
Πίνακας 9

Διαλύματα	Συγκεντρώσεις	DSS-GR61PE		UVFORSOG	
		Πυκνότητα ροής I/h/m2	%Απομάκρυνση	Πυκνότητα ροής I/h/m2	%Απομάκρυνση
2	0,5% πιπερζίνη, 0,1%TMC	11,43	98,79	30,23	97,79
3	4% πιπερζίνη, 0,2%TMC	10,69	99,43	9,99	98,93
4	6% πιπερζίνη, 0,3%TMC	6,83	98,69	7,65	98,43

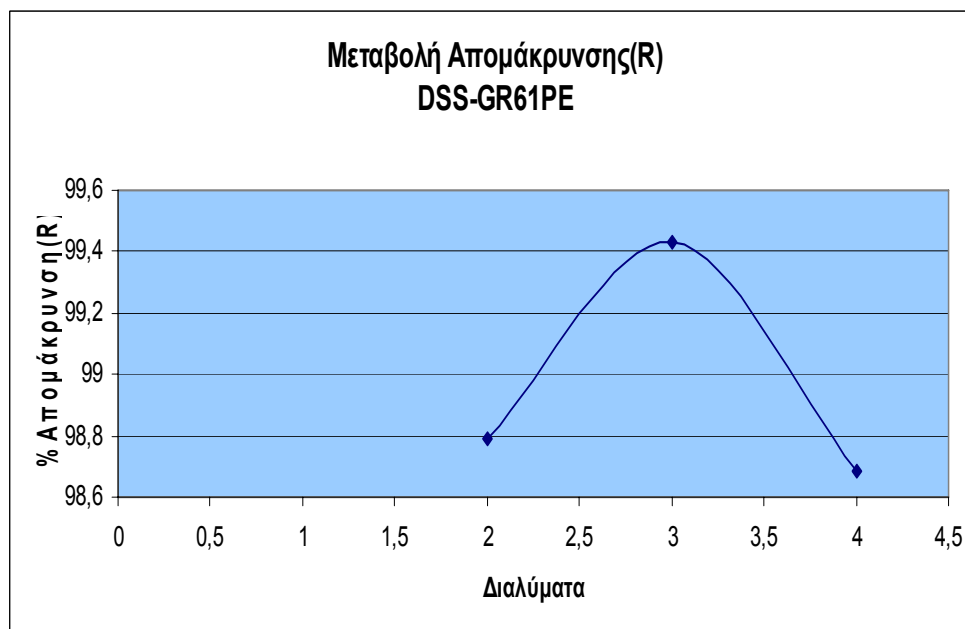
Διάγραμμα 3.15.



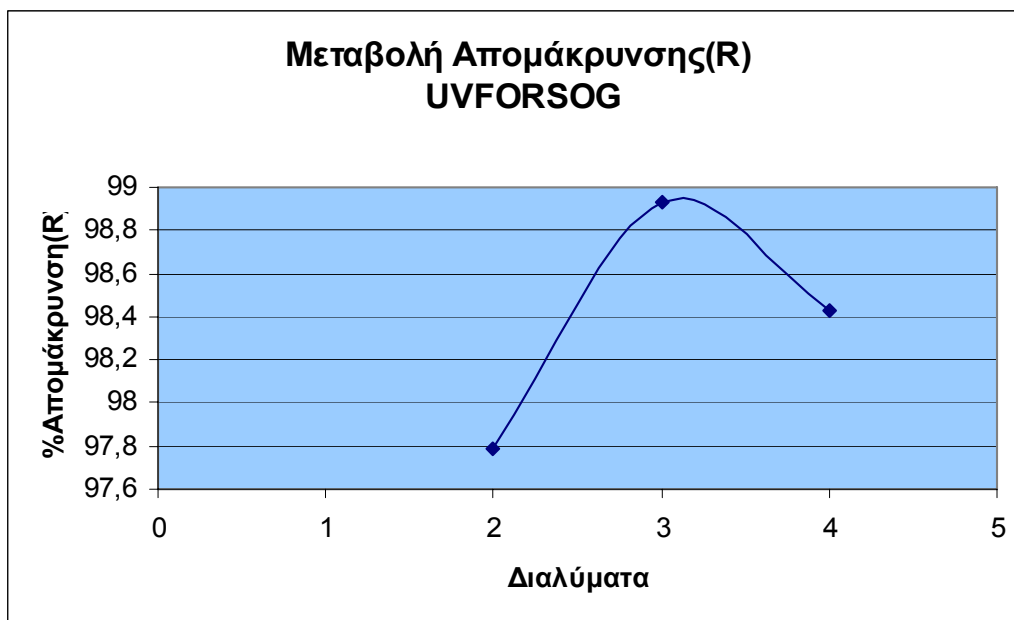
Διάγραμμα 3.16.



Διάγραμμα 3.17.



Διάγραμμα 3.18.

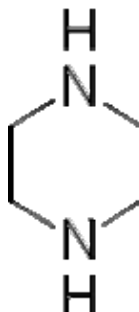


4. Βιβλιογραφία

1. ***“Membrane filtration and related molecular separation technologies”***- Jens Anders Jensen and Preben Konigsfeldt, APV systems (2000).
2. ***“Hyperfiltration and ultrafiltration in plate-and-frame systems”***- Rud F. Madsen, Elsevier (1977).
3. ***“Basic principles of membrane technology”***- M.Mulder, Kluwer Academic Press (1996).
4. ***“Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions”***-J.A.Whu and B.C. Baltzis, Journal of Membrane Science (2000).
5. ***“Fouling reduction using centrifugal membrane separation”*** T.M. Fyles and D.S Lycon, Journal of Membrane Science (2000).
6. ***“Dynamic formation of a self-rejecting membrane by nanofiltration of a high-formula-weight dye”***, Xianting Xu., Leo Gaddis and H. Garth Spencer, Desalination (2000).
7. ***“Removal of pesticide residues in Water using the nanofiltration process”***- R. Boussahel, S. Bouland, K.M. Moussaoui and A. Montiel, Desalination (2000)
8. ***“Βιομηχανία τροφίμων και περιβάλλον”***- Β. Χρ. Γκέκας και Κ. Μπάλα, Τζιόλα (2005).
9. ***“Φυσικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων”***- Ε. Διαμαντόπουλος, Πανεπιστημιακές σημειώσεις (2006).
10. ***“Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για μηχανικούς περιβάλλοντος”***- Β. Χρ. Γκέκας και Σπ. Πρωιμάκη, Τζιόλα (2000).

5. Παράρτημα

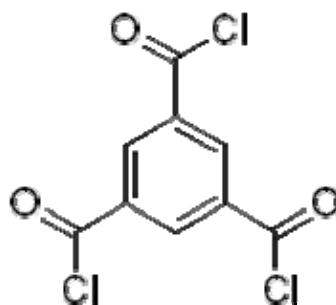
5.1	Piperazine purum, anhydrous, ≥98.0% (T)
------------	---------------------------------------------------



Synonym : 1,4-Diazacyclohexane, Diethylenediamine
Molecular Formula: C ₄ H ₁₀ N ₂
Molecular Weight: 86.14
CAS Number: 110-85-0
Beilstein Registry Number: 102555
EG/EC Number: 2038083
MDL number: MFCD00005953
Properties
vapor pressure: 0.8 mm Hg (20 °C)
grade: purum
assay: ≥98.0% (T)
expl. Lim.: 14 %
total impurities : ≤2% water
bp: 145-146 °C(lit.)
mp: 109-112 °C(lit.), 110-113 °C
References
Merck: <i>Merck</i> 13 ,7545
Beilstein: <i>Beil.</i> 23 ,V,1,30
Fieser: <i>Fieser</i> 4 ,392
reference
<i>Aldrich MSDS</i> 1 , 1499:C / <i>Corp MSDS</i> 1 (2), 2843:D / <i>FT-IR</i> 2 (1), 578:A / <i>FT-IR</i> 1 (1), 371:A / <i>FT-NMR</i> 1 (1), 581:B / <i>IR-Spectra</i> (3), 219:G / <i>IR-Spectra</i> (2), 197:D / <i>NMR-Reference</i> 2 (1), 326:A / <i>RegBook</i> 1 (1), 391:I / <i>Sax</i> 6 , 2234 / <i>Sigma FT-IR</i> 1 (2), 853:A / <i>Structure Index</i> 1 , 56:B:3 / <i>Vapor Phase</i> 3 , 463:B

Safety	
Hazard Codes: C	
Risk Statements: 34-42/43-52/53	
Safety Statements: 22-26-36/37/39-45-61	
RIDADR: UN 2579 8/PG 3	
WGK Germany: 1	
RTECS: TK7800000	
F : 3-8-23	

5.2	1,3,5-Benzenetricarbonyl trichloride (TMC)
	98%

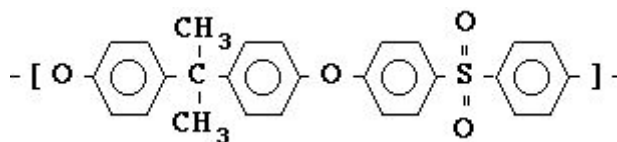


Synonym: Benzene-1,3,5-tricarbonyl chloride, Trimesic acid trichloride, Trimesoyl chloride	
Molecular Formula: $C_6H_3(COCl)_3$	
Molecular Weight: 265.48	
CAS Number: 4422-95-1	
Beilstein Registry Number: 2940936	
EG/EC Number: 2245948	
MDL number: MFCD00000679	
Descriptions	
Application: Starting material for two tritopic amides derived from 3- and 4-methylaminopyridine which self-assembled into nanoballs on treatment with palladium(II) nitrate in DMSO. ¹	
Packaging: 10, 25, 100, 500, 12×500 g in poly btl, 2.5 kg in poly btl	
Properties	

Assay: 98%
bp: 180 °C/16 mm Hg(lit.)
mp: 32-38 °C(lit.)
Fp: >230 °F
density: 1.487 g/mL at 25 °C(lit.)
References
Cited Reference: 1. <i>J. Org. Chem.</i> 71 , 8412, (2006)
Beilstein: <i>Beil.</i> 9 ,IV,3748
reference: <i>Aldrich MSDS</i> 1 , 156:B / <i>Corp MSDS</i> 1 (1), 354:B / <i>FT-IR</i> 2 (2), 2956:B / <i>FT-IR</i> 1 (2), 352:C / <i>IR-Spectra</i> (3), 1062:H / <i>NMR-Reference</i> 2 (2), 330:D / <i>RegBook</i> 1 (2), 1981:J / <i>Sigma FT-IR</i> 1 (2), 952:D / <i>Structure Index</i> 1 , 318:B:3
Safety
Hazard Codes: C
Risk Statements: 14-22-34
Safety Statements: 26-36/37/39-45
RIDADR: UN 3261 8/PG 2
WGK Germany: 3
F: 10-19

5.3

Polysulfone, PSU



Molecular Formula: $C_{27}H_{22}O_4S$

Glass transition temperature: 185°C.

Molecular weight of repeat unit: 442.52 g/mol.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	1.24 - 1.25 g/cc	0.0448 - 0.0452 lb/in ³	Average = 1.24 g/cc; Grade Count = 14
Water Absorption	0.2 - 0.8 %	0.2 - 0.8 %	Average = 0.41%; Grade Count = 11
Moisture Absorption at Equilibrium	0.2 - 0.6 %	0.2 - 0.6 %	Average = 0.32%; Grade Count = 5
Linear Mold Shrinkage	0.0046 - 0.007 cm/cm	0.0046 - 0.007 in/in	Average = 0.0059 cm/cm; Grade Count = 6
Linear Mold Shrinkage, Transverse	0.0057 - 0.0059 cm/cm	0.0057 - 0.0059 in/in	Average = 0.0058 cm/cm; Grade Count = 3
Melt Flow	60 - 225 g/10 min	60 - 225 g/10 min	Average = 130 g/10 min; Grade Count = 3
Mechanical Properties			

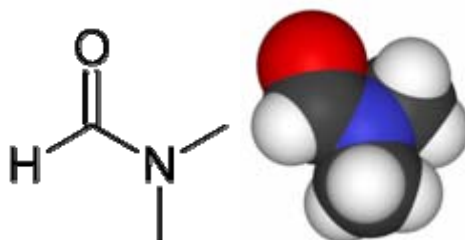
Hardness, Rockwell M	69 - 91	69 - 91	Average = 80.7; Grade Count = 3
Hardness, Rockwell R	120 - 128	120 - 128	Average = 120; Grade Count = 3
Hardness, Shore D	80	80	Grade Count = 1
Tensile Strength, Ultimate	70 - 76 MPa	10200 - 11000 psi	Average = 72 MPa; Grade Count = 4
Tensile Strength, Yield	69 - 80 MPa	10000 - 11600 psi	Average = 74.9 MPa; Grade Count = 8
Elongation at Break	10 - 75 %	10 - 75 %	Average = 56.8%; Grade Count = 11
Elongation at Yield	5.7 - 6 %	5.7 - 6 %	Average = 5.9%; Grade Count = 6
Tensile Modulus	2.48 - 2.7 GPa	360 - 392 ksi	Average = 2.5 GPa; Grade Count = 11
Flexural Modulus	2.69 - 3 GPa	390 - 435 ksi	Average = 2.8 GPa; Grade Count = 7
Flexural Yield Strength	100 - 110 MPa	14500 - 16000 psi	Average = 100 MPa; Grade Count = 7
Compressive Yield Strength	20 - 97 MPa	2900 - 14100 psi	Average = 78.8 MPa; Grade Count=5
Compressive Modulus	2.6 GPa	377 ksi	Grade Count=1
Shear Strength	62 MPa	8990 psi	Grade Count = 1
Izod Impact, Notched	0.6 - 1 J/cm	1.12 - 1.87 ft-lb/in	Average = 0.73 J/cm; Grade Count = 7
Izod Impact, Unnotched	18.7 - 24 J/cm	35 - 45 ft-lb/in	Average = 21.4 J/cm; Grade Count = 2

Charpy Impact Unnotched	NB	NB	Grade Count = 1
Charpy Impact, Notched	0.4 J/cm ²	1.9 ft-lb/in ²	Grade Count = 1
Tensile Impact Strength	340 - 420 kJ/m ²	162 - 200 ft-lb/in ²	Average = 390 kJ/m ² ; Grade Count = 3
Tensile Creep Modulus, 1 hour	2400 - 2500 MPa	348000 - 363000 psi	Average = 2500 MPa; Grade Count = 3
Tensile Creep Modulus, 1000 hours	2300 - 2500 MPa	334000 - 363000 psi	Average = 2400 MPa; Grade Count = 3
K Factor (Wear Factor)	1000	1000	Grade Count = 1
Limiting Pressure Velocity	0.04 MPa-m/sec	1140 psi-ft/min	Grade Count = 1
Electrical Properties			
Electrical Resistivity	1e+015 - 1e+017 ohm-cm	1e+015 - 1e+017 ohm-cm	Average = 3E+16 ohm-cm; Grade Count = 11
Surface Resistance	1e+014 - 1e+017 ohm	1e+014 - 1e+017 ohm	Average = 3E+16 ohm; Grade Count = 4
Dielectric Constant	3 - 3.2	3 - 3.2	Average = 3.1; Grade Count = 11
Dielectric Constant, Low Frequency	3 - 3.2	3 - 3.2	Average = 3.1; Grade Count = 8
Dielectric Strength	15 - 100 kV/mm	381 - 2540 kV/in	Average = 42.9 kV/mm; Grade Count = 10
Dissipation Factor	0.0008 - 0.0064	0.0008 - 0.0064	Average = 0.003; Grade Count = 11
Dissipation Factor, Low Frequency	0.0008 - 0.0015	0.0008 - 0.0015	Average = 0.000975; Grade Count = 8

Arc Resistance	122 sec	122 sec	Grade Count=2
Comparative Tracking Index	125 - 150 V	125 - 150 V	Average = 130 V; Grade nt=4
Thermal Properties			
CTE, linear 20°C	55 - 100 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$	30.6 - 55.6 $\mu\text{in}/\text{in}\cdot^\circ\text{F}$	Average = 60.1 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$; Grade Count=11
CTE, linear 20°C Transverse to Flow	56 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$	31.1 $\mu\text{in}/\text{in}\cdot^\circ\text{F}$	Grade Count=3
CTE, linear 100°C	60 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$	33.3 $\mu\text{in}/\text{in}\cdot^\circ\text{F}$	Grade Count=1
Specific Heat Capacity	1.2 J/g·°C	0.287 BTU/lb·°F	Grade Count = 1
Thermal Conductivity	0.12 - 0.26 W/m·K	0.833 - 1.8 BTU-in/hr·ft²·°F	Average = 0.22 W/m·K; Grade Count = 4
Maximum Service Temperature, Air	149 - 180 °C	300 - 356 °F	Average = 170°C; Grade Count = 11
Deflection Temperature at 0.46 MPa (66 psi)	176 - 182 °C	349 - 360 °F	Average = 180°C; Grade Count=5
Deflection Temperature at 1.8 MPa (264 psi)	160 - 174 °C	320 - 345 °F	Average = 170°C; Grade Count=11
Vicat Softening Point	179 - 183 °C	354 - 361 °F	Average = 180°C; Grade Count = 3
Glass Temperature	188 - 190 °C	370 - 374 °F	Average = 190°C; Grade Count = 4
UL RTI, Electrical	160 °C	320 °F	Grade Count = 3
UL RTI, Mechanical with Impact	140 °C	284 °F	Grade Count = 3
UL RTI, Mechanical without Impact	140 °C	284 °F	Grade Count = 3
Flammability, UL94	HB - V-0	HB - V-0	Grade Count = 9; Average

			between HB and V-2
Oxygen Index	30 - 32 %	30 - 32 %	Average = 31.3%; Grade Count = 3
Processing Properties			
Processing Temperature	350 °C	662 °F	Grade Count = 1


5.4 Dimethylformamide, DMF



General

Systematic name	N,N-dimethylmethanamide
Other names	DMF, dimethylformide, N,N-dimethylformide, DMFA
Molecular formula	C ₃ H ₇ NO
SMILES	O=CN(C)C
Molar mass	73.09 g/mol
Appearance	Clear liquid
CAS number	68-12-2
Properties	
Density and phase	0.944 g/cm ³ , liquid

Solubility in water	Miscible
Other solvents	organic solvents
Melting point	-61 °C (212 K)
Boiling point	153 °C (426 K)
Basicity (pK_b)	?
Viscosity	0.92 cP at 20 °C
Structure	
Dipole moment	3.86 D D (25 °C)
Dielectric Constant	36.70
Polarity Index	6.4
Hazards	
MSDS	ScienceLab.com
Main hazards	flammable

NFPA 704	 <div>2</div> <div>1</div> <div>0</div>
Flash point	58 °C
Auto-ignition temperature	445 °C
R/S statement	R : 61-20/21-36 S : 53-45
RTECS number	LQ2100000
<u>Supplementary data page</u>	
<u>Structure and properties</u>	$n = 1.4305$ (20 °C), $\epsilon_r = 36.71$ (25°C)
<u>Thermodynamic data</u>	Phase behaviour Solid, liquid, gas
Related compounds	

