



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**«Επεξεργασία υγρών αστικών και γαλακτοκομικών
αποβλήτων με μεμβράνες υπερδιήθησης και νανοδιήθησης,
για την απομάκρυνση COD»**

Καλτέκης Άρης

Επιβλέπων καθηγητής
Γκίκας Πέτρος

Χανιά 2019

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**«Επεξεργασία υγρών αστικών και γαλακτοκομικών
αποβλήτων με μεμβράνες υπερδιήθησης και νανοδιήθησης,
για την απομάκρυνση COD»**

Καλτέκης Άρης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

**Γκίκας Πέτρος
Βενιέρη Δανάη
Καρατζάς Γεώργιος**

Χανιά 2019

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν να εξεταστεί η εφαρμογή μεμβρανών στην επεξεργασία συνθετικών αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων.

Η εργασία αυτή εντάσσεται σε μια γενικότερη ερευνητική προσπάθεια, με σκοπό να χαρακτηριστούν μεμβράνες, οι οποίες να μπορούν να υποκαταστήσουν διεργασίες, τόσο στην πρωτοβάθμια όσο και στη δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων.

Με μια σειρά πειραμάτων μελετήθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) από συνθετικά αστικά και βιομηχανικά λύματα, με χρήση μεμβρανών Υπερδιήθησης και Νανοδιήθησης.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα: υπερδιήθηση συνθετικών αστικών αποβλήτων, νανοδιήθηση συνθετικών αστικών αποβλήτων, υπερδιήθηση συνθετικών βιομηχανικών αποβλήτων και τέλος, νανοδιήθηση συνθετικών βιομηχανικών αποβλήτων. Σε κάθε πείραμα αυξανόταν σταδιακά η πίεση και καταγράφονταν οι μετρήσεις με σκοπό να κατασκευαστεί το διάγραμμα Ροής – Πίεσης μέχρι να σταθεροποιηθεί η καμπύλη της ροής (πλατό). Πραγματοποιώντας τα πειράματα προέκυψε το συμπέρασμα, ότι να μπορεί να γίνει, υπό σταθερή πίεση, επεξεργασία διπλάσιας ποσότητας αστικών αποβλήτων, συγκριτικά με τα βιομηχανικά απόβλητα, πράγμα που σημαίνει μικρότερη αναγκαία επιφάνεια μεμβρανών και συνεπώς μικρότερο λειτουργικό κόστος. Όσον αφορά στο βαθμό συγκράτησης του COD, η επεξεργασία των αστικών λυμάτων μπορεί να γίνει μόνο με νανοδιήθηση, ενώ αντίθετα στα βιομηχανικά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι δύο τύποι μεμβρανών, με τη μεμβράνη νανοδιήθησης να αποδεικνύεται αποτελεσματικότερη.

Στις σελίδες που ακολουθούν γίνεται αναλυτική περιγραφή, εκτός της πειραματικής διαδικασίας όπως εφαρμόστηκε κατά την εκτέλεση της συγκεκριμένης διπλωματικής, των χαρακτηριστικών των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και των εφαρμογών επεξεργασίας τους με μεμβράνες, όπως παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία.

ABSTRACT

The aim of the present thesis was to investigate the application of membrane technology in synthetic municipal and industrial wastewater treatment.

This thesis was a part of a research effort to determine the affectivity of a membrane filtration process, in order to substitute processes in both primary and secondary wastewater treatment.

A series of experiments was performed focusing on Chemical Oxygen Demand (COD) removal, by using Ultrafiltration and Nanofiltration membranes in synthetic municipal and industrial wastewater.

Four experiments were conducted: ultrafiltration of synthetic municipal wastewater, nanofiltration of synthetic municipal wastewater, ultrafiltration of synthetic industrial wastewater and nanofiltration of synthetic industrial wastewater. In each experiment, the pressure was gradually increased while the measurements were recorded, in order to construct the flow-pressure diagram until the flow curve was stabilized. The experiments have led to the conclusion that the volume of municipal wastewater that can be treated, under constant pressure, is twice the volume of industrial wastewater. That leads to lower operating cost, because of the smaller membrane surface area required. Regarding COD retention rate, it was proven that nanofiltration is the only effective process for municipal wastewater treatment, while industrial wastewater can be treated with both types of membranes, but nanofiltration membrane was proven to be more effective.

In this thesis, besides the experimental procedure, a detailed description of municipal and industrial wastewater characteristics and membrane processing applications, as presented in the literature, are included.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	1
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	2
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	7
2.1 Υγρά Αστικά Απόβλητα	7
2.2 Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα	9
2.3 Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων	9
2.4 Μembrάνες διήθησης	11
2.4.1.. Συγκράτηση	16
2.4.2 Μεταφορά δια μέσου της μεμβράνης – Περρατότητα του διαλύματος.....	17
2.4.3 Υπερδιήθηση.....	18
2.4.3.1 Μηχανισμοί (Φυσική της διεργασίας)	20
2.4.4 Νανοδιήθηση	22
2.5 Το φαινόμενο “fouling”	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ MEMBRANES ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗΣ	25
3.1 Εφαρμογές Μembrανών στην επεξεργασία αστικών αποβλήτων	25
3.2 Μembrάνες διήθησης στην επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	36
4.1 Πειραματική Διάταξη και Υλικά	36
4.1.1 Μembrάνες διήθησης	36
4.1.1.1 Μembrάνες υπερδιήθησης.....	37
4.1.1.2 Μembrάνες νανοδιήθησης.....	38
4.1.2 Πειραματική Διάταξη – Μονάδα διήθησης	39
4.2 Τα Διαλύματα	43
4.3 Πειραματική Διαδικασία.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	46
5.1 Διαγράμματα Πίεσης – Ροής	46

5.1.1 Πείραμα 1. Νανοδιήθηση (NF) προσομοιωμένου αστικού λύματος (Διάλυμα Α)	46
5.1.2 Πείραμα 2 Υπερδιήθηση (UF) προσομοιωμένου αστικού λύματος (Διάλυμα Α)	47
5.1.3 Πείραμα 3. Υπερδιήθηση (UF) προσομοιωμένου βιομηχανικού λύματος (Διάλυμα Β)	48
5.1.4 Πείραμα 4. Νανοδιήθηση (NF) προσομοιωμένου βιομηχανικού λύματος (Διάλυμα Β)	49
5.1.5 Συγκεντρωτικό Διάγραμμα Πίεσης – Ροής.....	50
5.2 Συγκράτηση COD	51
5.3 Ροή Περάσματος.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΙΔΕΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	54
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	55

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<u>Εικόνα 4.1:</u> Μονάδα DSS LabStack M20.....	39
<u>Εικόνα 4.2:</u> Χειροκίνητη υδραυλική αντλία.....	41
<u>Εικόνα 4.3:</u> Κινητήρας και Υδραυλική Αντλία.....	42

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<u>Πίνακας 2.1:</u> Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων	8
<u>Πίνακας 2.2:</u> Γενικά χαρακτηριστικά των διεργασιών μεμβρανών.....	15
<u>Πίνακας 2.3:</u> Μοντέλα για το συντελεστή συγκράτησης	16
<u>Πίνακας 2.4:</u> Βαθμός συγκράτησης και περιεχόμενα φαινόμενα.....	17
<u>Πίνακας 3.1:</u> Ποσοστιαία απομάκρυνση του COD και του BOD με τη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης.....	28
<u>Πίνακας 3.2:</u> Ποσοστιαία απομάκρυνση των υπό μελέτη παραμέτρων.....	31
<u>Πίνακας 3.3:</u> Ποσοστά απομάκρυνσης των παραμέτρων που εξετάστηκαν....	34
<u>Πίνακας 4.1:</u> Προτεινόμενα όρια λειτουργίας των μεμβρανών υπερδιήθησης.	38
<u>Πίνακας 4.2:</u> Προτεινόμενα όρια λειτουργίας των μεμβρανών νανοδιήθησης.....	38
<u>Πίνακας 4.3:</u> Χαρακτηριστικά Μονάδας DSS LabStack M20.....	39
<u>Πίνακας 4.4:</u> Σύσταση των προσομοιωμένων λυμάτων που εξετάστηκαν.....	44
<u>Πίνακας 4.5:</u> Πειράματα επεξεργασίας με μεμβράνες διήθησης που πραγματοποιήθηκαν.....	44
<u>Πίνακας 5.1:</u> Βαθμός συγκράτησης COD στα Πειράματα 1 έως 4.....	52
<u>Πίνακας 5.2:</u> Ροή Περάσματος στα Πειράματα 1 έως 4.....	52

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<u>Σχήμα 2.1:</u> Σχηματική αναπαράσταση διαχωρισμού με μεμβράνες [Mulder M., 2000].....	11
<u>Σχήμα 2.2:</u> Οι δύο τρόποι λειτουργίας μεμβρανών [Γκέκας et al.,2002].....	12
<u>Σχήμα 2.3:</u> Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων τύπων μεμβρανών [Ravanchi et al., 2009].....	13
<u>Σχήμα 2.4:</u> Απορριπτόμενα σωματίδια από διάφορα είδη μεμβρανών διήθησης [Ζάγκλης, 2013].....	14
<u>Σχήμα 2.5:</u> Μέγεθος των πόρων των μεμβρανών για όλους τους τύπους διήθησης [Γκέκας et al., 2002].....	15
<u>Σχήμα 2.6:</u> Εφαπτομενική τροφοδοσία [cross-flow] [Γκέκας et al.2002].....	19
<u>Σχήμα 2.7:</u> Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης [Γκέκας et al.2002].....	21
<u>Σχήμα 3.1:</u> Πιλοτική μονάδα υπερδιήθησης Zenon ZeeWeed-10 [Dialynas και Diamadopoulos, 2008].....	26
<u>Σχήμα 3.2:</u> Σχηματική απεικόνιση της εγκατάστασης διήθησης [Bunani et al., 2013].....	28
<u>Σχήμα 3.3:</u> Σχηματική απεικόνιση εγκατάστασης επεξεργασίας με μεμβράνες διήθησης [Zielinska et al., 2016].....	29
<u>Σχήμα 3.4:</u> Μείωση του COD [a] και του BOD [b] με νανοδιήθηση επεξεργασμένων με οζονισμό και ανεπεξέργαστων αποβλήτων [Laszlo et al., 2007].....	32
<u>Σχήμα 3.5:</u> Διάγραμμα εγκατάστασης επεξεργασίας γαλακτοκομικών αποβλήτων με μεμβράνες διήθησης [Turan, 2004].....	33
<u>Σχήμα 3.6:</u> Μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων με μεμβράνες υπερδιήθησης [Bennani et al., 2015].....	34
<u>Σχήμα 4.1:</u> Απεικόνιση των τμημάτων της μονάδας LabStack M20 [Sagne et al., 2008].....	40
<u>Σχήμα 4.2:</u> Σχηματική απεικόνιση της μονάδας DSS LabStack M20.....	43
<u>Σχήμα 5.1:</u> Πείραμα 1 NFΔιάλυμα Α.....	46
<u>Σχήμα 5.2:</u> Πείραμα 2 UFΔιάλυμα Α.....	47

<u>Σχήμα 5.3:</u> Πείραμα 3 NFΔιάλυμα Β.....	48
<u>Σχήμα 5.4:</u> Πείραμα 4 UFΔιάλυμα Β.....	49
<u>Σχήμα 5.5:</u> Διάγραμμα Πίεσης-Ροής Πειραμάτων 1 έως 4	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πρόβλημα της ρύπανσης των υδάτων αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα. Η ρύπανση των υδάτων, σε συνδυασμό με τη μείωση των διαθέσιμων υδατικών πόρων και την αυξανόμενη ζήτηση, έχουν σαν αποτέλεσμα την αναζήτηση νέων πηγών. Αυτό οδηγεί στην έρευνα και εφαρμογή μεθόδων επεξεργασίας και επαναχρησιμοποίησης των υγρών αποβλήτων [Eriksson et al., 2002]. Οι εφαρμογές αυτές συμβάλλουν τόσο στη βέλτιστη διαχείριση του πόσιμου νερού, όσο και στην καλύτερη διαχείριση των αποβλήτων με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η περιβαλλοντική υποβάθμιση. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης, ένα καλά οργανωμένο σύστημα αποχέτευσης το οποίο αποτρέπει τη ρύπανση του περιβάλλοντος από τα υγρά απόβλητα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σωστή διαχείριση της συλλογής, επεξεργασίας και ανάκτησης ή ασφαλούς εναπόθεσης των επεξεργασμένων αποβλήτων στο περιβάλλον.

Στις ανεπτυγμένες χώρες η συλλογή και επεξεργασία των υγρών αποβλήτων υπόκειται σε τοπικούς, εθνικούς, και διεθνείς κανόνες και πρότυπα. Ένα γενικό πλαίσιο για την ποιότητα των εκροών που θέτει η Ευρωπαϊκή Ένωση δίνεται από τις υπ' αριθμόν 91/271/ΕΟΚ και 2000/60/ΕΚ Ευρωπαϊκές Οδηγίες [EC, 1991 και 2000]. Η ανάκτηση νερού από υγρά απόβλητα είναι πλέον μια βιώσιμη εναλλακτική μέθοδος ενίσχυσης και προστασίας των υδάτινων αποθεμάτων, ιδιαίτερα σε περιοχές όπου παρατηρείται έντονο το φαινόμενο της λειψυδρίας. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, κρίνεται αναγκαία η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, με απώτερο σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας, συνυπολογίζοντας όμως, τις περιβαλλοντικές, οικονομικές και πολιτικές παραμέτρους [Metcalf & Eddy, 2006].

Πρέπει να σημειωθεί ότι για το σωστό σχεδιασμό μιας εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, θα πρέπει να είναι γνωστά τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, να καθοριστεί η διάταξη και το μέγεθος του κεντρικού δικτύου αποχέτευσης και να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας [Metcalf & Eddy, 2006]. Μία από τις μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στον καθαρισμό των υδάτων, είναι η επεξεργασία με

την τεχνολογία μεμβρανών, η οποία με μικρό κόστος, μπορεί να οδηγήσει σε καλής ποιότητας εκροή, και συνεπώς σε επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ως υγρά απόβλητα θεωρούνται οι υγρές απορροές οι οποίες περιέχουν ρυπογόνες ουσίες, που μπορεί να βρίσκονται σε αιωρούμενη, κolloειδή ή διαλυτή μορφή. Τα υγρά απόβλητα συνήθως μεταφέρονται και απομακρύνονται από κατοικίες, ιδρύματα, εμπορικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις, με αγωγούς [Τσώνης, 2004]. Σε πολλές περιπτώσεις τα υγρά απόβλητα, κατά τη μεταφορά τους, είναι δυνατόν να αναμειχθούν με υπόγεια ύδατα, επιφανειακά νερά ή όμβρια ύδατα που πιθανώς να υπάρχουν στην περιοχή.

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μία σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων αλλά και των μεθόδων επεξεργασίας τους με μεμβράνες, όπως παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία.

2.1 Υγρά Αστικά Απόβλητα

Τα αστικά υγρά απόβλητα προέρχονται από κατοικίες, καταστήματα, ιδρύματα και συναφείς εγκαταστάσεις. Δηλαδή, περιέχουν κυρίως οικιακά λύματα (που προέρχονται από τις κατοικίες), αστικά λύματα (που προέρχονται από τις συνήθεις δραστηριότητες μιας πόλης), άλλα υλικά που οδηγούνται στο αποχετευτικό δίκτυο, καθώς και υγρά βιομηχανικά απόβλητα [Τσώνης, 2004].

Τα χαρακτηριστικά των αστικών αποβλήτων ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό και μπορεί να αποτελούνται από τα παρακάτω:

- Νερό (>95%)
- Παθογόνους μικροοργανισμούς όπως βακτήρια, ιοί, πρωτόζωα και ελμίνθες
- Μη παθογόνα βακτήρια (>100.000/ml στις αποχετεύσεις)
- Οργανικά σωματίδια (υπολείμματα τροφών, περιττώματα, τρίχες, χαρτιά, φυτικά υλικά, τύρφη, κ.α.)
- Διαλυτά οργανικά υλικά (ουρία, σάκχαρα φρούτων, πρωτεΐνες, φαρμακευτικές ουσίες, καλλυντικά, κ.α.)
- Ανόργανα σωματίδια (άμμος, χαλίκι, ρινίσματα μετάλλων, κεραμικά, κ.ά.)

- Διαλυτά ανόργανα υλικά (αμμωνία, άλατα, υδροκυάνιο, υδρόθειο, λοιπές θεικές ενώσεις, κ.ά.)
- Στερεά υλικά όπως υφάσματα, πάνες, προφυλακτικά, βελόνες, παιδικά παιχνίδια, νεκρά ζώα (κυρίως κατοικίδια), κ.α.
- Αέρια όπως υδρόθειο, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο κ.α.
- Γαλακτώματα όπως μπιγιές, βαφές μαλλιών, κόλλες, γαλακτωματοποιημένα έλαια, σάλτσες κ.ά.
- Τοξικές ουσίες όπως παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα, κ.ά.

Πιο συγκεκριμένα, η τυπική σύσταση των μη επεξεργασμένων αστικών λυμάτων παρουσιάζεται, σύμφωνα με την ισχύ τους, στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων [Τσώνης,2004]

Ρυπαντές	Μονάδα	Συγκέντρωση		
		Χαμηλή	Μεσαία	Υψηλή
Ολικά Στερεά	mg/L	350	720	1200
Διαλυμένα Στερεά	mg/L	100	220	350
BOD ₅	mg/L	110	220	400
TOC	mg/L	80	160	90
COD	mg/L	250	500	1000
Αζωτο [ολικό]	mg/L	20	40	85
Οργανικό	mg/L	8	15	35
Ελεύθερη αμμωνία	mg/L	12	25	50
Φώσφορος [ολικός]	mg/L	4	8	15
Οργανικός	mg/L	1	3	5
Ανόργανος	mg/L	3	5	10
Χλωριόντα	mg/L	30	50	100
Θευκά	mg/L	20	30	50
Έλαια και Λίπη	mg/L	50	100	150
Ολικά Κολοβακτηρίδια	Αριθμός/100 ml	10 ⁶ - 10 ⁸	10 ⁷ - 10 ⁸	10 ⁷ - 10 ⁹
Πτητικές Οργανικές Ενώσεις[VOC]	μg/L	<100	100 -400	>400

Όπως παρατηρείται, τα υγρά αστικά απόβλητα παρουσιάζουν κάποια ιδιαίτερα χημικά χαρακτηριστικά. Έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αμμωνία (12-50 mg/l), και φώσφορο (4-15mg/l). Έχουν υψηλή αγωγιμότητα (λόγω των διαλυμένων αλάτων) και η τιμή του pH να κυμαίνεται από 7 έως και 8. Επίσης, είναι πιθανό να περιέχονται τριαλογονομεθάνια (THM) ως αποτέλεσμα απολύμανσης, τα οποία θεωρούνται καρκινογόνα.

2.2 Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα *«παράγονται από κτίρια και χώρους που χρησιμοποιούνται για οποιαδήποτε εμπορική ή βιομηχανική δραστηριότητα, και τα οποία δεν είναι οικιακά λύματα ή όμβρια ύδατα»* [ΟΔΗΓΙΑ 91/271/ΕΟΚ]. Στις ανεπτυγμένες χώρες γίνεται προσπάθεια για την ελαχιστοποίηση της παραγωγής αποβλήτων αυτού του είδους μέσω της εξέλιξης και εκσυγχρονισμού των συστημάτων παραγωγής.

Οι κύριες βιομηχανίες που παράγουν βιομηχανικά απόβλητα είναι οι εξής:

- Γεωργικές βιομηχανίες
- Βιομηχανίες μετάλλων
- Βιομηχανίες τροφίμων
- Εργοστάσια παραγωγής χημικών
- Ορυχεία και λατομεία

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν αρκετές ρυπαντικές ουσίες όπως στερεά, έλαια και λίπη, βιοδιασπώμενα οργανικά υλικά, άλλα οργανικά υλικά, οξέα, αλκάλια και τοξικά υλικά. Λόγω της διαφορετικότητας των ρυπογόνων ουσιών οι μέθοδοι εξεργασίας των αποβλήτων ποικίλουν.

2.3 Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

Οι μέθοδοι επεξεργασίας κατά τις οποίες κυριαρχούν οι φυσικές δυνάμεις είναι γνωστές ως φυσικές διεργασίες. Οι μέθοδοι επεξεργασίας κατά τις οποίες η απομάκρυνση των ρυπογόνων ουσιών επιτυγχάνεται με χημικές και βιολογικές αντιδράσεις ονομάζονται χημικές και βιολογικές διεργασίες, αντίστοιχα.. Οι διεργασίες αυτές ομαδοποιούνται σε στάδια, ώστε να παρέχουν διάφορους βαθμούς επεξεργασίας, γνωστά ως προεπεξεργασία, πρωτοβάθμια, προχωρημένη

πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και προχωρημένη (ή τριτοβάθμια) επεξεργασία [Γκέκας et al., 2002, Metcalf & Eddy, 2006].

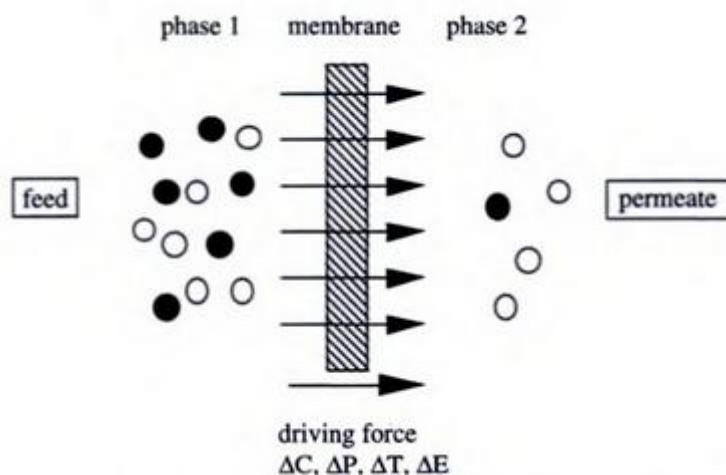
Οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι οι εξής:

- Εσχάρωση: απομάκρυνση μεγάλου μεγέθους σωματιδίων από τη ροή αποβλήτων.
- Απομάκρυνση άμμου με τη χρήση εξαμμοτών
- Ανάμειξη και συσσωμάτωση: επιτυγχάνεται η συνεχής ανάμειξη υγρών αιωρημάτων και η συσσωμάτωση σωματιδίων στα υγρά απόβλητα.
- Διαχωρισμός με βαρύτητα (Καθίζηση): απομάκρυνση στερεών σε αιώρηση με καθίζηση λόγω βαρύτητας.
- Αερισμός: Απομάκρυνση πτητικών (VOC)
- Επίπλευση: απομάκρυνση σωματιδίων με μικρότερη πυκνότητα από του νερού [π.χ. έλαια] με την εισαγωγή αέρα μέσα στην υγρή φάση.
- Κροκίδωση: αποσταθεροποίηση των κολλοειδών και αύξηση μεγέθους των σωματιδίων.
- Χημική Καθίζηση: Απομάκρυνση φωσφόρου και βαρέων μετάλλων.
- Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας: μετατροπή διαλυμένων και σωματιδιακών βιοαποικοδομήσιμων συστατικών ώστε να κρίνονται αποδεκτά, δημιουργία βιολογικού συσσωματώματος από τα μη καθιζάνοντα και αιωρούμενα κολλοειδή στερεά, απομάκρυνση αμμωνίας, φωσφόρου, οργανικών και ανόργανων ενώσεων
- Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα: απομάκρυνση οργανικών συστατικών που προκαλούν δυσάρεστες οσμές, καθώς και φιλτράρισμα τοξικών χημικών.
- Αντίστροφη Ώσμωση και Ηλεκτροδιάλυση: απομάκρυνση υψηλής συγκέντρωσης κολλοειδών, διαλυμένων οργανικών και ανόργανων στερεών και μικροοργανισμών
- Ανταλλαγή Ιόντων: ανταλλαγή ιόντων με στόχο την αποσκλήρυνση, απομάκρυνση νιτρικών, βαρέων μετάλλων και άλλων ανόργανων στοιχείων
- Υπερδιήθηση, Νανοδιήθηση και Μικροδιήθηση: διαχωρισμός και απομάκρυνση συστατικών με μεγάλο μοριακό βάρος. Μέσω πίεσης επιτρέπεται η διέλευση ορισμένων συστατικών του διαλύματος από ημιπερατές μεμβράνες, ενώ ταυτόχρονα κατακρατούνται άλλα συστατικά του υγρού.

- Απολύμανση: απομάκρυνση ή αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών. Επιτυγχάνεται με τη χρήση χλωρίου και παραγώγων του, με χρήση όζοντος, ή με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας UV [Γκέκας et al.2002, Τσώνης 2004, Metcalf & Eddy, 2006]

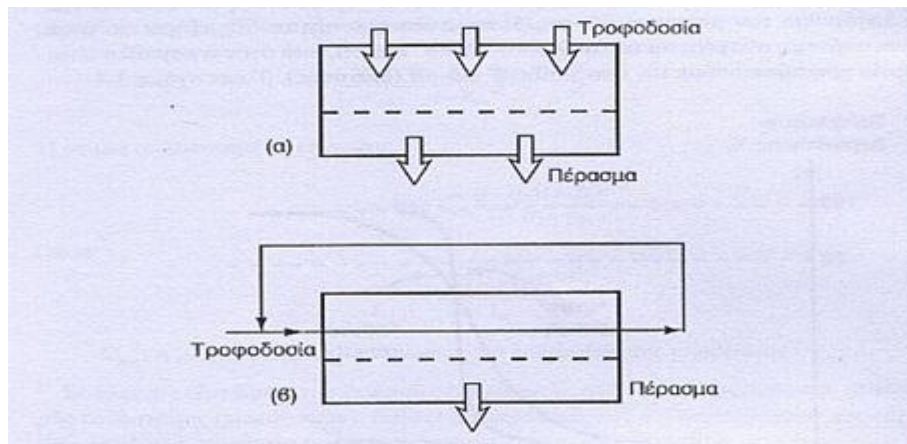
2.4 Μεμβράνες διήθησης

Οι μεμβράνες διήθησης αποτελούν ουσιαστικά ένα “εμπόδιο”, το οποίο συμβάλλει στο διαχωρισμό δύο φάσεων, περιορίζοντας τη μεταφορά των διάφορων συστατικών, με εκλεκτικό τρόπο. Ουσιαστικά, οι μεμβράνες αποτελούν “εμπόδιο” επιλεκτικής διαπερατότητας ή διεπαφή μεταξύ δύο φάσεων [Cheryan M., 1998, Mulder M., 2000, Ravanchi et al., 2009].



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση διαχωρισμού με μεμβράνες [Mulder M., 2000]

Οι μεμβράνες διήθησης παρεμβάλλονται μεταξύ της τροφοδοσίας και του διηθήματος. Η φάση προς την πλευρά της τροφοδοσίας ονομάζεται υπόλειμμα και ταυτίζεται συνήθως με τη φάση του συμπυκνώματος, δηλαδή περιέχει ό,τι δεν περνάει από τη μεμβράνη. Η φάση από την άλλη πλευρά της μεμβράνης είναι το διήθημα, δηλαδή ό,τι διαπερνάει τη μεμβράνη. Η φάση του υπολείμματος δεν ταυτίζεται απαραίτητα με τη φάση της τροφοδοσίας, πράγμα που συμβαίνει μόνο στη μέθοδο της κατά μέτωπο τροφοδοσίας (dead end) [Γκέκας et al.2002].



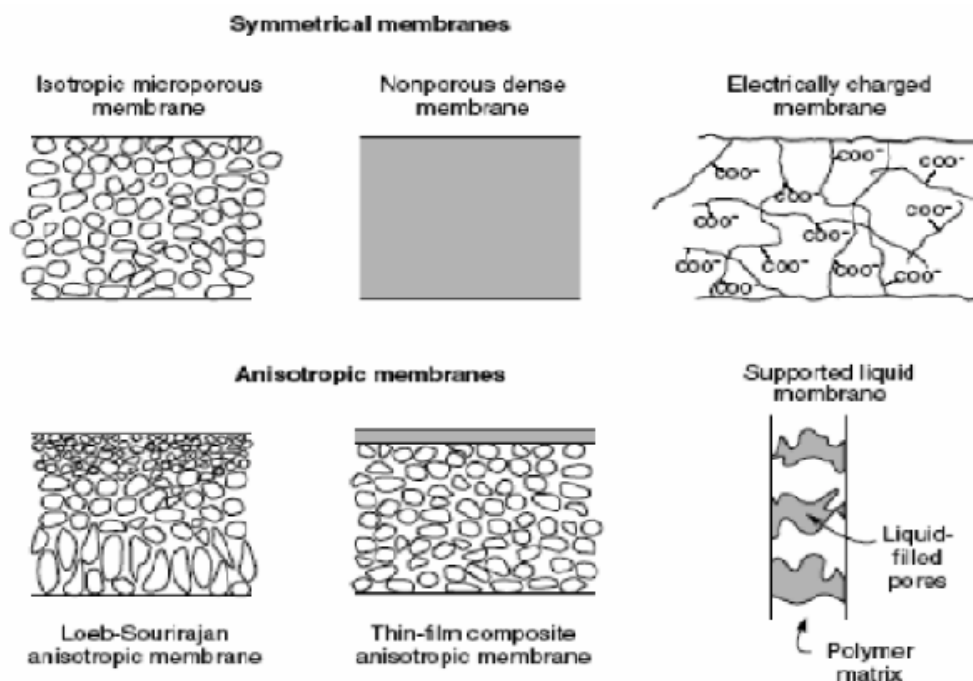
**Σχήμα 2.2: Οι δύο τρόποι λειτουργίας μεμβρανών:
[α] Κατά μέτωπο τροφοδοσία (dead-end),
[β] Εφαπτομενική τροφοδοσία (cross-flow) [Γκέκας et al., 2002]**

Οι μεμβράνες αυτές μπορεί να είναι ομοιογενείς ή ετερογενείς μπορεί να έχουν συμμετρική ή ασύμμετρη δομή, είναι δυνατόν να μεταφέρουν θετικό ή αρνητικό φορτίο [Ravanchi et al., 2009].

Οι βασικοί τύποι μεμβρανών διήθησης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

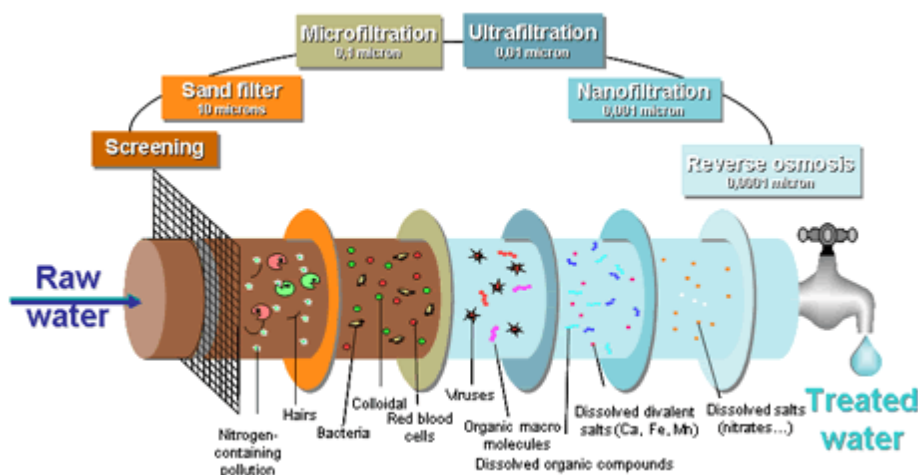
- Ισοτροπικές μεμβράνες:
 - Μικροπορώδεις μεμβράνες
 - Μη πορώδεις μεμβράνες
 - Ηλεκτρικά φορτισμένες μεμβράνες
- Ανισοτροπικές μεμβράνες
- Κεραμικές, μεταλλικές και υγρές μεμβράνες [Ravanchi et al., 2009].

Οι παραπάνω τύποι μεμβρανών παρουσιάζονται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα 2.2)



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων τύπων μεμβρανών [Ravanchi et al., 2009]

Η διήθηση με μεμβράνες αποτελεί ένα αποτελεσματικό στάδιο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, το οποίο καταφέρει καλής ποιότητας εκροή, με χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας [Sablani et al., 2001]. Στόχος των μεμβρανών διήθησης είναι η απομάκρυνση του ρυπαντή, επιτρέποντας την επιλεκτική διέλευση συστατικών του διαλύτη, συγκρατώντας τις ανεπιθύμητες ουσίες [Φυτιλή, 2007]. Με τη χρήση μεμβρανών διήθησης μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης διάφορων τύπων ρυπαντών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, η οργανική ύλη, τα αιωρούμενα ή διαλυμένα στερεά και οι ιοί και τα βακτήρια [Sablani et al., 2001].



Σχήμα 2.4: Απορριπτόμενα σωματίδια από διάφορα είδη μεμβρανών διήθησης [Ζάγκλης, 2013]

Με την ανάπτυξη της βιομηχανίας παραγωγής μεμβρανών έχουν δημιουργηθεί αρκετοί τρόποι στήριξης και διαμόρφωσης των μεμβρανών με στόχο να πληρούν τις επιθυμητές ιδιότητες, να είναι, δηλαδή, ημιπερατές, να έχουν τη μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια και το μικρότερο δυνατό πάχος. Το πάχος της μεμβράνης μπορεί να ποικίλλει από 10 έως μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα. [Γκέκας et al., 2002, Ravanchi et al., 2009].

Ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο η μεμβράνη, το μηχανισμό διαχωρισμού, τη φύση της κινητήριας δύναμης διαχωρισμού και το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, προκύπτουν οι ακόλουθοι τύποι διήθησης:

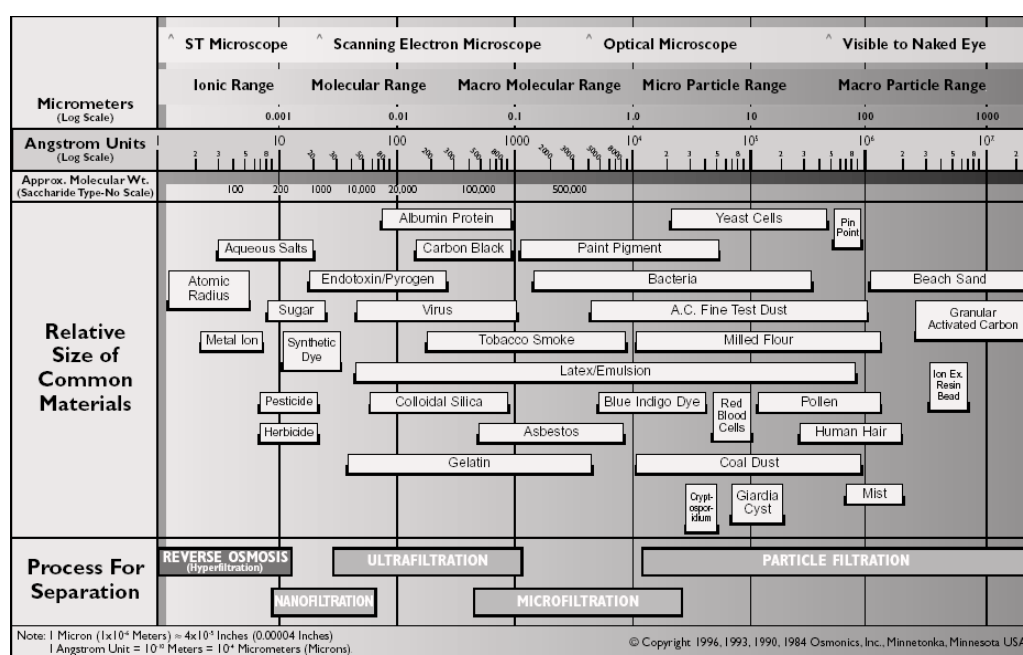
- Μικροδιήθηση (Microfiltration, MF)
- Υπερδιήθηση (Ultrafiltration, UF)
- Νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF)
- Αντίστροφη Όσμωση (Reverse Osmosis, RO)
- Διάλυση/ Ηλεκτροδιάλυση [AWWA, 2007, Baker et al., 2000, Mulder M., 2000, Φυτιλή, 2007]

Τα γενικά χαρακτηριστικά κάθε μίας από τις παραπάνω διεργασίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2 Γενικά χαρακτηριστικά των διεργασιών μεμβρανών [Φυτιλή, 2007]

Διεργασία Μεμβράνης	Κινητήριος Δύναμη Λειτουργίας Μεμβράνης	Μέγεθος Πόρων	Τυπικό Εύρος Λειτουργίας Μεμβράνης (μm)	Περιγραφή του Υγρού που διαπερνά τη μεμβράνη	Περιγραφή συγκρατούμενων συστατικών
Μικροδιήθηση	Διαφορά Υδροστατικής Πίεσης	Μακροπόροι (>50nm)	0,08-2,0	νερό + διαλυμένες ουσίες	TSS, θολότητα, μερικά βακτήρια+μυκόβια
Υπερδιήθηση	Διαφορά Υδροστατικής Πίεσης	Μεσοπόροι (2-50nm)	0,005-0,2	νερό + μικρού μεγέθους μόρια	Κολλοειδή μακρομόρια, τα περισσότερα είδη βακτηριδίων, πρωτεΐνες
Νανοδιήθηση	Διαφορά Υδροστατικής Πίεσης	Μικροπόροι (>2nm)	10^{-3} - 10^{-2}	νερό+πολύ μικρά μόρια, ιόντα	μικρά μόρια, μερική σκληρότητα, μυκόβια
Αντίστροφη οσμωση	Διαφορά Υδροστατικής Πίεσης	Μικροπόροι (>2nm)	10^{-4} - 10^{-3}	νερό+πολύ μικρά μόρια, ιόντα	Πολύ μικρά μόρια, χρώμα, σκληρότητα, θειικά, Νιτρικά ιόντα
Διάλυση	Διαφορά Συγκέντρωσης	Μεσοπόροι (2-50nm)	-	νερό + μικρά μόρια	Κολλοειδή μακρομόρια, τα περισσότερα είδη βακτηριδίων, πρωτεΐνες
Ηλεκτροδιάλυση	Ελεκτρεγρητική Δύναμη	Μικροπόροι (>2nm)	-	νερό + ιόντα	ιονίζοντα άλατα

Ο βασικός διαχωρισμός των διεργασιών των μεμβρανών γίνεται με βάση το μέγεθος των πόρων τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος των πόρων κάθε μιας από τις μεμβράνες μετριέται σε μονάδες Armstrongs.



Σχήμα 2.5: Μέγεθος των πόρων των μεμβρανών για όλους τους τύπους διήθησης [Γκέκας et al., 2002]

Τέλος, οι μεμβράνες διήθησης διακρίνονται ανάλογα με το σχήμα, το μέγεθος και τον τρόπο στήριξης σε

- Επίπεδες μεμβράνες [flat membranes],
- Σπειροειδείς μεμβράνες ή μεμβράνες σπειροειδούς τυλίξεως [spiral – wound membranes],
- Κοίλες – ινώδεις μεμβράνες ή μεμβράνες διάταξης λεπτών πορωδών ινών [hollow –fiber membranes],
- Σωληνοειδούς διατάξεως [tubular module] [Γκέκας et al.2002].

2.4.1.. Συγκράτηση

Σύμφωνα με τους Γκέκας et al. (2002), η αποτελεσματικότητα της διήθησης ή βαθμός απόρριψης ή συγκράτησης [rejection or retention] δίνεται από την εξίσωση:

$$R = \frac{(C_{\text{εισ}} - C_{\text{εξ}})}{C_{\text{εισ}}} = 1 - \frac{C_{\text{εξ}}}{C_{\text{εισ}}} \quad \text{ή} \quad R = \left(1 - \frac{C_{\text{εξ}}}{C_{\text{εισ}}}\right) \times 100\%$$

Διάφορα μοντέλα μπορούν να μας δώσουν το συντελεστή συγκράτησης όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 2.3: Μοντέλα για το συντελεστή συγκράτησης
[Γκέκας et al.,2002]

Διεργασία	Υδροδυναμικά	Θερμοδυναμικά
Μικροδιήθηση	✓	-
Υπερδιήθηση	✓	✓
Νανοδιήθηση	-	✓
Αντίστροφη Όσμωση	-	✓
Διήθηση	✓	-

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

**Πίνακα; 2.4: Βαθμός συγκράτησης και περιεχόμενα φαινόμενα
[Γκέκας et al.,2002]**

Ερμηνεύεται με:	Βαθμός συγκράτησης:
Κανένα συγκεκριμένο φαινόμενο	Παρατηρούμενη συγκράτηση
Μόνο με εσωτερική διάχυση	Πραγματική συγκράτηση
Πόλωση συγκέντρωσης και εσωτερική διάχυση	Εσωτερική συγκράτηση

Ο βαθμός συγκράτησης που παρατηρείται είναι αυτός που προσδιορίζεται πειραματικά και μπορεί να περιλαμβάνει την πόλωση συγκέντρωσης και φαινόμενα μεταφοράς με εσωτερική διάχυση. Ο πραγματικός βαθμός συγκράτησης μπορεί να περιλαμβάνει μια κατανομή της μεταφοράς της διαλυμένης ουσίας που διαχέεται εγκάρσια της μεμβράνης [Γκέκας et al., 2002].

2.4.2 Μεταφορά δια μέσου της μεμβράνης – Περαιτότητα του διαλύματος

Σε ένα οποιοδήποτε διάλυμα η ταχύτητα ροής του περάσματος είναι μικρότερη από αυτή του καθαρού νερού. Η μείωση της ροής μπορεί να είναι αποτέλεσμα της πόλωσης της συγκέντρωσης, της μείωσης της απόδοσης της μεμβράνης και της μεταβολής του ιξώδους [Γκέκας et al., 2002].

Όταν δεν συναντάται μείωση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling), η περαιτότητα της μεμβράνης, L_v , παραμένει η ίδια και η μείωση της ταχύτητας ροής εξηγείται ως μείωση της δρώσας δύναμης κατά ένα ποσοστό ίσο με $\Delta\Pi$ (π.χ. η οσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση των τοιχωμάτων μείον την οσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση τροφοδοσίας).

Οπότε:

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

όπου:

L_v : η περαιτότητα του νερού ή η υδραυλική αγωγιμότητα της μεμβράνης

J_v : η ογκομετρική ροή του περάσματος

ΔP : η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης

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

Το θερμοδυναμικό μοντέλο δίνει μια παρόμοια σχέση:

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

όπου:

σ : συντελεστής ανάκλασης (reflection coefficient)

Αυτό που διαφέρει είναι η εισαγωγή του συντελεστή ανάκλασης, το οποίο αποτελεί δείκτη επιλεκτικότητας της μεμβράνης και παίρνει τιμές από 0 έως 1. Όταν $\sigma = 1$ η συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας είναι ολική, ενώ όταν $\sigma = 0$ η μεμβράνη δεν εμποδίζει το πέρασμα της διαλυμένης ουσίας. Το $\Delta \Pi$ εκτιμάται από την εξίσωση της οσμωτικής πίεσης για μακρομόρια όπως είναι οι δεξτρίνες και οι πρωτεΐνες.

$$\Delta \Pi = \alpha_1 C_m + \alpha_2 C_m^2 + \alpha_3 C_m^3$$

όπου:

α : συντελεστές που υπολογίζονται πειραματικά

C_m : συγκέντρωση μακρομορίου στην επιφάνεια της μεμβράνης

Αν θεωρηθεί η μεμβράνη με το γειτονικό της οριακό στρώμα ως μια νέα τροποποιημένη μεμβράνη, η εγκάρσια μεταβολή της πίεσης δεν μεταβάλλεται, παρατηρείται όμως μείωση της υδραυλικής περατότητας της μεμβράνης. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο της αντίστασης, η μεμβράνη και το γειτονικό στρώμα μπορούν να θεωρηθούν ως ένα σύστημα εν σειρά και η εξίσωση ταχύτητα – δρώσα δύναμη γίνεται:

$$J_v = \frac{\Delta P}{(R_m + R_{bl})}$$

όπου:

R_m : αντίσταση της μεμβράνης

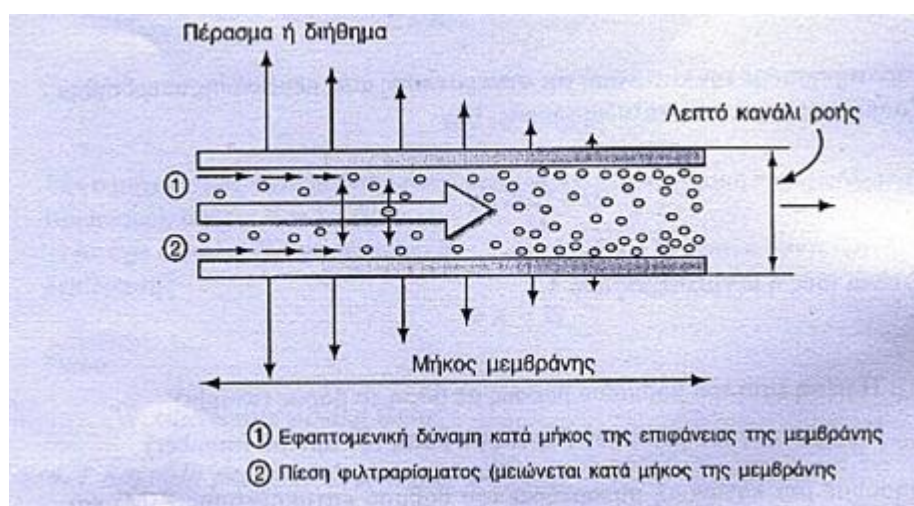
R_{bl} : αντίσταση του οριακού στρώματος [Γκέκας et al.2002].

2.4.3 Υπερδιήθηση

Υπερδιήθηση (ultrafiltration) είναι η διήθηση διαμέσου μεμβράνης με εύρος πόρων που κυμαίνεται μεταξύ 0,1 έως 0,01 μm . Η υπερδιήθηση μπορεί να είναι μίας φάσης, οπότε υπάρχει ένα συνεχές μέσο, το διάλυμα, ή μπορεί να είναι δύο φάσεων, στερεή φάση-υδατική φάση. Επίσης υπάρχει και η παρεμβαίνουσα φάση που είναι η μεμβράνη υπερδιήθησης. Το μοριακό βάρος των διαλυμένων συστατικών ή μορίων που διαχωρίζονται με αυτή τη μέθοδο είναι μεγαλύτερο από 500 και φτάνει έως 1.000.000. Επομένως είναι δυνατό να ανακτηθούν μεταξύ άλλων μακρομόρια

πρωτεϊνών, πολυμερή και άμυλο, κολλοειδή αργίλου σε διασπορά, μόρια κόμπος και μικροοργανισμοί. Το μέγεθος των μορίων και/ή σωματιδίων που διαχωρίζονται με αυτή τη μέθοδο είναι της τάξης των 0.002 – 0.2 μm [Γκέκας et al.2002].

Στην υπερδιήθηση έχει επικρατήσει η μέθοδος της εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow), κατά την οποία το διάλυμα ρέει διαμέσου της μεμβράνης, με τα στερεά να συγκρατούνται σε αυτή, ενώ το διήθημα την διαπερνάει.. Η εφαπτομενική τροφοδοσία έχει ως στόχο το να περιοριστούν οι εναποθέσεις υλικού στην επιφάνεια της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την καθυστέρηση της μείωσης της απόδοσης της (fouling). Στην εφαπτομενική διήθηση οι γραμμές ροής του διαλύματος που τροφοδοτείται εφάπτονται της μεμβράνης υπερδιήθησης σε αντίθεση με την κατά μέτωπο τροφοδοσία όπου είναι κάθετες σε αυτή [Γκέκας et al.2002, Μαλανδράκη Ε., 2008].



Σχήμα 2.6: Εφαπτομενική τροφοδοσία [cross-flow]
[Γκέκας et al., 2002]

Στο διαχωρισμό με υπερδιήθηση ο σημαντικότερος παράγοντας είναι η διάμετρος των σωματιδίων που πρόκειται να διαχωριστούν, δεδομένου ότι ο κύριος μηχανισμός είναι το σούρωμα. Μάλιστα, η τελική επίδραση στην ημιπερατότητα της μεμβράνης υπερδιήθησης εξαρτάται από τη διάμετρο των σωματιδίων σε συνδυασμό με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει και η συγκέντρωση του προς διαχωρισμό διαλύματος. Η πίεση που εφαρμόζεται ή η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης εκτός από δρώσα δύναμη αποτελεί και κρίσιμη ιδιότητα της διεργασίας. Θεωρητικά, η κρίσιμη ιδιότητα για την μεταφορά μάζας ενός συστατικού είναι πάντοτε το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Άλλος ένας

παράγοντας που επηρεάζει τη διεργασία της υπερδιήθησης είναι η ταχύτητα του ρευστού κατά μήκος της μεμβράνης εξαιτίας του φαινομένου της πόλωσης αλλά και η θερμοκρασία [Γκέκας et al., 2002].

2.4.3.1 Μηχανισμοί (Φυσική της διεργασίας)

Κατά την υπερδιήθηση, το διαχωριζόμενο διάλυμα διαπερνά υπό πίεση την πορώδη μεμβράνη, η οποία συγκρατεί μηχανικά όπως ένα πολύ λεπτό κόσκινο τα σωματίδια και επιτρέπει την διέλευση των μικρότερων μορίων και του διαλύτη. Η πίεση που εφαρμόζεται κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0.5 bar και 5 bar [Γκέκας et al., 2002].

Κύριος μηχανισμός είναι το λεγόμενο σούρωμα (sieving effect). Τα μόρια ή σωματίδια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από τη διάμετρο των πόρων συγκρατούνται στην επιφάνεια της μεμβράνης υπερδιήθησης. Το σούρωμα διακρίνεται σε επιφανειακό σούρωμα, σούρωμα σε βάθος και δημιουργία πλακών, ο οποίος δεν επιτρέπει τη διέλευση σωματιδίων που θα διέρχονταν εάν δεν είχε σχηματιστεί.

Η δρώσα δύναμη είναι η διαφορά πίεσης ή η κλίση της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης:

$$J = K \frac{\Delta P}{b} \quad \text{ή} \quad J = K' \Delta P$$

όπου: K: συντελεστής διαπερατότητας της μεμβράνης

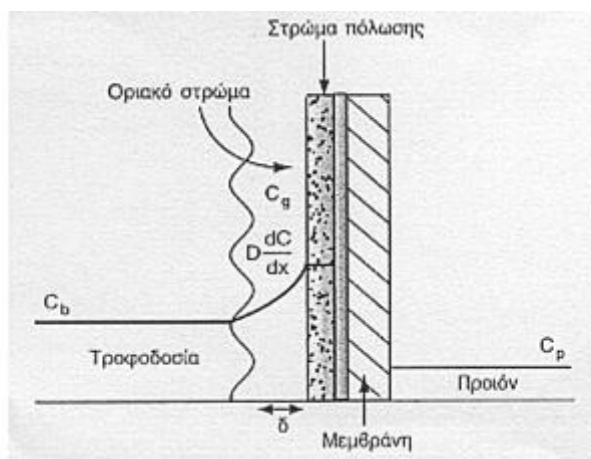
Δηλαδή:

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

Σπάνια η πίεση είναι η μόνη δρώσα δύναμη. Δευτερεύουσες δρώσες δυνάμεις μπορεί να προέρχονται από την πόλωση της συγκέντρωσης και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταφερόμενων μορίων και του υλικού της μεμβράνης [Γκέκας et al., 2002].

Όταν τα συσσωρευμένα στερεά βρίσκονται σε εν διαλύσει κατάσταση υπάρχει πόλωση. Σε αυτή την περίπτωση δεν δημιουργείται πλάκοντας, παρατηρείται όμως μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένων στερεών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1, σχηματίζονται κάθετα στη μεμβράνη τρεις περιοχές: η περιοχή σταθερής συγκέντρωσης ίσης με τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας (bulk), το στρώμα

αυξανόμενης συγκέντρωσης (οριακό στρώμα – boundary layer) και το στρώμα σταθερής μέγιστης συγκέντρωσης (στρώμα πόλωσης – gel layer) [Γκέκας et al., 2002].



Σχήμα 2.7: Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης [Γκέκας et al.2002]

Το στρώμα της πόλωσης προκαλεί επιπλέον αντίσταση στη ροή διαμέσου της μεμβράνης και εμποδίζει τη διεργασία. Στην υπερδιήθηση συγκρατούνται στην επιφάνεια της μεμβράνης μόνο μεγαλομόρια και η αύξηση της οσμωτικής πίεσης είναι αμελητέα, με αποτέλεσμα η κλίση της συγκέντρωσης του μερικώς ή ολικώς εμποδισμένου συστατικού να προωθείται από μεταφορά με διάχυση και συμμεταφορά του συστατικού σε δύο αντίθετες διευθύνσεις:

- Προς τα πίσω στο υπόλειμμα (θεωρία του φιλμ – film theory)
- Εμπρός και εγκάρσια της μεμβράνης στο πέρασμα.

Ο κύριος μηχανισμός εδώ είναι η συμμεταφορά, ενώ δευτερεύοντες μηχανισμοί είναι η διάχυση και η διασπορά [Γκέκας et al., 2002].

Ένα άλλο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι η προσρόφηση (adsorption). Καθώς τα μικρά σωματίδια διασχίζουν τη μεμβράνη, προσροφούνται και προσκολλώνται στο υλικό της (λόγω του μικρού μεγέθους τους) αλληλεπιδρώντας με αυτό. Για παράδειγμα, οι δεξτρίνες μπορεί να αλληλεπιδράσουν με τη μεμβράνη αντιστρεπτά, ενώ αντίθετα οι πρωτεΐνες συνήθως προσροφούνται αναντιστρεπτά στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης υπερδιήθησης. Άλλες δυνάμεις που παρατηρούνται είναι το χημικό και το ηλεκτροχημικό δυναμικό [Γκέκας et al., 2002].

2.4.4 Νανοδιήθηση

Η νανοδιήθηση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος επεξεργασίας των αποβλήτων, με ικανοποιητική απορρύπανση και ανακύκλωση των αποβλήτων [Hilal et al. 2004]

Νανοδιήθηση είναι η διήθηση με μεμβράνη η οποία έχει μέγεθος πόρων που κυμαίνεται από 0,001 έως 0,01 μm . Στη νανοδιήθηση, η παρεμβαίνουσα φάση (intervening phase) είναι η μεμβράνη νανοδιήθησης. Κατά τα άλλα ισχύει ότι και στην υπερδιήθηση όσων αφορά τις φάσεις της διεργασίας. Τα διαλυμένα συστατικά ή τα μόρια που διαχωρίζονται με νανοδιήθηση έχουν μοριακό βάρος μεταξύ 300 έως και 1000. Το μέγεθος των σωματιδίων που διαχωρίζονται με αυτή τη μέθοδο είναι της τάξης του 1nm [Διαλυνάς, 2008, Κόλλια, 2011].

Χαρακτηριστικό των μεμβρανών νανοδιήθησης είναι η ικανότητα συγκράτησης των δισθενών αλάτων, επιτρέποντας παράλληλα το πέρασμα μονοσθενών ιόντων. Άλλο χαρακτηριστικό της νανοδιήθησης είναι ότι πραγματοποιείται διαχωρισμός μεταξύ ιόντων διαφορετικού σθένους. Στις μεμβράνες νανοδιήθησης η κατακράτηση των συστατικών, δεν οφείλεται μόνο στο διαχωρισμό λόγω μεγέθους. Τα μη φορτισμένα σωματίδια αφαιρούνται με μηχανικό διαχωρισμό, ενώ τα ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια αφαιρούνται τόσο λόγω μηχανικού διαχωρισμού αλλά και λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Η ροή διαμέσου της μεμβράνης επιτυγχάνεται με την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης, που κυμαίνεται από 10 έως 30 bar. Για βέλτιστο διαχωρισμό απαιτείται πίεση περίπου ίση με 14 bar ενώ με εφαρμογή πίεσης κάτω από 7 bar η απόδοση μειώνεται σημαντικά [Γκέκας et al., 2002, Διαλυνάς, 2008, Κόλλια, 2011].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι μεμβράνες νανοδιήθησης παρουσιάζουν μία αδυναμία σε σύγκριση με τους άλλους τύπους μεμβρανών. Παρατηρείται γρήγορη έμφραξη της μεμβράνης, εξαιτίας της συσσώρευσης στερεών στην επιφάνειά της και του πολύ μικρού μεγέθους των πόρων της. Η έμφραξη αυτή είναι γνωστή ως φαινόμενο “fouling” και παρουσιάζεται αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο. Η έμφραξη των μεμβρανών νανοδιήθησης επηρεάζεται σημαντικά, από οργανικές και ανόργανες διαλυμένες ουσίες, κολλοειδή, ή βιολογικά στερεά. Για να αποφευχθεί αυτό θα πρέπει να πραγματοποιούνται, πολύ συχνά, εκπλύσεις. [Van der Bruggen et al., 2008, Διαλυνάς, 2008, Κόλλια, 2011].

2.5 Το φαινόμενο “fouling”

Ένα από τα χαρακτηριστικά και σημαντικότερα προβλήματα των μεμβρανών διήθησης είναι η μείωση της απόδοσής της με τη χρήση, φαινόμενο γνωστό ως “fouling effect”. Αποτέλεσμα του φαινομένου “fouling” είναι η μείωση της ροής διαμέσου της μεμβράνης κατά την επεξεργασία, ενώ όλες οι παράμετροι όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο ρυθμός εισροής και η συγκέντρωση του διαλύματος παραμένουν σταθερές. Πιο συγκεκριμένα, το ανεπεξέργαστο υλικό δεν είναι σε θέση να διαπεράσει τη μεμβράνη, διότι σχηματίζεται στην επιφάνειά της ένα στερεό φιλμ το οποίο εμποδίζει τη διαδικασία της διήθησης, κι έχει μη αντιστρεπτές συνέπειες στις μεμβράνες. Αυτή η τάση μείωσης της ροής εξαρτάται σημαντικά από της ιδιότητες που έχει η επιφάνεια της μεμβράνης, τις ιδιότητες της διαλυμένης ουσίας καθώς και τα χαρακτηριστικά του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης σε σχέση με το μέγεθος των μορίων ή σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, οι φυσικές και χημικές παράμετροι που επηρεάζουν το φαινόμενο “fouling” είναι η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, το pH, η ιοντικής ισχύς ή το υλικό της μεμβράνης. Γενικά, το φαινόμενο “fouling” έχει αρνητικές συνέπειες στη διεργασία της διήθησης, όπως είναι για παράδειγμα το υψηλό κόστος καθαρισμού των μεμβρανών, οι ζημιές που πιθανόν να προκληθούν στη μεμβράνη από τη χρήση ισχυρών καθαριστικών, η μείωση της ροής που οδηγεί σε σχεδιασμό και χρήση μεγαλύτερης επιφάνειας μεμβρανών για επεξεργασία, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους και τέλος, μείωση της απόδοσης [Baker, 2000, Van der Bruggen et al., 2008, Γκέκας et al., 2002, Ξιάρχος, 2006]

Έρευνες που έχουν γίνει κατά καιρούς έχουν αποδείξει ότι υπάρχουν έξι κύριοι μηχανισμοί έμφραξης:

1. Απόφραξη των πόρων της μεμβράνης (pore blocking), όπου παρατηρείται μερική ή ολική έμφραξη των πόρων της μεμβράνης. Συνήθως συμβαίνει στα αρχικά στάδια της διήθησης, όταν η επιφάνεια της μεμβράνης είναι καθαρή κι έτσι τα εισερχόμενα σωματίδια έρχονται σε άμεση επαφή με τους πόρους της.
2. Δημιουργία φιλμ στην επιφάνεια της μεμβράνης (cake formation), όπου τα σωματίδια που περιέχονται στο διαλύτη συσσωρεύονται δημιουργώντας πολλαπλά στρώματα στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Κάθε στρώμα

του “κέικ” μπορεί να έχει διαφορετική σύσταση. Αποτέλεσμα της δημιουργίας “κέικ” είναι η επιπλέον αντίσταση στη ροή διηθήματος.

3. Πόλωση της συγκέντρωσης (concentration polarization), όπου σχηματίζεται σταδιακά ένα φιλμ στην επιφάνεια της μεμβράνης και παρατηρείται όταν το μέγεθος των διαλυμένων στερεών που προσπαθούν να διέλθουν από τη μεμβράνη είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Η πόλωση της συγκέντρωσης οδηγεί στο σχηματισμό κέικ/φιλμ κοντά ή πάνω την επιφάνεια της μεμβράνης, μεταβάλλοντας έτσι την αλληλεπίδραση μεταξύ διαλύτη, μεμβράνης και διαλυμένων συστατικών. Η πόλωση της συγκέντρωσης έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της οσμωτικής πίεσης της τροφοδοσίας, τη μείωση της δρώσας διαφορικής πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης και τελικά μείωση της απόδοσης της διήθησης
4. Οργανική προσρόφηση (organic adsorption) και
5. Ανόργανη καθίζηση (inorganic precipitation.) Στις δύο αυτές περιπτώσεις, η έμφραξη της μεμβράνης γίνεται εξαιτίας οργανικών και ανόργανων ενώσεων που προσροφούνται ή καθιζάνουν στους πόρους της.
6. Βιολογική έμφραξη (biological fouling), κατά την οποία παρατηρείται συσσώρευση μικροοργανισμών και προκύπτει από την απόθεση, την ανάπτυξη ή τον μεταβολισμό των βακτηριακών κυττάρων ή συσσωματωμάτων [Wenshan Guo et al., 2012, Xiafu Shi et al., 2014, Hilal et al., 2004, Παρασκάκη, 2005, Ξιάρχος, 2006].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗΣ

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αναφορά των μεθόδων επεξεργασίας με μεμβράνες υπερδιήθησης και νανοδιήθησης, που έχουν ήδη εφαρμοστεί, σε αστικά απόβλητα και απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας, και εξετάζεται η αποδοτικότητά τους στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των συγκεκριμένων ειδών αποβλήτων.

3.1 Εφαρμογές Μεμβρανών στην επεξεργασία αστικών αποβλήτων

Μια ποικιλία τεχνολογιών είναι διαθέσιμη για την ανακύκλωση των αποβλήτων, με εκροή, πολλές φορές, που πλησιάζει τα πρότυπα του πόσιμου ύδατος [Rice et al., 2016]. Μία από αυτές, είναι η επεξεργασία των αστικών αποβλήτων με μεμβράνες υπερδιήθησης και νανοδιήθησης, παραδείγματα των οποίων αναλύονται στις επόμενες παραγράφους.

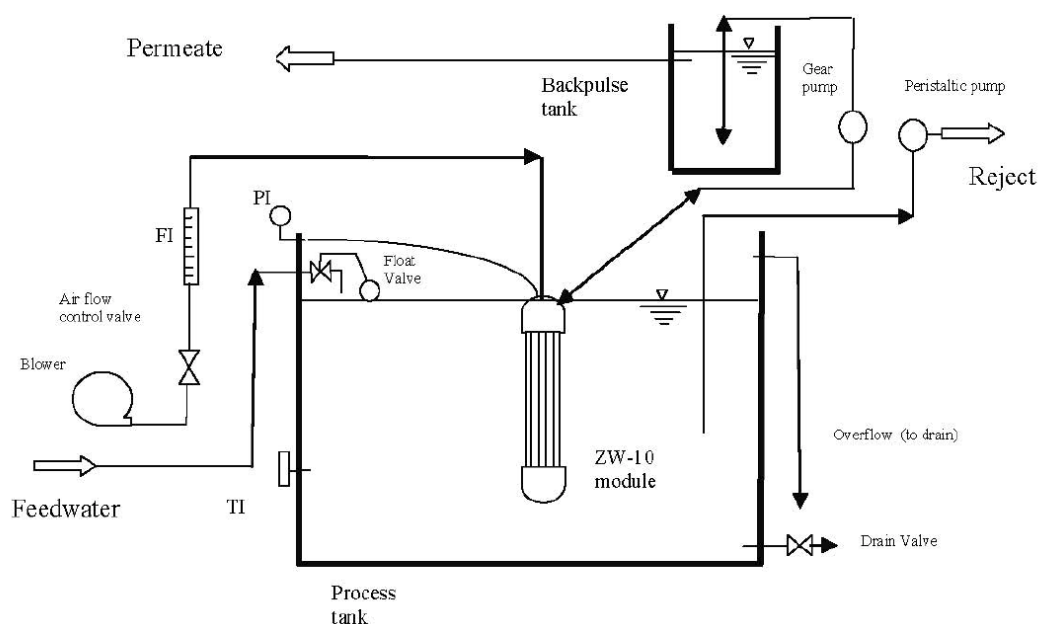
Γενικά, οι μεμβράνες υπερδιήθησης έχουν ευρεία εφαρμογή στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων λυμάτων. Χρησιμοποιούνται, στη βιολογική επεξεργασία, με σκοπό τον διαχωρισμό του επεξεργασμένου λύματος από την ενεργή βιομάζα σε μία διεργασία ενεργού ιλύος (διεργασίες με Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών, membrane bioreactor processes MBR) κατά την αερόβια επεξεργασία, και σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης κατά την αναερόβια επεξεργασία. Επίσης, χρησιμοποιούνται για αερισμό, μεταφέροντας καθαρό οξυγόνο στη βιομάζα που είναι προσκολλημένη εξωτερικά των μεμβρανών, γνωστή ως διεργασία Βιοαντιδραστήρα Εκχύλισης με Μεμβράνες (extractive membrane bioreactor processes, MABR). Τέλος, εφαρμόζονται σαν προεπεξεργασία για αποδοτικότερη απολύμανση (με χλώριο ή ακτινοβολία UV), απομακρύνοντας τα υπολειπόμενα αιωρούμενα στερεά από δευτεροβάθμιες εκροές καθίζησης ή από εκροές φίλτρων χώρου ή επιφανείας [Metcalf & Eddy, 2006].

Ένα πρόσφατο παράδειγμα εφαρμογής των μεμβρανών υπερδιήθησης είναι η Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Αρκαλοχωρίου. Πιο συγκεκριμένα, τα προεπεξεργασμένα λύματα (μετά από εσχάρωση, εξάμμωση, λιποσυλλογή), καταλήγουν βαρυτικά σε κλειστή δεξαμενή εξισορρόπησης – ομογενοποίησης ροής

και στη συνέχεια οδηγούνται στο φρεάτιο μερισμού της βιολογικής βαθμίδας, όπου η παροχή ισοκατανέμεται στις γραμμές βιολογικής επεξεργασίας. Η βιολογική επεξεργασία γίνεται με το σύστημα MBR (Membrane Bioreactor), και περιλαμβάνει αεριζόμενο βιολογικό αντιδραστήρα και διαχωρισμό ανάμικτου υγρού σε μεμβράνες υπερδιήθησης. Από εκεί τα επεξεργασμένα λύματα οδηγούνται στη μονάδα απολύμανσης και τέλος, στο αντλιοστάσιο διάθεσης τους. Από την επεξεργασία οποίες προκύπτει εκροή κατάλληλη για άρδευση. [Δ.Ε.Υ.Α.Μ.Π.].

Οι Dialynas και Diamadopoulos (2008), εξέτασαν μία πιλοτικής κλίμακας μονάδα υπερδιήθησης, Zenon ZeeWeed-10 (ZW-10), την οποία εγκατέστησαν στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων του Ρεθύμνου Κρήτης, και η οποία τροφοδοτούνταν με μη χλωριωμένα επεξεργασμένα λύματα.

Η μονάδα αποτελούνταν από δύο δεξαμενές, μία δεξαμενή επεξεργασίας και μία backpulse, έναν φυσητήρα για αερισμό, μία περιστροφική και μία περισταλτική αντλία (Εικόνα 3.1). Η μονάδα της μεμβράνης ήταν βυθισμένη στη δεξαμενή επεξεργασίας και τα λύματα διηθούνταν σε αυτή με την ανάπτυξη αρνητικής πίεσης με τη βοήθεια της περιστροφικής αντλίας, με παροχή 2,3 l/min. Η ονομαστική επιφάνεια της μεμβράνης υπερδιήθησης ήταν 0,93 m² και το μέγεθος των πόρων της, 0,04 μm.



Σχήμα 3.1: Πιλοτική μονάδα υπερδιήθησης Zenon ZeeWeed-10 [Dialynas και Diamadopoulos, 2008]

Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε απευθείας διήθηση, απευθείας διήθηση συνδυασμένη με κροκίδωση, απευθείας διήθηση συνδυασμένη με σκόνη ενεργού άνθρακα και απευθείας διήθηση συνδυασμένη με κοκκώδη ενεργό άνθρακα.

Στην πρώτη περίπτωση, η μέση απομάκρυνση του COD, που ήταν αποτέλεσμα της συγκράτησης της σωματιδιακής οργανικής ύλης στη μεμβράνη υπερδιήθησης, ήταν της τάξης του 19% (μέγιστη απομάκρυνση COD 40,4% και ελάχιστη 4,6%). Ο μέσος όρος απομάκρυνσης του DOC ήταν 25% περίπου (μέγιστη απομάκρυνση 33,8% και ελάχιστη 3,5%) και της θολερότητας 89,6%. Τέλος, παρατηρήθηκε ικανοποιητική μείωση, 99,94% και 99,96% των ολικών κολοβακτηριδίων και των κοπρανωδών κολοβακτηριδίων, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση της απευθείας διήθησης συνδυασμένης με κροκίδωση, τα ποσοστά απομάκρυνσης πλησιάζουν τα παραπάνω. Συγκεκριμένα, αναφέρεται απομάκρυνση 25 έως 27% του DOC, και 90 έως 98% της θολερότητας. Αυτό είναι αποτέλεσμα της συγκράτησης του κλάσματος της κολλοειδούς οργανικής ύλης με μέγεθος μεγαλύτερο από εκείνο των πόρων της μεμβράνης, δηλαδή 0,04 μm .

Η εφαρμογή της διήθησης με σκόνη ενεργού άνθρακα, οδήγησε σε αρκετά υψηλή αφαίρεση του DOC και συγκεκριμένα 60%, όμως αξίζει να αναφερθεί ότι παρατηρήθηκε σχηματισμός “κέικ” στην επιφάνεια της μεμβράνης.

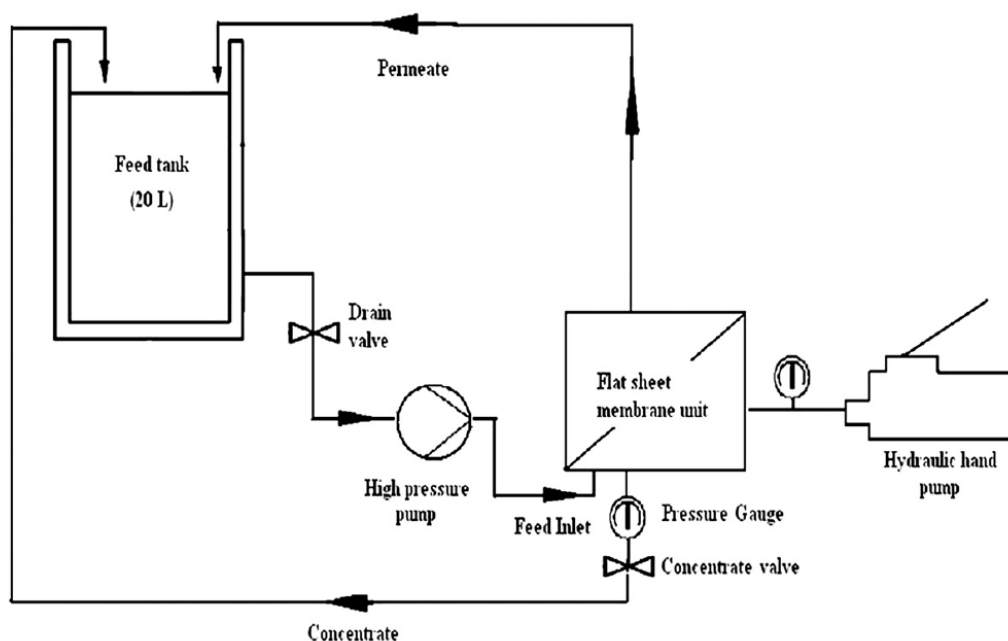
Τέλος, ο συνδυασμός της διήθησης με κοκκώδη ενεργό άνθρακα, κατάφερε 36% απομάκρυνση του DOC. Παρατηρήθηκε, επίσης, ικανοποιητική μείωση των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν στα λύματα.

Οι Tchobanoglous et al. (1998), χρησιμοποίησαν ινώδεις πολυσουλφονικές μεμβράνες υπερδιήθησης σε μία πειραματική εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Τα δευτερογενή και τριτογενή λύματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της έρευνας, παράχθηκαν από διεργασίες ενεργού ιλύος και από επεξεργασία με φίλτρα ανοδικής ροής Parkson Dynasand, αντίστοιχα. Με την εφαρμογή της συγκεκριμένης πιλοτικής εγκατάστασης επιτεύχθηκαν αρκετά υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του COD και του BOD. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1):

Πίνακας 3.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση του COD και του BOD με τη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης [Tchobanoglous et al., 1998]

	Απομάκρυνση COD (%)	Απομάκρυνση BOD ₅ (%)
Τριτοβάθμια διήθηση	41,3	61,4
Διήθηση μεμβράνης	78,8	87,5

Οι Bunani et al. (2013), εξέτασαν διαφορετικές μεμβράνες νανοδιήθησης, σε αστικά απόβλητα που είχαν υποστεί βιολογική επεξεργασία, με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους. Τα λύματα προέρχονταν από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Cigli, που βρίσκεται στη Τουρκία και συγκεκριμένα στη Σμύρνη. Οι δοκιμές έγιναν με μονάδα εφαπτομενικής τροφοδοσίας με επίπεδες μεμβράνες νανοδιήθησης (SEPA CF-II, GE). Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι μεμβρανών, η μεμβράνη οξικής κυτταρίνης CK και οι NF-90, NF-270, που είναι μεμβράνες πολυαμιδίου με αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Εφαρμόστηκε πίεση 10 bar και παροχή 96 l/h για λειτουργία έξι ωρών.

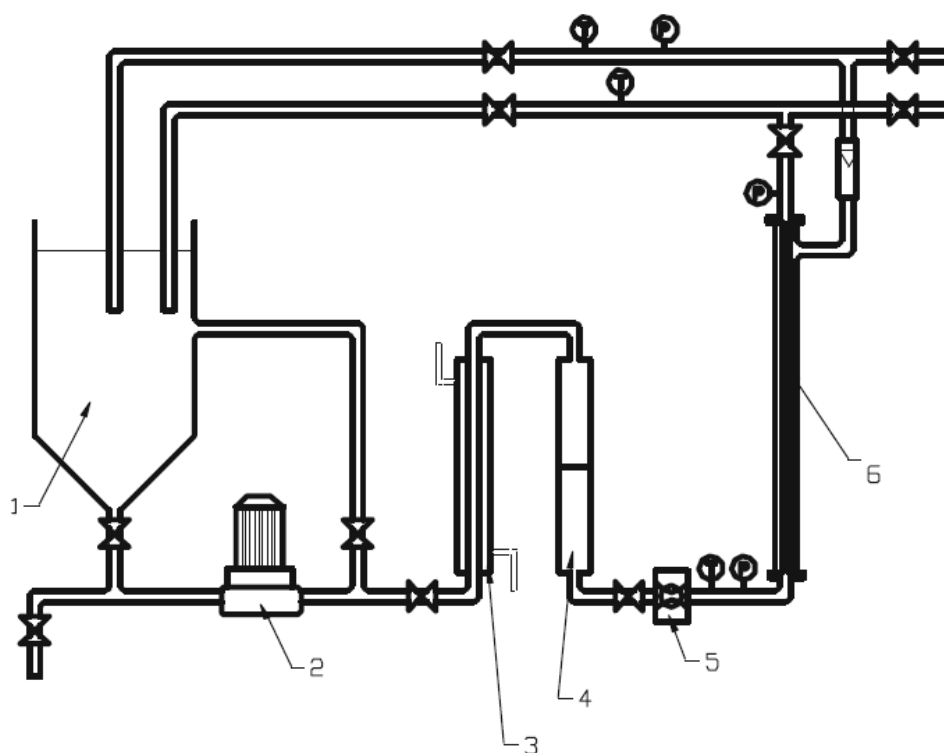


Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της εγκατάστασης διήθησης [Bunani et al., 2013]

Η αποδοτικότητα των μεμβρανών αυτών, εντοπίστηκε στην απομάκρυνση ρυπαντών οι οποίοι δεν απομακρύνονται με τη βιολογική επεξεργασία. Με τη μελέτη αυτή αποδείχθηκε ότι καλύτερη απόδοση είχε η μεμβράνη NF-90, αφού κατάφερε καλύτερη ποιότητα εκροής συγκριτικά με τις άλλες δύο. Πιο συγκεκριμένα, η αγωγιμότητα μειώθηκε κατά 89% με τη NF-90, 70,6% με τη CK

και 52,6% με τη NF-270. Η μείωση της αλατότητας κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα, φτάνοντας 90,3 % με τη NF-90, 73% με τη CK και 50,8% με τη NF-270. Όσον αφορά στο COD, η μεμβράνη NF-90 πέτυχε και πάλι υψηλότερη απόδοση στη μείωσή του. Παρατηρήθηκε μέση μείωση 86,6%, ενώ με τις NF-270 και CK, απομακρύνθηκε το 81,1% και 76,4%, αντίστοιχα. Τέλος, η απομάκρυνση του TOC ήταν περίπου ίδια και για τις τρεις μεμβράνες. Η NF-90 κατάφερε μείωση 86%, η CK 79,8% και 88% η NF-270, όπου σε αυτή την περίπτωση αποδείχθηκε αποτελεσματικότερη.

Οι Zielinska et al. (2016), εξέτασαν την αποτελεσματικότητα κεραμικών μεμβρανών μικροδιήθησης και νανοδιήθησης, στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, του COD και της Δισφαινόλης Α (Bisphenol A, BPA), ενός ενδοκρινικού διαταράκτη, σε βιολογικά επεξεργασμένα αστικά απόβλητα. Η εγκατάσταση επεξεργασίας με μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 3.3).



1 process tank, 2 pump,
3 heat exchanger, 4 prefilter, 5 flow control, 6 membrane module,
T thermometer, P manometer

Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση εγκατάστασης επεξεργασίας με μεμβράνες διήθησης [Zielinska et al., 2016]

Η εγκατάσταση αποτελούνταν από δεξαμενή τροφοδοσίας χωρητικότητας 10L, αντλία υψηλής πίεσης, μονάδα μεμβρανών τοποθετημένη εκτός της δεξαμενής τροφοδοσίας, ροόμετρο, εναλλάκτη θερμότητας, προφίλτρο 1mm και μετρητή πίεσης. Η αρχική πίεση που εφαρμόστηκε ήταν 0.3 MPa για τη μεμβράνη μικροδιήθησης και 0.7 MPa για τη μεμβράνη νανοδιήθησης.

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης και νανοδιήθησης κατάφεραν ολική απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, των οποίων η συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας ήταν 78 ± 12 mg TSS/L. Όσον αφορά στην παρακράτηση του COD στην επιφάνεια των μεμβρανών, κυμάνθηκε μεταξύ 40 και 60%, ανεξάρτητα από τον τύπο της μεμβράνης και τη συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας, που ήταν 212 ± 36 mg/L. Τέλος, όταν η συγκέντρωση της BPA ήταν 0.3 ± 0.14 mg/L, η μείωση του ενδοκρινικού αυτού διαταράκτη ήταν ολική και στα δύο είδη μεμβρανών. Όμως σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, με τη μεμβράνη μικροδιήθησης η απομάκρυνση της BPA είχε ένα εύρος από 24 έως 37%, ενώ με τη μεμβράνη νανοδιήθησης η απομάκρυνση ήταν υψηλότερη και κυμαινόταν μεταξύ 61 και 75%. Σύμφωνα με τους Zielinska et al. (2016), αυτό οφείλεται στο μέγεθος των πόρων της κάθε μεμβράνης, σε συνδυασμό με την πίεση που εφαρμόστηκε στην κάθε μία. Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης μικροδιήθησης είναι αρκετά μεγαλύτερο από το μόριο της BPA, με αποτέλεσμα να μην είναι τόσο αποτελεσματική στη συγκράτηση του συγκεκριμένου ρυπαντή. Αντίθετα, η μεμβράνη νανοδιήθησης μπόρεσε να συγκρατήσει την BPA λόγω του μοριακού της βάρους (228,29 g). Επιπρόσθετα, σημαντικό ρόλο έπαιξε και η υψηλότερη πίεση (0.7 MPa) που εφαρμόστηκε στη μεμβράνη νανοδιήθησης, αφού αυξήθηκε το ποσοστό μεταφοράς του αποβλήτου διαμέσου της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την χαμηλότερη συγκέντρωση BPA στο διήθημα.

Από τη μελέτη αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι κεραμικές μεμβράνες μικροδιήθησης και νανοδιήθησης, είναι αποτελεσματικές στην περαιτέρω επεξεργασία βιολογικά επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων που περιέχουν BPA.

3.2 Μεμβράνες διήθησης στην επεξεργασία αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας

Η βιομηχανία γαλακτοκομικών προϊόντων και θεωρείται σημαντική πηγή αποβλήτων στον τομέα της επεξεργασίας τροφίμων. Σε γενικές γραμμές, οι εκροές της γαλακτοκομικής βιομηχανίας χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε

οργανικό φορτίο, αιωρούμενα στερεά, άλατα, έλαια, λίπη και καθαριστικά (COD 921-9004 mg/l, BOD 483-6080 mg/l, TN 8-230 mg/l και SS του 134-804 mg/l) Η φύση των αποβλήτων αυτών όσον αφορά στον όγκο και την παροχή, σε συνδυασμό με το υψηλό ρυπαντικό φορτίο, καθιστά δύσκολη την επιλογή μιας αποτελεσματικής επεξεργασίας [Farizoglu et al., 2011, Suarez et al., 2014].

Οι Balannec et al. (2005) εξέτασαν εννέα μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, με σκοπό τη σύγκριση της απόδοσης των μεμβρανών αυτών. Τα βιομηχανικά απόβλητα (γαλακτοκομικά απόβλητα) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διάλυμα νερού και γάλακτος, χωρίς χημικές ουσίες, και πιο συγκεκριμένα αποβουτυρωμένο γάλα αραιωμένο με νερό (αραίωση 1/3). Στον Πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 3.2), παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις που κατάφερε κάθε μία από τις μεμβράνες, με εφαρμογή κατά μέτωπο τροφοδοσίας και εφαρμοσμένη πίεση 15 bar στις μεμβράνες νανοδιήθησης και 25 bar στις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης.

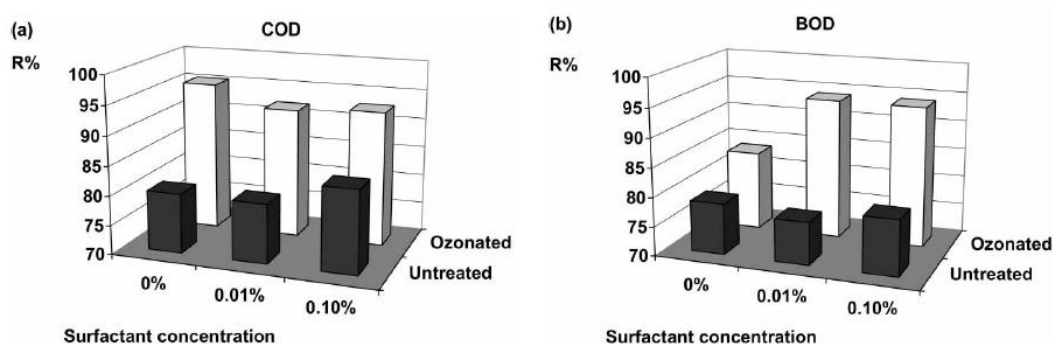
Πίνακας 3.2: Ποσοστιαία απομάκρυνση των υπό μελέτη παραμέτρων [Balannec et al., 2005]

Μοντέλο μεμβράνης	Τύπος διήθησης	Απομάκρυνση [%]				
		COD	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Desal 5 DK	Νανοδιήθηση	99,1	69	68	99,4	99,4
Desal 5 DL	Νανοδιήθηση	99,7	68	62	99,0	97,4
NF45	Νανοδιήθηση	99,0	52	58	99,3	99,1
Filmtec NF	Νανοδιήθηση	99,8	49	65	99,3	97,7
TFC S	Νανοδιήθηση	98,9	84	80	99,5	98,9
TFC ULP	Αντίστροφη Ωσμωση	99,6				
Desal 3 SF	Αντίστροφη Ωσμωση	99,96	96,4	96,8	99,8	99,6
TFC HR	Αντίστροφη Ωσμωση	99,95	97,5	98,2	99,9	99,9
BW 30	Αντίστροφη Ωσμωση	99,88	96,4	96,1	99,9	99,7

Επίσης, εξετάστηκε η απόδοση στη μείωση της αγωγιμότητας, όπου ήταν 33-80% και >96%, για τις μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, αντίστοιχα. Όσον αφορά στη λακτόζη, παρατηρήθηκε απομάκρυνση που κυμαινόταν από 98,2 έως 99,9%, και για τα δύο είδη μεμβρανών (νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης).

Όπως συμπεραίνεται από τα παραπάνω, οι μεμβράνες που εξετάστηκαν είχαν υψηλή απόδοση στη μείωση της αγωγιμότητας, της λακτόζης και των κατιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , με αποδοτικότερες να εμφανίζονται οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης. Όμως, όσον αφορά στο COD, αποδεικνύεται ότι με την εφαρμογή ενός σταδίου επεξεργασίας με μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, δεν μπορεί να προκύψει η επιθυμητή ποιότητα εκροής. Παρόλο που η ποσοστιαία απομάκρυνση είναι ικανοποιητική, το ρυπαντικό φορτίο παραμένει υψηλό μετά την επεξεργασία, αφού οι αρχικές συγκεντρώσεις του ανεπεξέργαστου αποβλήτου ($\text{COD} \approx 36 \text{ g/l}$) είναι πολύ υψηλές.

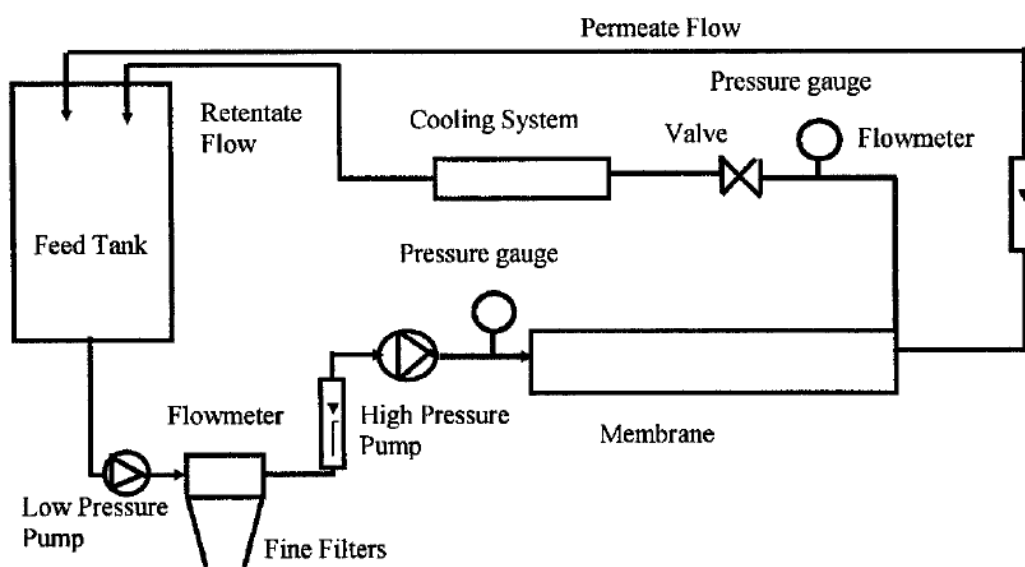
Οι Laszlo et al. (2007) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα του συνδυασμού των μεμβρανών νανοδιήθησης και του οζονισμού για την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών ουσιών από γαλακτοκομικά απόβλητα. Αφού βρήκαν τις ιδανικές συνθήκες διήθησης, 40 bar και 20°C , κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα προεπεξεργασμένα με οζονισμό απόβλητα παρουσίαζαν μεγαλύτερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις του COD, του BOD και των επιφανειοδραστικών ουσιών (Σχήμα 3.4). Συνεπώς, η επεξεργασία μόνο με νανοδιήθηση δεν είχε τα ίδια αποτελέσματα, με εκείνα του συνδυασμού οζονισμού-νανοδιήθησης, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο οζονισμός μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην επεξεργασία των αποβλήτων της γαλακτοβιομηχανίας.



Σχήμα 3.4: Μείωση του COD [a] και του BOD [b] με νανοδιήθηση επεξεργασμένων με οζονισμό και ανεπεξέργαστων αποβλήτων [Laszlo et al., 2007]

Ο Turan (2004) εφάρμοσε μία πιλοτική μονάδα μεμβράνων διήθησης σπειροειδούς τυλίξεως και εφαπτομενικής τροφοδοσίας (Σχήμα 3.5). Η επεξεργασία έγινε με μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, με τη μεμβράνη νανοδιήθησης να χρησιμοποιείται για τις εκροές της χημικής και βιολογικής

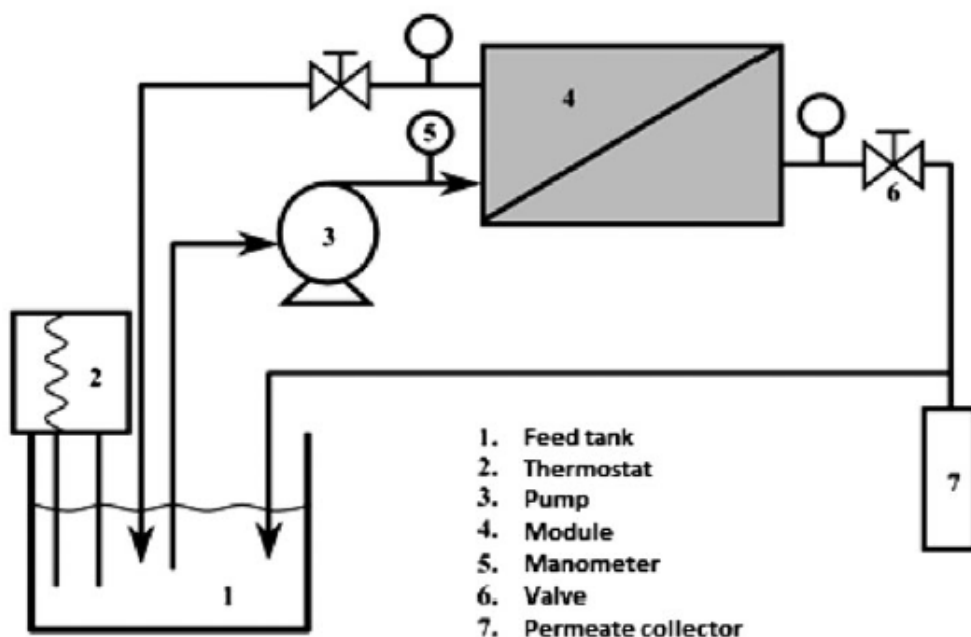
επεξεργασίας και εκείνη της αντίστροφης ώσμωσης στην επεξεργασία ανεπεξέργαστων αποβλήτων.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα εγκατάστασης επεξεργασίας γαλακτοκομικών αποβλήτων με μεμβράνες διήθησης [Turan, 2004]

Οι μεμβράνες παρουσίασαν εξαιρετική απόδοση στην αφαίρεση του COD, Συγκεκριμένα, με τη μεμβράνη νανοδιήθησης το COD μειώθηκε κατά 98% και με τη μεμβράνη αντίστροφης ώσμωσης κατά 99,7%. Αξίζει να σημειωθεί ότι το αρχικό φορτίο του COD ήταν μεταξύ 40 και 450 mg/l για τη νανοδιήθηση και μεταξύ 5.000 και 10.000 mg/l για την αντίστροφη ώσμωση.

Οι Bennani et al. (2015) επεξεργάστηκαν πραγματικά γαλακτοκομικά απόβλητα χρησιμοποιώντας μεμβράνες υπερδιήθησης (Σχήμα 3.6) εξετάζοντας παράλληλα τις βέλτιστες συνθήκες της διαμεμβρανικής πίεσης (transmembrane pressure, TMP (και του παράγοντα μείωσης όγκου (volume reduction factor, VRF).



Σχήμα 3.6: Μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων με μεμβράνες υπερδιήθησης [Bennani et al., 2015]

Τα ποσοστά της μέσης απομάκρυνσης που καταγράφηκαν ήταν >99% για τη θολρότητα και το BDO₅, >80% για τα αιωρούμενα στερεά, 40% για την αγωγιμότητα, 55% για το σύνολο των διαλυμένων αλάτων και 95% για τις πρωτεΐνες (με ιδανική διαμεμβρανική πίεση 2,5 bar). Επίσης σημαντική ποσοστιαία απομάκρυνση (95-99%), παρατηρήθηκε σε VRF που κυμαινόταν από 1,11 έως 2.5 (Πίνακας 3.3)

Πίνακας 3.3: Ποσοστά απομάκρυνσης των παραμέτρων που εξετάστηκαν [Bennani et al., 2015]

VRF	R (Conductivity) (%)	R (TDS) (%)	R (SM) (%)	R (COD) (%)	R (Protein) (%)	R (Fat/oil) (%)	R (Turbidity) (%)	R (BOD) (%)
1.11	43.56	57.30	88.70	95.08	96.23	97.68	99.78	100
1.25	43.11	56.92	89.15	94.79	96.12	97.63	99.78	100
1.42	42.21	56.17	90.05	94.50	95.80	97.27	99.76	100
1.66	41.53	52.43	83.73	93.06	95.59	99.08	99.70	100
1.78	41.64	55.05	81.01	94.21	95.69	97.61	99.70	100
2	41.94	53.85	80.11	93.93	95.48	97.50	99.67	100
2.17	41.53	53.18	81.92	93.64	95.37	97.58	99.69	100
2.38	41.55	53.37	80.56	92.77	95.17	97.62	99.67	100
2.5	38.82	36.32	79.21	88.43	94.40	97.76	99.63	100

Οι Bennani et al. (2015), καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η απλή εφαρμογή μεμβρανών υπερδιήθησης στην επεξεργασία αποβλήτων είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του νερού,

αφού κατάφερε, στις βέλτιστες συνθήκες TMP και VRF, ποιότητα εκροής τέτοια ώστε να μην προκαλείται ρύπανση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Πειραματική Διάταξη και Υλικά

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων επεξεργασίας με μεμβράνες διήθησης, χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι μεμβρανών: υπερδιήθησης και νανοδιήθησης, σε συνδυασμό με τη μονάδα διήθησης DSS LabStack M20. Στις παρακάτω παραγράφους γίνεται αναλυτική περιγραφή τόσο των μεμβρανών διήθησης, όσο και της μονάδας DSS LabStack M20.

4.1.1 Μεμβράνες διήθησης

Για την εκπόνηση αυτής της πτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν επίπεδες μεμβράνες σε διάταξη εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow), οι οποίες έχουν μέχρι τώρα κυρίως πειραματική χρήση για το χαρακτηρισμό της διαπερατότητας της μεμβράνης. Οι μεμβρανοθήκες είναι εύκολο να κατασκευαστούν και να χρησιμοποιηθούν και η επιφάνεια της μεμβράνης είναι καλά ορισμένη.

Σε μερικές περιπτώσεις, όπως και στην περίπτωση της παρούσας εργασίας, οι μεμβρανοθήκες είναι ενσωματωμένες σαν ένα πολυστρωματικό σάντουιτς ή πεπιεσμένο φίλτρο (διάταξη πλακών και πλαισίων / plate-and-frame). Το κυριότερο μειονέκτημα αυτού του τύπου μεμβράνης, το οποίο είναι η πολύ μικρή ενεργή επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα όγκου διαχωριστή, αντιμετωπίζεται με τη χρήση περισσοτέρων της μιας μεμβράνης ταυτόχρονα ανά πείραμα. Οι επίπεδες μεμβράνες σε μια μονάδα plate-and-frame προσφέρουν τη μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα και μπορούν εύκολα να καθαριστούν ή να αντικατασταθούν με αποσύνδεση της μονάδας.

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν οι ελάχιστες δυνατές μεμβράνες και ελάσματα που περιορίστηκαν στο ένα σάντουιτς. Το σύστημα σάντουιτς περιλαμβάνει μία μεμβράνη και ένα φίλτρο διήθησης στην κάθε μία από τις δύο πλευρές ενός ελάσματος στήριξης. Οι μεμβράνες, τα φίλτρα και το έλασμα στήριξης τοποθετούνται μαζί και συγκρατούνται από δύο ασφαλιστικούς δακτυλίους. Για το λόγο αυτό τα πειράματα λαμβάνουν χώρα σε ελάχιστη επιφάνεια μεμβράνης ίση με $0,036 \text{ m}^2$ (δύο φύλλα επιφάνειας $0,018 \text{ m}^2$ έκαστο).

Όλες οι μεμβράνες υπόκεινται υποχρεωτικά σε καθαρισμό με νερό ή ελαφρά αλκαλικό διάλυμα πριν την πρώτη χρήση τους. Μετά από τον πρώτο καθαρισμό και τη χρήση τους πρέπει να παραμένουν υγρές και φυλάσσονται σε διάλυμα με 0,25% sodium hydrogen sulphite (food grade) και pH 3-4 για διάστημα μέχρι μια βδομάδα. Για διάστημα μεγαλύτερο της μίας εβδομάδας προστίθεται στο παραπάνω και διάλυμα με 18% propylene glycol. Αμφότερα τα δύο αυτά διαλύματα παρασκευάστηκαν και κατά την εκτέλεση της παρούσας εργασίας.

4.1.1.1 Μεμβράνες υπερδιήθησης

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν λεπτή κυκλική μορφή με διαφορετικό τύπο επιφάνειας σε κάθε πλευρά. Η μια επιφάνεια της μεμβράνης, η οποία αποκαλείται “skin” είναι πυκνής υφής και αποτελεί το ενεργό τμήμα της. Η άλλη επιφάνεια της μεμβράνης είναι σπογγώδης και ενεργεί μόνο ως βάση για την επιφάνεια “skin” ενισχύοντας την αντοχή της μεμβράνης. Η επιφάνεια της κάθε μίας μεμβράνης είναι ίση με 0,018 m² αλλά πάντοτε χρησιμοποιούνται δύο μεμβράνες σε σειρά, σε διστρωματικό σάντουιτς. Επομένως, η ενεργή επιφάνεια πρέπει να θεωρείται ίση με 0,036m². Η ενεργή επιφάνεια και των δύο μεμβρανών υπερδιήθησης πρέπει να είναι προς την πλευρά του σάντουιτς που είναι στραμμένη προς την τροφοδοσία.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένα μεμβράνη υπερδιήθησης τύπου DSSGR60PP της εταιρίας Alfa Laval. Το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη είναι η πολυσουλφόνη [polysulphone]. Το μοριακό βάρος στοιχείων που μπορούν να διαχωρίσουν [Molecular Weight Cut Off / MWCO], σύμφωνα με τον κατασκευαστή τους, ισούται περίπου με 25.000. Η επιφάνεια στήριξης είναι από πολυπροπυλένιο (PP).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα προτεινόμενα από τον κατασκευαστή όρια λειτουργίας για τους τύπους μεμβρανών υπερδιήθησης που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 4.1: Προτεινόμενα όρια λειτουργίας των μεμβρανών υπερδιήθησης

		GR60PP
Production	pH range	1 – 13
	Pressure, bar	1 – 10
	Temperature, °C	0 – 75
Cleaning (3 hours per day)	pH range	1 – 13
	Pressure, bar	1 – 5
	Temperature, °C	0 – 75

4.1.1.2 Μεμβράνες νανοδιήθησης

Η βασική δομή των μεμβρανών νανοδιήθησης παραμένει ίδια με αυτή των μεμβρανών υπερδιήθησης. Η μορφή τους είναι επίσης λεπτή κυκλική και η ενεργή επιφάνεια “skin” στηρίζεται από μια δεύτερη επιφάνεια πολυπροπυλενίου (PP). Χρησιμοποιήθηκε ο τύπος NF99, ο οποίος κατασκευάζεται από την εταιρεία Alfa Laval, δηλαδή την ίδια εταιρεία που κατασκεύασε και τη μεμβράνη υπερδιήθησης GR60PP. Το πορώδες του είναι της τάξης του ενός νανομέτρου ανά πόρο. Η επιφάνεια της κάθε μίας μεμβράνης είναι ίση με 0,018 m² αλλά πάντοτε, όπως έχουμε αναφέρει, χρησιμοποιούνται δύο μεμβράνες σε σειρά, σε διστρωματικό σάντουιτς. Επομένως η ενεργή επιφάνεια πρέπει να θεωρείται ίση με 0,036m².

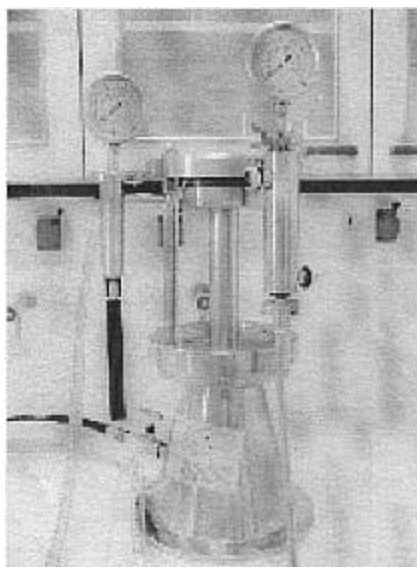
Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.2) φαίνονται τα προτεινόμενα από τον κατασκευαστή όρια λειτουργίας για τους τύπους μεμβρανών νανοδιήθησης που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 4.2: Προτεινόμενα όρια λειτουργίας των μεμβρανών νανοδιήθησης

		NF99
Production	pH range	2 – 10
	Pressure, bar	1 – 55
	Temperature, °C	0 – 50
Cleaning (3 hours per day)	pH range	1 – 11,5
	Pressure, bar	1 – 10
	Temperature, °C	0 – 50

4.1.2 Πειραματική Διάταξη – Μονάδα διήθησης

παρούσα πτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε μια μονάδα DSS LabStack M20 (κωδικός αριθμός 517100) (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1: Μονάδα DSS LabStack M20

Η μονάδα DSS LabStack M20 χρησιμοποιείται για την συμπύκνωση και το διαχωρισμό διαλυμάτων με διήθηση μέσω ημιπερατών μεμβρανών διαφόρων τύπων και μπορεί να δεχθεί και να λειτουργήσει με μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης. Τα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης μονάδας παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά Μονάδας DSS LabStack M20

Επιφάνεια μεμβράνης	0.036–0.72m ²
Μέγιστη πίεση εισόδου*	64 πρότυπο bar
Μέγιστη θερμοκρασία διεργασίας*	90 °C
Εύρος pH διεργασίας*	1-14
Βάρος μονάδας	71 kg
Εφαπτομενική Ροή	3.5–15 L/min
Χωρητικότητα διαλύματος	2.75 litres+2.14 litres/m ² (επιφάνειας μεμβράνης)
* Εξαρτάται από τον τύπο της μεμβράνης	

Η μονάδα DSS LabStack M20 αποτελείται από μεμβράνη διήθησης εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow) και υποστηρικτικά ελάσματα που συγκρατούνται συμπιεσμένα πάνω σε κατακόρυφο πλαίσιο. Το πλαίσιο συγκρατεί και διατηρεί τη συμπίεση της μεμβράνης και των ελασμάτων υποστήριξης και απαρτίζεται από φλάντζες απόληξης, κατακόρυφα μπουλόνια και βάση με ενσωματωμένο υδραυλικό κύλινδρο. Το τμήμα της κυλινδρικής στήλης είναι εξοπλισμένο με εναλλάκτη θερμότητας, πιεσόμετρο εισόδου, πιεσόμετρο εξόδου, βαλβίδα εκτόνωσης της πίεσης, συνδετικά τεμάχια εισόδου και συνδετικά τεμάχια εξόδου.

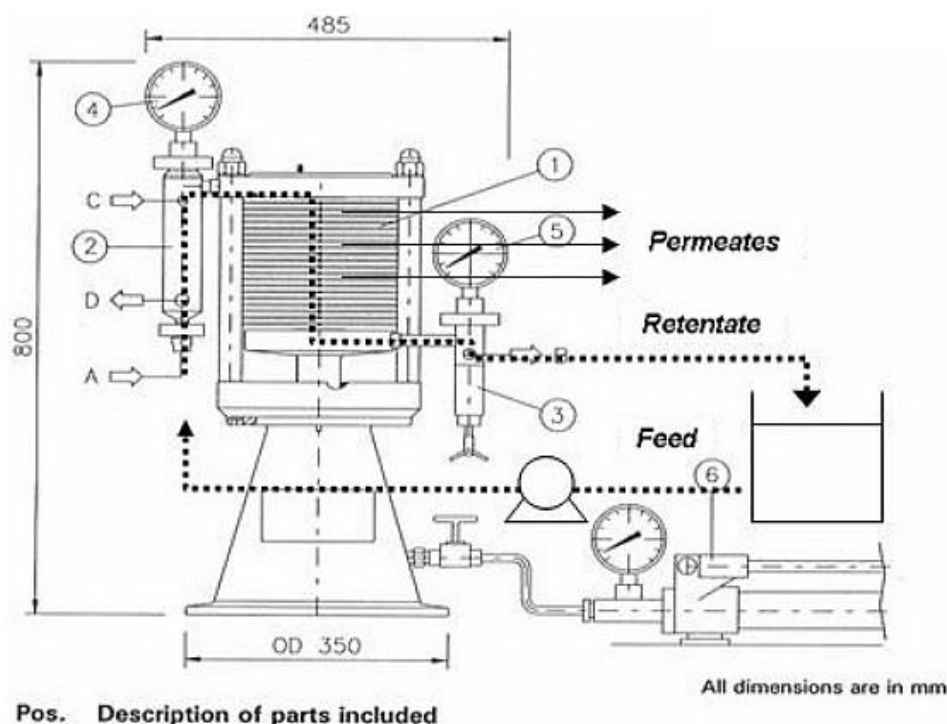
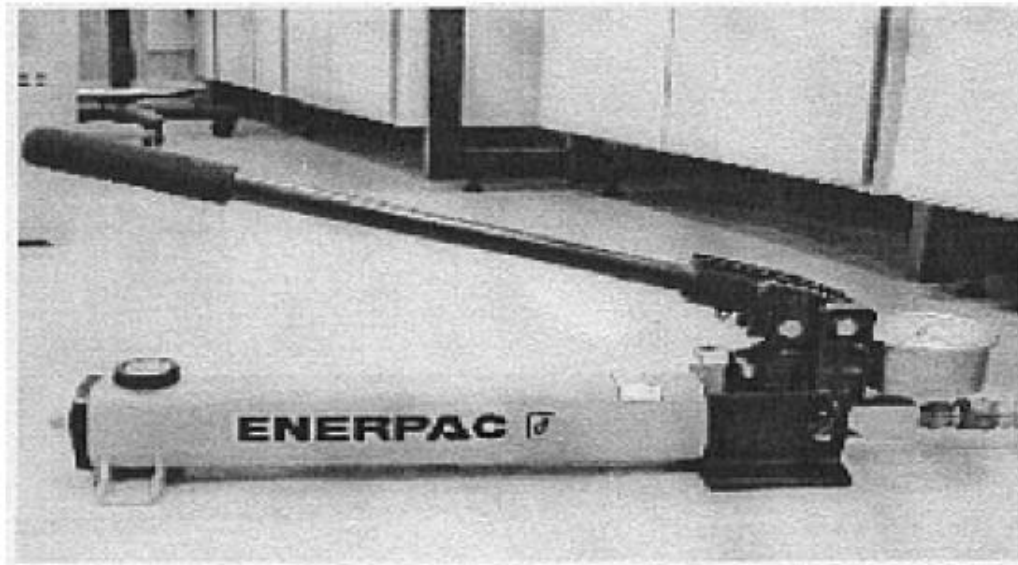


Fig. 2. DSS Labstack pilot. 1 spacer and support plates with permeate outlets and hoses, 2 heat exchanger, 3 retentate adjusting valve, 4 feed pressure gauge, 5 retentate pressure gauge, 6 hydraulic tool. A, feed inlet; B, retentate outlet; C, cooling/heating medium inlet/outlet; D, cooling/heating medium outlet/inlet.

Σχήμα 4.1: Απεικόνιση των τμημάτων της μονάδας LabStack M20 [Sagne et al., 2008]

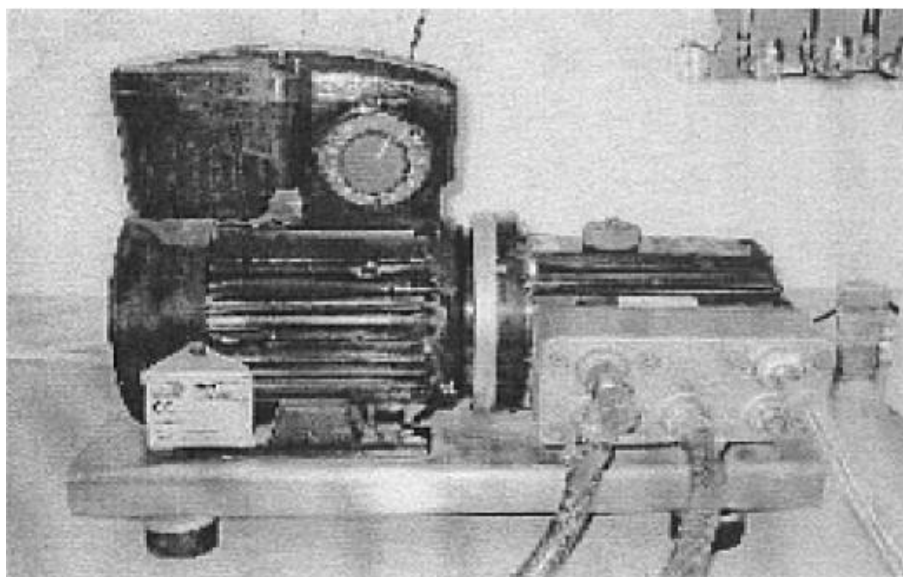
Στην μονάδα συνδέεται υδραυλική αντλία που λειτουργεί χειροκίνητα (Σχήμα 4.1), η οποία απαιτείται για τη συμπίεση του συστήματος μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης. Αυτή η αντλία όταν τεθεί σε λειτουργία ασκεί πίεση ίση με 320 bar περιμετρικά του συστήματος μεμβρανών και ελασμάτων, μέσω του υδραυλικού κυλίνδρου, κρατώντας έτσι το όλο σύστημα στην κατάλληλη θέση για να διεξαχθεί το πείραμα. Η εν λόγω αντλία είναι εξοπλισμένη με ενσωματωμένο ρεζερβουάρ λαδιού, χειροκίνητη βαλβίδα εκτόνωσης πίεσης και υδραυλικό σωλήνα

υψηλής πίεσης. Ο τελευταίος συνδέεται με τον υδραυλικό κύλινδρο της μονάδας και μεταφέρει εκεί την πίεση από τη χειροκίνητη αντλία. Η υδραυλική αντλία που χρησιμοποιήθηκε αφορά στο μοντέλο P392 της εταιρίας ENERPAC.



Εικόνα 4.2: Χειροκίνητη υδραυλική αντλία

Επιπλέον, είναι απαραίτητη η χρήση βοηθητικής αντλίας εξοπλισμένης με κινητήρα και δίκτυο σωληνώσεων για την εξασφάλιση της ροής του διαλύματος διαμέσου του υδραυλικού κυλίνδρου και προς το σύστημα μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης (σάντουιτς). Ο κινητήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο VARMECA-10 τύπου 013XDSGHHHEMA της εταιρείας Leroy Somer και η χρησιμοποιούμενη αντλία αφορά στο μοντέλο Hydra – Cell Industrial Pump, τύπου G13XDSGHHHEMA, της εταιρείας WANNER ENGINEERING INC. Για τα πειράματα απαιτείται δεξαμενή τροφοδοσίας των διαλυμάτων. Στα εν λόγω πειράματα χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 2 λίτρων.



Εικόνα 4.3 Κινητήρας και Υδραυλική Αντλία

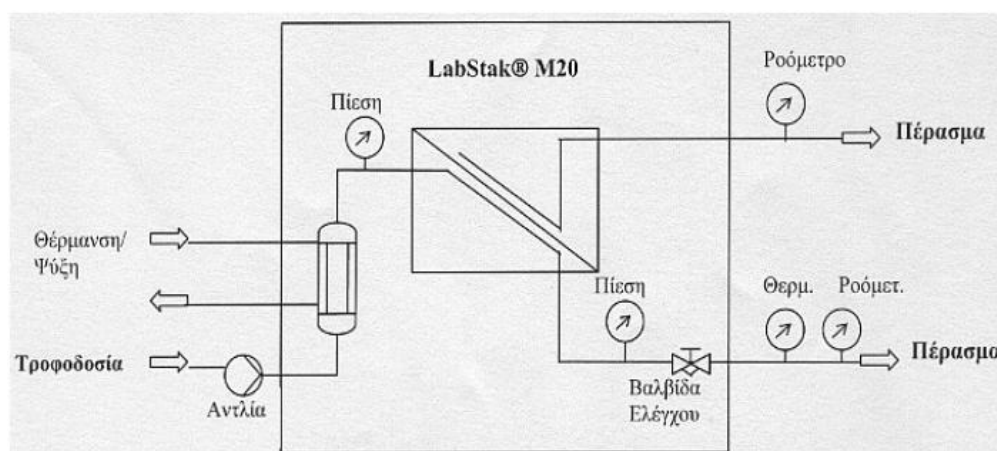
Η λειτουργία της μονάδας DSS LabStack M20 στηρίζεται στην αρχή της διήθησης εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow). Η αντλία, η οποία φέρει κινητήρα, τροφοδοτεί το διάλυμα διαμέσου του συμπιεσμένου συστήματος μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης.

Το διάλυμα τροφοδοσίας μεταφέρεται από τη δεξαμενή τροφοδοσίας στο σύστημα μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης με την εφαρμογή κατάλληλης πίεσης. Η πίεση του διαλύματος τροφοδοσίας στη μεμβράνη προσαρμόζεται στα επιθυμητά επίπεδα με βαλβίδα ρύθμισης συμπυκνώματος.

Η ποσότητα του διαλύματος της οποίας επιτρέπεται η διέλευση από τη μεμβράνη καλείται πέρασμα ή διήθημα. Το πέρασμα προέρχεται από την ποσότητα του υγρού που ρέει εγκάρσια μέσω του πορώδους τμήματος της μεμβράνης όπου διηθείται πριν εξέλθει από τη μεμβράνη. Το συμπύκνωμα είναι το υπόλειμμα της διεργασίας που επιστρέφει με ανακυκλοφορία στη δεξαμενή τροφοδοσίας.

Συνεχής λειτουργία με τη μονάδα DSS LabStack M20 είναι επίσης δυνατή. Με αυτό τον τρόπο το υλικό της τροφοδοσίας παρέχεται συνεχόμενα στο σύστημα μεμβρανών και ελασμάτων στήριξης και δεν υπάρχει ανακυκλοφορία. Δυστυχώς σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας της μονάδας δεν είναι συνήθως δυνατό να επιτύχουμε επιθυμητά επίπεδα διαχωρισμού του συμπυκνώματος. Για το λόγο αυτό σε όλες τις περιπτώσεις η μονάδα λειτούργησε με τροφοδοσία του υλικού τροφοδοσίας κατά παρτίδες και ανακυκλοφορία του συμπυκνώματος.

Το σχήμα που ακολουθεί περιγράφει σχηματικά την λειτουργία της μονάδας DSS LabStack M20.



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση της μονάδας DSS LabStack M20

4.2 Τα Διαλύματα

Για την εκπόνηση των πειραμάτων παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικά διαλύματα τα οποία προσομοιάζουν τα προς μελέτη υγρά απόβλητα. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε συνθετικό και όχι πραγματικά απόβλητα είναι αφενός για την αποφυγή της τυχαιότητας η οποία χαρακτηρίζει τα πραγματικά (τα πραγματικά δεν είναι ποτέ καλώς ορισμένα), αφετέρου γιατί στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι ο χαρακτηρισμός των μεμβρανών. Επίσης το εργαστήριο δεν διέθετε διατάξεις κατάλληλες για την επεξεργασία πραγματικών απόβλητων, π.χ., κατάλληλους απαγωγούς.

Το πρώτο διάλυμα, (διάλυμα Α), συνιστά ένα συνθετικό αστικό λύμα όπου η χρήση PEG (πολυαιθυλογλυκόλη) αναπαριστά την ποσότητα σακχάρων στα υπολείμματα τροφών. Επίσης χρησιμοποιήθηκε πεπτόνη, προσομοιάζοντας τις πρωτεΐνες που παράγονται κατά τη χώνεψη και περιέχονται στα αστικά λύματα.

Το δεύτερο διάλυμα, (διάλυμα Β), έχει παρόμοια σύσταση με ένα λύμα βιομηχανίας επεξεργασίας γάλακτος, όπου ο ορός γάλακτος σε σκόνη αναπαριστά τις πρωτεΐνες και την λακτόζη.

Το άζωτο είναι ένα πολύ κοινό στοιχείο στα υγρά απόβλητα αλλά και μεγάλης σημασίας. Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιήθηκε ουρία ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) έτσι ώστε να έχουμε παρόμοια χαρακτηριστικά με το πραγματικό λύμα.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο είναι ο φώσφορος. Είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη άλγεων και άλλων μικροοργανισμών. Η πιο κοινή πηγή φωσφόρου είναι οι ορθοφωσφορικές ενώσεις και γι αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε δισόξινο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) στο προσομοιωμένο διάλυμά.

Χρησιμοποιήθηκε επίσης οξικό οξύ (CH_3COOH) για να ρυθμιστεί το pH των διαλυμάτων.

Πίνακας 4.4: Σύσταση των συνθετικών λυμάτων που εξετάστηκαν

Ουσία	Διάλυμα Α [αστικό λύμα]	Διάλυμα Β [βιομηχανικό λύμα]
Peptone [gr.]	20	-
PEG[2000 ή 10000] [gr.]	20	-
Ορρός γάλακτος σκόνη [gr.]	-	20
Ουρία [gr.]	6.48	6.48
KH_2PO_4 [gr.]	5.62	5.62
CH_3COOH [ml]	4.76	4.76
Απιονισμένο νερό [ml]	1000	1000
Αρχικό COD [mg/l]	1150	1100 - 1500

4.3 Πειραματική Διαδικασία

Με βάση τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν και τις διαθέσιμες μεμβράνες [UF-NF], σχεδιάστηκαν τέσσερα πειράματα όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.5: Πειράματα επεξεργασίας με μεμβράνες διήθησης που πραγματοποιήθηκαν

Μεμβράνη	Νανοδιήθηση	Υπερδιήθηση
Διάλυμα Α	Πείραμα 1	Πείραμα 2
Διάλυμα Β	Πείραμα 4	Πείραμα 3

Σημ. : Διάλυμα Α είναι το συνθετικό αστικό λύμα και

Διάλυμα Β το συνθετικό βιομηχανικό λύμα

Το κάθε πείραμα αποτελείται από τα εξής τρία βήματα:

- Βήμα 1: Γίνεται έκπλυση με απιονισμένο νερό(*), ώστε να καθαριστούν η μονάδα και οι μεμβράνες από τις σκόνες και να εκτελεστεί το πείραμα με τις καλύτερες συνθήκες.
- Βήμα 2: Γίνεται αραίωση 1:10 του συνθετικού λύματος για καλύτερη απόδοση. Προστίθενται δύο λίτρα απιονισμένο νερό στη μονάδα και αυξάνεται σταδιακά η πίεση καταγράφοντας τις μετρήσεις με σκοπό να κατασκευαστεί το διάγραμμα Ροής – Πίεσης μέχρι να σταθεροποιηθεί η καμπύλη της ροής (πλατό).
- Βήμα 3. Γίνεται καθαρισμός με απιονισμένο νερό: Στο βήμα αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό το μέγεθος του φαινομένου ‘fouling’ και πόσο επηρεάζει τη διεργασία. Επίσης ελέγχεται η κατάσταση των μεμβρανών και αν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ή όχι.

[*] *Η περατότητα του απιονισμένου νερού χρησιμοποιείται ως σημείο αναφοράς για την κάθε μεμβράνη. Καταγράφεται η ροή πριν και μετά για να διαπιστωθεί αν η μεμβράνη έχει επιστρέψει στην αρχική της κατάσταση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, αναλόγως του υλικού της μεμβράνης και του διαλύματος, κρίνεται απαραίτητη η χρήση χημικών για τον πλήρη καθαρισμό των μεμβρανών.*

Για την αποφυγή του φαινομένου “fouling”, πραγματοποιούνταν ένας κύκλος εργασιών καθαρισμού ο οποίος αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα:

1. Πλύσιμο του συστήματος με νερό στη μέγιστη συμβατή με το σύστημα θερμοκρασία
2. Ανακυκλοφορία συμβατού απορρυπαντικού στο σύστημα
3. Ξέπλυμα με νερό
4. Έλεγχος ροής του νερού υπό στάνταρ συνθήκες. Αν οι τιμές είναι μικρότερες από τις αναμενόμενες επαναλαμβάνουμε το βήμα 2.
5. Απολύμανση και αποθήκευση μεμβρανών σε διάλυμα 0,5% formaldehyde.

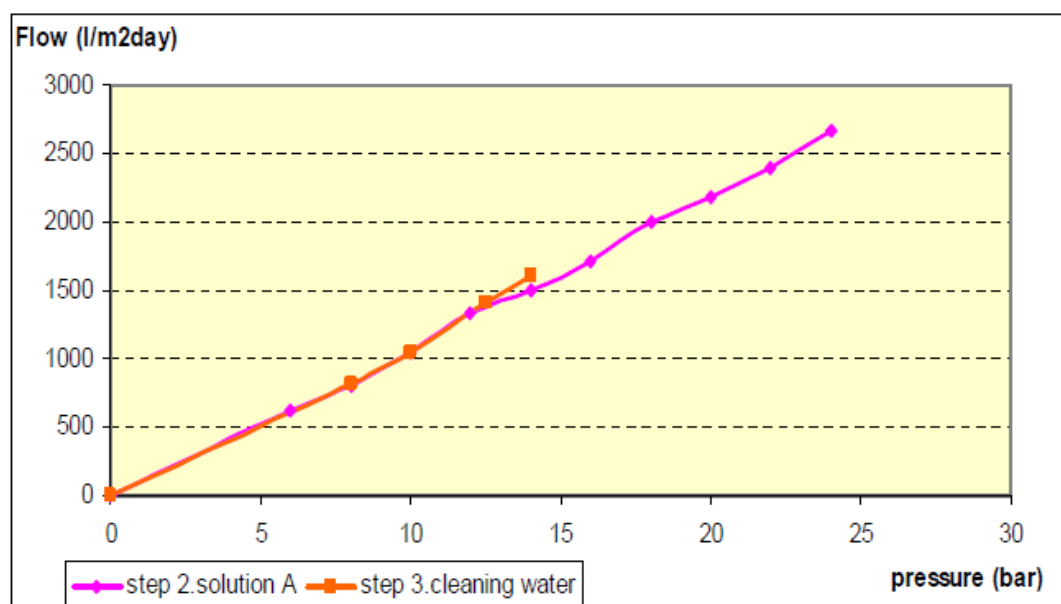
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά την εφαρμογή των πειραμάτων επεξεργασίας με μεμβράνες νανοδιήθησης και υπερδιήθησης σε συνθετικά αστικά και βιομηχανικά απόβλητα.

5.1 Διαγράμματα Πίεσης – Ροής

5.1.1 Πείραμα 1. Νανοδιήθηση (NF) προσομοιωμένου αστικού λύματος (Διάλυμα Α)

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα Ροής-Πίεσης που προέκυψε από την εκτέλεση του Πειράματος 1.



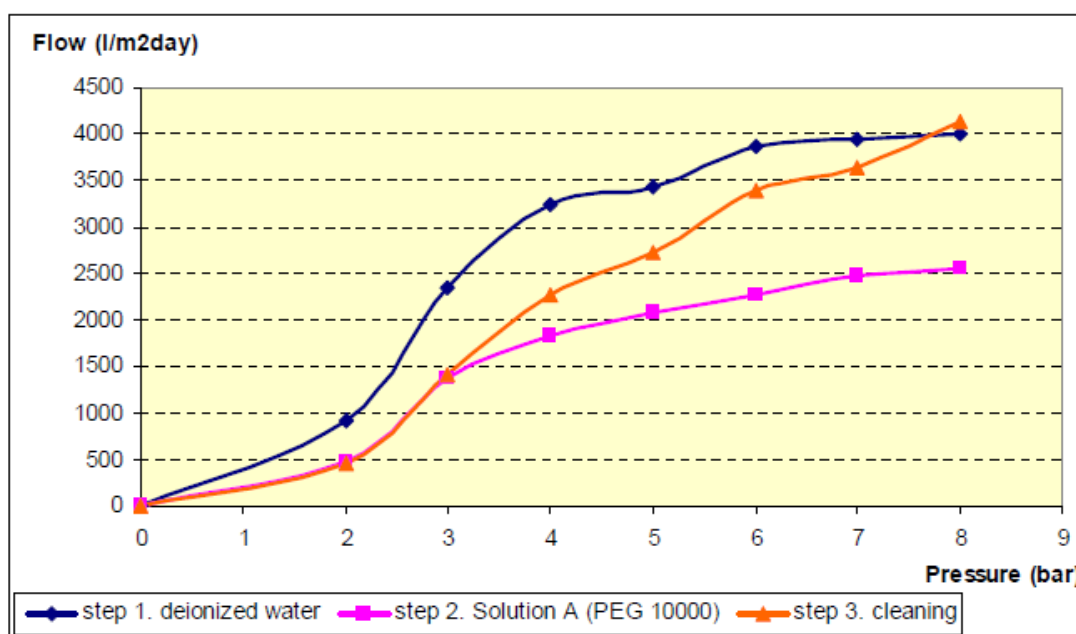
Σχήμα 5.1: Πείραμα 1 NF Διάλυμα Α

Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές ότι δεν βρέθηκε πλατό αν και η πίεση ανέβηκε μέχρι τα 24 bar. Δεν ήταν εφικτό να αυξηθεί περισσότερο η πίεση διότι θα προκαλούσαμε ζημιά στο σύστημα. Παρ' όλο πού δεν βρέθηκε το πλατό παρατηρούμε ότι οι δύο καμπύλες ταυτίζονται και έχουν την ίδια κλίση, κάτι που δείχνει ότι το φαινόμενο 'fouling' ήταν περιορισμένο σε αυτό το πείραμα.

Συμπερασματικά, στο δεδομένο σύστημα, η βέλτιστη πίεση λειτουργίας είναι τα 24 bar όπου υπάρχει υψηλή ροή και αποτελεσματική απομάκρυνση COD. Για το COD θα αναφερθούμε αναλυτικότερα παρακάτω.

5.1.2 Πείραμα 2 Υπερδιήθηση (UF) προσομοιωμένου αστικού λύματος (Διάλυμα Α)

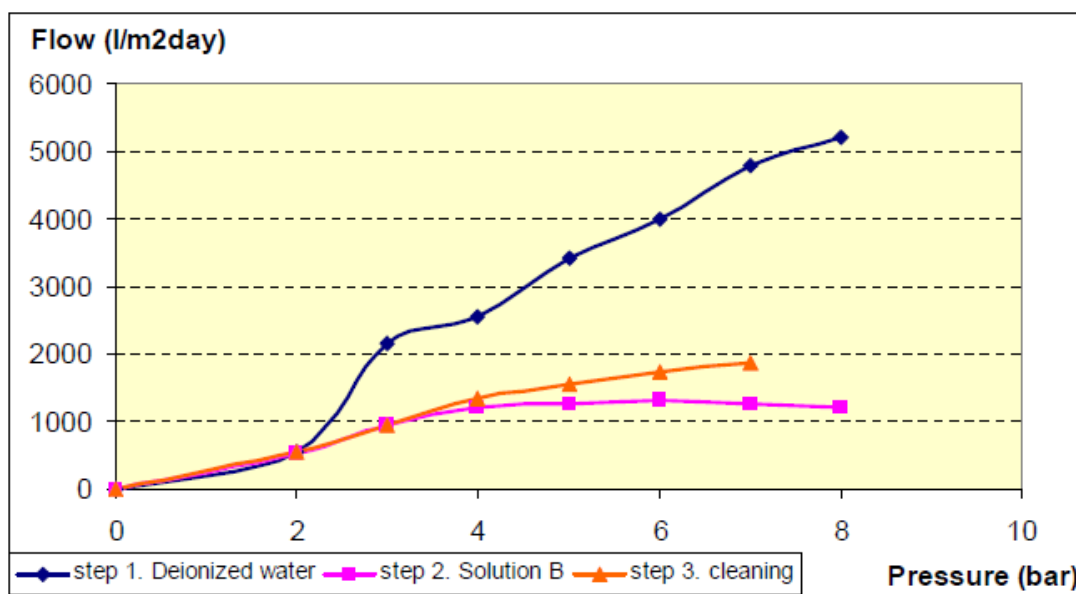
Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα Ροής-Πίεσης που προέκυψε από την εκτέλεση του Πειράματος 2.



Σχήμα 5.2: Πείραμα 2 UF Διάλυμα Α

Στο πρώτο βήμα παρατηρούμε σταθεροποίηση της ροής του απιονισμένου νερού στα 8 bar κάτι που πιθανόν να οφείλεται στο ότι η μεμβράνες ήταν αχρησιμοποίητες. Στο δεύτερο βήμα παρατηρούμε πως επιτυγχάνεται πλατό στα 8 bar, ενώ στο τρίτο βήμα παρατηρούμε ότι η ροή του απιονισμένου νερού ακολουθεί μέχρι τα 3 bar αυτή του διαλύματος. Από κει και όσο ανεβαίνει η πίεση αυξάνεται η ροή του νερού και φτάνει τα επίπεδα του πρώτου βήματος, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο ‘fouling’ και σε αυτό το πείραμα είναι αρκετά περιορισμένο. Η μεμβράνες έχουν καθαρίσει και μπορούν πλέον να επαναχρησιμοποιηθούν για το επόμενο πείραμα.

5.1.3 Πείραμα 3. Υπερδιήθηση (UF) προσομοιωμένου βιομηχανικού λύματος (Διάλυμα Β)

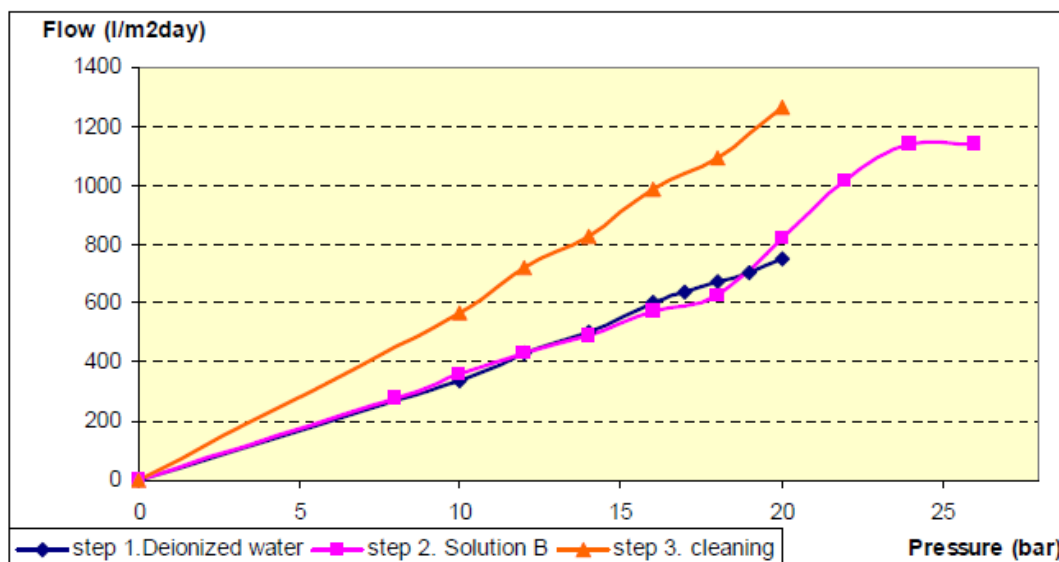


Σχήμα 5.3: Πείραμα 3 UF Διάλυμα Β

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες μεμβράνες με το πείραμα 2, οι οποίες ήταν ήδη καθαρισμένες από σκόνη.

Στο πρώτο βήμα παρατηρούμε ότι πλέον με καθαρισμένες μεμβράνες το διάγραμμα ροής του απιονισμένου νερού είναι σχεδόν μια ευθεία γραμμή όπως είναι το θεμιτό. Στο δεύτερο βήμα γίνεται εμφανές πως το πλατό είναι περίπου στα 4 bar. Παρατηρούμε ότι για τα βιομηχανικά λύματα απαιτείται αρκετά μικρότερη πίεση απ' ό τι με τα αστικά για να επιτύχουμε τη βέλτιστη ροή. Επίσης από το τρίτο βήμα παρατηρούμε πως σε αυτό το πείραμα το φαινόμενο 'fouling' είναι πολύ έντονο. Οι μεμβράνες δεν έχουν καθαρίσει και πολύ πιθανό να χρειαστούν καινούριες σε επόμενο πείραμα.

5.1.4 Πείραμα 4. Νανοδιήθηση (NF) προσομοιωμένου βιομηχανικού λύματος (Διάλυμα Β)



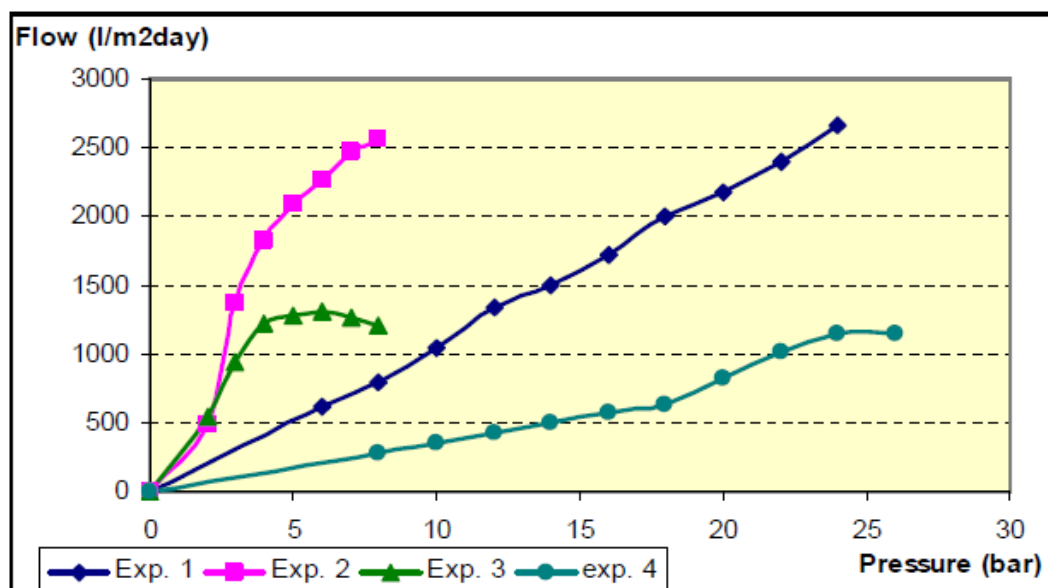
Σχήμα 5.4: Πείραμα 4 NF Διάλυμα Β

Στο τέταρτο πείραμα ξεκινήσαμε να λαμβάνουμε μετρήσεις από τα 8 – 10 bar λόγω πολύ χαμηλής ροής.

Στο πρώτο βήμα παρατηρούμε την χαρακτηριστική ευθεία γραμμή όπως και πρέπει να είναι. Στο δεύτερο βήμα παρατηρούμε πως το πλατό είναι περίπου στα 24 bar. Παρ' ότι είναι αρκετά υψηλή πίεση για το σύστημά μας, καταφέραμε να επιτύχουμε τη βέλτιστη ροή. Στο τρίτο βήμα βλέπουμε πως ο καθαρισμός είναι επιτυχής και το φαινόμενο 'fouling' αρκετά περιορισμένο. Οι μεμβράνες μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν χωρίς πρόβλημα.

5.1.5 Συγκεντρωτικό Διάγραμμα Πίεσης – Ροής

Στο διάγραμμα που ακολουθεί έχουν συγκεντρωθεί οι καμπύλες Πίεσης-Ροής των τελεσθέντων πειραμάτων για όλα τα διαλύματα



Σχήμα 5.5 Διάγραμμα Πίεσης – Ροής Πειραμάτων 1 έως 4

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε πως τα αστικά λύματα έχουν πολύ μεγαλύτερη ροή από τα βιομηχανικά και στους δύο τύπους μεμβρανών. Δηλαδή μπορούμε διατηρώντας την ίδια σταθερή πίεση να επεξεργαστούμε σχεδόν διπλάσιες ποσότητες αστικών αποβλήτων απ' ότι βιομηχανικών τα οποία προέρχονται από επεξεργασία γάλακτος. Αυτό μεταφράζεται σε μικρότερη αναγκαία επιφάνεια μεμβρανών και τελικά μικρότερο λειτουργικό κόστος.

5.2 Συγκράτηση COD

Ο βαθμός συγκράτησης (R) για κάθε πείραμα φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.1 Βαθμός συγκράτησης COD στα Πειράματα 1 έως 4

Πείραμα	Μεμβράνη	Διάλυμα	COD _{πριν}	COD _{μετά}	R
1	NF	A	1150	303	0.74
2	UF	A	1156	1132	0.02
3	UF	B	1515	593	0.61
4	NF	B	1162	243	0.79

Ο βαθμός συγκράτησης έχει βέλτιστη τιμή το 1. Αποτελέσματα κοντά σε αυτό το νούμερο μας δείχνουν ότι το πείραμα είναι επιτυχές.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.1, ο βαθμός συγκράτησης στα πειράματα 1, 3, και 4 είναι αρκετά ικανοποιητικός και κυμαίνεται μεταξύ 0,6 – 0,8.

Στο πείραμα 2 ο βαθμός συγκράτησης δεν είναι καθόλου ικανοποιητικός (0,02), γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν ενδείκνυται η χρησιμοποιηθείσα μεμβράνη υπερδιήθησης για τη απομάκρυνση του COD από το προσομοιωμένο διάλυμα (A) και κατ'επέκταση από τα αστικά λύματα. Ωστόσο, η περιορισμένη συγκράτηση του COD στο πείραμα 2 οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην έλλειψη στερεών στο συνθετικό απόβλητο αστικών λυμάτων, σε αντιδιαστολή με τα πραγματικά αστικά λύματα τα οποία περιέχουν ένα σημαντικό ποσοστό του COD σε μορφή αιωρούμενων στερεών.

Σύμφωνα λοιπόν με τις τιμές του βαθμού συγκράτησης, τα αστικά λύματα μπορούν να επεξεργαστούν μόνο με νανοδιήθηση, ενώ στα βιομηχανικά λύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι δύο μέθοδοι, με την νανοδιήθηση να δίνει καλύτερα αποτελέσματα στη συγκράτηση του COD.

5.3 Ροή Περάσματος

Ο παρακάτω πίνακας μας δείχνει την επιτευχθείσα βέλτιστη ροή περάσματος των διαλυμάτων σε κάθε ένα από τα πειράματα.

Πίνακας 5.2 Ροή περάσματος στα Πειράματα 1 έως 4

Πείραμα	Μεμβράνη	Διάλυμα	Πίεση (bar)	Ροή ($\text{l/m}^2 \cdot \text{day}$)
1	NF	A	24	2666.67
2	UF	A	8	2553.19
3	UF	B	8	1304.35
4	NF	B	24	1142.86

Παρατηρώντας τον Πίνακα 5.2 διαπιστώνουμε πως το αστικό λύμα έχει σχεδόν διπλάσια επιτευχθείσα βέλτιστη ροή και στις δύο μεμβράνες. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι στο προσομοιωμένο βιομηχανικό λύμα αντικαταστάθηκε η PEG (πολυαιθυλογλυκόλη) και η πεπτόνη με ορρό γάλακτος σε σκόνη του εμπορίου η οποία είναι λιγότερο διαλυτή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι μεμβράνες υπερδιήθησης προτείνονται για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, αφού επιτυγχάνουν υψηλό συντελεστή συγκράτησης. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης παρέχουν καλή συγκράτηση και στις δύο περιπτώσεις.

Όσον αφορά την υπερδιήθηση στα αστικά λύματα, δεν κατάφερε να μειώσει το COD που ήταν και το αντικείμενο της μελέτης μας, και σίγουρα δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι για άλλες παραμέτρους όπως το άζωτο, φώσφορος, αμμωνία κ.α.

Επίσης, με τη μέθοδο της νανοδιήθησης, ενώ επετεύχθη αποτελεσματική μείωση του COD, απαιτείται υψηλότερη πίεση για να βρεθεί το πλατό από αυτή που ήταν εφικτή στο εξεταζόμενο σύστημά. Ακόμα και στην περίπτωση που αυτό επιτευχθεί θα πρέπει να μελετήσουμε το λειτουργικό κόστος για την διατήρηση τόσο υψηλών πιέσεων.

Τα συμπεράσματα για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων είναι αρκετά διαφορετικά. Η χρήση και των δύο μεμβρανών είναι εφικτή με καλά αποτελέσματα. Η βέλτιστη ροή (περάσματος) και ο βαθμός συγκράτησης είναι παρόμοιος. Με τη νανοδιήθηση τα αποτελέσματα είναι καλύτερα, αλλά η τελική απόφαση εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως ο ρυθμός και το είδος τροφοδοσίας, το κόστος λειτουργίας κ.α.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΙΔΕΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας μας και μετά από τα συμπεράσματα που βγήκαν, υπάρχουν τρεις προτάσεις για μελλοντική μελέτη.

Η πρώτη αφορά στα αστικά λύματα και τη μέθοδο της νανοδιήθησης. Η ιδέα είναι να γίνει η ίδια μελέτη σε ένα σύστημα το οποίο θα μπορεί να αντέξει πολύ υψηλές πιέσεις. Έτσι θα βγούνε πιο σαφή συμπεράσματα και θα ολοκληρωθεί αυτή η έρευνα.

Η δεύτερη ιδέα αφορά πάλι στα αστικά λύματα αλλά αυτή τη φορά τη μέθοδο της υπερδιήθησης. Η πρόταση είναι να γίνει η ίδια διεργασία με διαφορετικές μεμβράνες οι οποίες θα μπορούν να διαχωρίσουν στοιχεία με μικρότερο μοριακό βάρος από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία. Έτσι θα καταστεί σαφές αν είναι δυνατή μια τέτοιου είδους επεξεργασία.

Τέλος για τα βιομηχανικά λύματα, όπου και οι δύο μέθοδοι είχαν αποτέλεσμα, η μελέτη διαφορετικών παραμέτρων όπως N, P, NH₃, κολλοειδή κ.α., είναι μια καλή ιδέα για να βγούνε χρήσιμα συμπεράσματα πέρα από το COD.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. AWWA, 2007, *Manual of practice M46 Reverse osmosis and nanofiltration*, 2nd edition, American Water Works Association
2. Baker R.W., 2000, *Membrane Separation*, Encyclopedia of Separation Science, p. 189–210
3. Balannec B., Vourch M., Rabiller-Baudry M., Chaufer B., *Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration*, Separation and Purification Technology 42, 2005, p. 195–200
4. Bennani C.F., Ousji B., Ennigrou D. J., *Reclamation of dairy wastewater using ultrafiltration process*, Desalination and Water Treatment 55, 2015, p. 297-303
5. Bunani S., Yörükoğlu E., Sert G., Yüksel U., Yüksel M., Kabay N., *Application of nanofiltration for reuse of municipal wastewater and quality analysis of product water*, Desalination 315, 2013, p. 33–36
6. Cheryan Munir, 1998, *Ultrafiltration handbook*, 2nd edition, CRC Press
7. Dialynas E., Diamadopoulos E., *Integration of immersed membrane ultrafiltration with coagulation and activated carbon adsorption for advanced treatment of municipal wastewater*, Desalination 230, 2008, p. 113–127
8. DSS LabUnit Manual, Danish Separation Systems AS
9. Eriksson E., Auffarth K., Henze M., Ledin A., *Characteristics of grey wastewater*, Urban Water 4, 2002, p. 85-104
10. Farizoglu B., Uzuner S., *The investigation of dairy industry wastewater treatment in a biological high performance membrane system*, Biochemical Engineering Journal 57, 2011, p. 46-54
11. Hilal N, Al-Zoubi H., Darwish N.A., Mohamma A.W, Abu Arabi M., *A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy*, Desalination 170 (3), 2004, p. 281-308
12. Laszlo Z., Kertesz S, Mlinkovics E., Hodur C., *Dairy Waste Water Treatment by Combining Ozonation and Nanofiltration*, Separation Science and Technology 42, 2007, p. 1627–1637
13. Metcalf & Eddy, αναθεωρημένο από τους Tchobanoglous G. Burton F.L, Stensel H.D., 2006, *Μηχανική Υγρών Αποβλήτων-Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση*, 4^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα

15. Mulder Marcel, 2000, *Basic principles of membrane technology*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers
16. Ravanchi M.T., Kaghazchi T., Kargari A., *Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review*, Desalination 235 (1–3), 2009, p. 199-244
17. Rice J., Wutich A., White D.D., Westerhoff P., *Comparing actual de facto wastewater reuse and its public acceptability: A three city case study*, Sustainable Cities and Society, Sustainable Cities and Society, 2016
18. Sablani S.S., Goosen M.F.A, Al-Belushi R., Wilf M., *Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review*. Volume 141(3), 2001, p. 269-289
19. Sagne C., Fargues C., Lewandowski R., Lameloise M.L., Decloux M., *Screening of reverse osmosis membranes for the treatment and reuse of distillery condensates into alcoholic fermentation*, Desalination 219, 2008, p. 335-347
20. Suarez A., Fidalgo T., Riera A. F., *Recovery of dairy industry wastewaters by reverse osmosis. Production of boiler water*, Separation and Purification Technology 133, 2014, p. 204–211
21. Tchobanoglous G., Darby J., Bourgeois K., McArdle J, Genest P., Tylla M., *Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment process for municipal wastewater*, Desalination 119, 1998, p. 315-322
22. *The DSS Laboratory Modules*, Danish Separation Systems AS.
23. Turan M., *Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment*, Desalination 170, 2004, p. 83-90
24. Van der Bruggen B., Manttari M., Nystrom M., *Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review*, Separation and Purification Technology 63, 2008, p. 251–263
25. Wenshan Guo, Huu-Hao Ngo, Jianxin Li, *A mini-review on membrane fouling*, Bioresource Technology 122, 2012, p. 27–34
26. Xiafu Shi, Galit Tal, Nicholas P. Hankins, Vitaly Gitis, *Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review*, Journal of Water Process Engineering 1, 2014, p. 121–138
27. Zielinska M., Bulkowska K., Cydzik-Kwiatkowska A., Bernat K., Wojnowska-Baryla I., *Removal of bisphenol A (BPA) from biologically treated wastewater by microfiltration and nanofiltration*, International Journal of Environmental Science and Technology 13, 2016, p.2239–2248

28. Γκέκας Β., Πρωιμάκη Σπ., 2000, *Φαινόμενα Μεταφοράς για Μηχανικούς Περιβάλλοντος*, Εκδόσεις Τζιόλα
29. Γκέκας Β., Πρωιμάκη Σπ., 2002, *Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος*, Εκδόσεις Τζιόλα
30. Διαλυνάς Μ., 2008, *Διδακτορική Διατριβή: “Λειτουργία πιλοτικού συστήματος βιοαντιδραστήρα υπερδιηθήσεως στην επεξεργασία αστικών λυμάτων”*, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (α)
31. ΔΕΥΑ Μινώα Πεδιάδος, (Διαθέσιμο online: <http://www.deyamp.gr/kataskeui-diktuou-apocheteusis-kai-egkatastasi-epexergasias-lumaton-arkalochoriou/>)
32. Ζάγκλης, Δημήτριος, *Μεταπτυχιακή Εργασία: “Επεξεργασία αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων και απομόνωση πολυφαινολών με τεχνολογία μεμβρανών”*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών (ΜΔΕ), Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα
33. Κόλλια Σ., 2011, *Διπλωματική Εργασία: “Διερεύνηση της απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων από Υγρά Απόβλητα με εφαρμογή κατακρήμνισης, προσρόφησης και διήθησης”*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
34. Μαλανδράκη Ε., 2008, *Μεταπτυχιακή Διατριβή: “Μέθοδοι Επεξεργασίας Ορού Γάλακτος”*, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
35. Ξιάρχος Ι, *Διδακτορική Διατριβή: “Συμβολή στο Χαρακτηρισμό των Μεμβρανών: Εκτίμηση της υδροφοβικότητας με Χρησιμοποίηση Διαλυμάτων Επιφανειακά Ενεργών Ουσιών”*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
36. Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 21ης Μαΐου 1991 για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων
37. Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000 για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων
38. Παρασκάκη Ι., 2005, *Διπλωματική Εργασία: “Επεξεργασία Υφάλμυρων Νερών μέσω Εργαστηριακής Μονάδας Αντίστροφης Όσμωσης”*, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
39. Τσώνης Σ., 2004, *Επεξεργασία Λυμάτων*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου
40. Φυτιλή Δ., 2007, *Εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών σε προωθημένη επεξεργασία αστικών αποβλήτων με στόχο την επαναχρησιμοποίηση* (Διαθέσιμο online: <http://docplayer.gr/4027998-Efaruogi-tehnologias-meuvranon-se-proothiueni-epexergasia-astikon-apovlition-ue-stoho-tin-epanahrhisiuopoiisi.html>)