

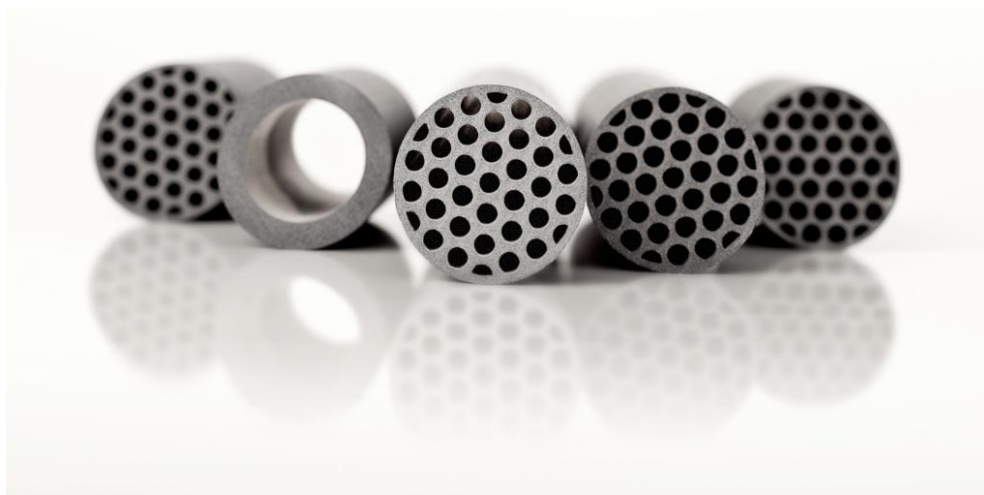


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Χρήση σωληνωτής κεραμικής μεμβράνης για την απομάκρυνση
ελαιώδους φάσης από αστικά λύματα.**



Τσολακίδης Κωνσταντίνος

A.M. 2013050124

Εξεταστική Επιτροπή:

Καλογεράκης Νικόλαος (επιβλέπων)

Γκίκας Πέτρος

Παρανυχιανάκης Νικόλαος

Χανιά, Φεβρουάριος 2020

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
1. Εισαγωγή	8
2. Θεωρητικό Υπόβαθρο	10
2.1 Τύποι ανάκτησης πετρελαίου από δεξαμενές.....	10
2.1.1.Μέθοδοι τριτοβάθμιας ανάκτησης πετρελαίου	12
2.2. Η τεχνολογία μεμβρανών στην επεξεργασία νερού	13
2.2.1 Ιστορική Αναδρομή	14
2.2.2 Κατηγοριοποίηση διεργασιών μεμβράνης ανάλογα με το μέγεθος των ρυπαντών.	16
2.3Κεραμικές Μεμβράνες	20
2.4Έμφραξη μεμβρανών (Membranefouling)	22
2.4.1 Χαρακτηριστικά έμφραξης μεμβρανών	22
2.4.2Ουσίες που προκαλούν το φαινόμενο της έμφραξης μεμβράνης.	25
2.4.3Μηχανισμοί έμφραξης (fouling) των μεμβρανών.....	27
2.4.4.Τρόποι αντιμετώπισης των φαινομένων πόλωσης συγκέντρωσης και έμφραξης (fouling) των μεμβρανών.	28
2.5Χημικός καθαρισμός των μεμβρανών.....	29
2.5.1Καθαρισμός των μεμβρανών με διάφορα χημικά αντιδραστήρια.....	31
2.6Διήθηση διασταυρούμενης ροής	35
2.7 Διαμεμβρανική πίεση (TMP).....	37
3. Πειραματικό Μέρος	38
3.1 Μηχανισμός Διήθησης.....	38
3.2 Λειτουργία συστήματος.....	41
3.3 Τεχνικά δεδομένα	46
3.4 Κεραμική μεμβράνη.....	46
3.4.1. Απόδοση μεμβράνης.....	47
3.4.2. Η ροή μεμβράνης	48
3.4.3. Χαρακτηριστικά απόρριψης.....	48
3.4.4. Ανάκτηση μεμβράνης.....	49
3.4.5 Παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση των μεμβρανών	49
3.5.Θαλασσινό νερό	50

3.5.1. Αλατότητα	51
3.5.2. Θερμοκρασία.....	53
3.5.3. Πυκνότητα	53
3.5.4. pH	54
3.5.5. Αγωγιμότητα	54
3.6 Συστατικά νερού	55
3.6.1 Προσδιορισμός των Συνολικά Αιωρούμενων Στερεών.....	56
3.7 Θολότητα.....	57
4. Μεθοδολογία	59
5. Αποτελέσματα	61
Απομάκρυνση ελαιώδους φάσης.	61
Μετρήσεις με θαλασσινό νερό.	67
5.1.3 Σύγκριση TDS πριν και μετά την επεξεργασία με θαλασσινό νερό.	70
6. Συμπεράσματα και συζήτηση	71
7. Βιβλιογραφία.....	73

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Ο υδρολογικός κύκλος.....	8
Εικόνα 2 Μηχανισμός μεμβράνης σε εργαστήριο του Πανεπιστημίου του Stavanger, Νορβηγία.	9
Εικόνα 3 Filtration system	13
Εικόνα 4 Κατηγορίες διαχωρισμών μέσω μεμβράνης και συστατικά που κατακρατούνται. ..	17
Εικόνα 5 Τυπική μονάδα αφαλάτωσης με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης	19
Εικόνα 6 Κατηγοριοποίηση μεμβρανών	19
Εικόνα 7 Εσωτερικό κεραμικής μεμβράνης.	20
Εικόνα 8 Διαφορετικά σχήματα και διάμετροι για κάθε κεραμική μεμβράνη.	21
Εικόνα 9 Μηχανισμοί έμφραξης (fouling) των μεμβρανών	28
Εικόνα 10 Σχηματικό μοντέλο σταδίων για τη μεταφορά ενός διαλύματος μέσω μεμβράνης (Porcelliet al.,2010).....	32
Εικόνα 11 Ηλεκτροστατικό μοντέλο ισορροπίας για τον καθαρισμό μιας μεμβράνης (Porcelliet al.,2010).....	32
Εικόνα 12 Αποτελεσματικότητα του χημικού καθαρισμού των μεμβρανών (J_0 : η πυκνότητα ροής του νερού πριν τον καθαρισμό, J_1 : η πυκνότητα ροής του νερού μετά τον καθαρισμό) (Yamatunura et al.,2007)	35
Εικόνα 13 Αποτελεσματικότητα του χημικού καθαρισμού των μεμβρανών με χρήση ενός χημικού και με συνδυασμένη χρήση χημικών αντιδραστηρίων (J_0 : η πυκνότητα ροής του νερού πριν τον καθαρισμό, J_1 : η πυκνότητα ροής του νερού μετά τον καθαρισμό)(Kimura et al.,2004).....	35

Εικόνα 14crossflowfiltration	36
Εικόνα 15Μηχανισμός μεμβράνης	39
Εικόνα 16Μηχανισμός μεμβράνης	41
Εικόνα 17Κεντρικό μενού της οθόνης αφής.....	42
Εικόνα 18Κεντρικό μενού της οθόνης αφής.....	43
Εικόνα 19Κεντρικό μενού της οθόνης αφής.....	44
Εικόνα 20cleaning parameters.....	45
Εικόνα 21Τεχνικά δεδομένα μονάδας φιλτραρίσματος.	46
Εικόνα 22κεραμικές μεμβράνες Al_2O_3	47
Εικόνα 23Η αλατότητα της επιφάνειας του ωκεανού	53
Εικόνα 24 Θολερόμετρο HACH 2100N	58
Εικόνα 25Θολερόμετρο με τη μέθοδο διάχυσης φωτός	59
Εικόνα 26 Διάγραμμα ροής.....	61

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1Ποσοστό ιόντων στο θαλασσινό νερό (Pinet, 2013)	51
Πίνακας 2. Ποιότητα λύματος και διηθήματος.....	60
Πίνακας 3Πίεση -ροή.....	61
Πίνακας 4Ροή μετά απο χημικό καθαρισμό	62

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία σχετίζεται με το περιβάλλον και την επεξεργασία των αστικών λυμάτων μέσω της τεχνολογίας κεραμικών μεμβρανών, ενώ τα πειράματα αυτής και οι εργαστηριακές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Stavanger της Νορβηγίας, την άνοιξη του 2018.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη για την καλή καθοδήγηση και τις συμβουλές του καθ' όλη την πορεία της εργασίας αυτής, καθώς και τον επιβλέποντα στη Νορβηγία καθηγητή, κ. Torleiv Bilstad, που σε συνεργασία με μία νορβηγική εταιρεία μου έδωσε την ευκαιρία να λάβω μέρος σε ένα ενδιαφέρον έργο.

Ένα ακόμη ευχαριστώ στους φίλους μου Victoria Hvidsten, HansKristian Tangen και Μαρία Αποστόλου για την καλή συνεργασία στο εργαστήριο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στις μέρες μας, η μόλυνση των υδάτων από ελαιώδη λύματα αυξάνεται παγκοσμίως και πρέπει να αντιμετωπιστεί, καθώς το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αλλοίωση της ποιότητας του νερού. Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από οικισμούς συνήθως περιέχουν ένα μίγμα από νερό βροχής, νερό που περιέχει πετρέλαιο, λάσπη από γεωτρήσεις, καθώς και νερό από αποχετεύσεις, χημικά υπολείμματα κ.α. Τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων περιλαμβάνουν απόβλητα που προκύπτουν από τις κύριες μονάδες παραγωγής διυλιστηρίων, καθώς επίσης και από τις μονάδες βοηθητικών παροχών, εξυδατώσεις δεξαμενών, έρμα και πετρελαιοειδή κατάλοιπα καθαρισμού δεξαμενόπλοιων, υγρά απόβλητα του σταθμού φόρτωσης και του λιμένα, όμβρια ύδατα από τις μονάδες και την περιοχή των δεξαμενών (αναχώματα - λεκάνες κατακράτησης) διυλιστηρίων.

Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές για τον καθαρισμό και την ανανέωση του νερού για εναπόθεσή του στη θάλασσα ή για γεωργικούς σκοπούς, αλλά με περιορισμούς. Μεταξύ αυτών των τεχνικών, η τεχνολογία μεμβράνης υποσχέθηκε να λύσει τα προβλήματα.

Η παρούσα εργασία εξετάζει την εξελιγμένη τεχνολογία μεμβρανών για επεξεργασία λυμάτων θαλασσινού νερού, αλλά και ελαιώδων λυμάτων. Συγκεκριμένα συγκρίνεται και ερευνάται η ροή του διηθήματος που συνδέεται με τη θερμοκρασία, πίεσης και εγκάρσιας ροής της μιας σωληνωτής κεραμικής μεμβράνης, καθώς και οι τελικές συγκεντρώσεις του επεξεργασμένου θαλασσινού νερού.

Οι πειραματικές δοκιμές διεξήχθησαν στο Πανεπιστήμιο του Stavanger της Νορβηγίας με χρήση κεραμικής μεμβράνης τύπου MF Al₂O₃, με προμηθευτή την εταιρία *Atech Innovations*.

ABSTRACT

Nowadays, the pollution of water from oily wastewater is increasing worldwide and needs to be addressed, as this can lead to deterioration in water quality. Settlements waste usually contains a mixture of rain water, oil containing oil, drilling mud, as well as drainage water, chemical residues and more. Industrial wastewater includes waste from the main refinery plants, as well as auxiliary facilities, tank refueling, ballast and petroleum tanker refuse, loading station and port fluid, dump trucks, and the area of refineries tanks (embankments - retention basins).

Various techniques have been used to purify and renew water for deposition at sea or for agricultural purposes, but with limitations. Among these techniques, membrane technology has promised to solve problems.

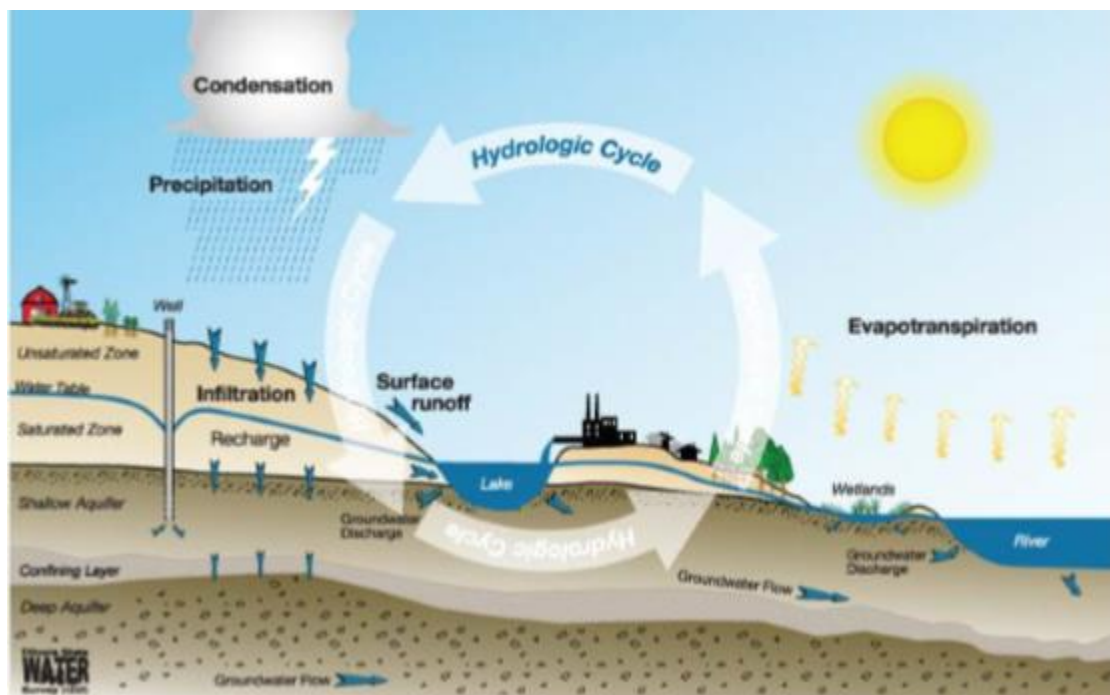
The present work examines advanced membrane technology for the treatment of both seawater and oily wastewater. In particular, the filtrate flow associated with the temperature, pressure and transverse flow of a ceramic tubular membrane and the final concentrations of treated seawater are compared and investigated.

Experimental tests were conducted at the University of Stavanger, in Norway using MF Al₂O₃ ceramic membrane, provided by Atech Innovations.

1. Εισαγωγή

Κύρια προϋπόθεση για την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής είναι το νερό. Τα τελευταία χρόνια, η επιβάρυνση της κατάστασης του νερού καθιστά επιτακτική την ανάγκη, όχι μόνο της σωστής διαχείρισης των αποθεμάτων, αλλά και τη βελτίωση της ποιότητας του για την αντιμετώπιση δυσμενών περιβαλλοντικών φαινομένων και σοβαρών προβλημάτων στην ανθρώπινη υγεία. Με σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η ανεύρεση αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας του νερού, επιλύοντας προβλήματα ρύπανσης και μόλυνσής του.

Ο κύκλος του νερού περιγράφει την κίνηση του νερού στη φύση. Το νερό που εξατμίζεται από τον ωκεανό μεταφέρεται πάνω από την ξηρά μέσω της κίνησης των αέριων μαζών, σε αυτό προστίθενται ατμοί από το νερό της ξηράς και την αναπνοή των φυτών, αυξάνοντας την υγρασία της ατμόσφαιρας και τελικά κατακρημνίζεται σαν βροχή ή χιόνι. Η βροχόπτωση μπορεί να φιλτραριστεί μέσω του εδάφους, να ενωθεί με υπέργειες πηγές νερού, να απορροφηθεί από τα φυτά ή να εξατμιστεί ξανά στην ατμόσφαιρα. Το νερό του εδάφους και η επιφανειακή απορροή οδηγούνται τελικά στον ωκεανό για ανακύκλωση.



Εικόνα 1. Ο υδρολογικός κύκλος

Ο άνθρωπος επεμβαίνει στον κύκλο του νερού, δημιουργώντας τεχνητούς, μικρότερους κύκλους. Κάποιες κοινότητες αντλούν νερό από το υπέδαφος για δημόσια χρήση, αλλά η πλειοψηφία χρησιμοποιεί υπέργειες πηγές. Μετά από επεξεργασία το νερό διατίθεται στα νοικοκυριά και τη βιομηχανία. Τα ελαιώδη απόβλητα στη συνέχεια συλλέγονται από το αποχετευτικό σύστημα και μεταφέρονται σε μονάδες επεξεργασίας πριν την απόρριψή τους. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας προσφέρουν μόνο μερική ανάκτηση της αρχικής ποιότητας του νερού. Η αραιώση σε φυσικές δεξαμενές νερού και ο καθαρισμός του νερού μέσω φυσικών διεργασιών προσφέρουν επιπλέον βελτίωση της ποιότητας του όμως, προτού το νερό επανέλθει στην αρχική του κατάσταση, κατά πάσα πιθανότητα θα επαναχρησιμοποιηθεί από κάποια άλλη κοινότητα. Έτσι, δημιουργείται ένας τεχνητός κύκλος νερού μέσα στον φυσικό, που αποτελείται από: 1) την άντληση του νερού από τις φυσικές πηγές, την επεξεργασία και διάθεσή του 2) τη συλλογή των ελαιωδών αποβλήτων, την επεξεργασία και διάθεσή τους στο περιβάλλον, 3) την απόρριψη του στο περιβάλλον και τον φυσικό καθαρισμό του και 4) την επανάληψη για κάποια άλλη χρήση.

Η υποβαθμισμένη ποιότητα του νερού, εκτός από το περιβάλλον μπορεί να επηρεάσει την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του για τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Για τον λόγο αυτό η επαρκής επεξεργασία του πριν την διάθεσή του στο περιβάλλον είναι υπέρτατης σημασίας. Μια αρκετά διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας ελαιωδών λυμάτων είναι η χρήση κεραμικής μεμβράνης.(Εικόνα 2)



Εικόνα 2. Μηχανισμός μεμβράνης σε εργαστήριο του Πανεπιστημίου του Stavanger, Νορβηγία.

2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

Τα απόβλητα των δεξαμενών (reservoir rocks) είναι κυρίως ιζηματογενή. Χωρίζονται σε αμμοχάλικα και ανθρακικά αποθέματα. Οι δεξαμενές ανθρακικού άλατος, οι οποίες διαιρούνται περαιτέρω σε ασβεστόλιθο, κιμωλία και δολομίτη, είναι οι πιο σύνθετες δεξαμενές. Η οικονομική σημασία αυτών των δεξαμενών είναι τεράστια. Περισσότερο από το 50% του πετρελαίου που παραμένει στον κόσμο υπάρχει σε δεξαμενές ανθρακικών αλάτων (Puntervold, 2008). Η μέση ανάκτηση πετρελαίου από τις δεξαμενές ανθρακικών αλάτων είναι γενικά χαμηλότερη από εκείνη των δεξαμενών ψαμιτιτών, δεδομένου ότι το ανθρακικό απόθεμα (carbonate rocks) είναι κατά προτίμηση υγρό σε λάδι και συχνά διαιρεμένο σε μικρά κομμάτια (Strand, et.al.2008). Συνεπώς, το δυναμικό ανάκτησης πετρελαίου αυτών των δεξαμενών είναι υψηλό αλλά θεωρείται μεγάλη πρόκληση. Η δεξαμενή φέρει ένα πολυφασικό μίγμα αργού πετρελαίου, αερίου και νερού σχηματισμού. Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο αποτελούνται από μείγμα διαφόρων υδρογονανθράκων και η χημική ισορροπία μεταξύ αργού πετρελαίου, άλμης και βράχου έχει καθιερωθεί στη δεξαμενή πετρελαίου για εκατομμύρια χρόνια. Η κατανομή του πετρελαίου και του νερού στο πορώδες σύστημα συνδέεται με τις ιδιότητες διαβροχής του συστήματος CBR(χημική ισορροπία crude oil, brine and the rock), την επαφή μεταξύ της επιφάνειας του βράχου και των υγρών, του ελαίου και της άλμης. Η ανάκτηση πετρελαίου είναι πολύ πιο εύκολη όταν το CBR σύστημα είναι υγρό. Σε πολλές περιπτώσεις, η κατάσταση διαβροχής για τη μετατόπιση του πετρελαίου δεν είναι ιδανική με την διαθέσιμη πηγή νερού έγχυσης. Η κατάσταση διαβροχής μπορεί να βελτιωθεί με τροποποίηση της ιοντικής σύνθεσης του εγχυμένου υγρού. Η πλημμύρα του νερού ή η δευτερογενής ανάκτηση γίνεται τότε μια τριτοβάθμια μέθοδος ανάκτησης πετρελαίου.

2.1 Τύποι ανάκτησης πετρελαίου από δεξαμενές

Η ανάκτηση πετρελαίου αναφέρεται στη διαδικασία με την οποία εξάγεται το πετρέλαιο από τη δεξαμενή. Η ανάκτηση πετρελαίου χαρακτηρίζεται ως πρωτογενής, δευτερογενής και τριτογενής.

i. *Πρωτοβάθμια ανάκτηση*

Η πρωτογενής ανάκτηση χρησιμοποιεί τη φυσική πίεση της δεξαμενής για τη μεταφορά του πετρελαίου στην επιφάνεια. Πολλές δεξαμενές ανοικτής θάλασσας παρουσιάζουν σημαντικές μειώσεις στην παραγωγή μέσα σε λίγα χρόνια λόγω της μείωσης της πίεσης. Ο τυπικός συντελεστής ανάκτησης για την πρωτογενή ανάκτηση είναι περίπου 5-15%.

ii. *Δευτεροβάθμια ανάκτηση*

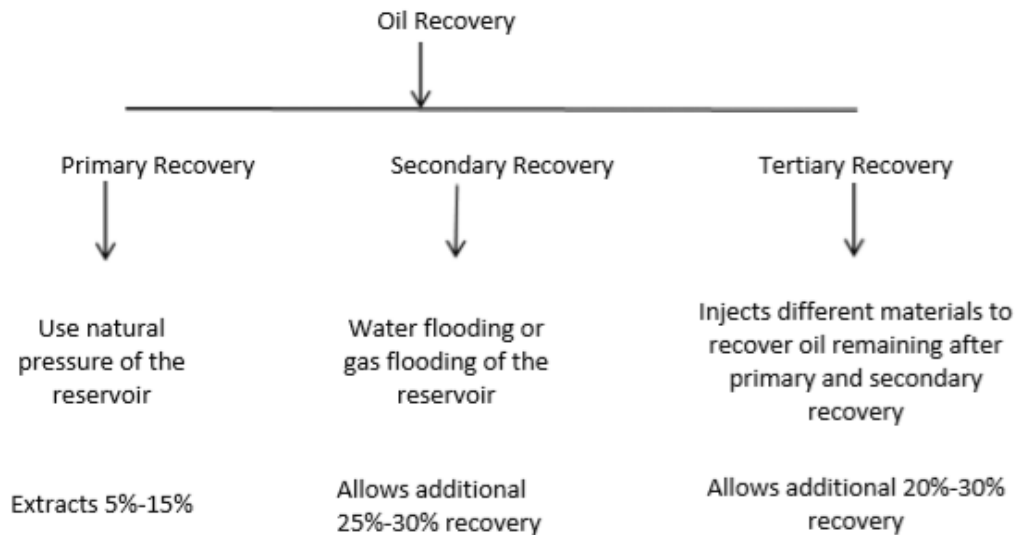
Με την πάροδο του χρόνου, η πίεση μειώνεται, με αποτέλεσμα την ελαττωμένη παραγωγή πετρελαίου. Χρησιμοποιούνται δευτερογενείς μέθοδοι ανάκτησης για να διατηρηθεί η πίεση της δεξαμενής και να μετατοπιστούν οι υδρογονάνθρακες στο φρεάτιο. Η συνηθέστερη τεχνική περιλαμβάνει την έγχυση αερίου και την υπερχειλίση του νερού. Η υπερχειλίση του νερού στην ώριμη φάση είναι πιο συνηθισμένη λόγω των ακόλουθων χαρακτηριστικών: α) Το νερό είναι εύκολα διαθέσιμο και φθινό β) Σχετικά εύκολο στην έγχυση και μετατοπίζει αποτελεσματικά το πετρέλαιο γ) Χαμηλό λειτουργικό κόστος

Η δευτερογενής ανάκτηση συνεχίζεται μέχρις ότου το εγχυόμενο υγρό παράγεται σε σημαντική ποσότητα από τα φρέατα παραγωγής και η παραγωγή πετρελαίου δεν είναι πλέον οικονομική. Η πρωτογενής και δευτερογενής ανάκτηση στη δεξαμενή παράγει περίπου το 15-40% του αρχικού ελαίου στη θέση του (OOIP – original oil in place).

iii. *Τριτοβάθμια ή ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου*

Οι τεχνολογίες σε αυτή την περίπτωση εισάγονται στην παραγωγή πετρελαίου προκειμένου να μετριαστεί η ισορροπία μεταξύ ζήτησης και προσφοράς. Η πρωτογενής και δευτερογενής ανάκτηση στοχεύουν το κινούμενο έλαιο στη δεξαμενή, ενώ η τριτογενής ανάκτηση στοχεύει σε έλαιο, που δεν μπορεί να ανακτηθεί λόγω τριχοειδών και παχύρρευστων δυνάμεων. Η τελευταία εφαρμογή συνδέεται στενά με την τιμή του πετρελαίου, των γενικών οικονομικών και των κυβερνητικών απαιτήσεων. Πρόκειται για υψηλό οικονομικά κεφάλαιο και εφοδιασμό και είναι δαπανηρό κυρίως λόγω υψηλού κόστους που απαιτεί η έγχυση. Το χρονοδιάγραμμα του είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η προηγμένη τεχνολογία δευτεροβάθμιας ανάκτησης (βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου ή τεχνολογία IOR) είναι καλύτερη επιλογή από την πλήρη εξάπλωση του EOR (enhanced oil recovery). Στη συγκεκριμένη περίπτωση προτιμάται η έγχυση από την αρχή μιας διαδικασίας υπερχειλίσης νερού.

Η κύρια διαφορά των διαφόρων τύπων ανάκτησης πετρελαίου φαίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Τύποι ανάκτησης πετρελαίου

2.1.1. Μέθοδοι τριτοβάθμιας ανάκτησης πετρελαίου

Οι μέθοδοι EOR (Enhanced Oil Recovery) ταξινομούνται από τον κύριο μηχανισμό εκτόπισης πετρελαίου. Οι βασικοί μηχανισμοί για την ανάκτηση πετρελαίου από βράχο, εκτός από το νερό, είναι:

- i. Μείωση του ιξώδους ελαίου
- ii. Η εκχύλιση του ελαίου με διαλύτη
- iii. Η τροποποίηση των τριχοειδών και παχύρρευστων δυνάμεων μεταξύ των μεθόδων EOR του πετρελαίου, του εγχυμένου υγρού και της επιφάνειας του πετρώματος κατατάσσεται στις ακόλουθες μεθόδους:

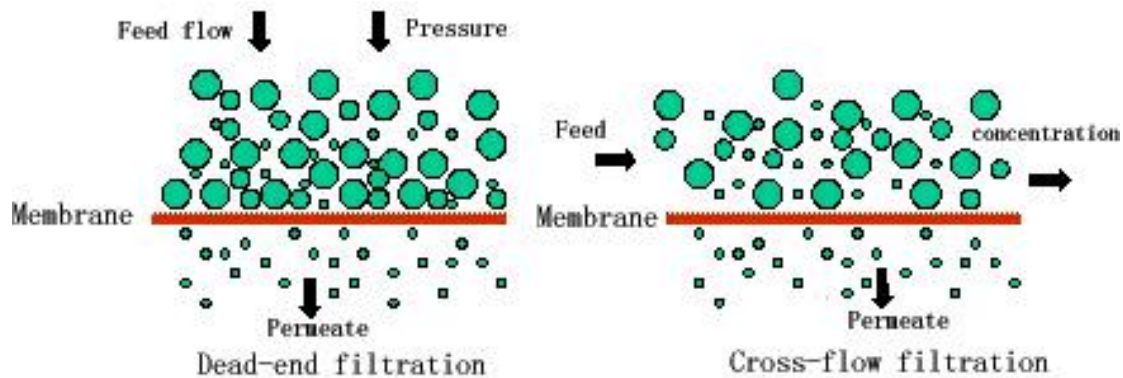
- Θερμοδιαμορφωμένες μέθοδοι ανάκτησης πετρελαίου (TEOR)
- Μείξιμες μέθοδοι έγχυσης διαλυτών
- Κατακλυσμός CO₂
- Πολυμερές πλημμύρες
- Μικροβιακή έγχυση
- Έξυπνο νερό

Επεξεργασμένο νερό

Η έγχυση νερού για την τριτοβάθμια ανάκτηση έχει μεγάλη σημασία. Το τελικό νερό παράγεται ρυθμίζοντας την ιοντική σύνθεση του εγχυμένου θαλασσινού νερού με τέτοιο τρόπο, ώστε η μεταβολή στην ισορροπία του αρχικού συστήματος CBR να τροποποιεί τις αρχικές συνθήκες διαβροχής. Ως εκ τούτου, το λάδι μετατοπίζεται εύκολα από το πορώδες δίκτυο (Austad, 2012).

2.2. Η τεχνολογία μεμβρανών στην επεξεργασία νερού

Οι συνθετικές μεμβράνες λειτουργούν ως ενεργά διαφράγματα, που επιτρέπουν την εκλεκτική διέλευση ορισμένων μόνο από τα συστατικά ενός μίγματος. Διήθηση μέσω μεμβρανών καλείται ο διαχωρισμός των συστατικών υγρού ή αέριου μίγματος, που έχει ως συνέπεια τον εμπλουτισμό του διερχόμενου (διήθημα) και συγκρατούμενου (συμπύκνωμα) ρεύματος σε ένα ή περισσότερα από τα συστατικά. Ως μεμβράνη μπορεί να οριστεί «μια διακριτή, λεπτή, διεπιφάνεια η οποία τροποποιεί το πέρασμα χημικών ειδών, τα οποία έρχονται σε επαφή μαζί της.



Εικόνα 3 *Filtration system*

Αυτή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι μοριακά ομοιογενής, δηλαδή εντελώς ομοιόμορφη σε σύνθεση και δομή, ή χημικά και φυσικά ετερογενής, δηλαδή να περιέχει πόρους πεπερασμένων διαστάσεων ή να αποτελείται από κάποια μορφή στρωματοποιημένης δομής. Από τους ανωτέρω ορισμούς προκύπτει ότι η μεμβράνη μπορεί να είναι αέρια, υγρή, ή στερεή ή συνδυασμός αυτών. Ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό της.

Η τεχνολογία μεμβρανών αποτελεί μια σχετικά σύγχρονη τεχνική διαχωρισμού, φιλική προς το περιβάλλον, με χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση (δεν απαιτείται αναγέννηση σε υψηλές θερμοκρασίες) και κύριες εφαρμογές στα τρόφιμα, στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων και στην ιατρική. Η εξέλιξη της ήταν σημαντικότερη τις τελευταίες δεκαετίες και διέυρυνε την εφαρμοσιμότητα των μεμβρανών σε πληθώρα διεργασιών όπως η αφαλάτωση, ο διαχωρισμός αερίων και οι ετερογενείς καταλύσεις συνεχούς ροής.

Ωστόσο, πολλά σημεία της τεχνολογίας αυτής μένουν αδιευκρίνιστα εξαιτίας της πληθώρας των προσφερομένων πρώτων υλών αλλά και την περιορισμένη παροχή πληροφοριών από τους σχεδιαστές και κατασκευαστές μεμβρανών. Η συμπεριφορά μιας συγκεκριμένης μεμβράνης σε ένα προς διαχωρισμό σύστημα αποτελεί κάθε φορά ένα ξεχωριστό προς εξέταση πρόβλημα, στο οποίο υπεισέρχονται παράγοντες που αφορούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης (χημική δομή, κατανομή μεγέθους πόρων, πορώδες) αλλά και του προς διαχωρισμό συστήματος. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας συνδέεται εκτός από το μηχανικό διαχωρισμό λόγω μεγέθους, και με τις αναπτυσσόμενες αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια της μεμβράνης. Δύο τύποι δομών εμφανίζονται στην κατηγορία των στερεών μεμβρανών, η συμμετρική και η ασύμμετρη. Οι συμμετρικές μεμβράνες διακρίνονται σε πορώδεις (με περίπου ισομεγέθεις πόρους) και μη πορώδεις (π.χ. πολυμερικές), ενώ οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μη ομοιόμορφη δομή αποτελούμενη από ένα ενεργό εξωτερικό υμένιο υποστηριζόμενο από ένα πορώδες υπόστρωμα. (διδακτορική διατριβή Αθανασέκου Χρυσούλα)

2.2.1 Ιστορική Αναδρομή

Οι μεμβράνες έχουν κερδίσει σημαντική θέση στη χημική τεχνολογία τα τελευταία χρόνια και χρησιμοποιούνται ήδη σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Η ιδιότητα “κλειδί” που αξιοποιείται είναι η ικανότητα που έχουν να ελέγχουν το ρυθμό διαπέρασης ενός χημικού είδους.

Στην ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων ο στόχος είναι η μετρίαση του ρυθμού διαπέρασης ενός φαρμάκου από ένα ρεζερβουάρ στο ανθρώπινο σώμα. Στις διεργασίες διαχωρισμού ο σκοπός είναι να επιτρέπεται σε ένα από τα συστατικά κάποιου μίγματος να διαπερνά τη μεμβράνη ελεύθερα, με ταυτόχρονη παρεμπόδιση της διαπέρασης των υπολοίπων.

Συστηματικές μελέτες φαινομένων που αφορούν στις μεμβράνες αποδίδονται σε φιλοσόφους του 18ου αιώνα. Για παράδειγμα, ο AbbeNolet επινόησε τη λέξη “όσμοσις” για να περιγράψει τη διαπέραση του νερού από ένα διάφραγμα το 1748.

Το 19ο και στις αρχές του 20ου αιώνα, οι μεμβράνες δεν είχαν βιομηχανικές ή εμπορικές χρήσεις, αλλά χρησιμοποιούνταν σαν εργαστηριακά εργαλεία για την ανάπτυξη φυσικών/χημικών θεωριών. Οι μετρήσεις της οσμωτικής πίεσης διαλυμάτων με μεμβράνες από τους Traube και Pfeffer, χρησιμοποιήθηκαν από τον van'tHoff το 1887 για να αναπτύξει τον νόμο που εξηγεί τη συμπεριφορά των ιδανικών αραιών διαλυμάτων. Η εργασία αυτή οδήγησε στην εξίσωση van't Hoff. Την ίδια στιγμή, η ιδέα μιας τέλεια εκλεκτικής ημιπερατής μεμβράνης χρησιμοποιήθηκε από τον Maxwell και άλλους στην ανάπτυξη της κινητικής θεωρίας των αερίων.

Το 1907, ο Bechhold ανακάλυψε μια τεχνική παραγωγής μεμβρανών διαβαθμισμένου μεγέθους πόρων που προσδιόρισε με τη μέθοδο "bubbletest" 1 . Μετέπειτα, οι Zsigmondy - Bachmann , Ferry και Elford βελτίωσαν την τεχνική του και λίγο μετά το 1930 οι μικροπορώδεις κολλοειδείς μεμβράνες ήταν εμπορικά διαθέσιμες. Κατά τη διάρκεια των επόμενων 20 ετών η πρώιμη τεχνολογία μεμβρανών για μικροδιήθηση επεκτάθηκε και σε άλλα πολυμερή, κυρίως την οξική κυτταρίνη (celluloseacetate). Οι μεμβράνες απέκτησαν την πρώτη τους σημαντική εφαρμογή στον έλεγχο του πόσιμου νερού, στο τέλος του 2ου Παγκοσμίου Πολέμου, όταν η εταιρία Millipore κινήθηκε ερευνητικά προς την ανάπτυξη φίλτρων, κάτι που συνεχίζει και στις μέρες μας καθιστώντας την πρώτη και μεγαλύτερη παραγωγό μεμβρανών για μικροδιήθηση στις ΗΠΑ. Κατά τον 2ο Παγκόσμιο πόλεμο οι Γερμανοί χρησιμοποιούσαν

Η πλέον δημιουργική ανακάλυψη που μετασχημάτισε τον διαχωρισμό μέσω μεμβρανών από εργαστηριακή σε βιομηχανική διεργασία ήταν η ανάπτυξη, το 1961, της διεργασίας Loeb-Sourirajan για την παραγωγή ανισότροπων μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης⁵. Οι μεμβράνες αυτές αποτελούνται από υπέρλεπτο, εκλεκτικό επιφανειακό φιλμ πάνω σε ένα πολύ πιο παχύ αλλά περισσότερο διαπερατό μικροπορώδες υπόστρωμα, το οποίο προσδίδει μηχανική αντοχή. Η ροή μέσω της πρώτης μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης Loeb-Sourirajan ήταν δέκα φορές μεγαλύτερη από τη ροή μέσω οποιασδήποτε άλλης διαθέσιμης, εκείνη την εποχή, μεμβράνης και κατέστησε την αντίστροφη ώσμωση μία πρακτική μέθοδο για την αφαλάτωση του νερού.

Μεταξύ 1960 και 1980 επιτελέστηκαν μεγάλες αλλαγές στην τεχνολογία των μεμβρανών οι οποίες βελτιώθηκαν περαιτέρω. Σήμερα, παράγονται από πολλές εταιρίες μεμβράνες με εκλεκτικές στοιβάδες της τάξης των 0.1μm ή και λιγότερο. Αναπτύχθηκαν μέθοδοι για τη συσκευασία σπειροειδών μεμβρανών με μεγάλη επιφάνεια (spiral wound), τύπου κοίλης ίνας (hollow fiber) και τριχοειδών (capillary) μεμβρανών εξαιρετικής σταθερότητας. Η κυριότερη πρόοδος στη δεκαετία του '80 ήταν η εμφάνιση των βιομηχανικών διεργασιών διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβρανών, με την εισαγωγή της μεμβράνης Permea Prism® για το διαχωρισμό του υδρογόνου⁶. Μέσα σε λίγα χρόνια, η Dow κατασκεύαζε συστήματα διαχωρισμού του

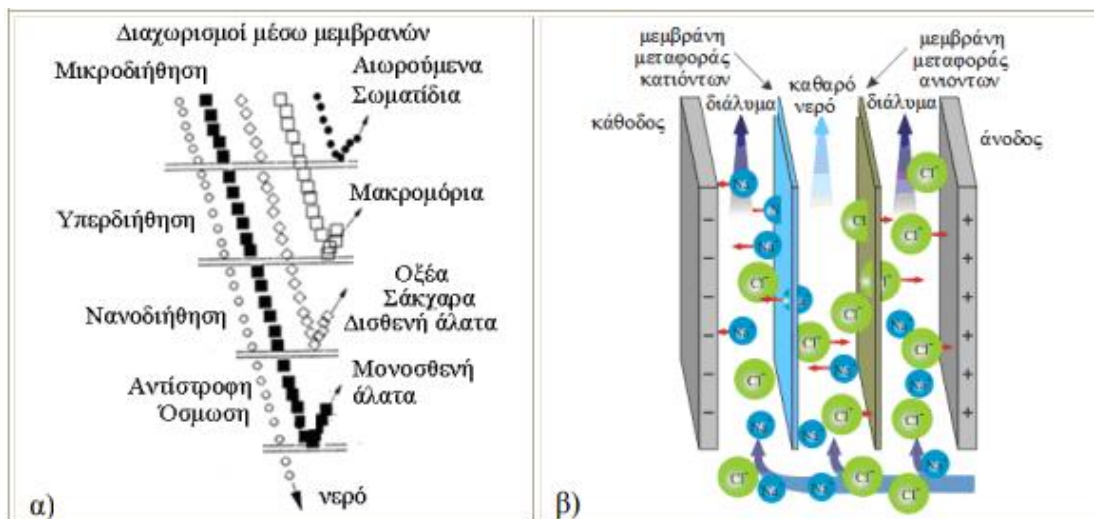
αζώτου από τον αέρα, ενώ η Cynara και η Separex παρήγαγαν συστήματα διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα από το φυσικό αέριο.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 25 ετών, οι πωλήσεις συστημάτων διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβρανών έχουν αυξηθεί θεαματικά. Το 90% των πωλήσεων αφορά στο διαχωρισμό του N_2 από τον αέρα, του CO_2 από το CH_4 και του πολλά υποσχόμενου H_2 από το N_2 , το Ar και το CH_4 . Πολλές εκατοντάδες νέα υλικά έχουν εμφανιστεί πρόσφατα και πολλά από αυτά έχουν ιδιαίτερα υψηλή διαπερατότητα και εκλεκτικότητα.

2.2.2 Κατηγοριοποίηση διεργασιών μεμβράνης ανάλογα με το μέγεθος των ρυπαντών.

Κατά τη διαδικασία διεργασιών μεμβράνης, λαμβάνει χώρα περισσότερο ή λιγότερο εκλεκτική μεταφορά μάζας δια μέσου της μεμβράνης ως αποτέλεσμα μιας κινούσας δύναμης, η οποία μπορεί να είναι η διαφορά συγκέντρωσης, πίεσης ή δυναμικού. Στις περισσότερες διεργασίες μεμβρανών (μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση, αντίστροφη όσμωση) κινούσα δύναμη είναι η διαμεμβρανική πτώση πίεσης, ενώ στις εφαρμογές διαχωρισμού αερίων και στις εφαρμογές ηλεκτροδιάλυσης μπορεί να είναι η διαφορά συγκέντρωσης ή η διαφορά δυναμικού, αντίστοιχα.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι κατηγορίες διαχωρισμών μέσω μεμβρανών με κινούσα δύναμη την πίεση, αλλά και τα συστατικά που κατακρατούνται ανά κατηγορία.



Εικόνα 4. Κατηγορίες διαχωρισμών μέσω μεμβράνης και συστατικά που κατακρατούνται.

Μικροδιήθηση (MF)

Η μικροδιήθηση (Microfiltration, MF) είναι η διαδικασία αφαίρεσης σωματιδίων ή μικροοργανισμών με μέγεθος στα 0.025 μm με 10.0 μm από ρευστά, μέσω μεμβρανών διήθησης. Μεμβράνες μικροδιήθησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προδιήθηση για την παράταση της ζωής των μεμβρανών μικρότερου πορώδους (νανοδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση) ή για την τελική διήθηση ανάλογα με το μέγεθος των διαχωριζόμενων ενώσεων. Τυπικές εφαρμογές της μικροδιήθησης είναι η αφαίρεση βακτηρίων, λιπαρών και μυκήτων.

Υπερδιήθηση (UF)

Οι μεμβράνες υπερδιήθησης χαρακτηρίζονται από μέγεθος πόρων μεταξύ 2 nm και 0,05 μm και πίεση λειτουργίας μεταξύ 1-10 bar. Χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό ουσιών κολλοειδούς φύσεως, όπως πρωτεϊνών από μικρότερα μόρια (σάκχαρα και άλατα). Η παρουσία ηλεκτρικών φορτίων και ενεργών ομάδων 3 (υδρόφιλων ή υδρόφοβων) στα μόρια των προς διαχωρισμό συστατικών επηρεάζουν την απόδοση και δε μπορούν να μη ληφθούν υπόψη στην επιλογή του υλικού κατασκευής της μεμβράνης κατά το σχεδιασμό μιας διεργασίας υπερδιήθησης. Στην υπερδιήθηση και γενικότερα στην περίπτωση των πορώδων δομών, ισχύει ο μηχανισμός μοριακού κόσκινου, όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη σχέση μεταξύ μεγέθους μορίου και πόρου. Σε γενικές γραμμές, η απόδοση των μεμβρανών υπερδιήθησης καθορίζεται από το ελάχιστο μοριακό βάρος συγκράτησης μη πολικών ενώσεων, όπως τα σάκχαρα και από το θεωρητικό μέγεθος πόρων. Οι τιμές αυτές βέβαια είναι προσεγγιστικές διότι το ίδιο μόριο, ή μόρια ίδιου μοριακού βάρους, μπορεί να έχουν

διαφορετική κάθε φορά κινητική διάμετρο εξαρτώμενη από τις ιδιότητες του διαλύματος όπως το pH, η ιοντική ισχύς κλπ. Όσον αφορά το μέγεθος πόρων, υφίσταται πάντοτε μια κατανομή. Επιπρόσθετα, θα υπάρχουν αναπόφευκτα φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε διαλύτη και διαλυμένη ουσία και την επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις αθροιστικά μπορεί να είναι απωστικές ή ελκτικές και να οδηγήσουν στη μεγαλύτερη ή μικρότερη συγκράτηση και δέσμευση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό, ακολούθως, μπορεί να προκαλέσει μείωση στην διαπερατότητα. Η επίδραση της οσμωτικής πίεσης στις UF μεμβράνες είναι μικρή και η εφαρμοζόμενη στην πλευρά τροφοδοσίας πίεση, συνήθως 1-7 bar, ασκείται πρωταρχικά για να ξεπεραστεί η ιζώδης αντίσταση κατά την διέλευση του ρευστού από το δίκτυο πόρων της μεμβράνης. Οι εμπορικές μεμβράνες υπερδιήθησης είναι ασύμμετρες, με ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα πάχους 0,1–1 μm , το οποίο έρχεται σε επαφή με το ρεύμα τροφοδοσίας. Αυτό το επιφανειακό στρώμα υποστηρίζεται από ένα μακροπορώδες στρώμα πάχους 50-250 μm .

Νανοδιήθηση (NF)

Η νανοδιήθηση χαρακτηρίζεται από μέγεθος πόρων μεταξύ 0,5 - 2 nm και πίεση λειτουργίας 5 - 40 bar. Χρησιμοποιείται για διαχωρισμό οργανικών μορίων (σακχάρων) και πολυσθενών αλάτων, τα οποία συγκρατούνται στην πλευρά συμπύκνωσης αφήνοντας τα μονοσθενή άλατα και το νερό να περάσουν μέσα από την πορώδη δομή στην πλευρά διαπέρασης. Ο διαχωρισμός με μεμβράνες NF ή UF μπορεί να ελέγχεται και από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορτίων της επιφανείας και του προς διαχωρισμό συστατικού. Κατάλληλα ρυθμισμένου φορτίου επιφάνειες μπορούν να απομακρύνουν φορτισμένα μόρια, σχεδόν μιας τάξης μεγέθους μικρότερα από το μέγεθος πόρων, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Το φορτίο επιφανείας μπορεί να παίζει σημαντικότερο ρόλο στο διαχωρισμό από το μέγεθος πόρων του διαχωριστικού υμενίου. 4

Αντίστροφη Όσμωση (RO)

Οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης δεν κατατάσσονται στις πορώδεις μεμβράνες. Η μεταφορά του διαλύτη λαμβάνει χώρα μέσω του ελεύθερου όγκου μεταξύ των τμημάτων του πολυμερούς από το οποίο είναι κατασκευασμένη η μεμβράνη. Η τεχνική χρησιμοποιείται κυρίως για τον καθαρισμό νερού και τη συγκράτηση μονοσθενών αλάτων σε πίεση λειτουργίας μεταξύ 10 και 100 bar.



Εικόνα 5. Τυπική μονάδα αφαλάτωσης με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης

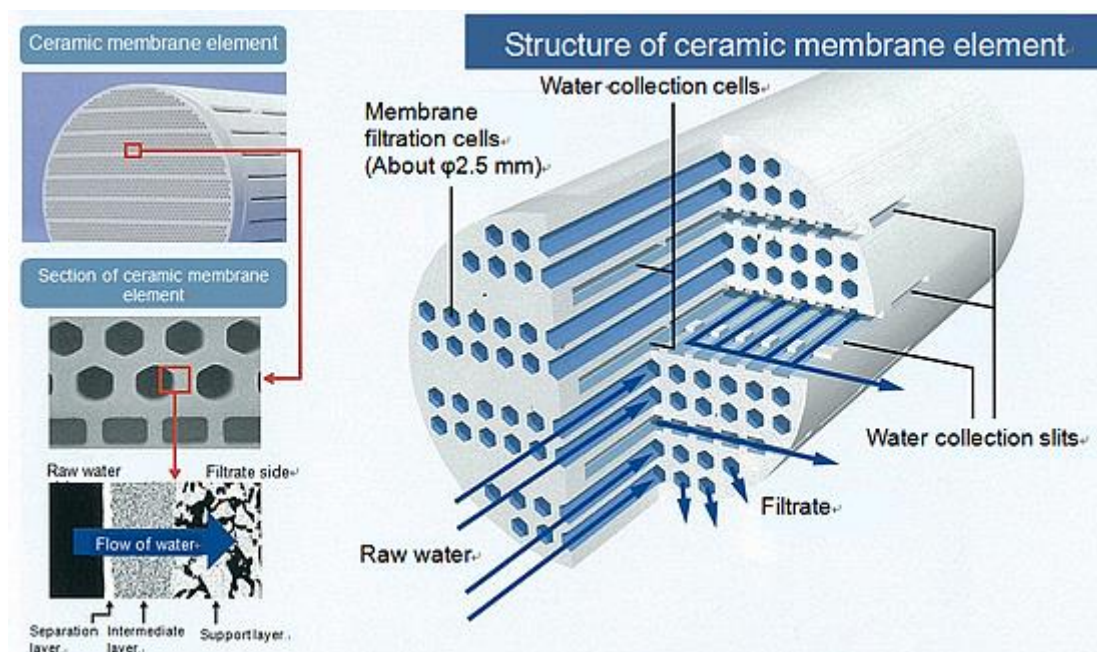
Κατηγοριοποίηση μεμβρανών

Σύμφωνα με το υλικό κατασκευής	Σύμφωνα με τη δομή τους
Πολυμερικές Αφορούν μεγάλο αριθμό διαθέσιμων πολυμερών με κυρίαρχες τις μεμβράνες πολυσουλφόνης, τις πολυαμιδικές μεμβράνες, οξικής κυτταρίνης και τις μεμβράνες από ελαστικά σιλκόνης (<i>silicon rubbers</i>).	Δύο τύποι δομών διακρίνονται για τις στερεές μεμβράνες : Συμμετρικές και ασύμμετρες μεμβράνες
Μεμβράνες από τροποποιημένα φυσικά προϊόντα βασισμένα στη κυτταρίνη	Οι συμμετρικές μεμβράνες διακρίνονται σε αυτές με περίπου κυλινδρικούς πόρους, πορώδεις (<i>porous</i>) και μη πορώδεις (<i>non – porous</i>).
Κεραμικές και μεταλλικές μεμβράνες	Οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μη ομοιόμορφη δομή αποτελούμενη από ένα ενεργό άνω στρώμα (<i>active top layer or skin</i>) υποστηριζόμενο από ένα πορώδες υπόστρωμα (<i>porous sublayer</i>).

Εικόνα 6 Κατηγοριοποίηση μεμβρανών

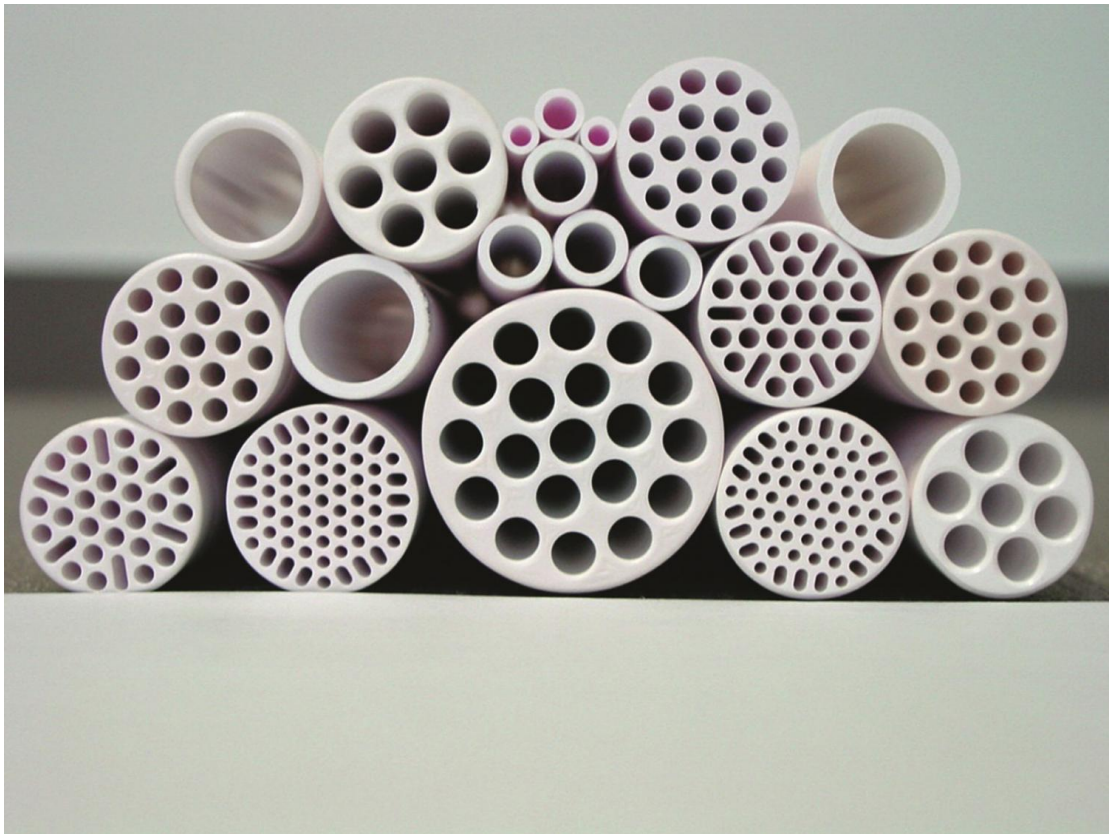
2.3 Κεραμικές Μεμβράνες

Οι κεραμικές μεμβράνες, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν και στο συγκεκριμένο πείραμα, αποτελούνται από ένα μακροπορώδες υπόστρωμα που προσφέρει σταθερότητα και ένα λεπτό ενεργό υμένιο αργιλίας, τιτανίας, πυριτίας ή ζirkονίας στην κορυφή. Η επιλογή αυτού γίνεται ανάλογα με τη χημεία του προς κατεργασία διαλύματος, την απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας και την παρουσία ή μη υγρασίας στην περίπτωση εφαρμογών διαχωρισμού αερίων.



Εικόνα 7 Εσωτερικό κεραμικής μεμβράνης.

Τα συνήθη μεγέθη πόρων που σχηματίζονται στα διασωματιδιακά διάκενα εμπίπτουν στο εύρος πόρων μικροδιήθησης έως νανοδιήθησης ($1\ \mu\text{m}$ - $0,9\ \text{nm}$). Το ελάχιστο μέγεθος πόρου ($0,9\ \text{nm}$) καθορίζεται από την αδυναμία σύνθεσης νανოსωματιδίων με μέγεθος μικρότερο των τριών νανομέτρων.



Εικόνα 8. Διαφορετικά σχήματα και διάμετροι για κάθε κεραμική μεμβράνη.

Αντίθετα στην περίπτωση επικάλυψης λεπτών υμενίων είναι δυνατόν να επιτευχθούν μεγέθη πόρων κατά πολύ μικρότερα του ενός νανομέτρου. Έναντι των πολυμερικών, παρουσιάζουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Αντοχή σε υψηλές διαφορές πίεσης ή σε απότομες αλλαγές πίεσης πράγμα πολύ σημαντικό για την αύξηση της απόδοσης σε επεξεργασμένο αέριο ή υγρό ρεύμα καθώς και για εφαρμογές απομάκρυνσης του εναποτιθέμενου στρώματος (fouling) με αντίστροφους παλμούς πίεσης.
- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες ή απότομες θερμοκρασιακές αλλαγές - δυνατότητα αναγέννησης σε υψηλές θερμοκρασίες όπου τα οργανικά υπολείμματα αποσυντίθενται.
- Αντοχή σε οργανικούς διαλύτες και διαβρωτικά μέσα - καθαρισμός με οξέα ή βάσεις.

2.4 Έμφραξη μεμβρανών (Membranefouling)

Ένα πολύ περιοριστικό βήμα στην τεχνολογία μεμβρανών είναι το φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών (membranefouling). Το φαινόμενο του fouling παρουσιάζεται ως μια συνεχής πτώση της ροής περάσματος με το χρόνο. Με τον πιο αυστηρό ορισμό, η πτώση της ροής θα πρέπει να λαμβάνει χώρα όταν όλες οι παράμετροι λειτουργίας, όπως η πίεση, ο ρυθμός ροής, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση τροφοδοσίας παραμένουν σταθερά (Madaenietal., 1998). Επειδή οι συνέπειες του φαινομένου είναι σημαντικές, την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού εκδήλωσης του φαινομένου και τον περιορισμό των συνεπειών του.

2.4.1 Χαρακτηριστικά έμφραξης μεμβρανών

Το φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών (membranefouling) μπορεί να χαρακτηριστεί και ως η μη αντιστρεπτή εναπόθεση ή συσσώρευση των συστατικών τροφοδοσίας, π.χ. αιωρούμενα σωματίδια, μη διερχόμενες διαλυμένες ουσίες ή ακόμα και διερχόμενες διαλυμένες ουσίες, πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης και/ή μέσα στους πόρους της μεμβράνης, προκαλώντας μείωση της πυκνότητας ροής (flux) και αλλαγή του βαθμού απόρριψης (Geiseetal.,2010; Madaenietal.,2001). Η πυκνότητα ροής (flux) εξαρτάται τόσο από το μέγεθος, όσο και από την πυκνότητα του πόρου. Καθώς η υγρή τροφοδοσία περνάει μέσα από τη μεμβράνη, αιωρούμενα σωματίδια φράσσουν τους πόρους της, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πυκνότητα των πόρων και κατά συνέπεια ο βαθμός φίλτρανσης. Μια άλλη αιτία για την ελάττωση της ροής είναι η συσσώρευση ανόργανων ή και οργανικών ουσιών πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Επίσης, το φαινόμενο fouling ελαττώνει την απόδοση εγκατάστασης, μειώνει τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης και ταυτόχρονα αυξάνει την πίεση λειτουργίας και την ανάγκη για μεγαλύτερη συχνότητα καθαρισμού της μεμβράνης (Madaenietal.,1998). Η πτώση της ροής, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο σύστημα, μπορεί να συμβεί σε ένα ή περισσότερα στάδια, συνήθως ταχέως στα πρώτα λεπτά και με μία βαθμιαία πτώση της ροής στη συνέχεια.

Έμφραξη μεμβρανών εμφανίζεται στις εξής περιπτώσεις:

- Λόγω υπέρβασης του γινομένου διαλυτότητας και επακόλουθης κατακάθισης (κατακρήμνισης), πάνω στη μεμβράνη, κάποιου αδιάλυτου άλατος (π.χ. δημιουργία στρώματος – κρούστας CaCO_3). Το φαινόμενο βρίσκεται σε άμεση σχέση με την πόλωση συγκέντρωσης και χαρακτηρίζεται ως scaling (Petersetal., 2010; Fritzmannetal., 2007).

- Λόγω χημικής αντίδρασης, όπως π.χ. κατά την επεξεργασία νερού, που περιέχει ιόντα σιδήρου, τα οποία σε εξάρτηση από το pH μπορούν να δημιουργήσουν στρώμα υδροξειδίου του σιδήρου.
- Λόγω προσρόφησης ορισμένων χαμηλού μοριακού βάρους ουσιών στην πολυμερή μεμβράνη, όπως π.χ. προσρόφηση φαινόλης ή προσρόφηση τασιενεργειών (ή διεπιφανειακώς ενεργών) ουσιών (Μαρκόπουλος, 2002).
- Λόγω επικάθισης κολλοειδών και μακρομοριακών οργανικών ουσιών, που μπορεί να περιέχονται στο προς επεξεργασία νερό (Kimuraetal., 2004).
- Λόγω της ύπαρξης βακτηρίων στο προς επεξεργασία νερό, που μπορούν να μπλοκάρουν την επιφάνεια της μεμβράνης και αυτός είναι ο λόγος σε ορισμένες εφαρμογές, όπου παρατηρείται περιορισμός της χρήσης της τεχνολογίας μεμβρανών, με σκοπό την απομάκρυνση μικροοργανισμών από το νερό (Madaenietal.,1998).

Η ροή πειράματος στις πραγματικές διεργασίες είναι συνήθως πολύ μικρότερη από αυτή του καθαρού διαλύτη (π.χ. νερού) για τους παρακάτω λόγους (Ξιάρχος, 2006):

- **Μεταβολές στις ιδιότητες της μεμβράνης:** Αυτές μπορεί να συμβούν ως αποτέλεσμα της φυσικής ή χημικής φθοράς της μεμβράνης. Καθώς οι διεργασίες μεμβρανών είναι εξαρτώμενες από την πίεση, είναι πιθανόν η μεμβράνη σε υψηλές πιέσεις να υποστεί βαθμιαία παραμόρφωση λόγω τάνυσης (creep) ή συμπίεσης (compaction). Βέβαια αυτό δεν είναι η συνήθης περίπτωση στις μεμβράνες υπερδιήθησης, όπου οι πιέσεις κυμαίνονται τυπικά από 1-7bar. Η χημική φθορά από την άλλη πλευρά, μπορεί να συμβεί εάν το pH, η θερμοκρασία και άλλοι περιβαλλοντικοί παράγοντες βρίσκονται σε ασυμβατότητα με τη συγκεκριμένη μεμβράνη. Επίσης, οι κύκλοι καθαρισμού με δραστικά μέσα μειώνουν σημαντικά το χρόνο ζωής της μεμβράνης.
- **Μεταβολές στις ιδιότητες του ρεύματος τροφοδοσίας:** Η ροή του διαλύτη στις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης συνήθως θεωρείται ότι είναι ένα φαινόμενο ιζώδους ροής, που περιγράφεται από την εξίσωση Hagen-Poiseuille ή από εξισώσεις μεταφοράς μάζας. Συνεπώς, καθώς το ιζώδες και η πυκνότητα του ρεύματος τροφοδοσίας μεταβάλλονται, η διάχυση αλλάζει επειδή μεγαλώνει η συγκέντρωση των στερεών και η ροή θα έπρεπε να είναι χαμηλότερη σε σχέση με το καθαρό νερό μόνο από υδροδυναμικές συσχετίσεις.
- **Πόλωση Συγκέντρωσης:** Τα φαινόμενα ύφεσης της ροής λόγω της έμφραξης της μεμβράνης συχνά συνδέονται λανθασμένα με την πόλωση της συγκέντρωσης. Σύμφωνα με τη θεωρία, το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης θα πρέπει να είναι αντιστρεπτό με τη μείωση της

εφαρμοζόμενης πίεσης, την ελάττωση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας ή με την αύξηση της εφαπτομενικής ταχύτητας ροής (*cross-flowvelocity*) ή της τύρβης (*turbulence*). Εάν αυτό συμβαίνει η ελάττωση της ροής οφείλεται στην πόλωση συγκέντρωσης και όχι στην έμφραξη (*fouling*).

Η προσρόφηση και η έμφραξη των μεμβρανών είναι δύο από τα πιο επίμονα φαινόμενα, τα οποία προκαλούν τη μείωση της ροής, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Τα φαινόμενα προσρόφησης μπορεί να γίνουν κατανοητά από τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη διαλυμένη ουσία και την επιφάνεια της μεμβράνης (και επιφάνεια πόρου). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι υδρόφοβες ή να προέρχονται από μια συγκεκριμένη συγγένεια ή να αφορούν μια πληθώρα μηχανισμών, π.χ. όταν η διαλυμένη ουσία και το τοίχωμα της μεμβράνης είναι φορτισμένα. Συνεπώς, επειδή η προσρόφηση μπορεί να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία διαχωρισμού, η ειδική συγγένεια μπορεί να θεωρηθεί σαν μια παράμετρος σχετική με την απόδοση μιας μεμβράνης. Από την άλλη μεριά, η υδροφοβικότητα και η πυκνότητα φορτίου συνδέονται άμεσα με τις αλληλεπιδράσεις και είναι χαρακτηριστικές παράμετροι του υλικού της μεμβράνης. Βεβαίως, η συνολική επίδρασή τους εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας της μεμβράνης.

Η υδροφοβικότητα θεωρείται ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την έμφραξη (*fouling*) των μεμβρανών και αναμένεται ότι η περισσότερο υδρόφοβη μεμβράνη θα παρουσιάζει ένα μεγαλύτερο βαθμό έμφραξης. Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής (*contactanglemeasurements*) και του δυναμικού ζήτα (ζ) στην επιφάνεια της μεμβράνης, το οποίο συσχετίζεται με το επιφανειακό φορτίο των πόρων μπορούν να εκφράσουν την υδροφοβικότητα με έναν ποσοτικοποιημένο τρόπο. Παρόλα αυτά, τόσο οι μετρήσεις του δυναμικού ζήτα όσο και της γωνίας επαφής λόγω της ανομοιογένειας (τραχύτητα επιφάνειας και παρουσία πόρων) των μεμβρανών και των εγγενών δυσχερειών των μεθόδων δεν είναι επαρκείς για τον απόλυτο χαρακτηρισμό των μεμβρανών και δε δύναται να ερμηνεύσουν πάντοτε τις διαφοροποιήσεις ως προς την υδροφοβικότητα που παρουσιάζουν οι μεμβράνες με την ίδια δομή και τεχνικά χαρακτηριστικά (*Geiseetal.,2010*).

Συμβολή στην εκτίμηση της υδροφοβικότητας προσφέρει η μέθοδος της χρήσης διάφορων τύπων επιφανειακά ενεργών ουσιών, οι οποίες διαφέρουν ως προς το μοριακό βάρος και την υδροφιλικότητα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση μη ιοντικών τασιενεργειών, όπου αποκλείονται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και είναι δυνατή η προσέγγιση άλλων τύπων αλληλεπιδράσεων, όπως υδρόφιλες/υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον αυτή η προσέγγιση συμβάλλει στο χαρακτηρισμό των μεμβρανών όσον αφορά τη συνδυασμένη μελέτη συγκράτησης και έμφραξης (*fouling*), καθώς αυτά τα μόρια παρουσιάζουν

διαφορετικούς βαθμούς συγκράτησης, έμφραξης και πόλωσης συγκέντρωσης (Ξιάρχος, 2006).

Σημαντικό είναι επίσης να αναφερθεί ότι το είδος του διαχωρισμού διήθησης και ο τύπος της χρησιμοποιούμενης μεμβράνης καθορίζουν την έκταση του στομώματος. Είναι χαρακτηριστικό ότι για την περίπτωση της μικροδιήθησης, μια μεμβράνη πολυαιθυλενίου (PE) υφίσταται λιγότερη έμφραξη συγκριτικά με μια μεμβράνη πολυβινυλιδενοδιφθοριδίου (PVDF) (Yamamura et al. 2007).

Το φαινόμενο του *fouling* είναι πολύ συγκεκριμένο για μια δεδομένη εφαρμογή και για ένα διάλυμα εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, το pH και η ιοντική ισχύς του. Ο περιορισμός του φαινομένου εξαρτάται, επίσης, από την ποιότητα του προς επεξεργασία νερού και από την παρουσία οργανικής ύλης σε αυτό, η οποία τείνει να προσροφηθεί από τη μεμβράνη, καθώς και από άλλες λειτουργικές παραμέτρους, όπως είναι η αύξηση της ταχύτητας συγκέντρωσης (*concentration velocity*) και η εφαρμογή διαμεμβρανικής πίεσης έως 1.0 bar, σύμφωνα με τη μελέτη του Crozes et al. (1997). Καθώς η πόλωση συγκέντρωσης και η έμφραξη της μεμβράνης είναι εγγενή φαινόμενα των διεργασιών υπερδιήθησης, δεν είναι δυνατόν να παραχθούν μεμβράνες οι οποίες δεν υφίστανται έμφραξη. Ωστόσο, ο στόχος είναι η καλύτερη δυνατή ελαχιστοποίηση του φαινομένου. Η έμφραξη χαρακτηρίζεται από ιδιαιτερότητα για μια συγκεκριμένη εφαρμογή και λόγω της πολυπλοκότητας της φύσης της είναι πολύ δύσκολο να περιγραφεί από μια γενική θεωρία (Field et al., 1996). Μια πολύ απλή σχέση που τυγχάνει ευρείας χρήσης είναι :

$$J = J_0 t^n$$

Όπου:

J = η πραγματική ροή

J_0 = η αρχική ροή και,

n = εκθέτης, ο οποίος είναι συνάρτηση της ταχύτητας εφαπτομενικής ροής.

Αξιόπιστες τιμές της πτώσης ροής είναι απαραίτητες για μια διεργασία. Αυτές οι τιμές μπορεί να αποκτηθούν από πιλοτικά πειράματα.

2.4.2 Ουσίες που προκαλούν το φαινόμενο της έμφραξης μεμβράνης.

Σχεδόν όλα τα συστατικά τροφοδοσίας έχουν την τάση να προκαλούν έμφραξη σε κάποιο βαθμό στη μεμβράνη. Η φύση και η έκταση του φαινομένου επηρεάζεται ισχυρά από τη φυσικοχημική φύση της μεμβράνης και της/των διαλυμένης/ων ουσίας/ών. Η χημεία της επιφάνειας της μεμβράνης, οι αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας – διαλυμένης ουσίας και διαλυμένης ουσίας – μεμβράνης αποτελούν βασικά στοιχεία για την κατανόηση του φαινομένου του *fouling*.

Οι ουσίες που προκαλούν έμφραξη, αναφερόμενες ως *foulants* μπορεί να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες (Field *et al.*, 1996):

- Οργανικές (μακρομόρια, βιολογικές ουσίες κ.α.), που μπορεί να αλληλεπιδράσουν με τη μεμβράνη.
- Ανόργανες (υδροξείδια μετάλλων, άλατα ασβεστίου κ.α.)
- Particulates, που σχετίζονται με την απόθεσή τους στην επιφάνεια των μεμβρανών και αφορούν κυρίως τα διαλυμένα και κολλοειδή στερεά (οξείδιο του σιδήρου, του αλουμινίου και του πυριτίου) (Fritzmannel *et al.*, 2007).
- Βιολογικές (βακτήρια), που δύναται να σχηματίζουν στρώμα βιοφίλμ, το οποίο αναστέλλει τη ροή διαμέσου της μεμβράνης.

Ως ανόργανες ουσίες που προκαλούν έμφραξη σε μια μεμβράνη αναφέρονται τα ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, πυριτίου, σιδήρου και ανθρακικά και θειικά ιόντα. Εάν το γινόμενο διαλυτότητας υπερβεί μια ορισμένη τιμή, σχηματίζονται ενώσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), φθοριούχο ασβέστιο (CaF_2) και ποικίλες ενώσεις του πυριτίου. Υδροξείδια του αργιλίου (Al), του σιδήρου (Fe) και του μαγγανίου (Mn) κατακρημνίζονται πριν έλθουν σε επαφή με τη μεμβράνη. Τα περισσότερα φυσικά επιφανειακά και υπόγεια ύδατα παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση CaCO_3 . Επίσης, μέταλλα, πιθανώς το αλουμίνιο και ο σίδηρος, μπορούν να προκαλέσουν μη αντιστρεπτή έμφραξη της μεμβράνης, σε ένα βαθμό (Kimura *et al.*, 2004).

Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδάτων με τη χρήση μεμβρανών, ο σχηματισμός ενός στρώματος βιοφίλμ προκαλεί την ελάττωση της πυκνότητας ροής (*flux*) και οφείλεται στη συσσώρευση και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Επίσης, μη βιολογικές ουσίες μπορεί να προκαλέσουν το σχηματισμό του βιοφίλμ, δρώντας ως θρεπτικά υποστρώματα. Τα μη επεξεργασμένα ύδατα περιέχουν μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, μύκητες, άλγη, ιούς και ανώτερους οργανισμούς, τα πρωτόζωα (Fritzmannel *et al.*, 2007). Η προσκόλληση των μικροοργανισμών οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις vanderWaals, ιονικές δυνάμεις, δεσμούς υδρογόνου και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, μεταξύ των μικροοργανισμών και της επιφάνειας της μεμβράνης (Gorey *et al.*, 2009). Οι τελευταίες αποτελούν και τον κύριο μηχανισμό για την προσκόλληση των βακτηρίων

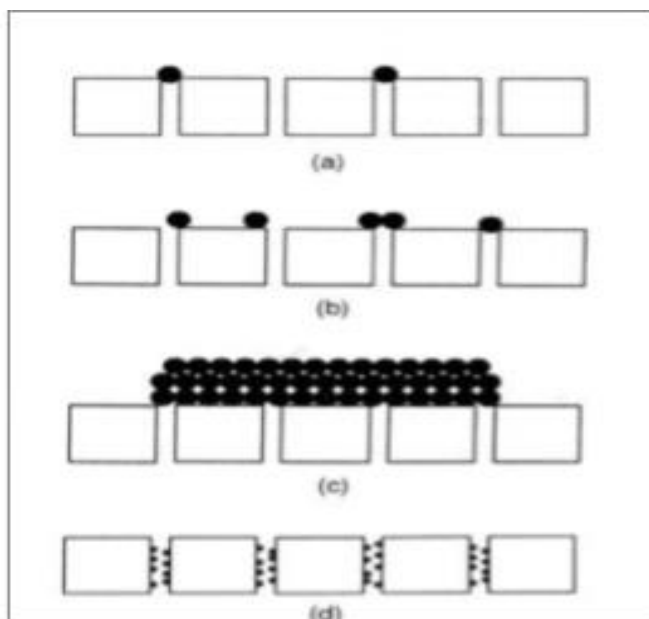
στις μεμβράνες και εξαρτώνται ισχυρά από τη θερμοκρασία. Τα περισσότερα μικροβιακά κύτταρα έχουν αρνητικό επιφανειακό φορτίο, το οποίο είναι δυνατόν να μεταβληθεί σε μέγεθος ανάλογα με τον τύπο των μικροοργανισμών, τις συνθήκες ανάπτυξης, το pH, την παρουσία και τη συγκέντρωση ανόργανων ουσιών. Όσο μεγαλύτερη είναι η φορτισμένη επιφάνεια, τόσο χαμηλότερη αναμένεται να είναι η υδροφοβικότητα, η οποία μπορεί να συνδέεται με αλληλεπιδράσεις των μικροβιακών κυττάρων με άλλα κύτταρα (κροκίδωση), με υγρά και στερεά (προσκόλληση) ή με αέρια (επίπλευση) (Madaenietal., 1998).

Σε ένα μεγάλο αριθμό μελετών αναφέρεται ότι η φυσική οργανική ύλη (*natural organic matter – NOM*), συγκροτούμενη από μια ποικιλία μη βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων όπως είναι οι χουμικές ουσίες (*humic substances*), είναι το κύριο συστατικό που περιέχουν τα φυσικά ύδατα και που μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο του *fouling*. Οι χουμικές ουσίες είναι υδρόφοβες, έχουν πολυμερική, φαινολική δομή και σχηματίζουν χηλικές ενώσεις (*chelates*), με μεταλλικά ιόντα, συνήθως ιόντα σιδήρου (Fritzmannelal., 2007). Η έμφραξη της μεμβράνης οφείλεται στην παράλληλη υδρόφοβη και ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ της NOM και της μεμβράνης (Yamamuraetal., 2007) και σπανιότερα υδρόφιλες μεμβράνες είναι επιρρεπείς στην έμφραξη από οργανικές ενώσεις (χουμικές ουσίες).

2.4.3 Μηχανισμοί έμφραξης (*fouling*) των μεμβρανών

Το φαινόμενο της έμφραξης (*fouling*) μπορεί να διακριθεί σε επιφανειακό (*surface fouling*) και μπλοκάρισμα των πόρων. Η επιφανειακή έμφραξη προκαλείται από την προσρόφηση σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης (Geiseetal., 2010). Διακρίνονται διάφοροι τρόποι μπλοκαρίσματος των πόρων (Σχήμα παρακάτω), οι οποίοι είναι συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος στερεού/διαλυμένης ουσίας σε σχέση με την κατανομή πόρων της μεμβράνης (Fieldetal., 1996):

- Πλήρης μπλοκάρισμα των πόρων – η είσοδος του πόρου είναι σφραγισμένη,
- Γεφύρωμα πόρων – μερική παρεμπόδιση της εισόδου των πόρων και,
- Εσωτερικό μπλοκάρισμα των πόρων – υλικό που δεν κατακρατείται από τη μεμβράνη προσροφάται ή παγιδεύεται στο τοίχωμα των πόρων ή στο υπόστρωμα της μεμβράνης.



Εικόνα 9 Μηχανισμοί έμφραξης (*fouling*) των μεμβρανών
(α) πλήρες μπλοκάρισμα πόρων, (β) μερικό μπλοκάρισμα πόρων, (γ) σχηματισμός στρώματος “cake”, (δ) εσωτερικό μπλοκάρισμα πόρων.
(Ξιάρχος, 2006)

2.4.4. Τρόποι αντιμετώπισης των φαινομένων πόλωσης συγκέντρωσης και έμφραξης (*fouling*) των μεμβρανών.

Τα δύο φαινόμενα είναι ανεπιθύμητα και οι τρόποι αντιμετώπισής τους ποικίλλουν. Η πρόληψη είναι φυσικά προτιμότερη από την εξάλειψη των φαινομένων, όταν έχουν ήδη εκδηλωθεί. Μια μέθοδος πρόληψης είναι η λειτουργία με τον τρόπο της επαπτομενικής διήθησης και μάλιστα με αυξημένες επαπτομενικές ταχύτητες. Η λύση αυτή πάντως δεν είναι εφικτή, όταν πρέπει να αποφεύγεται η διατμητική καταπόνηση ορισμένων συστατικών, όπως των ευπαθών πρωτεϊνών. Άλλοι τρόποι που έχουν δοκιμαστεί από κατασκευαστές μεμβρανών περιλαμβάνουν περιστρεφόμενες διατάξεις, όπου η μεμβράνη περιστρέφεται μέσα στο φυσίγγιό της και η πολλά υποσχόμενη μέθοδος της *Pallfiltration*, που αφορά δονούμενη μεμβράνη, ώστε να μην ευνοείται εν τη γενέσει της οποιαδήποτε τάση για εναπόθεση.

Στις μεθόδους εξάλειψης ανήκει η περιοδική αναστροφή της ροής (*backflushing*), δηλαδή να υποχρεώνεται κάποια ποσότητα του περάσματος να περάσει στη φάση του συμπυκνώματος. Καθώς αυτό λύνει το πρόβλημα των εναποθέσεων, συνεπάγεται μείωση της ποσοτικής απόδοσης (*flux*) (Κλωνιζάκη, 2009). Αρκετές μέθοδοι αφορούν επίσης την προ-επεξεργασία της τροφοδοσίας, που γίνεται είτε με φυσικό τρόπο (διήθηση άμμου), είτε με χημικό (προσαρμογή της τιμής του pH,

κροκίδωση, προσρόφηση), τον καθαρισμό, καθώς και την εφαρμογή εξωτερικών ηλεκτρικών δυνάμεων. Εφόσον οι αλληλεπιδράσεις φορτίου ανάμεσα στο διάλυμα και την επιφάνεια της μεμβράνης επηρεάζουν σημαντικά τα δύο φαινόμενα από οργανικές χουμικές ουσίες (*humic substances*), είναι πιθανό να αντιμετωπιστούν με την εφαρμογή εξωτερικών δυνάμεων, όπως η ηλεκτρική ενέργεια και υπέρηχοι (Wengetal., 2006).

Σημαντική είναι, επίσης, η συνεισφορά των λεγόμενων συμπολυμερών (*copolymers*) ή απλών πολυμερών ουσιών, οι οποίες δρουν ως το ενεργό στρώμα στην επιφάνεια των μεμβρανών, για τον περιορισμό του φαινομένου της έμφραξης και, παράλληλα, τη δημιουργία τη δημιουργία βελτιωμένων μεμβρανών υπερδιήθησης. Ένα παράδειγμα συμπολυμερούς είναι το γραμμικό πολυστυρένιο – β-πολυλακτίδιο (*polystyrene – β – polylactide _PS-PLA*), όπου το πολυλακτίδιο σχηματίζει κυλινδρικές δομές πόρων, που θα πρέπει να είναι κάθετοι προς την επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να αποδίδουν υψηλή εκλεκτικότητα, μεγάλο κλάσμα κενού (περίπου 25%) και υψηλές τιμές πυκνότητας ροής. Έτσι, η λεία επιφάνεια της μεμβράνης με τη συνεισφορά του συμπολυμερούς οδηγεί σε μείωση του φαινομένου του *fouling* (Phillipetal., 2010).

Παρακάτω αναφέρονται διάφοροι μέθοδοι αντιμετώπισης του φαινομένου της έμφραξης των μεμβρανών, που είναι και το συχνότερο πρόβλημα από την εναπόθεση σωματιδίων σε αυτές και αναπτύσσεται διεξοδικά ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών.

2.5 Χημικός καθαρισμός των μεμβρανών

Ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών από τις ουσίες που προκαλούν το φαινόμενο της έμφραξης, τα *foulants*, μπορεί να απεικονιστεί ως μια διαδικασία έξι σταδίων (Porcellietal., 2010):

- αντίδραση ενός χημικού αντιδραστηρίου (υδρόλυση), κατά τη διάρκεια του επί τόπου καθαρισμού (*CIP-cleaninplace*),
- μεταφορά του αντιδραστηρίου στην επιφάνεια της μεμβράνης,
- διέλευση του αντιδραστηρίου μέσω των στρωμάτων του *foulants* στην επιφάνεια της μεμβράνης,
- μεταφορά του καταναλισκόμενου αντιδραστηρίου μαζί με τα *foulants* στη διεπιφάνεια της μεμβράνης και, τελικά,
- μεταφορά της καταναλισκόμενης ουσίας στο κυρίως διάλυμα (*bulksolution*) από την πλευρά του συμπυκνώματος (*retentate*)

Ανάλογα με το υλικό της μεμβράνης, τα καθαριστικά μέσα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το όζον, οξέα και βάσεις ή το χλώριο, αλλά αυτές οι ενώσεις μπορεί να ενέχουν επιβλαβείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις ή ακόμα και να υποβαθμίσουν τη δομή της μεμβράνης, όπως στην περίπτωση των χλωριούχων ενώσεων και των μεμβρανών πολυαμιδίου. Για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης και, παράλληλα, τη μείωση της ανάγκης για καθαρισμό των μεμβρανών, προτείνεται τροποποίηση των μεμβρανών, μέσω της αλλαγής των ιδιοτήτων της επιφάνειάς τους, ώστε να είναι λιγότερο πιθανή η εμφάνιση του φαινομένου του *fouling* (Geiseat *al.*, 2010). Στη μελέτη του Madaeniet *al.* (1998), αναφέρεται ότι η αιφνίδια έγχυση ιωδιούχου καλίου (*iodidepotassium*) στο ρεύμα τροφοδοσίας νερού, είναι δυνατόν να ρυθμίσει τη βιολογική ανάπτυξη στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Ο μηχανισμός για το χημικό καθαρισμό είναι αρχικά η ηλεκτροστατική απώθηση, ενώ η μεμβράνη και το *foulant* αλληλεπιδρούν κυρίως λόγω υδροφοβικής έλξης. Η κατανόηση των χημικών ιδιοτήτων των *foulants* διευκολύνεται από την επιλογή των χημικών-καθαριστικών, εφόσον τα αποτελέσματα αυτών είναι πλήρως κατανοητά. Στην περίπτωση της επεξεργασίας πόσιμου νερού, η έμφραξη της μεμβράνης αυξάνεται, εξαιτίας της ύπαρξης ουσιών με υψηλά μοριακά βάρη και αναλογίες φορτίων, της παρουσίας δισθενών κατιόντων του νερού και της υδροφοβικότητας της μεμβράνης. Οι δυνάμεις έλξης καταστέλλονται και κατά συνέπεια αυξάνεται η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού, μέσω της ενίσχυσης του ηλεκτροστατικού δυναμικού του καθαριστικού μέσου, που σχετίζεται με την πυκνότητα φορτίου, την πόλωση και το pH.

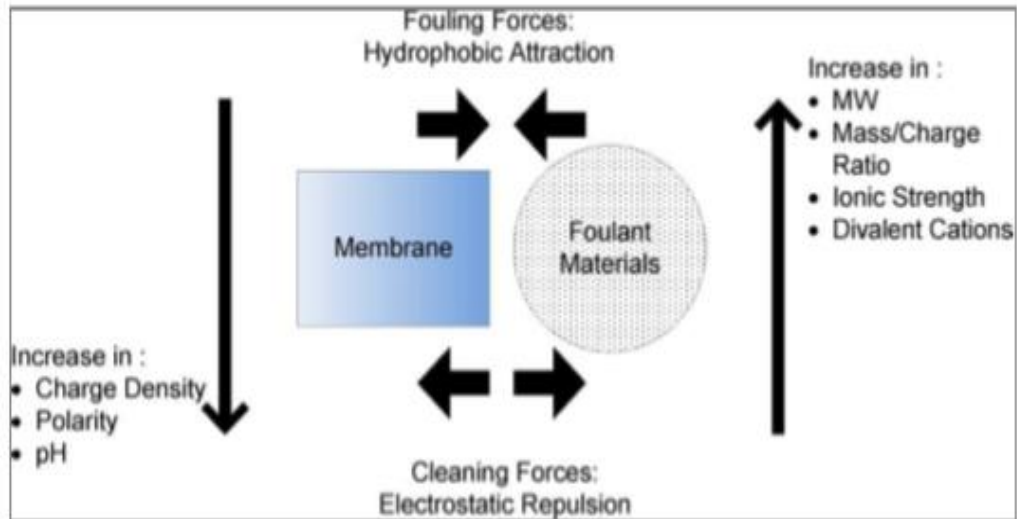
Ο καθαρισμός εφαρμόζεται μέσω μιας χημικά ενισχυμένης αντιστροφής της ροής (*CEB- chemically enhanced backflush*) ή γίνεται επί τόπου καθαρισμός (CIP). Η πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση της διαπερατότητας της μεμβράνης (συχνά αναφέρεται και ως καθαρισμός "συντήρησης"), με σκοπό την αποτροπή συγκέντρωσης των *foulants* και προγραμματίζεται αυτόματα καθημερινά ή εβδομαδιαίως, χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση. Η συγκέντρωση του CEB αντιδραστηρίου είναι σχετικά χαμηλή και οι χρόνοι διαβροχής σχετικά μικροί, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ στην περίπτωση του CIP, ο στόχος είναι η ανάκτηση του ρυθμού ροής (*flux*) και, επομένως, απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι διαβροχής και συγκέντρωση του αντιδραστηρίου καθαρισμού. Επίσης, τα CIPs περιλαμβάνουν μια αλληλουχία καθαρισμών, με την εναλλαγή διαφόρων αντιδραστηρίων (συνήθως βασικών, οξειδωτικών και όξινων ενώσεων) (Porcelliet *al.*, 2010).

Μια διαδεδομένη διαδοχή καθαριστικών μέσων επηρεάζει το βαθμό ανάκτησης της διαπερατότητας των μεμβρανών. Μελέτες αποδεικνύουν ότι ένα αλκαλικό καθαριστικό ακολουθούμενο από ένα όξινο είναι περισσότερο αποτελεσματικό από την αντιστροφή της ροής για μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία

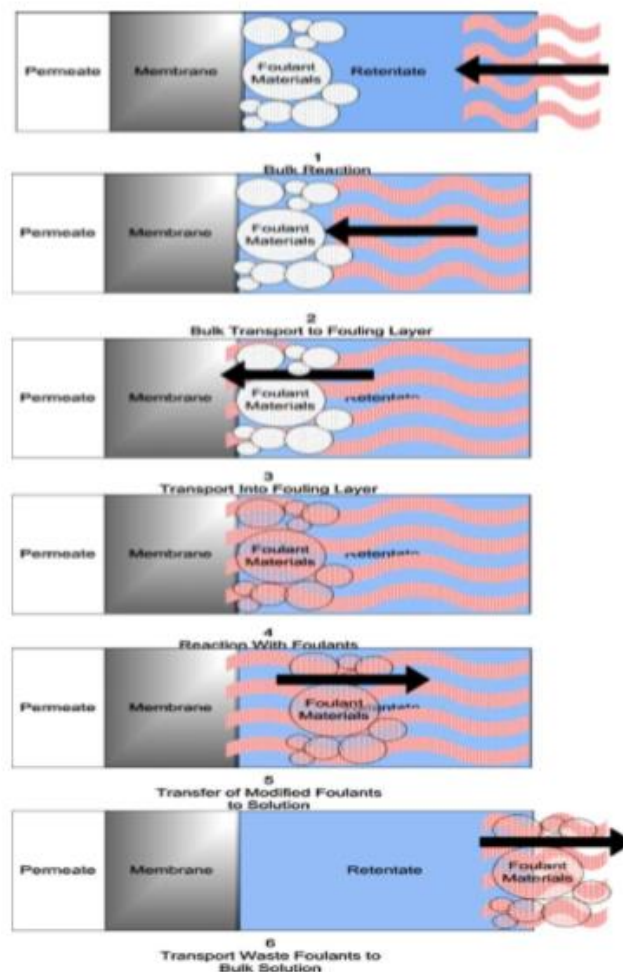
επιφανειακών υδάτων. Ωστόσο, μια ακολουθία όξινου–αλκαλικού καθαριστικού εφαρμόζεται κυρίως σε υπόγεια ύδατα, αφού η όξινη ουσία απομακρύνει τα ανόργανα συστατικά, όπως τα οξείδια μετάλλων και ανθρακικά άλατα, τα οποία σχηματίζουν ιζήματα σε υψηλές τιμές pH. Η επιλογή της σειράς των καθαριστικών μέσων εξαρτάται από την αρχική τροφοδοσία νερού και τον τύπο της έμφραξης. Για παράδειγμα, για την απομάκρυνση της υδρόφοβης οργανικής ύλης προτιμάται μια αλκαλική ουσία να ακολουθείται από την όξινη, ενώ αν η έμφραξη οφείλεται σε ανόργανες ουσίες σε ιζήματα υδροξειδίων των μετάλλων, προτιμάται η σειρά όξινη-αλκαλική ουσία.

2.5.1 Καθαρισμός των μεμβρανών με διάφορα χημικά αντιδραστήρια

Η μεταφορά μάζας, που αποτελεί το δεύτερο στάδιο ενός χημικού καθαρισμού, θεωρείται βασικό εμπόδιο για την αποτελεσματικότητά του, αφού το χημικό δε μπορεί να υπερνικήσει τις ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξεως μεταξύ του *foulant* και της μεμβράνης. Στο παρακάτω Σχήμα απεικονίζεται σχηματικά το ηλεκτροστατικό μοντέλο. Δεδομένου ότι στο ηλεκτροστατικό μοντέλο ισορροπίας οι δυνάμεις που συγκρατούν το *foulant* πάνω στη μεμβράνη εξασθενούν κατά τη διάρκεια του καθαρισμού, ώστε να επιτρέψουν τη φυσική του απομάκρυνση, σημαίνει ότι η επιλογή για το πιο κατάλληλο μέσο καθαρισμού εξαρτάται από τη φύση του *foulant*, π.χ. οργανική/ανόργανη ή όξινη βασική ουσία και το φορτίο του. Οι μηχανισμοί μεταφοράς, όπως έχουν αναφερθεί προηγούμενα, απεικονίζονται με ένα απλό μοντέλο σταδίων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 10 Σχηματικό μοντέλο σταδίων για τη μεταφορά ενός διαλύματος μέσω μεμβράνης (Porcelliet al.,2010)



Εικόνα 11 Ηλεκτροστατικό μοντέλο ισορροπίας για τον καθαρισμό μιας μεμβράνης (Porcelliet al.,2010)

Μερικά από τα συνήθη χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό των μεμβρανών είναι (*Porcelliet al., 2010*):

- Καυστική σόδα (caustic soda)

Το διάλυμα καυστικής σόδας ή υδροξειδίου νατρίου (NaOH) εφαρμόζεται κυρίως σε τιμές pH 11-12 ή λιγότερο, εάν υπάρχει ζήτημα με τη χημική αντοχή της μεμβράνης. Το υδροξείδιο επιδρά στη διάλυση της όξινης οργανικής ύλης, με τη βοήθεια καρβοξυλικών και φαινολικών λειτουργιών ομάδων και προωθεί τη διαίρεση πολυσακχαριτών και πρωτεϊνών σε μικρότερους σακχαρίτες και αμίδια. Επίσης, διασπά μόρια της φυσικής οργανικής ύλης (NOM) και προσροφά το μεγαλύτερο μέρος οργανικών ουσιών (*Kimura et al., 2004*), επιτρέποντας τη μεταφορά μάζας του μέσου καθαρισμού στην επιφάνεια της μεμβράνης και είναι αποτελεσματικό για την απομάκρυνση κολλοειδών και πυριτικών αλάτων, όταν οι επιδράσεις του φορτίου και η ιοντική ισχύς αυξάνουν τη διαλυτότητα και την ηλεκτροστατική απώθηση. Η ανάκτηση της διαπερατότητας τείνει να αυξάνει με τη συγκέντρωση υδροξειδίου νατρίου και ποικίλει για διαφορετικά *foulants* και υλικά μεμβράνης.

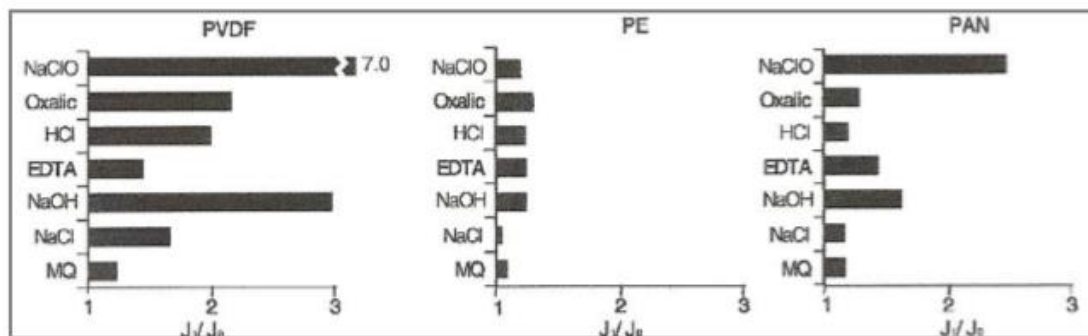
- Οξειδωτικά

Οι οξειδωτικές ουσίες περιλαμβάνουν το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl), το οποίο είναι και το πιο κοινό. Παρ' όλα αυτά, δεν εφαρμόζεται καθολικά, διότι αρκετές μεμβράνες από πολυπροπυλένιο (PP) δεν είναι ανεκτικές στο χλώριο, ενώ παράγονται χλωριωμένα οργανικά παραπροϊόντα, τα οποία μπορεί να επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον. Η οξείδωση υποβαθμίζει τις λειτουργικές ομάδες της φυσικής οργανικής ύλης σε καρβοξυλικές, κετονικές και αλδεϋδικές ομάδες και αυτό τις καθιστά περισσότερο ευπαθείς στην υδρόλυση σε υψηλές τιμές του pH. Σε αυτό οφείλεται η αποτελεσματικότητα του συνδυασμού οξειδωτικών και αλκαλικών καθαριστικών μέσων, όταν κυριαρχούν οργανικές ουσίες που προκαλούν την έμφραξη της μεμβράνης. Στην περίπτωση μεμβρανών υπερδιήθησης από πολυαιθεροσουλφόνη (PES) που έχουν υποστεί έμφραξη από φυσική οργανική ύλη, αποδεικνύεται ότι το υποχλωριώδες νάτριο είναι πιο δραστικό για την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών μέσω οξείδωσης των αρωματικών χουμικών ενώσεων σε αυξημένες τιμές του pH (*Porcelliet al., 2010*). Το ίδιο ισχύει για μεμβράνη μικροδιήθησης από πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF) και μεμβράνη υπερδιήθησης από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), για τις οποίες έχει αποδειχτεί ότι το υποχλωριώδες νάτριο έχει την καλύτερη απόδοση στην ανάκτηση της διαπερατότητας σε σχέση με άλλα χημικά μέσα (*Yamamura et al., 2007*).

- Οξέα

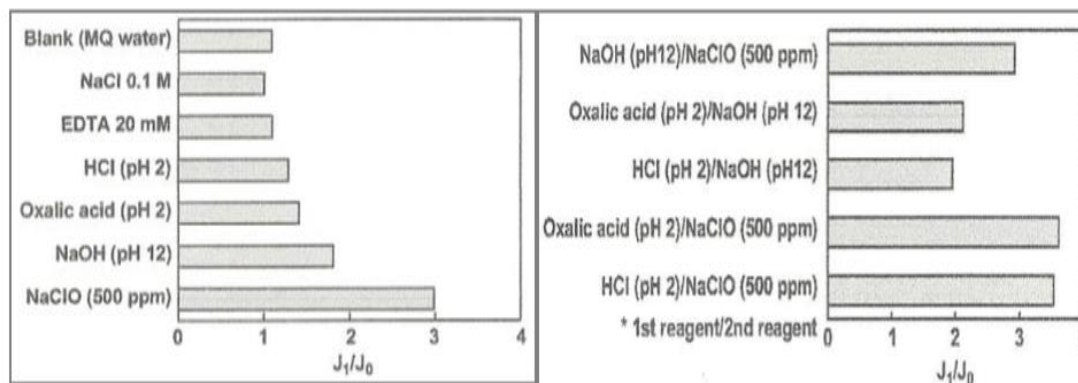
Ο καθαρισμός με χρήση οξέων αποσκοπεί στην απομάκρυνση πολυδυναμικών κατιονικών ουσιών, όπως αλάτων και υδροξειδίων μετάλλων. Οξέα μετάλλων, κατά κύριο λόγο το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το θειικό οξύ (H₂SO₄) χρησιμοποιούνται συνήθως εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους και είναι αποτελεσματικά, τόσο για τον καθαρισμό με αντιστροφή της ροής (CEB), όσο και για τον επί τόπου καθαρισμό (CIP), σε τιμές του pH 1.0, για μεμβράνες PES (πολυαιθεροσουλφόνης) και PVDF (πολυβινυλιδενοδιφθοριδίου). Οργανικά οξέα, όπως το κιτρικό και το οξαλικό οξύ είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη συγκρότηση και μεταφορά των οργανομεταλλικών *foulants* από τη μεμβράνη στο κυρίως διάλυμα. Το κιτρικό οξύ σε συνδυασμό με το υποχλωριώδες νάτριο είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο καθαριστικό για τις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης. Το κιτρικό οξύ δύναται να διασπάσει το σχηματισμό βιοφίλμ, με την απομάκρυνση μετάλλων από τα στρώματα των ουσιών που προκαλούν έμφραξη και με τη διάσπαση των ενζύμων που επιτρέπουν την εγκατάσταση των *foulants* στη μεμβράνη. Επιπρόσθετα, το φωσφορικό οξύ (H₃PO₄) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ανόργανων ουσιών, αλλά δε δύναται να απομακρύνει στοιχειώδη θειικά και κολλοειδή πυριτικά άλατα και, γενικά είναι λιγότερο αποτελεσματικά συγκριτικά με άλλα χημικά έναντι της φυσικής οργανικής ύλης. Η χρήση του συστήνεται για ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές, συνήθως για μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης από οξική κυτταρίνη, οι οποίες έχουν υποστεί έμφραξη με οξείδια μετάλλων. Γενικά, τα οξέα μπορούν να προσροφήσουν ένα μεγάλο ποσοστό μετάλλων, κυρίως σιδήρου και μαγγανίου, σε αντίθεση με τις αλκαλικές ουσίες που δρουν κυρίως στην οργανική ύλη (Kimura et al., 2004).

Στο Σχήμα απεικονίζεται η επίδραση διάφορων χημικών ουσιών στον καθαρισμό τριών τύπων μεμβρανών (Yamamura et al., 2007). Στην περίπτωση των μεμβρανών PVDF και PAN, το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και το EDTA δεν είναι αποτελεσματικά στον περιορισμό του φαινομένου της έμφραξης. Για τις ίδιες μεμβράνες το αλκαλικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) είναι περισσότερο αποδοτικό στην ανάκτηση της διαπερατότητας από τα όξινα διαλύματα, όπως είναι το οξαλικό και το υδροχλωρικό οξύ. Στον καθαρισμό με το τελευταίο, προσροφώνται τόσα μέταλλα, όσο και οργανική ύλη από τις μεμβράνες PVDF. Σε αντίθεση, στην περίπτωση της μεμβράνης πολυαιθυλενίου (PE), ο βαθμός ανάκτησης της διαπερατότητας είναι συγκρίσιμος για όλα τα χημικά καθαριστικά που χρησιμοποιούνται (όξινα, αλκαλικά και οξειδωτικά αντιδραστήρια).



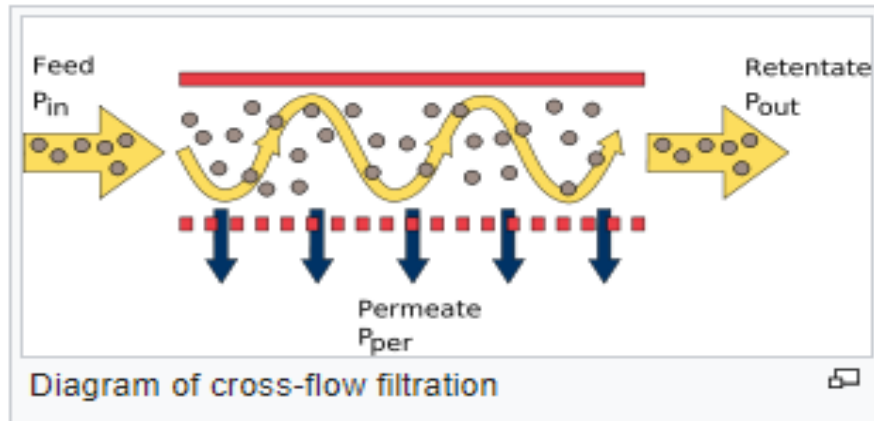
Εικόνα 12 Αποτελεσματικότητα του χημικού καθαρισμού των μεμβρανών (J_0 : η πυκνότητα ροής του νερού πριν τον καθαρισμό, J_1 : η πυκνότητα ροής του νερού μετά τον καθαρισμό) (Yamamura et al., 2007)

Στη μελέτη του Kimura et al. (2004) εξετάζεται η χρήση δύο ή περισσότερων αντιδραστηρίων για το χημικό καθαρισμό μεμβράνης υπερδιήθησης από πολυσουλφόνη και αποδεικνύεται ότι είναι πιο αποτελεσματική για την επαναφορά της διαπερατότητας του νερού από τον καθαρισμό με ένα χημικό. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ότι ο συνδυασμός δύο χημικών βελτιώνει την απόδοση του καθαρισμού, συγκριτικά με το ένα χημικό. Ωστόσο, ο συνδυασμός ενός όξινου και ενός βασικού αντιδραστηρίου είναι λιγότερο αποτελεσματικό από τη χρήση μόνο του υποχλωριώδους νατρίου (NaOClO), το οποίο απεικονίζεται να είναι ιδιαίτερα αποδοτικό για ένα ευρύ πεδίο οργανικής ύλης. Η μεγαλύτερη ανάκτηση της διαπερατότητας παρατηρείται με το συνδυασμό οξέων και υποχλωριώδους νατρίου.



Εικόνα 13 Αποτελεσματικότητα του χημικού καθαρισμού των μεμβρανών με χρήση ενός χημικού και με συνδυασμένη χρήση χημικών αντιδραστηρίων (J_0 : η πυκνότητα ροής του νερού πριν τον καθαρισμό, J_1 : η πυκνότητα ροής του νερού μετά τον καθαρισμό) (Kimura et al., 2004)

2.6 Διήθηση διασταυρούμενης ροής



Εικόνα 14crossflowfiltration

Η διήθηση διασταυρούμενης ροής είναι διαφορετική από τη διήθηση αδιεξόδου, στην οποία η τροφοδοσία διέρχεται μέσω μεμβράνης ή στρώματος, τα στερεά παγιδεύονται στο φίλτρο και το διήθημα απελευθερώνεται στο άλλο άκρο. Η διήθηση διασταυρούμενης ροής παίρνει το όνομά της επειδή η πλειονότητα της ροής τροφοδοσίας μετακινείται εφαπτομενικά στην επιφάνεια του φίλτρου και όχι στο φίλτρο. Το κυριότερο πλεονέκτημα αυτού είναι ότι το κέικ του φίλτρου (το οποίο μπορεί να τυφλώνει το φίλτρο) ουσιαστικά ξεπλένεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διήθησης, αυξάνοντας το χρόνο που μπορεί να λειτουργήσει μια μονάδα φίλτρου. Μπορεί να είναι μια συνεχής διαδικασία, σε αντίθεση με τη διαδοχική διήθηση που έχει γίνει κατά παρτίδες.

Αυτός ο τύπος διήθησης τυπικά επιλέγεται για τροφοδοσίες που περιέχουν μεγάλη αναλογία στερεών μικρού μεγέθους σωματιδίων (όπου το προϊόν διείσδυσης έχει την μεγαλύτερη αξία) επειδή το στερεό υλικό μπορεί γρήγορα να εμποδίσει την επιφάνεια του φίλτρου με διήθηση αδιεξόδο. Βιομηχανικά παραδείγματα αυτού του είδους περιλαμβάνουν την εκχύλιση διαλυτών αντιβιοτικών από τα υγρά ζύμωσης. Στη διήθηση διασταυρούμενης ροής, η τροφοδοσία διέρχεται διαμέσου της μεμβράνης του φίλτρου (εφαπτομενικά) σε θετική πίεση σε σχέση με την πλευρά διηθήματος. Ένα ποσοστό του υλικού το οποίο είναι μικρότερο από το μέγεθος πόρων της μεμβράνης διέρχεται διαμέσου της μεμβράνης ως διηθητικό ή διήθημα. οτιδήποτε άλλο διατηρείται στην πλευρά τροφοδοσίας της μεμβράνης ως Με τη διήθηση σταυρωτής ροής η εφαπτομενική κίνηση του όγκου του υγρού διαμέσου της μεμβράνης προκαλεί την απομάκρυνση των παγιδευμένων σωματιδίων στην επιφάνεια του φίλτρου. Αυτό σημαίνει ότι ένα φίλτρο εγκάρσιας ροής μπορεί να λειτουργεί συνεχώς σε σχετικά υψηλά φορτία στερεών χωρίς τυφλότητα. (<https://www.lennotech.com/membrane-systems-management.htm>)

Όταν διενεργείται διήθηση διασταυρούμενης ροής, το νερό τροφοδοσίας ανακυκλώνεται. Κατά τη διάρκεια της επανακυκλοφορίας, η ροή του τροφοδοτικού

νερού είναι παράλληλη με τη μεμβράνη. Μόνο ένα μικρό μέρος του νερού τροφοδοσίας χρησιμοποιείται για την παραγωγή διηθήματος, το μεγαλύτερο μέρος θα εγκαταλείψει το δομοστοιχείο. Κατά συνέπεια, η διήθηση διασταυρούμενης ροής έχει υψηλό ενεργειακό κόστος. Μετά από όλα, η όλη ροή νερού τροφοδοσίας πρέπει να τεθεί υπό πίεση. Η ταχύτητα νερού της ροής νερού τροφοδοσίας παράλληλα με τη μεμβράνη είναι σχετικά υψηλή. Ο σκοπός αυτής της ροής είναι ο έλεγχος του πάχους του κέικ. Σε επακόλουθο της ταχύτητας ροής του νερού, οι δυνάμεις ροής είναι υψηλές, γεγονός που καθιστά δυνατή την παραμονή των αιωρούμενων στερεών στη ροή του νερού.

Η διαχείριση διασταυρούμενων ροών μπορεί να επιτύχει σταθερές ροές. Ακόμα, ο καθαρισμός των εγκαταστάσεων cross-flow πρέπει να εφαρμόζεται κατά διαστήματα. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται μέσω οπίσθιου καθαρισμού ή χημικού καθαρισμού. Το σύστημα διασταυρούμενης ροής εφαρμόζεται για αντίστροφη όσμωση, νανοδιήθηση, υπερδιήθηση και μικροδιήθηση, ανάλογα με το μέγεθος πόρων της μεμβράνης.

2.7 Διαμεμβρανική πίεση (TMP)

Όταν πραγματοποιείται διήθηση αδιεξόδου, όλο το νερό που εισέρχεται στην επιφάνεια της μεμβράνης πιέζεται μέσω της μεμβράνης. Ορισμένα στερεά και συστατικά θα μείνουν πίσω στη μεμβράνη, ενώ το νερό θα ρέει. Αυτό εξαρτάται από το μέγεθος πόρου της μεμβράνης. Κατά συνέπεια, το νερό θα παρουσιάσει μεγαλύτερη αντίσταση στη διέλευση από τη μεμβράνη. Όταν η πίεση του νερού τροφοδοσίας είναι συνεχής, αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα μια φθίνουσα ροή. Μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα η ροή έχει μειωθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε η μεμβράνη να χρειάζεται καθαρισμό. Η διαχείριση αδιεξόδου εφαρμόζεται επειδή η απώλεια ενέργειας είναι μικρότερη από ό, τι όταν εφαρμόζεται μια διήθηση διασταυρούμενης ροής. Αυτό συμβαίνει επειδή όλη η ενέργεια εισέρχεται στο νερό που πραγματικά πέρασε τη μεμβράνη. Η πίεση που απαιτείται για να πιέσει νερό μέσω μιας μεμβράνης ονομάζεται πίεση μεμβράνης trans (TMP).

Το TMP ορίζεται ως η κλίση πίεσης της μεμβράνης ή η μέση πίεση τροφοδοσίας μείον την πίεση διαπέρασης. Η πίεση τροφοδοσίας συχνά μετريέται στο αρχικό σημείο μιας υπομονάδας μεμβράνης. Ωστόσο, αυτή η πίεση δεν ισούται με τη μέση πίεση τροφοδοσίας, επειδή η ροή διαμέσου μιας μεμβράνης θα προκαλέσει απώλειες υδραυλικής πίεσης. Κατά τον καθαρισμό μιας μεμβράνης, τα συστατικά αφαιρούνται υδραυλικά, χημικά ή φυσικά. Όταν εκτελείται η διαδικασία καθαρισμού, μια ενότητα είναι προσωρινά εκτός λειτουργίας. Ως αποτέλεσμα, η διαχείριση των αδιεξόδων είναι μια ασυνεχής διαδικασία.

Το χρονικό διάστημα που μια μονάδα διεξάγει φιλτράρισμα ονομάζεται χρόνος φιλτραρίσματος και το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να καθαριστεί μια μονάδα ονομάζεται χρόνος καθαρισμού. Στην πράξη κάποιος προσπαθεί πάντα να κάνει το φιλτράρισμα του χρόνου όσο το δυνατόν περισσότερο και να εφαρμόσει τον ελάχιστο δυνατό χρόνο καθαρισμού. Όταν μια μεμβράνη καθαρίζεται με διήθημα, δεν έχει συνεχή παραγωγή νερού. Αυτό οδηγεί σε χαμηλότερη παραγωγή. Ο παράγοντας που υποδεικνύει την ποσότητα της παραγωγής ονομάζεται ανάκαμψη.

3. Πειραματικό Μέρος

Σε αυτή τη διατριβή μελετώνται τα εξής:

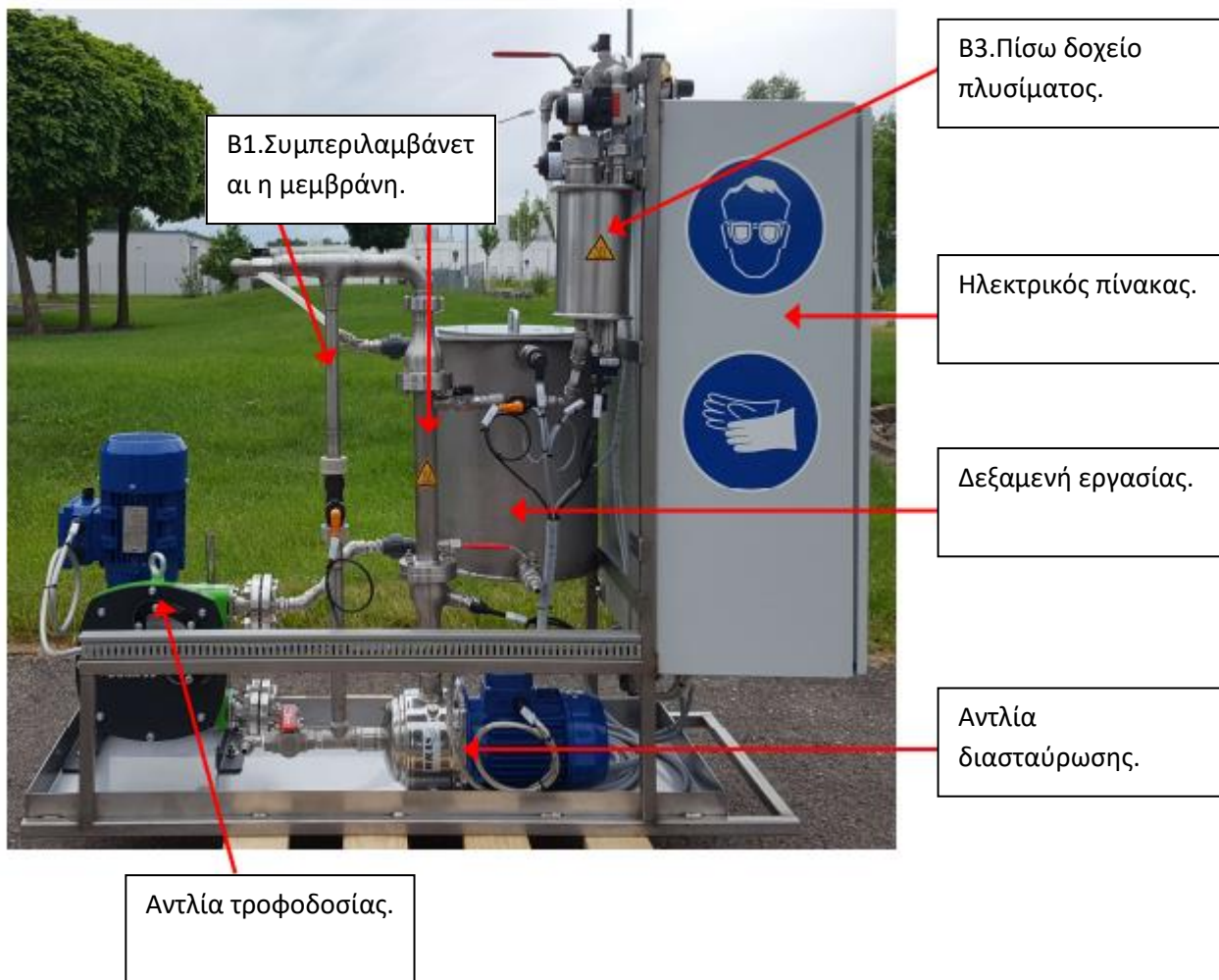
1) Η δυνατότητα έξυπνης παραγωγής νερού ή χημικώς τροποποιημένης παραγωγής θαλασσινού νερού χρησιμοποιώντας κεραμική μεμβράνη. Για τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, η διήθηση μεμβράνης εμφανίστηκε ως τεχνολογία διαχωρισμού για την επεξεργασία του νερού, η οποία είναι ανταγωνιστική με πολλούς τρόπους με συμβατικές τεχνικές διαχωρισμού, όπως η απόσταξη. Η απομάκρυνση άλατος μέσω μεμβράνης από το θαλασσινό νερό με χρήση αντίστροφης όσμωσης (RO) χρονολογείται από το 1960. Η υψηλή πίεση που χρησιμοποιείται στο RO που έχει ως αποτέλεσμα σημαντικό κόστος ενέργειας είναι το κύριο μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας. Έτσι, οι μεμβράνες χαμηλής πίεσης με χαμηλότερες απορρίψεις διαλελυμένων συστατικών, αλλά με μεγαλύτερη διαπερατότητα στο νερό, είναι μια μεγάλη βελτίωση για την τεχνολογία διαχωρισμού. Η τεχνική που χρησιμοποιείται συχνά για την αξιολόγηση των μεμβρανών είναι η ροή νερού και η συμπεριφορά απόρριψης των αφόρτιστων και φορτισμένων διαλυμένων ουσιών.

2) Η Δυνατότητα παραγωγής νερού με ίδια μέθοδο, χρησιμοποιώντας σωληνωτή κεραμική μεμβράνη για την απομάκρυνση ελαιώδους φάσης συγκρίνοντας και για τις 2 μεθόδους τον ρυθμό ροής.

Οι μεμβράνες δρουν ως επιλεκτικό φράγμα μεταξύ μονοσθενών και δισθενών ιόντων στο θαλασσινό νερό και βοηθούν στην επίτευξη της απαιτούμενης ιοντικής σύνθεσης και χαμηλής αλατότητας για καθαρό νερό. Αυτή η μέθοδος μπορεί να προσφέρει μια απλή, φιλική προς το περιβάλλον και φθηνή τεχνική για την παραγωγή νερού.

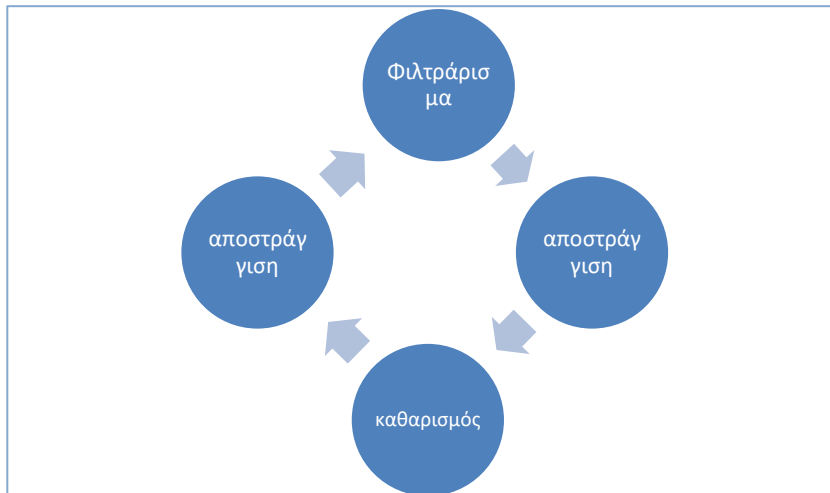
3.1 Μηχανισμός Διήθησης

Μια νέα διάταξη εργαστηριακής κλίμακας (Σχήμα 1) σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε με σκοπό να μελετηθεί η δυνατότητα επεξεργασίας ελαιωδών λυμάτων μέσω μιας κεραμικής μεμβράνης.



Εικόνα 15 Μηχανισμός μεμβράνης

Γεμίζοντας την εγκατάσταση, η μονάδα φιλτραρίσματος δεν είναι εξοπλισμένη για αυτόματη συμπλήρωση, επομένως η δεξαμενή εργασίας συμπληρώθηκε χειροκίνητα με σκοπό να γεμίσει με ασφάλεια μέχρι το επιτρεπτό όριο. Η μονάδα φιλτραρίσματος λειτουργεί είτε με φιλτράρισμα είτε με τον καθαρισμό. Επιπρόσθετα θα πρέπει να αποστραγγιστεί μετά τη διακοπή ενός τρόπου λειτουργίας και πριν ξεκινήσει η επόμενη.



Φιλτράρισμα και αποστράγγιση:

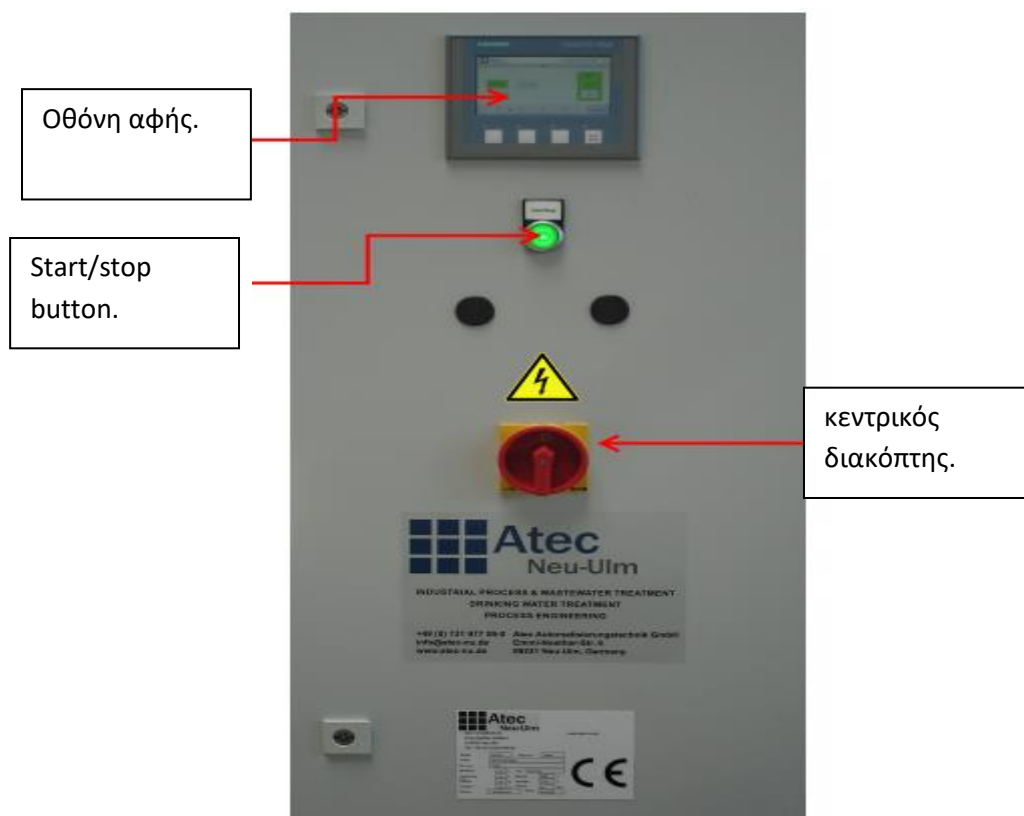
Κατά τη διάρκεια της Φιλτραρίσματος το ακατέργαστο νερό καθαρίζεται και διαχωρίζεται από τη μεμβράνη σε 2 ρεύματα:

το διήθημα και το συμπύκνωμα.

Συνεπώς, το ακατέργαστο νερό αντλείται από τη δεξαμενή εργασίας B2 στο φίλτρο B1. Κατά τη διάρκεια της διήθησης αφαιρείται ένα καθορισμένο μέρος του συμπυκνώματος από τα B1 σε B2 το οποίο οδηγεί σε ομογενοποίησης συγκέντρωσης ρύπων και στις δύο δεξαμενές. Η συγκέντρωση ρύπων στο συμπύκνωμα αυξάνονται κατά τη διάρκεια του φιλτραρίσματος. Το διήθημα της υπομονάδας μεμβράνης ρέει μέσω του δοχείου πλυσίματος B3 είτε στο B2. Αξίζει να σημειωθεί πως σε ρυθμιζόμενα διαστήματα συμπιεσμένος ξηρός αέρας χρησιμοποιείται για την πίεση στο δοχείο B3.

Η αποστράγγιση του φίλτρου B1 ή της δεξαμενής εργασίας B2 δεν γίνεται αυτόματα μεταξύ των τρόπων λειτουργίας (φιλτράρισμα και καθαρισμός μεμβράνης). Οι δεξαμενές και οι αντλίες στραγγίζονται χειροκίνητα.

Η μονάδα φιλτραρίσματος ελέγχεται από τον ηλεκτρικό πίνακα, ο οποίος περιγράφεται παρακάτω.



Εικόνα 16 Μηχανισμός μεμβράνης





Οθόνη αφής	Οθόνη και μονάδα ελέγχου του συστήματος φιλτραρίσματος.
Start/stop	Start/stop της αντίστοιχης λειτουργίας (αναβοσβήνει πράσινο εάν η λειτουργία είναι ανοιχτή).
Κεντρικός διακόπτης	Κύριος διακόπτης και έκτακτης ανάγκης εκτός λειτουργίας.

3.2 Λειτουργία συστήματος

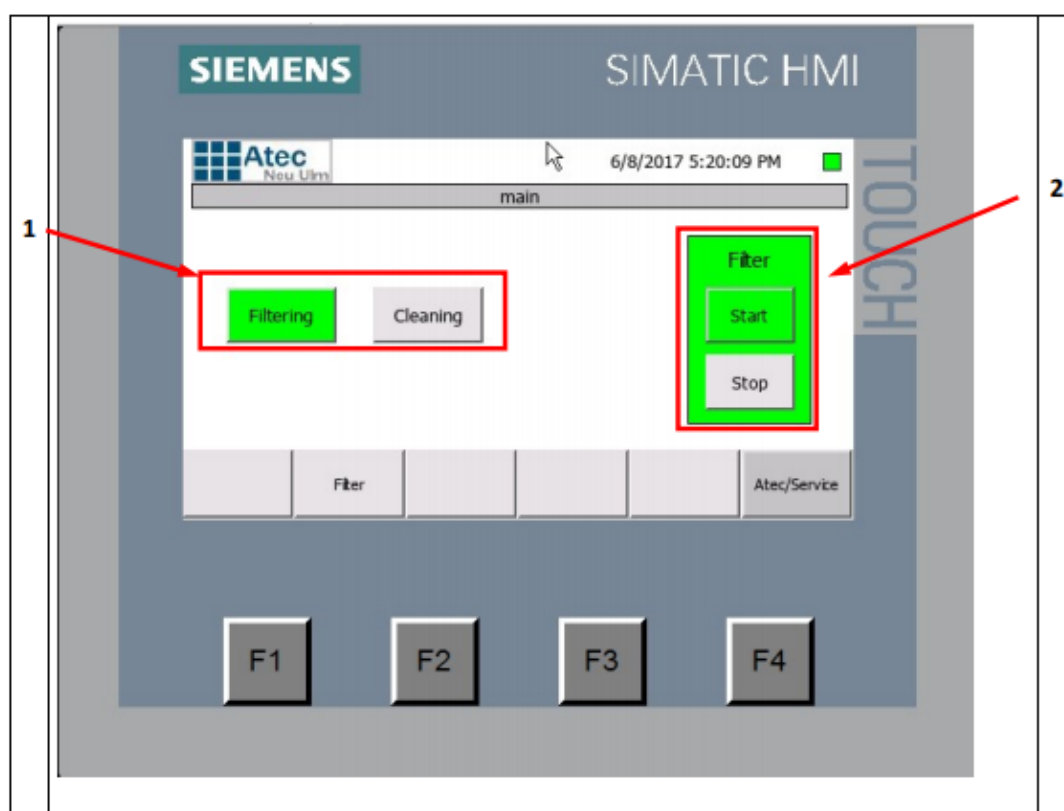
Οι περισσότερες λειτουργίες της μονάδας φιλτραρίσματος ελέγχονται και εποπτεύονται από την οθόνη αφής σύμφωνα με τις παρακάτω ενδείξεις.

Γκρί	Off, κλειστό
Πράσινο	On, ανοιχτό
Κόκκινο	Πρόβλημα
Μπλέ	Χειροκίνητη λειτουργία: Ανοιχτή
Άσπρο	Χειροκίνητη λειτουργία: Κλειστή

Η κατάσταση των αντλιών απεικονίζεται με τα παρακάτω σύμβολα:

Αντλία ενεργοποιημένη(προς τα εμπρός)		Pump on (foreward)
Αντλία ενεργοποιημένη(αντίστροφη)		Pump on (reverse)
Αντλία απενεργοποιημένη.		Pump off
Πρόβλημα στην αντλία.		Pump error

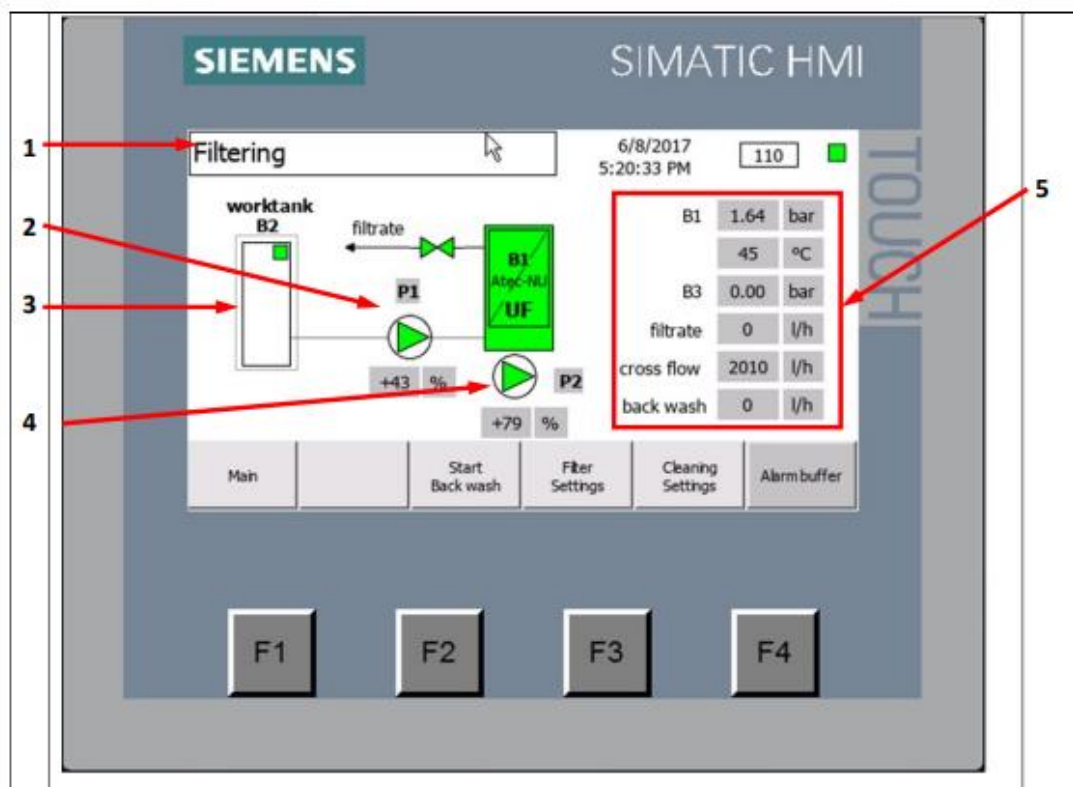
ΚΕΝΤΡΙΚΟ ΜΕΝΟΥ



Εικόνα 17Κεντρικό μενού της οθόνης αφής.

#	Περιγραφή
1	Επιλογή λειτουργίας φιλτραρίσματος ή καθαρισμού (η επιλεγμένη ανάβει πράσινη). Οι ρυθμίσεις μπορούν να αλλάξουν μόνο εάν δεν λειτουργεί η εγκατάσταση φιλτραρίσματος. Η λειτουργία φιλτραρίσματος εκτελείται συνεχώς μέχρι να σταματήσει η αλληλεπίδραση του χρήστη.
2	Φίλτρο Start/Stop (ίδιο με το πλήκτρο Start / Stop). Το στοιχείο είναι πράσινο εάν ένα πρόγραμμα εκτελείται αυτή τη στιγμή.

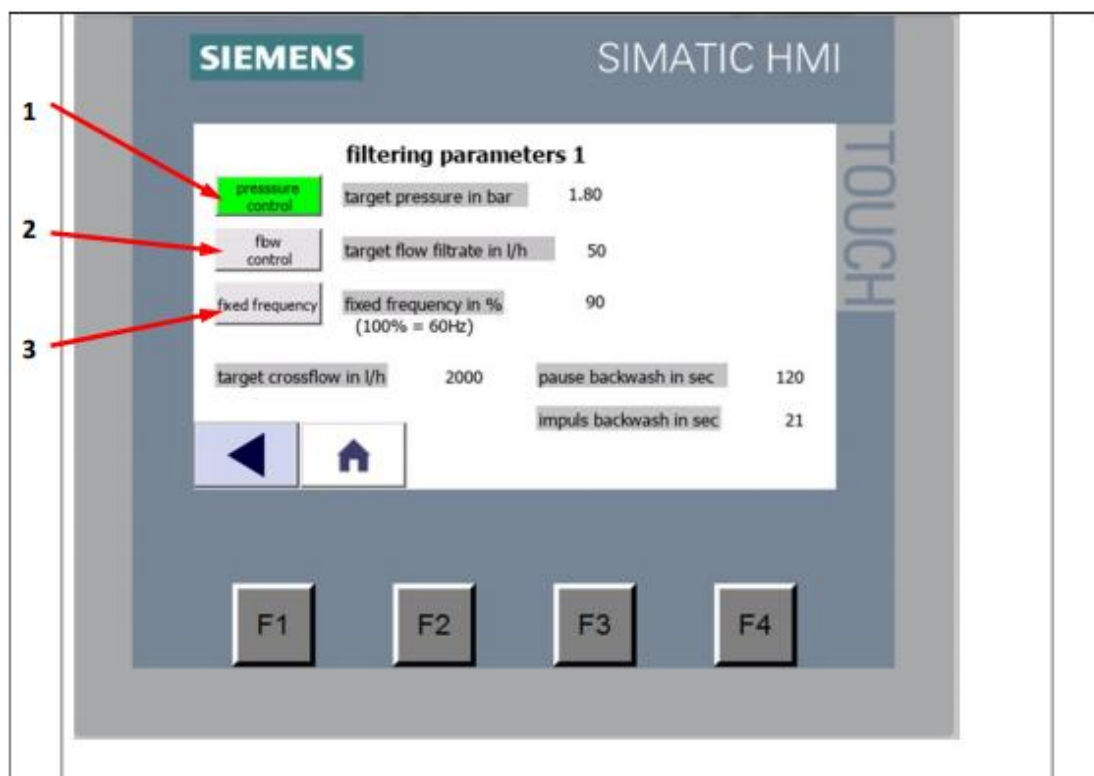
ΜΕΝΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ



Εικόνα 18Κεντρικό μενού της οθόνης αφής.

#	Περιγραφή/ Λειτουργικότητα
1	Το πλαίσιο εμφανίζει την τρέχουσα λειτουργία.
2	Το πλαίσιο δείχνει την αντλία P1 με συχνότητα λειτουργίας (%)
3	Το πλαίσιο εμφανίζει το επίπεδο της δεξαμενής εργασίας B2
4	Το πλαίσιο δείχνει την αντλία P2 με συχνότητα λειτουργίας (%)
5	Το πλαίσιο εμφανίζει σημαντικές παράμετρους.

Παράμετροι φιλτραρίσματος

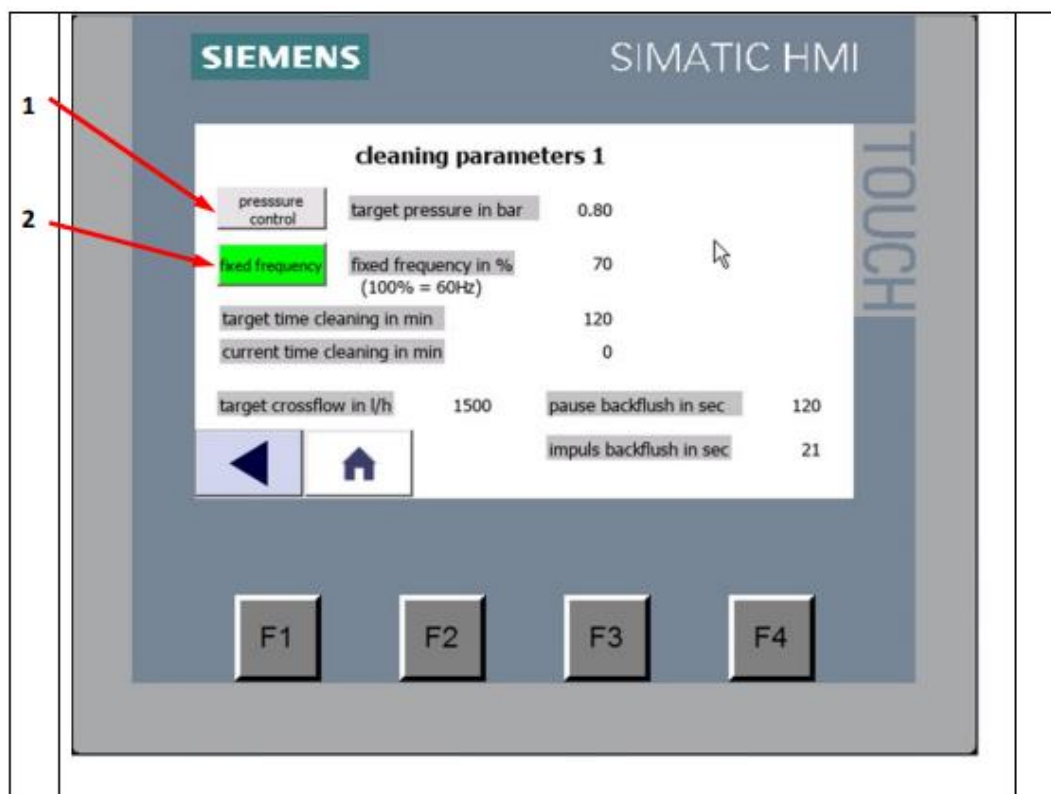


Εικόνα 19 Κεντρικό μενού της οθόνης αφής.

#	Περιγραφή/ Λειτουργικότητα
1	Έλεγχος πίεσης. Η αντλία πίεσης ελέγχεται με τέτοιο τρόπο ώστε η πίεση να διατηρείται σταθερή. Η πίεση ρυθμίζεται σε bar.
2	Έλεγχος ροής. Η αντλία πίεσης ελέγχεται έτσι ώστε το διήθημα να Διατηρείται σε σταθερή ροή. Ο ρυθμός ροής του διηθήματος στόχου ρυθμίζεται σε l / h.
3	Σταθερή συχνότητα. Η αντλία πίεσης λειτουργεί συνεχώς με α σταθερή συχνότητα που έχει οριστεί στο "%". Με το 100% να είναι η συχνότητα περιστροφής της αντλίας που λειτουργεί σε 60 Hz.

Παράμετροι

καθαρισμού



Εικόνα 20 cleaning parameters.

#	Περιγραφή/ Λειτουργικότητα
1	Έλεγχος πίεσης. Η αντλία πίεσης ελέγχεται με τέτοιο τρόπο ώστε η πίεση να διατηρείται σταθερή
2	Σταθερή συχνότητα. Η αντλία πίεσης λειτουργεί συνεχώς με α σταθερή συχνότητα που έχει οριστεί στο "%". Με το 100% να είναι η συχνότητα περιστροφής της αντλίας που λειτουργεί σε 60 Hz.

3.3 Τεχνικά δεδομένα

Description		Unit	Value
Weight			
	Filtration plant (empty)	kg	150
	Filtration plant (all tanks, ... filled)	kg	
Noise (measured inside container)			
	During filtering	dB	< 75
	During backwash	dB	< 75
Volume			
	Working tank B2	l	18
	Back-wash tank B3	l	1,6
Ambient conditions			
	Temperature	°C	5-35
	Relative humidity (non condensing)	%	20-80
Specification compressed air			
	Quality compliant to	ISO 8573-1:2001 Class 333	
	Description	Dry, clean	
	Temperature	°C	20-30
	Inlet pressure	bar	6,5
or	compressed air provided by delivered compressor		
Specification electricity			
	Please refer to document	Circuit diagram	
	And Chapter	C.3	

Εικόνα 21 Τεχνικά δεδομένα μονάδας φιλτραρίσματος.

3.4 Κεραμική μεμβράνη

Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διαδικασία με σκοπό την επεξεργασία ελαιωδών λυμάτων ήταν η MFceramicmembraneofAl₂O₃.



Εικόνα 22 κεραμικές μεμβράνες Al_2O_3

Τα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης μεμβράνης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας: Χαρακτηριστικά MF Al_2O_3 .

Τύπος μεμβράνης	MF Al_2O_3
Περιοχή φίλτρου επιφάνειας μεμβράνης	0,06 m ²
Διαμόρφωση μεμβράνης	Tubular
Μήκος μεμβράνης	300 mm
Διάμετρος μεμβράνης	25 mm
Μέγεθος πόρων	200 nm
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας	45°C
Μέγιστη πίεση λειτουργίας	41 bars
Αριθμός πολυκαναλιών (multi-channels)	19
Διάμετρος κάθε καναλιού	3 mm
Εύρος pH	0 – 14

Χημική διαδικασία καθαρισμού:

Διεξήχθη μεταξύ όλων των τύπων λυμάτων. Γεμίστηκε η μεμβράνη με νερό βρύσης και προστέθηκε αλκαλικό καθαριστικό 3% (4,5 dL). Η θερμοκρασία ποτέ δεν αυξήθηκε περισσότερο από 10 ° C κάθε 5 λεπτά και η θερμοκρασία εκκίνησης δεν ξεπέρασε ποτέ τους 30 ° C.

3.4.1. Απόδοση μεμβράνης

Η απόδοση μιας δεδομένης μεμβράνης μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους όπως η ροή μεμβράνης, τα χαρακτηριστικά απόρριψης και ο ρυθμός ανάκτησης.

3.4.2. Η ροή μεμβράνης

Η ροή μεμβράνης (J) είναι η ποσότητα του υγρού που διέρχεται μέσω της μεμβράνης δηλαδή ο ογκομετρικός ρυθμός ροής του προϊόντος διαπέρασης μέσω της μεμβράνης. Συνήθως αντιπροσωπεύεται σε όρους όγκου ανά μονάδα επιφάνειας μεμβράνης ανά μονάδα χρόνου (λίτρα / m² / ώρα) (Cheryan, 1998). Η ροή διαμέσου μίας μεμβράνης είναι συνάρτηση ενός αριθμού μεταβλητών, κυρίως του μεγέθους των πόρων, της πτώσης της πίεσης και του ιξώδους του νερού. Ο σχεδιασμός των συστημάτων μεμβράνης θα πρέπει να βασίζεται σε σταθερό μακροπρόθεσμο ρυθμό ροής που μπορεί να αναμένεται από τη μεμβράνη για μακρά περίοδο λειτουργίας.

$$\text{Membrane Flux}(J) \left[\frac{L}{m^2 hr} \right] = \frac{\text{Permeate flow rate (L/hr)}}{\text{Nominal membrane area}(m^2)}$$

$$J = \frac{Q_p}{A_m}$$

Όπου:

Q_p = Ρυθμός ροής διηθήματος [L / h]

A_m = Εμβαδό επιφάνειας [m²] = 0,06m².

3.4.3. Χαρακτηριστικά απόρριψης

Τα χαρακτηριστικά απόρριψης μιας μεμβράνης περιγράφουν τον βαθμό αφαλάτωσης. Ο βαθμός αφαλάτωσης μιας μεμβράνης δείχνει το ποσοστό απόρριψης αλάτων από τη μεμβράνη. Η απόρριψη μεμβράνης (Robs)% υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Membrane Rejection (Robs)}[\%] = \left(1 - \frac{C_p}{C_o} \right) * 100$$

where,

C_p = Salt concentration in the permeate

C_o = Salt concentration in the feed

Η ικανότητα απόρριψης των ιόντων εξαρτάται από το συντελεστή διάχυσης άλατος (D_{∞}) και το μέγεθος της διαλυτής ουσίας (r_s). Η διάχυση ιόντων ακολουθεί την τάξη $Cl^- \rightarrow Na^+ \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow Mg^{2+}$ ενώ το διαλυμένο μέγεθος ακολουθεί την ακολουθία $Mg^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow Na^+ \rightarrow Cl^-$ (Ahmad et al., 2004).

3.4.4. Ανάκτηση μεμβράνης

Η ανάκτηση ορίζεται ως το ποσοστό του ύδατος τροφοδοσίας που εξέρχεται από τη μεμβράνη ως προϊόν ή διεισδύει. Η ανάκτηση υπολογίζεται από την εξίσωση

$$Recovery = \left[\left(\frac{F_p}{F_f} \right) * 100 \right]$$

where,

F_p = Flow rate of permeate

F_f = Flow rate of feed

Ταχύτητα διασταυρούμενης ροής (Crossflow velocity) :

$$CFV = \left(\left(\frac{crossflow \frac{L}{h}}{19 channels} \right) \div 60 \frac{min}{h} \div 60 \frac{sec}{min} \div 1000 \frac{m^3}{L} \right) \div (\pi \cdot (0,0015m)^2)$$

Η μεμβράνη αποτελείται από 19 κανάλια, όπου:

- Η διάμετρος του καναλιού είναι: 3,0 mm
- Η ακτίνα καναλιού είναι: 1,5 mm

3.4.5 Παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση των μεμβρανών

Η ροή νερού και η απόρριψη άλατος / ιόντων αποτελούν τους κύριους δείκτες απόδοσης στη διαδικασία της μεμβράνης. Η απόδοση μιας μεμβράνης μπορεί να επηρεαστεί από:

Χαρακτηριστικά μεμβράνης:

i. Η δομή των πόρων, η υδροφοβία και η χημική δομή της μεμβράνης επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά κατακράτησης και την ρύπανση. Η ρύπανση επηρεάζει τη ροή του νερού.

Παράμετροι λειτουργίας: Οι σημαντικότερες λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της διαδικασίας είναι:

i. Πίεση: Η κινητήρια δύναμη στη διαδικασία είναι η διαφορά πίεσης. Η αποτελεσματική πίεση οδήγησης είναι η διαφορά μεταξύ της εφαρμοζόμενης υδραυλικής πίεσης και της ωσμωτικής πίεσης που εφαρμόζεται στη μεμβράνη από τις διαλυμένες ουσίες.

ii. Θερμοκρασία: Με αύξηση της θερμοκρασίας, η ροή αυξάνεται λόγω της μείωσης του ιξώδους

iii. Ταχύτητα διασταυρούμενης ροής: Με την αύξηση της ταχύτητας εγκάρσιας ροής, η ροή αυξάνεται λόγω της απομάκρυνσης του στρώματος ρύπανσης από την επιφάνεια της μεμβράνης.

iv. pH: Το pH είναι μια κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει την ηλεκτροκινητική και ως εκ τούτου την απόδοση των μεμβρανών από:

- Η επιφάνεια της μεμβράνης είναι αρνητικά φορτισμένη σε ουδέτερο ή υψηλότερο pH, αλλά χάνει το φορτίο της σε όξινο pH

- Το pH μπορεί να είναι υπεύθυνο για αλλαγές στην τροφοδοσία λύση, επηρεάζοντας την απόδοση της μεμβράνης. Π.χ. η μεταβολή της διαλυτότητας των ιόντων σε διαφορετικά επίπεδα pH, προκαλώντας διαφορετικό ρυθμό απόρριψης και αλλαγή στην κατάσταση διάστασης των ιόντων σε διαφορετικές περιοχές pH (Abhang, et al., 2013)

v. Αλατότητα: Με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του περιβάλλοντος υγρού, η αποτελεσματική ακτίνα πόρων του φορτισμένου πόρου θα αυξηθεί επίσης. Η απόρριψη μονοσθενών ιόντων θα μειωθεί όταν αυξηθεί η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα τροφοδοσίας. Το φαινόμενο θωράκισης του φορτίου μεμβράνης αυξάνει επίσης καθώς αυξάνεται η ιοντική ισχύς του διαλύματος τροφοδοσίας (Childress and Elimelech, 2000).

3.5.Θαλασσινό νερό

Η σύνθεση του θαλασσινού νερού περιλαμβάνει διαλυμένα στερεά, διαλυμένα αέρια, θρεπτικά συστατικά καθώς και υλικά που απελευθερώνονται από οργανισμούς. Τα πιο σημαντικά στοιχεία, τα οποία επηρεάζουν τον χαρακτηρισμό του θαλασσινού νερού, παρουσιάζονται παρακάτω.

3.5.1. Αλατότητα

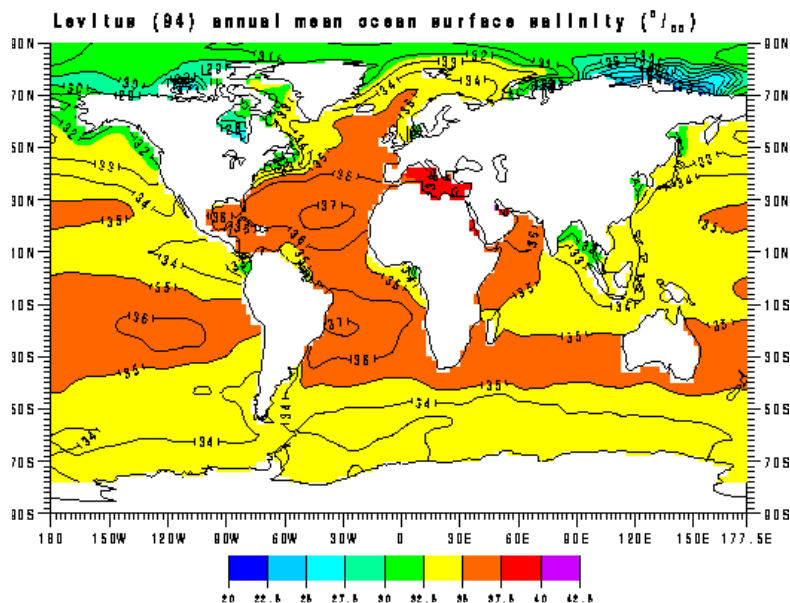
Η αλατότητα ορίζεται ως η συνολική ποσότητα σε γραμμάρια, διαλυμένων στερεών, σε 1000 γραμμάρια νερού και αντιπροσωπεύεται σε μέρη ανά χιλιάδες (‰). Είναι επίσης γραμμένο ως [0/00]. Αυτά τα διαλυμένα στερεά φέρουν ένα φορτίο, με αποτέλεσμα η αλατότητα συνήθως να προσδιορίζεται με τη μέτρηση της αγωγιμότητας του θαλασσινού νερού. Το ιόν που υπάρχει σε μεγαλύτερη αφθονία στο θαλασσινό νερό είναι το χλωριούχο, ακολουθούμενο από το νάτριο, το θειικό, το μαγνήσιο, το κάλιο και το ασβέστιο. Αυτά τα συστατικά αποτελούν το 99,27% της αλατότητας των ωκεανών. Τα διαλυμένα άλατα παράγουν πάντα τα ίδια άλατα στην ίδια αναλογία που παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

Ιόντα	Ποσοστό ιόντων στο θαλασσινό Νερό (‰)	Ιόντα κατά βάρος (%)
Χλωριούχο (Cl^-)	18.980	55.04
Νάτριο (Na^+)	10.56	85.65
Θειικό (SO_4^{2-})	2.649	93.33
Μαγνήσιο (Mg^{2+})	1.272	97.02
Ασβέστιο (Ca^{2+})	0.400	98.18
Κάλιο (K^+)	0.380	99.28
Διττανθρακικό (HCO_3^-)	0.140	99.69
Βρωμιούχο (Br^-)	0.065	99.88
Βορικό οξύ (H_3BO_3)	0.026	99.95
Στροντίου (Sr^{2+})	0.013	99.99
Φθοριούχο (F^-)	0.001	99.99
Σύνολο	34.482	99.99

Πίνακας 1 Ποσοστό ιόντων στο θαλασσινό νερό (Pinet, 2013)

Η αλατότητα του ωκεανού μπορεί να ποικίλει λόγω διαφόρων παραγόντων όπως:

- Η σχετική ποσότητα εξάτμισης ή καθίζησης σε μια περιοχή επηρεάζει την αλατότητα. Αν υπάρχει περισσότερη εξάτμιση από την καθίζηση, τότε η αλατότητα αυξάνεται καθώς το αλάτι δεν εξατμίζεται στην ατμόσφαιρα. Σε περίπτωση μεγαλύτερης βροχόπτωσης από την εξάτμιση, τότε μειώνεται η αλατότητα.
- Τα ποσοστά του πάγου επηρεάζουν επίσης την αλατότητα του ωκεανού. Η τήξη μεγάλων παγόβουνων, τα οποία είναι φτιαγμένα από κατεψυγμένο γλυκό νερό, το οποίο στερείται αλάτων, θα μειώσει την αλατότητα του θαλασσινού νερού, ενώ το πάγωμα του θαλασσινού νερού θα αυξήσει προσωρινά την αλατότητα. Αυτή η προσωρινή αύξηση συμβαίνει στα αρχικά στάδια της κατάψυξης του θαλασσινού νερού όταν σχηματίζονται μικροί κρύσταλλοι πάγου περίπου στους 2°C. Αυτοί οι κρύσταλλοι πάγου είναι φτιαγμένοι από κατεψυγμένο γλυκό νερό και τα άλατα δεν είναι μέρος αυτών, με αποτέλεσμα το υγρό μεταξύ αυτών των κρυστάλλων να γίνεται όλο και πιο αλμυρό. Τέλος, καθώς το θαλασσινό νερό παγώνει, οι κρύσταλλοι πάγου δεσμεύουν τις περιοχές με θαλασσινό νερό με αποτέλεσμα ολόκληρο το μεγάλο κομμάτι κατεψυγμένου θαλασσινού νερού να είναι αλμυρό. Η αλατότητα της επιφάνειας του ωκεανού σε διαφορετικές περιοχές ανά τον κόσμο φαίνεται στο Σχήμα 1.



Εικόνα 23Η αλατότητα της επιφάνειας του ωκεανού
(NationalAeronautics&SpaceAdministration, 2014)

3.5.2. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία του θαλασσινού νερού διαφέρει από την ποσότητα του ηλιακού φωτός που δέχεται η επιφάνεια του. Αυτό εξαρτάται τόσο από το χρονικό διάστημα όσο και από τη γωνία των ακτίνων του ήλιου. Η θερμοκρασία του νερού είναι υψηλότερη όταν οι ακτίνες πέφτουν στην επιφάνειά με αμεσότητα και για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Κατά συνέπεια, οι τροπικές περιοχές που λαμβάνουν για περισσότερο χρονικό διάστημα άμεση ηλιοφάνεια έχουν θερμότερα επιφανειακά νερά. Στις πολικές περιοχές, μπορεί να μην υπάρχει ήλιος για αρκετούς μήνες κάθε χρόνο, ενώ οι ακτίνες του ήλιου πέφτουν στην επιφάνεια του νερού με πολύ μεγάλη κλίση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα τροπικά ωκεάνια επιφανειακά ύδατα να έχουν υψηλές θερμοκρασίες, ενώ οι πολικές περιοχές να έχουν χαμηλότερες θερμοκρασίες.

3.5.3. Πυκνότητα

Η πυκνότητα του θαλασσινού νερού εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και την αλατότητά του.

- Το νερό γίνεται λιγότερο πυκνό όταν η θερμοκρασία αυξάνεται.

- Το νερό γίνεται πιο πυκνό όταν η πίεση αυξάνεται.
- Το νερό γίνεται πιο πυκνό όταν αυξάνεται η αλατότητα.

Το θαλασσινό νερό είναι πολύ πυκνό όταν είναι κρύο, πολύ αλατούχο και βαθύ ενώ μια θερμή, λιγότερο αλατούχο, μάζα επιφανειακών υδάτων είναι λιγότερο πυκνή.

3.5.4. pH

Το pH αποτελεί ένα μέτρο της οξύτητας ή της αλκαλικότητας μιας ουσίας. Το νερό του ωκεανού έχει ένα εξαιρετικό σύστημα ρύθμισης και έχει γενικότερα pH μεταξύ 7,5 και 8,5 (Pinet, 2013). Το pH μετράται με τη χρήση ενός μετρητή pH.

3.5.5. Αγωγιμότητα

Η συγκέντρωση των παρόντων ιόντων προσδιορίζεται με τη μέτρηση της αγωγιμότητας. Η αγωγιμότητα είναι η ικανότητα που παρουσιάζουν τα υλικά στη διέλευση ενός ηλεκτρικού ρεύματος. Το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται δια μέσου ενός διαλύματος από τα κατιόντα και τα ανιόντα που περιέχει, ενώ στα μέταλλα τα φέρουν τα ηλεκτρόνια.

Η μέτρηση της αγωγιμότητας είναι μια εξαιρετικά διαδεδομένη και χρήσιμη μέθοδος για τη μέτρηση των ιόντων ενός διαλύματος. Η υψηλή αξιοπιστία, η ευαισθησία και το σχετικά χαμηλό κόστος των οργάνων αγωγιμότητας το καθιστούν πιθανή κύρια παράμετρο κάθε καλού προγράμματος παρακολούθησης. Ορισμένες εφαρμογές χρησιμοποιούν αντίσταση για μέτρηση, η οποία αποτελεί το αντίστροφο της αγωγιμότητας.

Μπορούν επίσης να υπολογισθούν τα "Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (Total Dissolved Solids - TDS)", τα οποία σχετίζονται με την αγωγιμότητα με έναν παράγοντα που εξαρτάται από το επίπεδο και τον τύπο των παρόντων ιόντων. Η ποσότητα αλάτων στο νερό περιγράφεται γενικά από τη συγκέντρωση των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) στο νερό. Το TDS αναφέρεται στο άθροισμα όλων των κατιόντων, ανιόντων,

μεταλλικών στοιχείων και μετάλλων που διαλύονται στο νερό. Το TDS εκφράζεται σε mg / L.

Η αγωγιμότητα είναι ένας τρόπος μέτρησης των ανόργανων υλικών όπως το ασβέστιο, τα διττανθρακικά, ο φώσφορος, το άζωτο, ο σίδηρος, το θείο και άλλα ιόντα που διαλύονται στο νερό. Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι ανάλογη της ιοντικής συγκέντρωσης του, καθώς η φόρτιση των ιόντων σε διάλυμα διευκολύνει την αγωγιμότητα του ηλεκτρικού ρεύματος. Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος για τη διέλευση ηλεκτρικής ενέργειας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες:

- Συγκέντρωση
- Κινητικότητα ιόντων
- Σθένος των ιόντων
- Θερμοκρασία

Ο μετρητής αγωγιμότητας εφαρμόζει ένα εναλλασσόμενο ρεύμα (I) σε μια βέλτιστη συχνότητα σε δύο ενεργά ηλεκτρόδια και μετρά το δυναμικό (V). Τόσο το ρεύμα όσο και το δυναμικό χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας (I / V). Ο μετρητής αγωγιμότητας στη συνέχεια χρησιμοποιεί την αγωγιμότητα και τη σταθερή κυψέλη για να εμφανίσει την αγωγιμότητα.

Αγωγιμότητα = Σταθερότητα Κυψελών x Αγωγιμότητα

Η μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας είναι μικρό-Siemens ανά μονάδα εκατοστόμετρου ($\mu S / cm$).

3.6 Συστατικά νερού

Το θαλασσινό νερό περιέχει δραστικά ιόντα όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} και SO_4^{2-} προς την επιφάνεια του ανθρακικού ασβεστίου, τα οποία μπορούν να αλλάξουν το επιφανειακό φορτίο του $CaCO_3$.

Επίδραση του SO_4^{2-} : Καθώς η συγκέντρωση του SO_4^{2-} στο απορροφούμενο θαλασσινό νερό κυμαινόταν από 0 έως 4 φορές τη συγκέντρωση του συνήθους θαλασσινού νερού, η ανάκτηση πετρελαίου αυξήθηκε από 10% έως 50% του ΟΟΙΡ (Austad, 2012). Παρατηρήθηκε ότι το θειικό άλας που περιέχεται στο θαλασσινό νερό προσροφάται στις θετικά φορτισμένες με νερό πλευρές της επιφάνειας του ανθρακικού ασβεστίου και μειώνει το θετικό επιφανειακό του φορτίο (Fathi, Austad and Strand, 2012).

Επίδραση του Ca^{2+} : Όταν η συγκέντρωση Ca^{2+} στο θαλασσινό νερό μεταβλήθηκε από 0 έως 4 φορές της αρχικής συγκέντρωσης, η ανάκτηση πετρελαίου αυξήθηκε από 28% έως 60% μετά από 30 ημέρες εμφύτευσης. Σε αυτή την περίπτωση, η συγκέντρωση θειικού άλατος παρέμεινε σταθερή και παρόμοια με τη συγκέντρωση θαλασσινού νερού (Austad, 2012).

Η περίσσεια του Ca^{2+} θα εντοπιστεί κοντά στην επιφάνεια του ανθρακικού ασβεστίου, λόγω της λιγότερης ηλεκτροστατικής απώθησης (Fathi, Austad and Strand, 2012).

Επίδραση του Mg^{2+} : Σε υψηλές θερμοκρασίες, το Mg^{2+} μπορεί να υποκαταστήσει το Ca^{2+} και να υποκαταστήσει το Ca^{2+} που συνδέεται με τις καρβοξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του ανθρακικού ασβεστίου (Fathi, Austad and Strand, 2012).

Επίδραση του Na^+ και Cl^- : Εάν η διπλή στιβάδα αποτελείται από πολλά ιόντα, τα οποία δεν είναι ενεργά στη διαδικασία αλλοίωσης της εξάπλωσης της υγρασίας όπως Na^+ και Cl^- , η πρόσβαση ενεργών ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} και SO_4^{2-} στην ανθρακική επιφάνεια εμποδίζεται εν μέρει (Fathi, Austad and Strand, 2012).

3.6.1 Προσδιορισμός των Συνολικά Αιωρούμενων Στερεών

Η ανάλυση των "Συνολικά Αιωρούμενων Στερεών (Total Suspended Solids - TSS)" του θαλασσινού νερού έγινε με ξήρανση και ζύγιση, σύμφωνα με τα πρότυπα SM 2540 D. Για τη διήθηση του θαλασσινού νερού, χρησιμοποιήθηκε το φίλτρο γυάλινων μικροϊνών 696 με ικανότητα συγκράτησης σωματιδίων 1,5 μm . Τα καλά

αναμεμιγμένα δείγματα θαλάσσιου νερού φιλτραρίστηκαν μέσω του φίλτρου GF / C και εξατμίστηκαν σε ένα ζυγισμένο δίσκο. Το διηθητικό χαρτί κατόπιν ξηράνθηκε σε κλίβανο στους 105°C. Η αύξηση του βάρους σε σχέση με εκείνη του άδειου δίσκου αντιπροσωπεύει τα συνολικά αιωρούμενα στερεά σωματίδια που υπάρχουν στο δείγμα.

$$\frac{\text{Συνολικά Στερεά Σώματα}}{L} = \frac{((\text{Βάρος ξηρού υπολείμματος} + \text{δίσκος}) - (\text{Βάρος του δίσκου})) * 1000}{\text{Όγκο Δείγματος}}$$

Σημείωση: Το 2540D είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται γενικά για τα συνολικά αιωρούμενα στερεά που έχουν αποξηρανθεί στους 105°C. Ο βαθμός 696 χρησιμοποιείται για την παρατήρηση ειδικών ρύπων (π.χ. υδράργυρος σε νερό) και στη θαλάσσια χημεία για να φιλτράρει σωματιδιακά συστατικά στο θαλασσινό νερό.

3.7 Θολότητα

Η θολότητα είναι μια αιώρηση λεπτών κolloειδών σωματιδίων που δεν διαλύονται εύκολα σε ένα διάλυμα και οδηγούν σε «θολερότητα». Η θολερότητα μετράται σε μονάδες "Νεφελομετρικής Θολερότητας (Nephelometric Turbidity Units - NTU)". Για τις ανάγκες της έρευνας χρησιμοποιήθηκε ένα θολερόμετρο (Turbidimeter HACH 2100N) (Εικόνα 2) έτσι ώστε να προσδιοριστεί η σχετική διαύγεια ή θολερότητα του δείγματος.

Ένα θολερόμετρο αποτελείται από μια πηγή φωτός, έναν φακό εστίασης για την κατεύθυνση της δέσμης του φωτός διαμέσου του δείγματος, έναν φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή τοποθετημένο σε γωνία 90° από τη δέσμη, για τη μέτρηση της ποσότητας φωτός που έχει διασκορπιστεί και μιας παγίδα φωτός, για την αποφυγή ανίχνευσης οποιουδήποτε φωτός που ενδεχομένως έχει περάσει στο δείγμα, ώστε να αποφευχθούν ελαττωματικές μετρήσεις



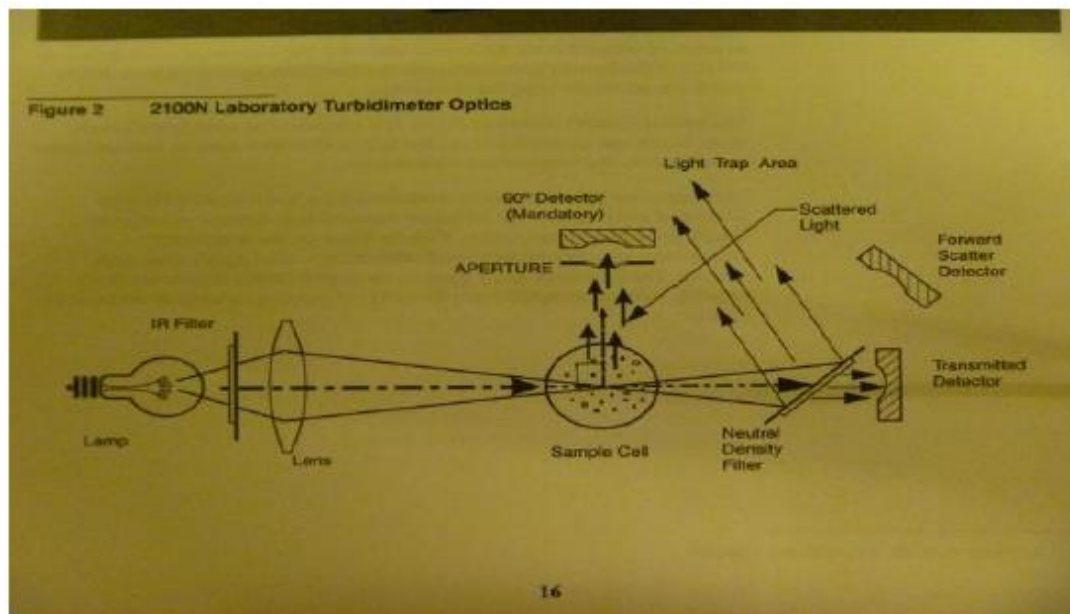
Εικόνα 24 Θολερόμετρο HACH 2100N

Για τον έλεγχο της ποιότητας του νερού χρησιμοποιείται η κλίμακα NTU για την ποιότητα του νερού η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Τιμές NTU για τη θολότητα του νερού

Ποιότητα	NTU
Έξοχη	≤ 10
Κανονική	$\leq 15-30$
Κακή	> 30

Μία σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του θολομέτρου φαίνεται στην Εικόνα 14.



Εικόνα 25Θολερόμετρο με τη μέθοδο διάχυσης φωτός

(2100N Εγχειρίδιο Θολερόμετρου)

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τον εξοπλισμό και τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του θαλασσινού feedwater και των ελαιώδων προϊόντων, τα οποία παρευρίσκονται στο νερό. Η ποιότητα του νερού που διέρχεται μέσω της μεμβράνης είναι πολύ σημαντική, καθώς μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της μεμβράνης. Τα λύματα που συλλέχθηκαν στις 26 Φεβρουαρίου 2018 από το Merkjarnvik χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα. Τα πειράματα που έγιναν παρουσιάζονται παρακάτω.

4.Μεθοδολογία

Τα βασικά πειράματα έγιναν στο Πανεπιστήμιο του Stavanger της Νορβηγίας.

Τα πειράματα έγιναν ως εξής:

1) Ελαιώδη Λύματα

-10 λίτρα ελαιώδους λύματος κυκλοφόρησαν μέσω της μεμβράνης μεταβάλλοντας την πίεση τροφοδοσίας.

- Η πίεση τροφοδοσίας μεταβλήθηκε 0.8 bareως 1.5 bar

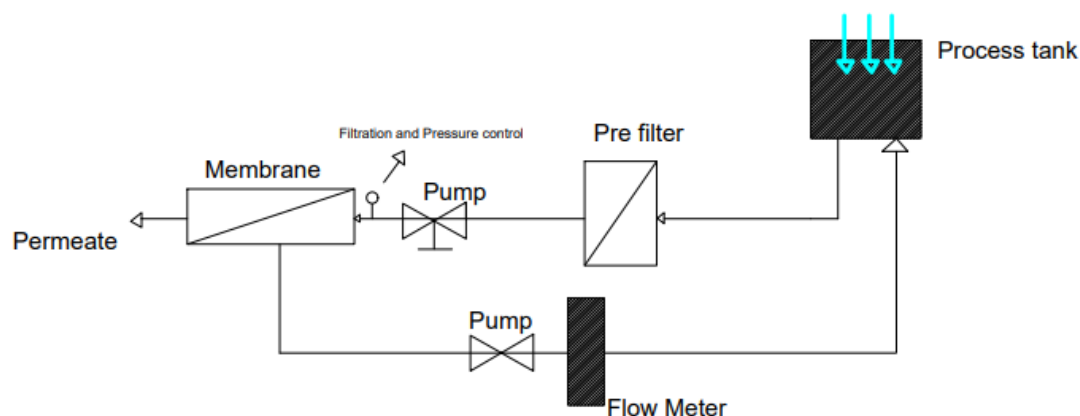
- Μετά από κάθε αύξηση της πίεσης, η μεμβράνη διατηρήθηκε σε λειτουργία για 15 λεπτά για να επιτευχθεί η υψηλότερη ακρίβεια
- Η ταχύτητα ροής για το διήθημα και το κατακράτημα μετρήθηκε με μεταβαλλόμενη πίεση
- Δείγμα ελαιώδους νερού συλλέχθηκαν για τη μέτρηση του pH, αγωγιμότητας, αλατότητας, θερμοκρασίας και TSS.
- Η θερμοκρασία και η ροή διηθήματος μειώνονταν κάθε 15 λεπτά και το backpulsing ξεκίνησε μετά από 1 ώρα, για κάθε 10 λεπτά. Η δοκιμή ολοκληρώθηκε σε 2 ώρες.

Parameters	Unit	Slop water	permeate
pH	–	2,93	2,92
Conductivity	mS/cm	155,30	153,50
TDS	g/L	98,80	88.60
Turbidity	NTU	65,00	7,70
Salinity	–	-	-
TSS	mg/L	176,00	86,66

Πίνακας 2. Ποιότητα λύματος και διηθήματος.

2) Κανονικό θαλασσινό νερό

- Η λειτουργία της μεμβράνης είναι αυτοματοποιημένη για την ασφαλή λειτουργία των αντλιών. Η μονάδα λειτουργεί μέσω ενός πάνελ αφής και ρυθμίζει τις ρυθμιστικές βαλβίδες που βρίσκονται στην μπροστινή πλευρά της μονάδας.
- Πρώτον, διηθήθηκε θαλάσσιο νερό 10 L φιλτραρισμένο μέσω της μεμβράνης με μεταβολή του ρυθμού ροής του προϊόντος διήθησης.
- Η εφαρμοζόμενη πίεση ήταν μεταξύ 0.8 έως 1.5 bar.
- Το pH, η αγωγιμότητα, η αλατότητα, η TDS και η θερμοκρασία μετρήθηκαν για κάθε δείγμα.
- Η θερμοκρασία διατηρήθηκε από ένα βρόχο κυκλοφορίας που ρυθμίζει τη θερμοκρασία
- Η ισορροπία μάζας για το πείραμα γίνεται χρησιμοποιώντας την αρχή, η ροή μάζας μέσα = Η ροή μάζας έξω.



Εικόνα 26 Διάγραμμα ροής

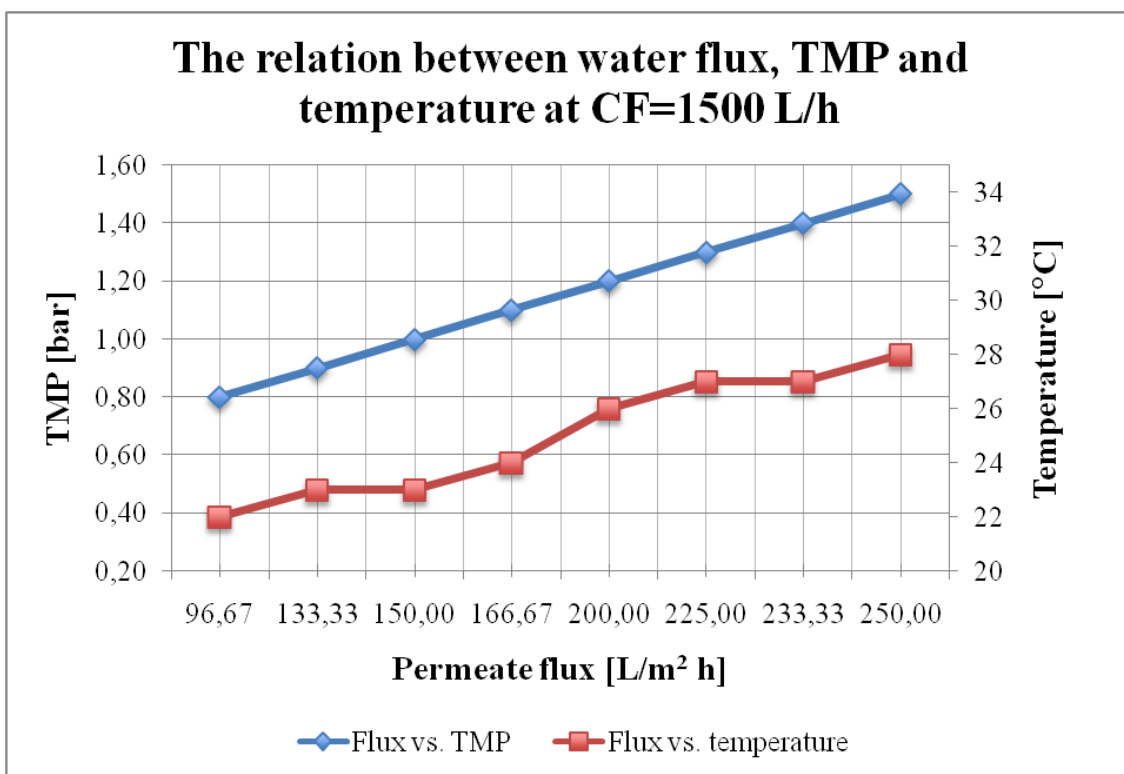
5. Αποτελέσματα

ΡΟΗ ΚΑΘΑΡΟΥ ΝΕΡΟΥ (clean water flux)

Απομάκρυνση ελαιώδους φάσης.

Διαμεμβρανική πίεση (bar)	Ροή (flux) L/m ²	Θερμοκρασία °C
0.00	0.00	0
0.80	96.67	22
0.90	133.33	23
1.00	150.00	23
1.10	166.67	24
1.20	200.00	26
1.30	225.00	27
1.40	233.33	27
1.50	250.00	28

Πίνακας 3 Πίεση -ροή



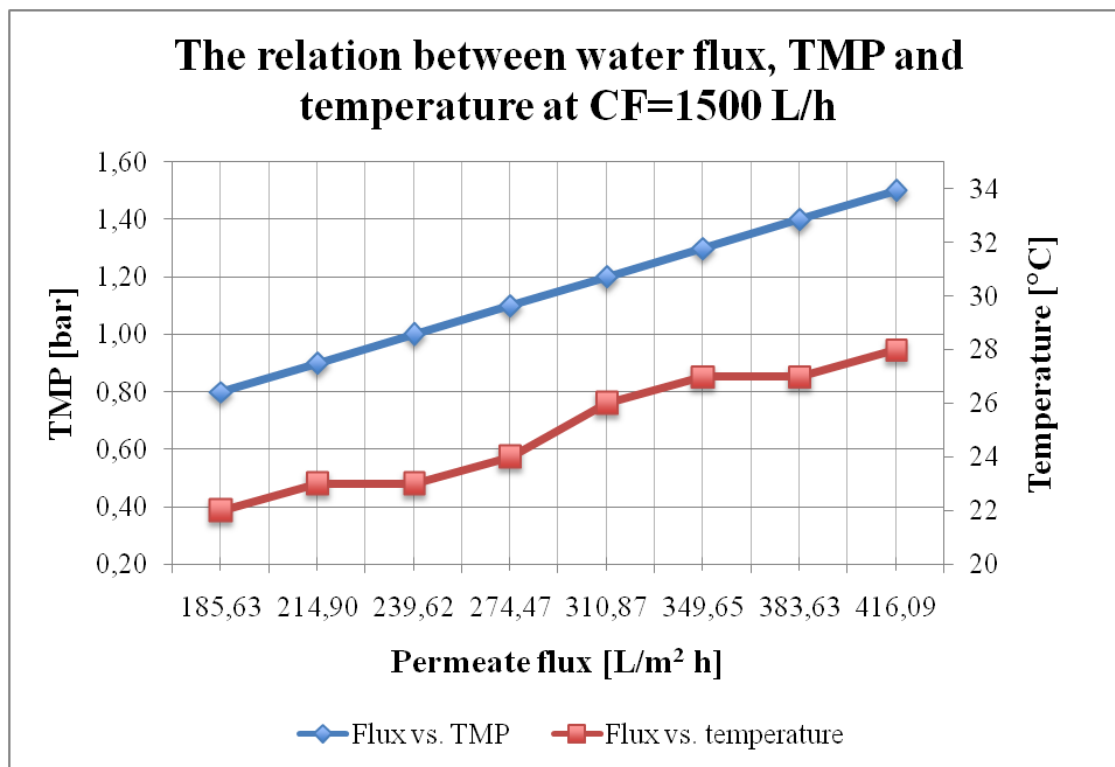
Σχήμα 2 Pressure vs Permeate Flux

Παρατηρήσεις: Από το παραπάνω διάγραμμα που σχετίζεται με τη ροή του καθαρού νερού στην κεραμική μεμβράνη φαίνεται ότι αυτή είναι ανάλογη τόσο της πίεσης όσο και της θερμοκρασίας, με την πίεση να παρουσιάζει μεγαλύτερη σχέση γραμμικότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία

5.1.2. Ροή καθαρού νερού μετά από χημικό καθαρισμό με αλκαλικό διάλυμα.

TMP(bar)	Ροή (L/m²h)	Θερμοκρασία (°C)	Ποσοστό αύξησης ροής (%)
0,00	0,00	0	
0,80	185,63	22	92,022751629
0,90	214,90	23	61,17827946
1,00	239,68	23	59,744666
1,10	274,47	24	64,67690646
1,20	310,87	26	55,4335
1,30	349,68	27	55,4
1,40	383,63	27	64,416491
1,50	416,09	28	66,4352

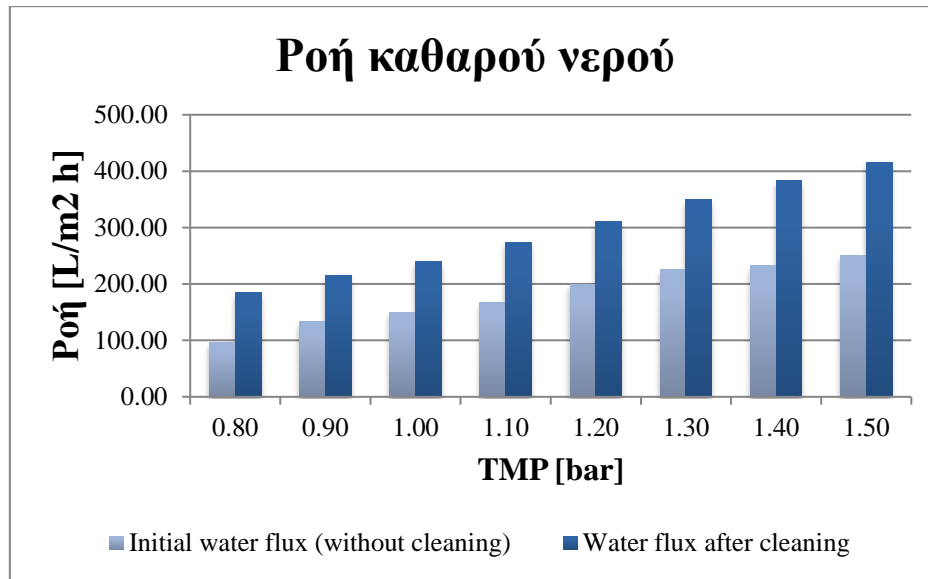
Πίνακας 4 Ροή μετά απο χημικό καθαρισμό



Σχήμα 3 Pressure vs permeate flux

Παρατηρήσεις: Από το παραπάνω διάγραμμα που σχετίζεται με τη ροή του καθαρού νερού στην κεραμική μεμβράνη, μετά από το χημικό καθαρισμό του με αλκαλικό διάλυμα, φαίνεται και πάλι ότι αυτή είναι ανάλογη τόσο της πίεσης όσο και της θερμοκρασίας, με την πίεση να παρουσιάζει μεγαλύτερη σχέση γραμμικότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία.

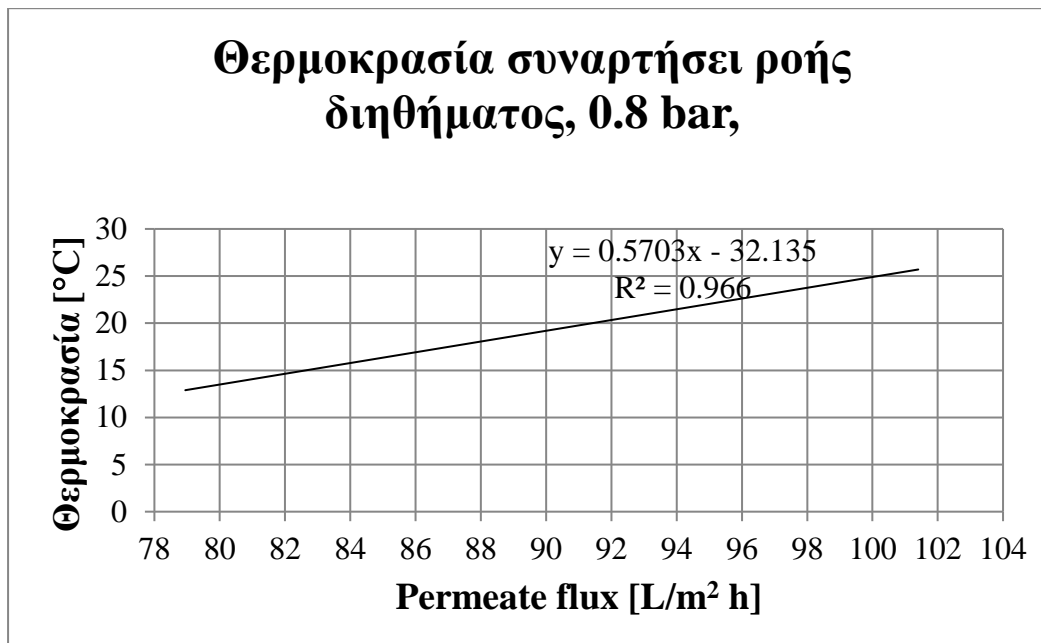
Επιπλέον, παρατηρείται σημαντική αύξηση της ροής του νερού μετά τον χημικό καθαρισμό του με αλκαλικό διάλυμα, με τη διατήρηση της αναλογικής σχέσης της, τόσο ως προς την πίεση όσο και ως προς τη θερμοκρασία. Η εν λόγω αύξηση της ροής σε σχέση με την πίεση φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 4 Ροή καθαρού νερού

Κεραμική μεμβράνη	Al ₂ O ₃
Αρχική θερμοκρασία	12 °C
Έλεγχος πίεσης	0,8 bar
Εμβαδόν φίλτρου	0,06m ²

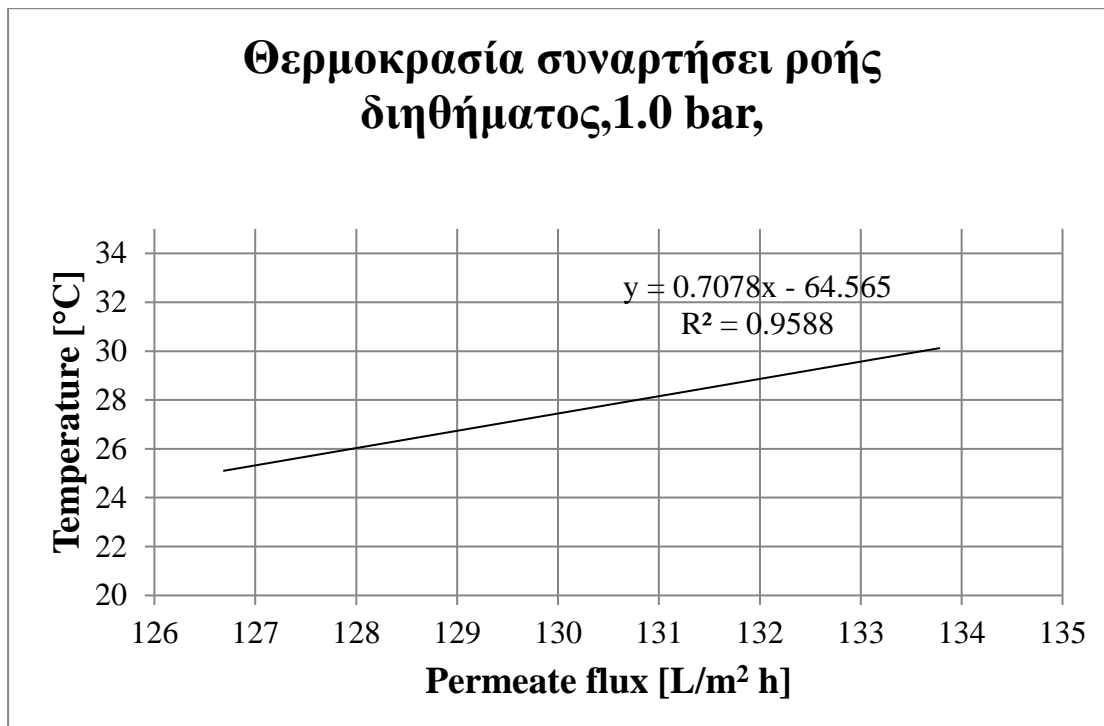
Στην συνέχεια αυξάνοντας την πίεση της μονάδας μέσω της ειδικής οθόνης απο τα 0,8 Bar Σε 1,0 Bar καταλήγουμε στα παρακάτω αποτελέσματα.



Σχήμα 5 Θερμοκρασία συναρτήσει ροής στα 0.8 bar

Κεραμική μεμβράνη	Al ₂ O ₃
Αρχική θερμοκρασία	25 °C
Έλεγχος πίεσης	1,0 bar
Εμβαδόν φίλτρου	0,06m ²

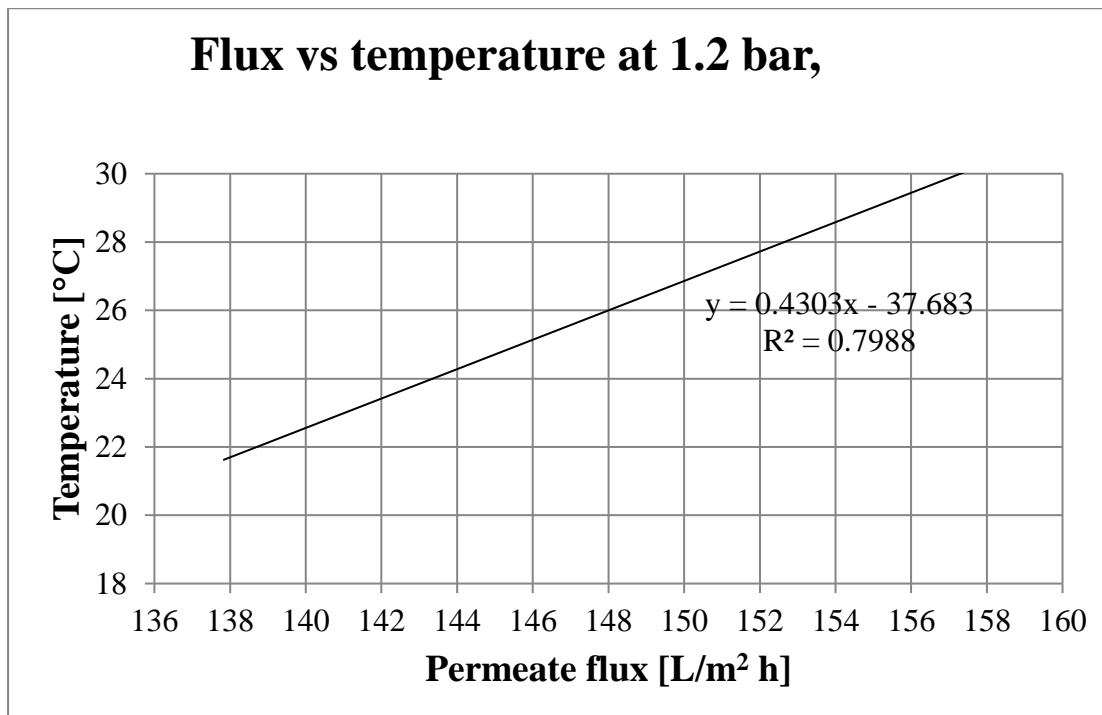
Ρυθμόςροής (Flow rate)[L/h]	Ροή (flux) [L/m²h]	Θερμοκρασία °C	Παρατηρήσεις
7,60135	126,689	25	
7,72035	128,673	26	
7,74193	129,032	27	
7,79558	129,926	28	
7,94176	132,363	29	
8,02671	133,779	30	Η θερμοκρασία κ η ροή αυξάνονται,οπότε δεν υπάρχει ακόμη fouling.



Σχήμα 6 Θερμοκρασία συναρτήσει ροής στα 1.0 bar

Κεραμική μεμβράνη	Al ₂ O ₃
Αρχική θερμοκρασία	20 °C
Έλεγχος πίεσης	1,2 bar
Εμβαδόν φίλτρου	0,06m ²

Flow rate [L/h]	Flux [L/m²h]	Temp
8,270158	137,8359	20
8,470588	141,176	23
8,685162	144,75	25
8,8041	146,735	28
9,47368	157,8947	29



Σχήμα 7 Θερμοκρασία συναρτήσει πίεσης στα 1.2 bar

Παρατηρήσεις: Από τις τιμές των μετρήσεων, οι οποίες αποτυπώνονται στα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται ότι για σταθερή τιμή διασταυρούμενης ροής 1500L/h και διατηρώντας το ίδιο φίλτρο κεραμικής μεμβράνης η ροή του νερού αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της πίεσης από 0.8 σε 1.0 και σε 1.2 bar. Επιπλέον, παρατηρείται μια σχέση αναλογίας μεταξύ της ροής και της θερμοκρασίας, η οποία για πιέσεις 0.8 και 1.0 bar παρουσιάζει μια γραμμικότητα, η οποία όμως δεν υπάρχει όταν η πίεση φτάνει τα 1.2 bar. Τέλος, η σχέση της αναλογίας μεταξύ ροής και θερμοκρασίας αυξάνεται όσο αυξάνει και η πίεση.

Μετρήσεις με θαλασσινό νερό.

Όσον αφορά τις αντίστοιχες μετρήσεις που έγιναν με θαλασσινό νερό, προέκυψαν τα εξής:

Τα κύρια χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα δίδονται παρακάτω στον Πίνακα

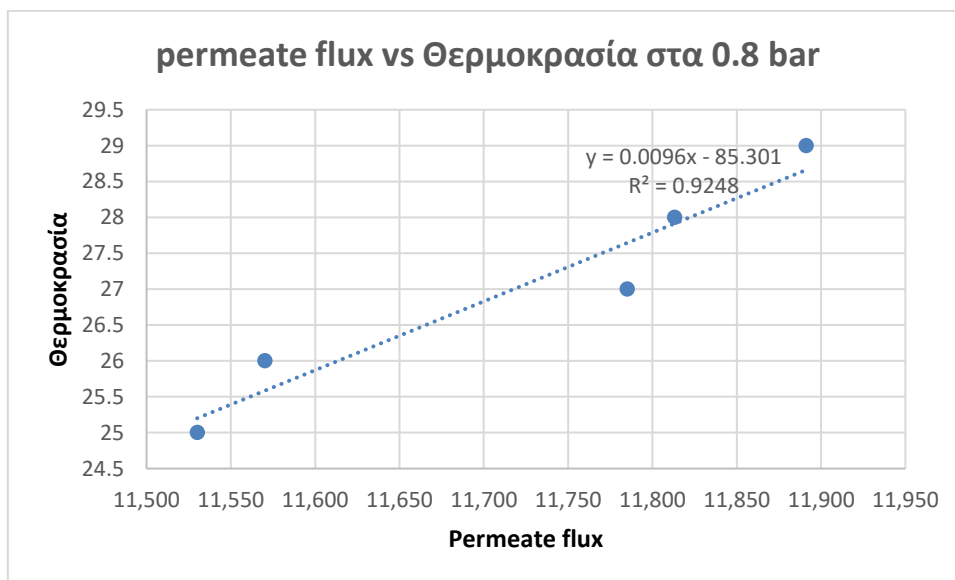
	Μονάδα	Τιμή
TSS	Mg/l	0.000019
Θολερότητα	NTU	0.2523
TDS	ppm	30200
PH		7.18

Παρατηρήσεις:

- Το TSS βρέθηκε αμελητέο, οπότε για περαιτέρω ανάλυση στο δείγμα θαλασσινού νερού, έπρεπε μόνο να εξεταστεί το TDS.
- Η τιμή NTU δείχνει ότι το δείγμα θαλασσινού νερού έχει πολύ χαμηλή θολρότητα. Εξαιρετικά καθαρό νερό μπορεί να σημαίνει πολύ όξινες συνθήκες ή υψηλά επίπεδα αλατότητας.

Κεραμική μεμβράνη	Al ₂ O ₃
Αρχική θερμοκρασία	20 °C
Έλεγχος πίεσης	0,8bar
Εμβαδόν φίλτρου	0,06m ²

Ρυθμόςροής (Flow rate)[L/h]	Ροή (flux) [L/m ² h]	Θερμοκρασία °C	TDS ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (mg/L)	PH ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ
11,530	192,16	25	28300	6,89
11,570	192,80	26	27800	6,96
11,785	196,41	27	27400	7,03
11,813	196,91	28	27200	6,87
11,891	198,18	29	27400	7,11

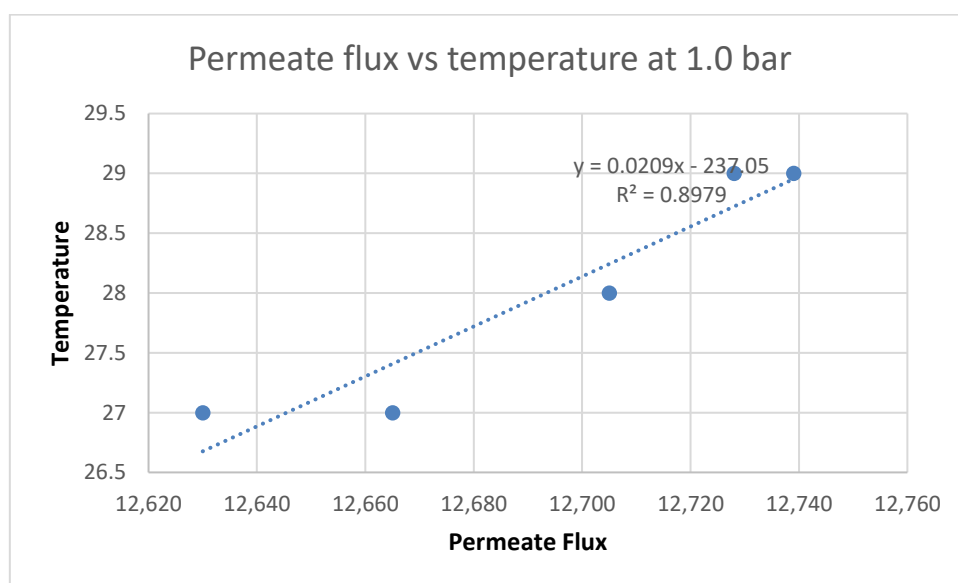


Σχήμα 8 ροή συναρτήσει θερμοκρασίας στα 0,8 bar

Από το παραπάνω διάγραμμα που σχετίζεται με τη ροή του καθαρού νερού στην κεραμική μεμβράνη, μετά από τον καθαρισμό του από θαλασσινή φάση, φαίνεται και ότι αυτή είναι ανάλογη τόσο της πίεσης όσο και της θερμοκρασίας, με την πίεση να παρουσιάζει μεγαλύτερη σχέση γραμμικότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Κεραμική μεμβράνη	MF2ON 200 nm, Al ₂ O ₃
Αρχική θερμοκρασία	27°C
Έλεγχος πίεσης	1,0bar
Εμβαδόν φίλτρου	0,06m ²

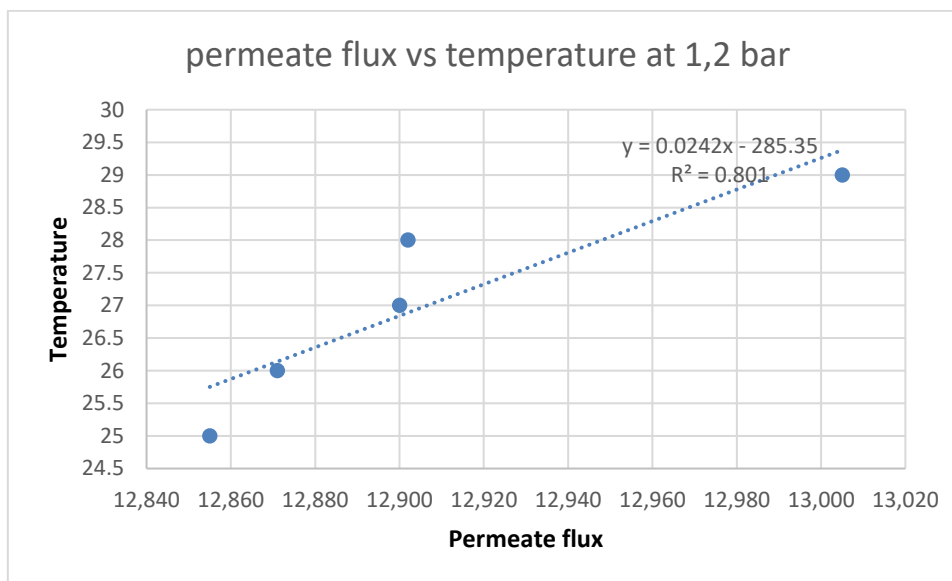
Ρυθμόςροής (Flow rate)[L/h]	Ροή (flux) [L/m ² h]	Θερμοκρασία °C	TDS ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (ppm)	PH ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ
12,6300	210,500	27	29300	6,93
12,6650	211,085	27	28900	6.95
12,7053	211,755	28	28700	7,00
12,7278	212,134	29	28500	6,98
12,7386	212,318	29	28100	7,04



Σχήμα 9 permeate flux vs temperatute at 1.0 bar

Κεραμική μεμβράνη	Al ₂ O ₃
Αρχική θερμοκρασία	25°C
Έλεγχος πίεσης	1,2bar
Εμβαδόν φίλτρου	0,06m ²

Ρυθμόςροής (Flow rate)[L/h]	Ροή (flux) [L/m ² h]	Θερμοκρασία °C	TDS ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (ppm)	PH ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ
12,8546	214.2416	25	28700	6,97
12,8713	214.5216	26	28000	7,00
12,9002	215.003	27	27900	7,00
12,9019	215.031	28	27700	6,98
13,0050	216.750	29	27400	7,04

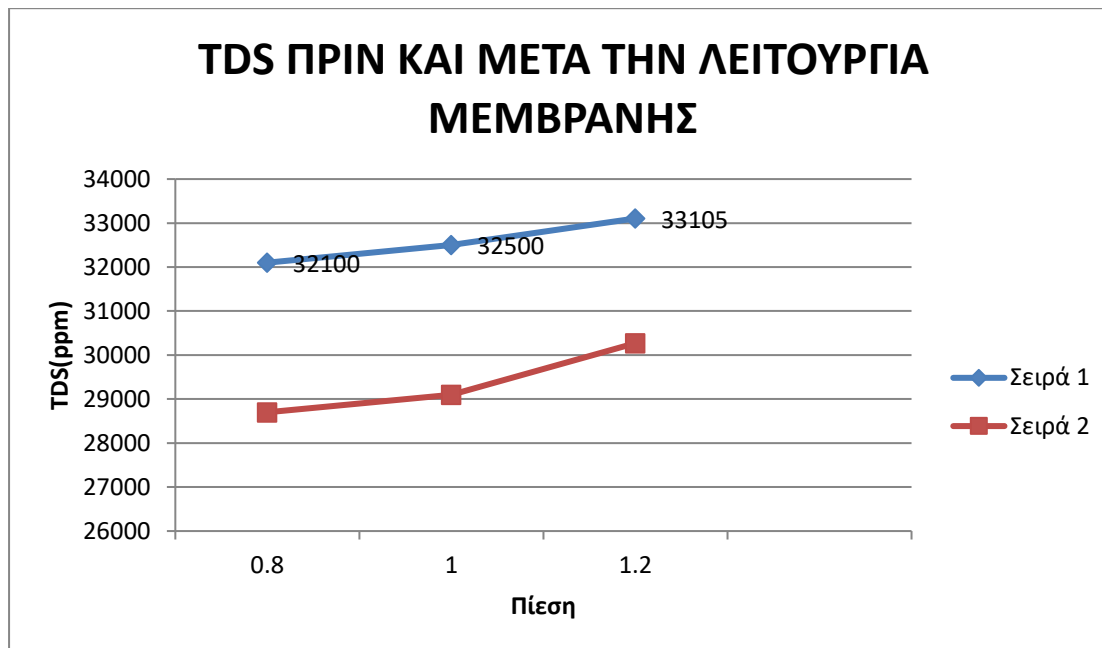


Σχήμα 10 Permeate flux vs temperature at 1.2 bar

5.1.3 Σύγκριση TDS πριν και μετά την επεξεργασία με θαλασσινό νερό.

0,8 bar	1,0 bar	1.2 bar
Πριν :32100ppm	Πριν :32500ppm	Πριν : 33105ppm
Μετά :28700ppm	Μετά :29100ppm	Μετά :30270ppm

Απο τις τιμές συμπεραίνουμε πως όσο η στάθμη κατεβαίνει κατα την λειτουργία της μεμβράνης τα λύματα συμπυκνώνονται λόγω της καθίζησης με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα TDS των λυμάτων.



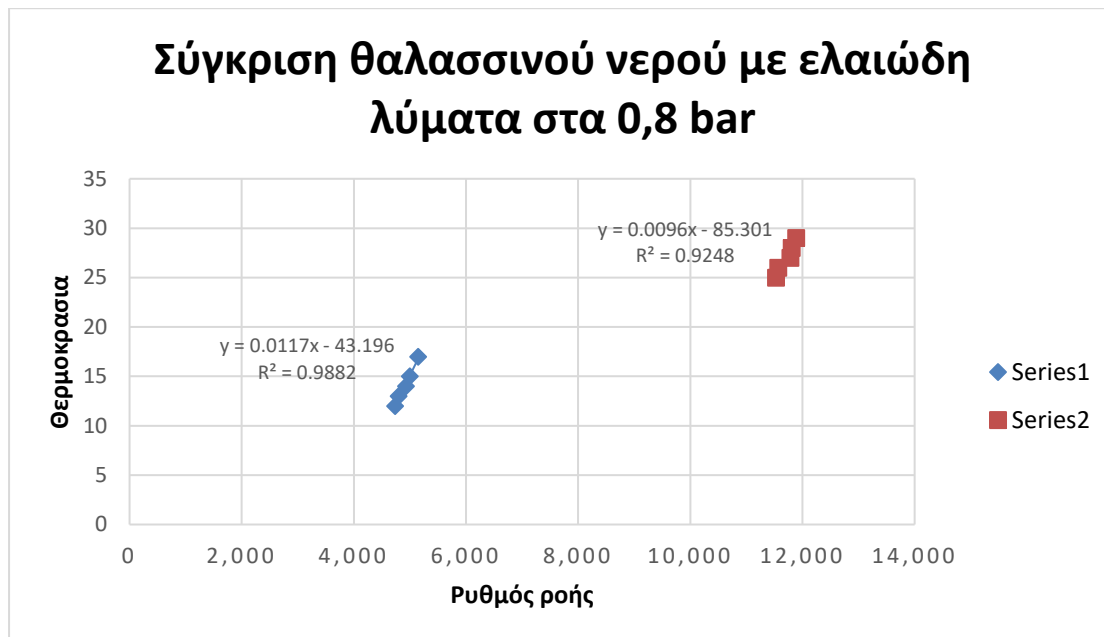
Σχήμα 11 Σύγκριση TDS πριν και μετά την λειτουργία της μεμβράνης.

6. Συμπεράσματα και συζήτηση

Στη συγκεκριμένη διατριβή ελέγχθηκε ο ρυθμός ροής του καθαρού νερού έπειτα από καθαρισμό μέσω της κεραμικής μεμβράνης με συγκεκριμένη πίεση κάθε φορά, καθώς και η συγκέντρωση των TDS πριν και μετά την επεξεργασία της ελαιώδους φάσης.

Παρατηρήθηκε πως όσο αυξάνεται η πίεση αυξάνεται ανάλογα και η ροή του διηθήματος, καθώς και η θερμοκρασία του διηθήματος. Στα 0,8 bar λειτουργεί πιο ομαλά και η σχέση τους είναι πιο γραμμική σε αντίθεση με μεγαλύτερη πίεση (1.2 bar) όπου παρουσιάζεται μη γραμμική σχέση ανάμεσα σε θερμοκρασία και ρυθμό ροής.

Σε σύγκριση της ελαιώδους φάσης και της αλατισμένης παρατηρούμε μεγαλύτερο ρυθμό ροής στην 2η, κάτι το οποίο είναι λογικό λόγω των αρκετών λυμάτων που περιέχουν τα ελαιώδη λύματα (Διάγραμμα 12)



Σχήμα 12 Σύγκριση θαλασσινού νερού με ελαιώδη λύματα στα 0,8 bar

Συνοπτικά παρατηρείται, πως η απόδοση της μεμβράνης επηρεάζεται με τις αλλαγές του ρυθμού ροής.

Αναφορικά με το θαλασσινό νερό τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η απόρριψη των αλάτων αυξήθηκε με την αύξηση της πίεσης. Παρατηρήθηκε, ότι η τεχνολογία της κεραμικής μεμβράνης για την επεξεργασία νερού είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την εκτέλεση μερικής αφαλάτωσης θαλασσινού νερού, καθώς με αυξανόμενη εφαρμοζόμενη πίεση επιτυγχάνεται και υψηλή ροή. Οι ποσότητες απομάκρυνσης άλατος με τη μεμβράνη κυμάνθηκαν σε μεγάλα ποσοστά, περίπου της τάξεως 75 και 95%.

Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση της επεξεργασίας των ελαιωδών λυμάτων. Η ροή του επεξεργασμένου νερού παρατηρήθηκε πως είναι ανάλογη τόσο της πίεσης, όσο και της θερμοκρασίας. Ιδιαίτερα όταν προηγήθηκε χημικός καθαρισμός με αλκαλικό διάλυμα, σημειώθηκε σημαντική αύξηση της ροής του νερού με τη διατήρηση της αναλογικής σχέσης του ρυθμού ροής με την πίεση και τη θερμοκρασία. Άλλωστε στα διαγράμματα του προηγούμενου κεφαλαίου επισημάνθηκε πως η σχέση τους είναι γραμμική.

Από τα πειράματα μπορούν να συναχθούν ακόμη, πως η χρήση σωληνωτής κεραμικής μεμβράνης για την επεξεργασία λυμάτων επιλέγεται ως οικονομικά εφικτή επιλογή με χαμηλές κοινωνικο-περιβαλλοντικές επιπτώσεις και χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με άλλες μεθόδους. Η «έξυπνη» παραγωγή νερού

από μια μεμβράνη απαιτεί ελάχιστες διεργασίες, κάνοντας τη διαδικασία φιλική προς το περιβάλλον.

7. Βιβλιογραφία

- Anderson, W.G. (1986).Wettability literature survey-Part 1: Rock/Oil/Brine interactions and the effects of core handling on wettability. Journal of petroleum Technology, SPE 13932, p.1125- 1144.
- Austad, T., Shariatpanahi, S.F., Strand, S. Black, C.J.J. and Webb, K.J.(2012). Conditions for low Salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) effect in carbonate reservoirs. Energy &Fuels,26,p.569-575.
- Cheryan,M.,ed.,(1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, second, USA, CRC Press
- Fathi,J.,(2012).Water-based enhanced oil recovery (EOR) in carbonate reservoirs : initial wetting condition and wettability alteration by "Smart Water" ,PhD, University of Stavanger
- Fathi,S.J.,Austad,T.and Strand,S. (2012).Water- based Enhanced Oil Recovery (EOR) by "Smart Water" in carbonate Reservoirs, In SPE ,EOR Conference at oil and Gas West Asia ,(2012) Muscat,Oman, Society of petroleum Engineers
- Fathi,S.J, Austad,T. and Strand ,S. (2011).Water- based Enhanced Oil Recovery (EOR) by "Smart Water": Optimal Ionic Composition for EOR in Carbonates. Energy and Fuels, 25, p.5173-5179
- Fievet, P.,Szymczyk, A.,Aoubiza, B.and Pagetti,J.(2000).Evaluation of three methods for the characterization of the membrane-solution interface: streaming potential, membrane potential and electrolyte conductivity inside pores. Journal of membrane science, 168,p87-100.
- Gawaad,R.S.,Sharma,S.K. and Sambhi,S.S.(2011),Comparative study of Nano and RO membrane for sodium sulphate recovery from industrial wastewater, ARPN Journal of engineering and applied Sciences,6(11).
- Hilal,N., Al-Zoubi,H., Darwish, N.A., Mohammad A.W. and Abu Arabi,M.(2004).A comprehensive review of membranes: Treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy.Desalination,170,p.281-308.
- Puntervold,T.(2008).Waterflooding of carbonate reservoirs EOR by wettability alteration,Ph.D., University of Stavanger.
- Ravari,R.R (2011).Water- Based EOR in Limestone by Smart Water, Ph.D., University of Stavanger
- RezaeiDoust, A., Puntervold,T., Strand,S. and Austad,T.(2009). Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities /differences in the chemical mechanism. Energy & Fuels,23, p.4479-4485.
- Richards,L.,Richards,B.S.,Corry,B. and Schafer,A.I.(2013). Environmemntal Science Technology,47(15),p.8987-8988.

- Richards,L.A., Schafer,A.,Richards,B.S. and Corry,B. (2013). The importance of dehydration in determining ion transport in narrow pores, Small GTPases,8(11),p.1701-1709
- Schaep,J.,Vandecasteele,C.,Mohammad,A.W. and Bowen,W.R (2001).Modelling the retention of ionic components for different membranes. Separation and Purification Technology,22-23,p.169-179.
- Schaep,J. and Vandecasteele,C.(2001).Evaluating the charge of membranes. Journal of membrane science, 188, p.129-136